

Eine neue thermische Zustandsgleichung der Stoffe für ihren Gas- und Flüssigkeitszustand.

Von

Joseph Himpan*.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. März 1954.)

Durch Verbesserung der Temperaturfunktion des Kohäsionsdruckes wird eine vom Verfasser früher¹ entwickelte Zustandsgleichung (mit bloß vier Stoffkonstanten) verfeinert, ohne dadurch die Einfachheit dieser Gleichung zu beeinträchtigen. Aus dieser Zustandsgleichung werden Formeln zur Berechnung der Enthalpie, Entropie, spez. Wärmen C_v und C_p , Differenz der spez. Wärmen $C_p - C_v$ und des *Joule-Thomson*-Koeffizienten für den realen Stoffzustand abgeleitet. Die Brauchbarkeit der Zustandsgleichung wird an Rechenbeispielen (p - V - p -Daten des Propans, *Boyle*-Temperatur des CO_2 , Druckabhängigkeit der spez. Wärmen C_v und C_p des N_2 und *Joule-Thomson*-Koeffizient des N_2) geprüft. Es wird überall eine quantitativ befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden.

I. Allgemeines.

Wir haben kürzlich in dieser Zeitschrift¹ ausführlich eine neue thermische Zustandsgleichung:

$$\left\{ p + \frac{a}{T(V-b)(V-c)} \right\} \{ V - d \} = RT \quad (1)$$

behandelt. Obwohl diese Gleichung von sehr einfachem Bau ist und für die eindeutige Berechnung von deren individuellen Konstanten a , b , c , d nur zwei Meßpunkte (1. Meßpunkt: krit. Punkt; 2. Meßpunkt: ein weiterer auf der *Hochdruckseite* der krit. Isotherme liegender Meßpunkt) der Stoffe bekannt sein müssen, konnten wir zeigen, daß schon diese Gleichung eine relativ recht gute quantitative Übereinstimmung

* Boîte postale 37, Suresnes (Seine), France.

¹ *J. Himpan*, *Mh. Chem.* **84**, 787 (1953).

mit der Erfahrung sowohl im Gas- als auch Flüssigkeitsgebiet liefert. Ferner konnten wir zeigen, daß sich mittels Gl. (1) die Veränderungen der thermodynamischen Größen bei endlichem Stoffvolumen gegenüber dem idealen Gaszustand, wie der Enthalpie, Entropie, spez. Wärmen C_p und C_p usw., in einfacher Weise qualitativ und in den meisten Fällen auch einigermaßen zufriedenstellend quantitativ berechnen lassen.

In diesem Zusammenhang ist vielleicht die Bemerkung nützlich, daß nicht, wie vielfach angenommen wird, irgendeine Zustandsgleichung, welche in einem gewissen Bereich die p - V - T -Data eines Stoffes qualitativ zufriedenstellend wiederzugeben vermag, gleichzeitig auch zwangsläufig die thermodynamischen Größen in diesem Bereich zu berechnen gestattet. Hierbei können auch solche Zustandsgleichungen glatt versagen, welche die p - V - T -Data quantitativ sehr gut wiedergeben. Seit *Berthelot* ist eine ganze Reihe derartiger Zustandsgleichungen bekanntgegeben worden, die zwar in den meisten Fällen quantitativ bessere p - V - T -Data als die *Berthelot*-Gleichung liefern, dafür aber bei der Berechnung thermodynamischer Größen unbrauchbar sind, während die *Berthelot*-Gleichung, wenigstens bei geringen Drucken, eine solche Berechnung gestattet. Es hat daher den Anschein, daß der Aufbau einer thermischen Zustandsgleichung weitgehend einem inneren physikalischen Wahrheitsgehalt entsprechen muß, sollen damit *gleichzeitig* p - V - T -Data und thermodynamische Größen quantitativ zufriedenstellend berechnet werden können. Zustandsgleichungen, die dies nicht erlauben, können in diesem Sinne nur beschränkte physikalische Teillösungen sein.

Angesichts der erstaunlichen Leistungsfähigkeit der Gl. (1) erhebt sich nun die Frage, wie dieselbe eventuell noch weiter verbessert werden könnte, ohne ihre Einfachheit zu beeinträchtigen. Ein Weg hierfür wäre, darin noch die Temperaturfunktion des Kohäsionsdruckes zu verbessern. Dies wurde schon einmal versucht², indem die Temperaturfunktion $(T_c/T)^n$ anstatt von (T_c/T) eingeführt wurde. Hierzu wurde ich durch den Befund angeregt, daß sich damit unter anderem bei Berechnung der spez. Wärmen des Wassers mittels meiner Zustandsgleichung eine bessere Übereinstimmung mit den entsprechenden Angaben im Buche von *Justi*³, die ich lange Zeit als gemessene Werte und daher als richtig ansah, erzielen ließ. Da diese Werte aber selbst nicht gemessen, sondern nach einer Zustandsgleichung von *We. Koch* berechnet worden sind, die im krit. Gebiet versagt und daher dort korrigiert werden muß, können diese Angaben nicht als Vergleichsbasis mit den Ergebnissen meiner Zustandsgleichung herangezogen werden. Tatsächlich hat sich dann auch ergeben, daß die numerische Größe dieses Temperatur-

² *J. Himpan*, *Z. Physik* **133**, 647 (1952).

³ *E. Justi*, *Spez. Wärme, Enthalpie, Entropie . . .*, S. 31 und 32. 1938.

exponenten n von der Lage des jetzt notwendigen dritten Meßpunktes abhängt und daher für ein und denselben Stoff keine Konstante wird. Die Einführung der Temperaturfunktion $(T_c/T)^n$ in meine Gleichung stellt daher keine brauchbare Verbesserung dar und bei einem allgemeinen Vergleich ergibt sich sogar, daß die einfache Temperaturfunktion (T_c/T) im ganzen die vorteilhaftere bleibt. Deswegen ist auch von uns dann allein Gl. (1) ausführlich in¹ theor. besprochen worden und nicht auch die in² bekanntgegebene Zustandsgleichung.

Eine wirkliche Verbesserung der Temperaturfunktion erzielt man aber, wenn man (ebenso wie die Volumina des Kohäsionsdruckes durch *additive* Konstante zu korrigieren sind) auch die Temperatur T durch eine *additive* Konstante korrigiert, das heißt wenn man als Temperaturfunktion des Kohäsionsdruckes

$$F(T) = (T_c - f_t T_c)/(T - f_t T_c) \quad (2)$$

setzt; eine naheliegende Verbesserungsmöglichkeit, an die ich gleich von allem Anfang dachte, die aber aus den früher geschilderten Gründen zunächst nicht eingeführt wurde. Die in Gl. (2) enthaltene Größe f_t stellt, allgemein betrachtet, eine dimensionslose, individuelle, abgeleitete Konstante dar, die wir ohne weiteres durch Wahl eines zweckmäßig gewählten dritten Meßpunktes für jeden Stoff gesondert berechnen könnten. Wir wollen aber vermeiden, daß man zur Aufstellung unserer Zustandsgleichung noch einen dritten Meßpunkt benötigt. Dann bleibt nichts anderes übrig, als von einer Reihe von Stoffen unter Benützung eines günstig gewählten dritten Meßpunktes deren f_t -Werte zu berechnen, hieraus einen Mittelwert zu bilden und diesen dann als für jeden Stoff gültigen f_t -Wert allgemein einzuführen. Das erfordert aber recht langwierige Rechnungen. Vergleichsrechnungen an verschiedenen Stoffen haben indessen ergeben, daß bereits eine zufriedenstellende Verbesserung erreicht wird, wenn man einfach $f_t = -1$ setzt. Der Wert -1 für f_t muß natürlich nicht schon unbedingt dessen bester Mittelwert sein, doch ist er sicherlich bereits ein guter Mittelwert. Wir können ihn daher ohne weiteres versuchsweise allgemein einführen, da wir in der Frage der Benützung eines allgemeinen, für alle Stoffe und alle Zustandsorte brauchbaren f_t -Mittelwertes sowieso ein Kompromiß schließen müssen. Unsere thermische Zustandsgleichung lautet daher jetzt:

$$\left\{ p + \frac{a}{(T + T_c)(V - b)(V - c)} \right\} \{V - d\} = RT. \quad (3)$$

In Gl. (3) bedeutet:

$$a = 2 p_e V_c^2 T_c f_a, \quad (4)$$

$$b = V_c f_b, \quad (5)$$

$$c = V_c f_c, \quad (6)$$

$$d = V_c f_a. \quad (7)$$

Man kann daher für Gl. (3) auch schreiben:

$$\left\{ p + \frac{2 p_c V_c^2 T_c f_a}{(T + T_c)(V - V_c f_b)(V - V_c f_c)} \right\} \{ V - V_c f_a \} = RT. \quad (3a)$$

Darin bedeuten p_c , V_c , T_c die kritischen Daten eines Stoffes. f_a , f_b , f_c , f_d sind abgeleitete individuelle Konstante, die eindeutig aus p_c , V_c , T_c und aus den Daten eines zweiten, auf der krit. Isotherme gelegenen Hochdruckpunktes p_h , V_h , T_c für jeden Stoff berechenbar sind. Das entsprechende Rechenverfahren hierfür wurde von uns bereits veröffentlicht¹ und braucht daher hier nicht nochmals wiederholt werden.

Wie zu ersehen, müssen bei Aufstellung unserer verbesserten Zustandsgleichung (3), ebenso wie bei der Zustandsgleichung (1) bloß die früher zitierten *zwei* Meßpunkte bekannt sein, was ein Minimum an notwendigen Meßwerten darstellt. Im Vergleich mit Gl. (1) wird mit Gl. (3) eine weitere Verfeinerung in der quantitativen richtigen Wiedergabe der Erfahrung erzielt. So wie die *van der Waalssche* Gleichung imstande ist, das Verhalten der Stoffe qualitativ für das gesamte Zustandsgebiet richtig wiederzugeben, ist unsere Zustandsgleichung (3) imstande, das Verhalten der Stoffe quantitativ für das gesamte Zustandsgebiet zufriedenstellend wiederzugeben. Die dabei auftretenden Fehler können dabei maximal nur wenige Prozente betragen. Dies ist ein großer Vorteil der einfachen Gl. (3), da man mit ihr quantitativ rechnen kann, ohne jemals befürchten zu müssen, sich vielleicht in einem Gebiete zu befinden, wo unsere Zustandsgleichung nicht mehr anwendbar sein könnte. Unseres Wissens nach ist bis jetzt keine andere Zustandsgleichung, auch wenn sie noch so kompliziert ist, bekannt geworden, die das gesamte Zustandsgebiet quantitativ richtig zu erfassen vermag.

Wir wollen jetzt als Beispiel unsere Zustandsgleichung (3) einmal praktisch anwenden, und zwar für Propan. Als bekannte Meßwerte stehen uns zur Verfügung⁴: 1. Meßpunkt: $p_c = 42,01$ Atm., $V_c = 199,88$ ccm/mol, $T_c = 369,97^\circ$ K. 2. Meßpunkt: $p_h = 340,23$ Atm., $V_h = 91,032$ ccm/mol, $T_c = 369,97^\circ$ K. Mittels dieser zwei Meßpunkte findet man: $f_a = 7,2934$, $f_b = 0,3175$, $f_c = -1,2939$, $f_d = 0,3611$. Laut Gl. (3a) lautet daher die thermische Zustandsgleichung des Propan (p in Atm., V in ccm/mol, T in $^\circ$ K, $R = 82,0567$ ccm/Atm. \cdot $^\circ$ K \cdot mol):

$$p = \frac{RT}{(V - 72,177)} - \frac{9,0577 \cdot 10^9}{(T + 369,97)(V - 63,462)(V + 258,625)}. \quad (8)$$

Wir haben mittels Gl. (8) zwei Isothermen des Propans ermittelt und in Abb. 1 dargestellt. Darin sind auch die diesbezüglichen Angaben

von *Reamer*, *Sage* und *Lacey*⁴ eingetragen. Man erkennt aus dieser Abbildung die befriedigende qualitative und quantitative Übereinstimmung. Leider stand uns zur Aufstellung der Zustandsgleichung des Propans als Hochdruckpunkt nur ein Meßpunkt zur Verfügung, der sich noch nicht besonders weit im Hochdruckgebiet befindet. Mit einem anderen gemessenen Hochdruckpunkt, der noch tiefer im Hochdruckgebiet liegen müßte, würde die quantitative Übereinstimmung eine noch bessere werden.

Die „reduzierte“ Form der Gl. (3) bzw. Gl. (3a) ergibt sich mit $\pi = p/p_c$, $\Omega = V/V_c$, $\tau = T/T_c$, $s = RT_c/p_c V_c$ (kritischer Faktor) zu:

$$\left\{ \pi + \frac{2f_a}{(\tau + 1)(\Omega - f_b)(\Omega - f_c)} \right\} \{\Omega - f_a\} = s\tau. \quad (9)$$

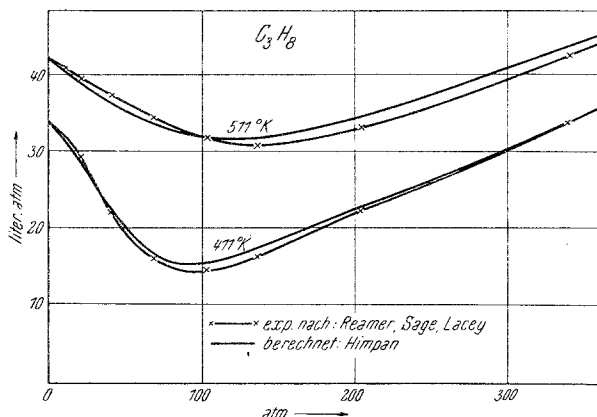


Abb. 1. Isothermen des Propans im p - V - p -Diagramm.

Da die abgeleiteten individuellen Konstanten f_a , f_b , f_c , f_d sowie die Größe s von Stoff zu Stoff verschieden sind, folgt aus der reduzierten Zustandsgleichung (9), daß alle Stoffe sich bei Darstellung durch ihre reduzierte Zustandsgleichung nicht gleich, sondern nur ähnlich benehmen. Das aus der reduzierten *van der Waalsschen* Gleichung, welche keinerlei individuelle Konstante mehr enthält, gefolgerte Gesetz der *übereinstimmenden* Zustände muß daher durch ein Gesetz der *ähnlichen* Zustände ersetzt werden.

Eine einfache, übersichtliche Beziehung zur Berechnung der Stellen, wo sich ein Stoff wie ein „*Boyle-Mariotte-Stoff*“, also wie ein „idealer“ Stoff verhält, läßt sich in einfacher Weise mittels Gl. (9) angeben. Setzt man nämlich in dieser Gleichung voraus, daß die Beziehung für das „ideale“ Gasgesetz $\pi \Omega = s \tau$ erfüllt ist (besser ist es, den übergeordneten

⁴ H. H. Reamer, B. H. Sage und W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. 41, 482 (1949).

Begriff „ideales“ Stoffgesetz zu verwenden, da ja gleichzeitig der Gas- und Flüssigkeitszustand miterfaßt werden sollen), so findet man z. B.:

$$\frac{2 f_a (s \tau_B - \pi_B f_a)}{f_a (\tau_B + 1) (s \tau_B - \pi_B f_b) (s \tau_B - \pi_B f_c)} - 1 = 0. \quad (10)$$

(Der Index B ist in Gl. (10) zur Kennzeichnung dafür angebracht, daß numerische Rechenwerte der Variablen dieser Gleichung immer jenen Stellen entsprechen, wo der betrachtete Stoff gerade das „ideale“ Stoffgesetz $p V = R T$ bzw. $\pi \Omega = s \tau$ erfüllt.) Ein Beispiel mag die Anwendung der Gl. (10) zeigen. Es ist für Kohlendioxyd (CO_2) der Temperaturverlauf als Funktion des Druckes zu bestimmen, wo diese die Bedingung $p V = R T$ erfüllt, also sich wie ein idealer Stoff verhält. Für CO_2 haben wir schon früher einmal gefunden (vgl. hierüber die Angaben in ¹): $f_a = 7,2211$, $f_b = 0,2829$, $f_c = -1,2559$, $f_d = 0,3340$, $s = 3,639$. führt man diese Werte in Gl. (10) ein, so erhält man:

$$\frac{43,240 (3,639 \tau_B - 0,3340 \pi_B)}{(\tau_B + 1) (3,639 \tau_B - 0,2829 \pi_B) (3,639 \tau_B + 1,2559 \pi_B)} - 1 = 0. \quad (11)$$

Sucht man jetzt aus Gl. (11) den funktionellen Zusammenhang zwischen τ_B und π_B , so findet man das in Abb. 2 dargestellte Ergebnis (unter Berücksichtigung von $T_B = 304,2 \cdot \tau_B$ und $p_B = 72,9 \cdot \pi_B$). In diesem Bild sind auch die Meßergebnisse von *Amagat*⁵ eingetragen. Man erkennt daraus die befriedigende quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Wir bringen jetzt eine Zusammenstellung der krit. Daten p_c , V_c , T_c verschiedener Stoffe, da deren Kenntnis eine der Voraussetzungen für die Aufstellung unserer Zustandsgleichung ist. Bei Gelegenheit einer späteren Veröffentlichung, worin wir zeigen werden, wie unsere Zustandsgleichung für beliebige Stoffgemische angewandt werden kann, werden wir dann eine weitere Tabelle mit Meßdaten p_h , V_h , T_c von verschiedenen Stoffen bringen, da deren Kenntnis die zweite notwendige Voraussetzung zur Aufstellung unserer Zustandsgleichung ist. In diesem Zusammenhang

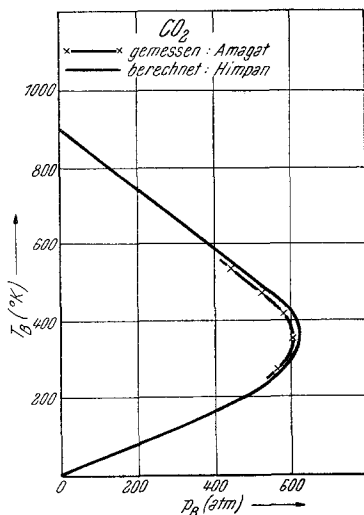


Abb. 2. Boyle-Mariotte-Zustandsgrößen des CO_2 .

⁵ E. H. Amagat, Ann. chim. physique (VI) 29, 68 (1893).

Tabelle 1. Kritische Daten und kritische Faktoren verschiedener Stoffe (geordnet nach steigendem Molgewicht).

Stoff	Formel	M	$\frac{p_c}{\text{Atm.}}$	V_c ccm/mol	$\frac{T_c}{^\circ\text{K}}$	s	Quelle
Wasserstoff	H ₂	2,016	12,80	64,99	33,18	3,273	Loisy ⁶
Helium	He	4,003	2,261	57,76	5,23	3,286	Lange ⁷
Methan	CH ₄	16,042	45,8	99,33	191,1	3,447	Lange
Ammoniak	NH ₃	17,032	112,3	72,95	406,1	4,068	Lange
Wasser	H ₂ O	18,016	218,0	57,61	647,4	4,230	Stull ⁸
Neon	Ne	20,183	26,9	41,70	44,5	3,255	D'Ans und Lax ⁹
Acetylen	C ₂ H ₂	26,036	61,7	113,20	309,2	3,633	Lange
Cyanwasserstoff	HCN	27,026	53	138,59	456,7	5,102	D'Ans und Lax
Kohlenoxyd	CO	28,010	34,53	90,06	134,2	3,440	Greatch ¹⁰
Stickstoff	N ₂	28,016	33,49	90,08	125,96	3,426	Loisy
Äthylen	C ₂ H ₄	28,052	50,6	133,58	282,8	3,433	Lange
Luft		28,960	37,2	82,74	132,5	3,533	Lange
Stickoxyd	NO	30,008	64,6	57,7	180,3	3,969	Stull
Äthan	C ₂ H ₆	30,068	48,2	136,67	305,5	3,805	Lange
Sauerstoff	O ₂	32,000	49,713	74,44	154,27	3,421	Loisy
Methylalkohol	CH ₃ OH	32,042	78,67	117,71	513,1	4,559	Lange
Phosphin	PH ₃	34,004	64,5	113,35	324,5	3,642	Lange
Chlorwasserstoff	HCl	36,465	81,6	86,01	324,6	3,801	Lange
Argon	A	39,944	47,996	75,25	150,72	3,424	Lange
Acetonitril	CH ₃ CN	41,052	47,7	171,05	547,9	5,510	Lange
Kohlendioxyd	CO ₂	44,010	72,9	94,00	304,2	3,639	Loisy
Stickoxydul	N ₂ O	44,016	71,7	97,60	309,7	3,632	Lange
Propan	C ₃ H ₈	44,094	42,01	199,89	370,0	3,615	Bureau of Standards ¹¹
Äthylamin	C ₂ H ₇ N	45,084	56	181,77	456,8	3,682	D'Ans und Lax
Stickstoffdioxyd	NO ₂	46,008	99,96	80,76	431,38	4,385	Stull
Äthylalkohol	C ₂ H ₅ OH	46,068	63,11	167,22	516,3	4,026	Lange
Dimethyläther	(CH ₃) ₂ O	46,068	52,0	169,74	400,1	3,720	Lange
Ozon	O ₃	48,000	67	89,39	268,2	3,674	Pascal ¹²
Methylmercaptan	CH ₃ SH	48,108	71,4	148,94	470,0	3,627	Lange
Methylchlorid	CH ₃ Cl	50,491	65,8	138,33	416,3	3,753	Lange
Propionitril	C ₃ H ₇ CN	55,078	41,3	228,54	564,4	4,907	Lange
Aceton	(CH ₃) ₂ CO	58,096	47,0	216,78	508,2	4,093	Lange
n-Butan	C ₄ H ₁₀	58,120	34,47	255,00	425,17	3,651	Bureau of Standards

i-Butan.....	C_4H_{10}	58,120	36,00	263,00	408,14	3,537	<i>Beattie, Marple, Edwards</i> ¹³
Essigsäure.....	CH_3CO_2H	60,052	57,21	171,28	594,8	4,981	<i>Lange</i>
Ameisensäuremethylester ..	HCO_2CH_3	60,052	59,15	172,12	487,2	3,927	<i>Lange</i>
Methyläthyläther.....	$CH_3OC_2H_5$	60,094	43,4	222,57	437,9	3,720	<i>Lange</i>
Propylalkohol.....	C_3H_7OH	60,094	49,95	219,80	536,9	4,013	<i>Lange</i>
Nitromethan.....	CH_3NO_2	61,042	62,3	173,40	588	4,466	<i>Griffin</i> ¹⁴
Äthylmercaptan.....	C_2H_5SH	62,134	54,2	206,43	498,7	3,657	<i>Lange</i>
Methylsulfid.....	$(CH_3)_2S$	62,134	54,6	203,05	503,1	3,724	<i>Lange</i>
Schwefeldioxyd.....	SO_2	64,066	77,7	124,96	430,4	3,637	<i>Lange</i>
Schwefel.....	S_2	64,132	116	159,14	1313,2	5,837	<i>West</i> ¹⁵
Äthylchlorid.....	C_2H_5Cl	64,517	51,6	194,92	460,4	3,756	<i>Lange</i>
Chlor.....	Cl_2	70,914	76,1	123,76	417,2	3,635	<i>Ziegler</i> ¹⁶
n-Pentan.....	C_5H_{12}	72,146	33,03	310,57	470,4	3,763	<i>Lange</i>
i-Pentan.....	C_5H_{12}	72,146	32,9	307,9	460,9	3,735	Bureau of Standards
Diäthylamin.....	$(C_2H_5)_2NH$	73,136	36,2	297,3	496,7	3,787	<i>Lange</i>
Ameisensäureäthylester.....	$C_2H_5O_2$	74,078	49,16	231,49	506,3	3,651	<i>D'Ans und Laz</i>
Essigsäuremethylester.....	$C_3H_6O_2$	74,078	47,54	227,93	506,1	3,833	<i>D'Ans und Laz</i>
Propionsäure.....	$C_3H_6O_2$	74,078	53,0	235,17	612,7	4,034	<i>Lange</i>
Diäthyläther.....	$C_4H_{10}O$	74,120	35,5	279,70	487,0	3,859	<i>D'Ans und Laz</i>
Benzol.....	C_6H_6	78,108	48,66	262,47	561,6	3,755	<i>Dreisbach, Spencer</i> ¹⁷
Schwefeltrioxyd.....	SO_3	80,066	83,6	126,78	491,5	3,805	<i>Stull</i>
Bromwasserstoff.....	HBr	80,924	84	100,28	363,2	3,538	<i>D'Ans und Laz</i>
Krypton.....	Kr	83,7	54,2	92,08	209,4	3,443	<i>D'Ans und Laz</i>
Cyclohexan.....	C_6H_{12}	84,156	40,57	311,34	554,2	3,600	<i>Lange</i>
n-Hexan.....	C_6H_{14}	86,172	29,61	367,63	508,0	3,829	<i>Lange</i>
Essigsäureäthylester.....	$C_4H_8O_2$	88,104	38,00	286,05	523,3	3,950	<i>D'Ans und Laz</i>
Propionsäuremethylester.....	$C_4H_8O_2$	88,104	39,52	282,02	530,6	3,907	<i>D'Ans und Laz</i>
Ameisensäurepropylester.....	$C_4H_8O_2$	88,104	40,06	284,85	538,01	3,869	<i>Lange</i>

⁶ R. Loisy, J. chim. phys. Nr. 1/2, 10 (1950). — ⁷ N. A. Lange, Handbook of Chemistry, S. 1463—1476, 1949. —
⁸ D. R. Stull, Ind. Eng. Chem. 39, 517, 546 (1947). — ⁹ J. D'Ans und E. Laz, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 822—827, 1949. — ¹⁰ S. Gratch, Trans. ASME 70, 634 (1948). — ¹¹ Nat. Bureau of Standards, Washington, Oct. 31, 1948, June 30, 1949. — ¹² P. Pascal, Traité de Chimie Minérale, S. 361, 1931. — ¹³ J. A. Beattie, S. Marple und D. G. Edwards, J. Chem. Physics 18, 127 (1950). — ¹⁴ D. N. Griffin, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1426 (1949). — ¹⁵ J. R. West, Ind. Eng. Chem. 42, 713 (1950). — ¹⁶ L. Ziegler, Chem. Ing. Techn. 22, 229 (1950). — ¹⁷ R. R. Dreisbach und R. S. Spencer, Ind. Eng. Chem. 41, 1365 (1949).

(Fortsetzung der Tabelle I.)

Stoff	Formel	M	p _c Atm.	V _c ccm/mol	T _c ° K	δ	Quelle
Äthylpropyläther	C ₇ H ₁₄ O	88,146	32,1	341,65	500,6	3,746	Lange
Äthylsulfid	(C ₂ H ₅) ₂ S	90,186	39,1	323,25	557,0	3,616	Lange
Stickstofftetroxyd	N ₂ O ₄	92,016	99	81,5	431,2	4,385	Stull
Fluorbenzol	C ₆ H ₅ F	96,100	44,61	271,39	559,7	3,793	Lange
Phosgen	COCl ₂	98,924	56	190,24	455,2	3,506	Lange
n-Heptan	C ₇ H ₁₆	100,198	26,84	428,01	540,01	3,857	Lange
Triptan	C ₇ H ₁₆	100,198	29,75	394	531,5	3,717	Bureau of Standards
Triäthylamin	(C ₂ H ₅) ₃ N	101,188	30	403,14	535,2	3,631	Lange
Ameisensäure-i-butylester	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,130	38,29	354,62	551,4	3,332	D'Ans und Laz
n-Buttersäuremethylester	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,130	34,28	340,43	554,5	3,899	D'Ans und Laz
i-Buttersäuremethylester	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,130	33,87	339,30	540,71	3,861	D'Ans und Laz
Essigsäurepropylester	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,130	33,19	345,03	549,4	3,937	D'Ans und Laz
Propionsäureäthylester	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,130	34,64	357,10	545,6	3,619	D'Ans und Laz
Trifluorchlormethan	CF ₃ Cl	104,467	38,1	179,81	301,91	3,616	D'Ans und Laz
Äthylbromid	C ₂ H ₅ Br	108,976	61,5	214,94	504,0	3,129 ?	D'Ans und Laz
Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	112,557	44,61	308,04	632,4	3,776	Lange
n-Oktan	C ₈ H ₁₈	114,224	24,61	490,86	569,4	3,868	Lange
Ameisensäureamylester	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,156	34,12	411,90	575,8	3,362	D'Ans und Laz
n-Buttersäureäthylester	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,156	30,24	420,86	566,0	3,649	D'Ans und Laz
i-Buttersäureäthylester	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,156	30,13	420,86	553,6	3,582	D'Ans und Laz
Essigsäure-i-butylester	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,156	31,4	413,37	561,5	3,550	D'Ans und Laz
Chloroform	CHCl ₃	119,389	54,9	240,71	533,2	3,311	D'Ans und Laz
Difluorchlormethan	CF ₂ Cl ₂	120,924	39,6	217,87	384,7	3,659	D'Ans und Laz
Xenon	Xe	131,300	58,22	113,78	289,8	3,590	Lange
n-Dekan	C ₁₀ H ₂₂	142,276	20,5	618,70	619,2	4,006	D'Ans und Laz
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	153,838	45,00	275,89	556,31	3,677	Lange
Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	157,016	44,61	323,14	670,2	3,815	Lange
Jodbenzol	C ₆ H ₅ I	204,020	44,61	350,91	721,2	3,780	Lange
Zinnchlorid	SnCl ₄	260,528	36,95	351,12	591,9	3,744	Lange

werden die Herren Autoren, die *p-V-Messungen im Hochdruckgebiete* bei oder nahe der krit. Temperatur durchgeführt haben, gebeten, *mir ihre Meßergebnisse mitzuteilen*, damit unsere Zusammenstellung von Hochdruckmeßpunkten recht umfangreich ausfallen kann.

II. Die Berechnung der Veränderung thermodynamischer Größen bei endlichem Stoffvolumen.

Thermodynamische Größen, wie Enthalpie, Entropie usw., werden gewöhnlich für den sogenannten „idealen“ Gaszustand, das heißt für den Druck $p = 0$ oder, was dasselbe bedeutet, für das Volumen $V = \infty$ angegeben. Offensichtlich stellen solche numerischen Werte thermodynamischer Größen nur *Grenzwerte* dar. Diese genügen zwar für viele Fälle der Praxis, solange eben ihre Abweichungen gegenüber den für den realen Stoffzustand geltenden thermodynamischen Größen tragbar klein bleiben. Aber in vielen wichtigen Anwendungen der Thermodynamik, insbesondere in der Technik, kann nicht mehr mit den „idealen“ thermodynamischen Größen gerechnet werden, da deren Abweichungen gegenüber den realen thermodynamischen Größen untragbar groß werden würden. Diese Abweichungen, deren Kenntnis also sehr wichtig ist, lassen sich nun mit unserer Zustandsgleichung einfach berechnen; wir bringen daher im nachfolgenden die wichtigsten Berechnungsformeln dafür, welche aus Gl. (3) abgeleitet worden sind.

Entropie ($S = (S_{p=1}^{\text{id}})_T + \Delta S$):

$$\Delta S = R \left\{ \ln(D/D^*) + \frac{a \cdot \ln(BC^*/CB^*)}{R(T + T_c)^2(b - c)} \right\}. \quad (12)$$

Enthalpie ($H = (H_{p=0})_T + \Delta H$):

$$\Delta H = RT \left\{ \frac{d}{D} - \frac{a(2T + T_c) \ln(C/B)}{RT(T + T_c)^2(b - c)} - \frac{aV}{RT(T + T_c)BC} \right\}. \quad (13)$$

Spez. Wärme C_v ($C_v = (C_{v=\infty})_T + \Delta C_v$):

$$\Delta C_v = \frac{2aT \cdot \ln(C/B)}{(b - c)(T + T_c)^3}. \quad (14)$$

Spez. Wärme C_p ($C_p = (C_{p=0})_T + \Delta C_p$):

$$\Delta C_p = R \left\{ \frac{[1 + a(D/BC)/R(T + T_c)^2]^2}{1 - a(B + C)(D/BC)^2/RT(T + T_c)} - 1 + \frac{2aT \cdot \ln(C/B)}{R(T + T_c)^3(b - c)} \right\}. \quad (15)$$

Differenz der spez. Wärmen:

$$(C_p = C_v)_T = R \cdot \frac{[1 + a(D/BC)/R(T + T_c)^2]^2}{1 - a(B + C)(D/BC)^2/RT(T + T_c)}. \quad (16)$$

Joule-Thomson-Effekt $\left(\delta = (\delta T / \delta p)_H = \frac{T (\delta V / \delta T) - V}{C_p} \right)$:

$$\delta = \frac{\frac{a T}{(T + T_c)^2 BC} + \frac{a V (B + C)}{(T + T_c) (BC)^2} - \frac{RT d}{D^2}}{[(C_{p=0})_T + \Delta C_p] \left[\frac{RT}{D^2} - \frac{a (B + C)}{(T + T_c) (BC)^2} \right]} \quad (17)$$

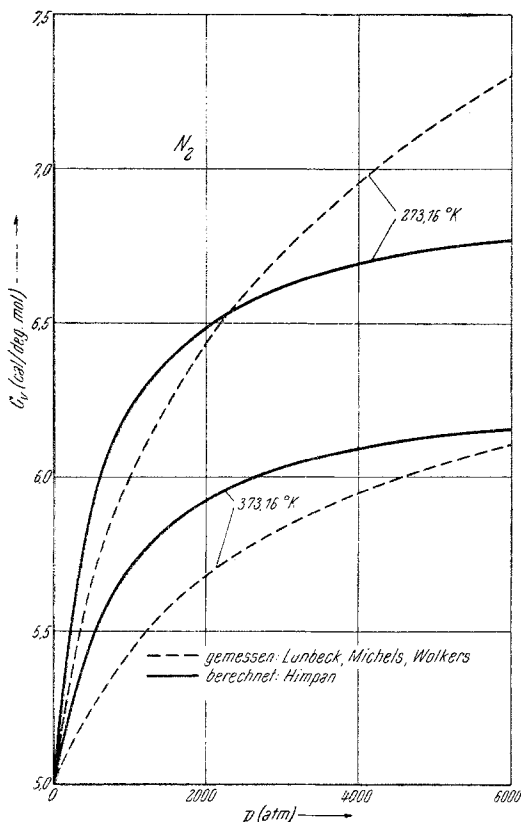


Abb. 3. Die Druckabhängigkeit der spez. Wärme C_v des N_2 bei verschiedenen Temperaturen.

In Gl. (17) ist für ΔC_p die Beziehung (15) einzusetzen. In den Gl. (12) bis (17) haben die Abkürzungen B , C , D , B^* , C^* , D^* folgende Bedeutung:

$$B = V - b, \quad (18)$$

$$C = V - c, \quad (19)$$

$$D = V - d, \quad (20)$$

$$B^* = (V_{p=1}^{\text{id}})_T - b, \quad (21)$$

$$C^* = (V_{p=1}^{\text{id}})_T - c, \quad (22)$$

$$D^* = (V_{p=1}^{\text{id}})_T - d. \quad (23)$$

Die Formeln (12) bis (17), die, wie schon früher erwähnt, sich aus Gl. (3) ableiten lassen, bringen eine weitere Verfeinerung in der quantitativen Wiedergabe der durch dieselben berechenbaren thermodynamischen Größen im Vergleich mit den sich aus Gl. (1) ergebenden entsprechenden Formeln, die wir bereits früher in¹ veröffentlicht haben.

Wir bringen jetzt einige praktische Beispiele der Gl. (12) bis (17).

1. *Beispiel:* Es ist die spez. Wärme C_v des Stickstoffes bei den Temperaturen 273,16° K und 373,16° K von 0 bis 6000 Atm. zu berechnen. Dazu brauchen wir die thermische Zustandsgleichung des N_2 . Diese lautet (vgl. auch hierzu die Angaben in¹):

$$p = \frac{82,0567 \cdot T}{(V - 25,231)} - \frac{3,95986 \cdot 10^8}{(T + 125,96)(V - 16,872)(V + 80,468)} \quad (24)$$

Also ist $a = 3,95986 \cdot 10^8 \text{ Atm. (ccm/mol)}^2 \cdot ^\circ \text{K}$; $b = 16,872 \text{ ccm/mol}$; $c = -80,468 \text{ ccm/mol}$. Letztere Größen sind in Gl. (14) einzuführen, sowie zunächst die Temperatur $T = 273,16^\circ \text{K}$. Hierauf ermittelt man für verschiedene Volumina V die sich aus Gl. (14) ergebenden ΔC_v und mittels Gl. (24) die diesen Voluminas entsprechenden Drucke p . Derselbe Vorgang ist für die Temperatur $T = 373,16^\circ \text{K}$ durchzuführen. Das

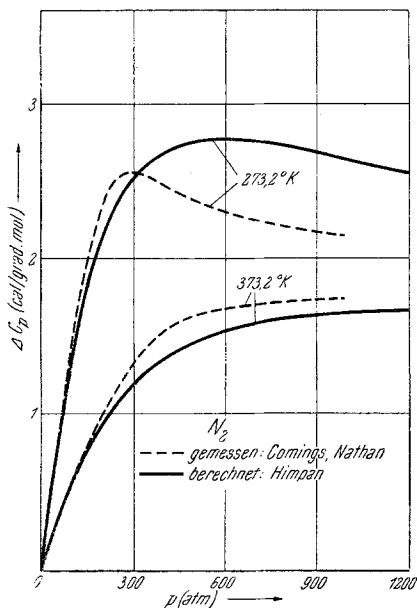


Abb. 4. Die Druckabhängigkeit der spez. Wärme C_p des N_2 bei verschiedenen Temperaturen.

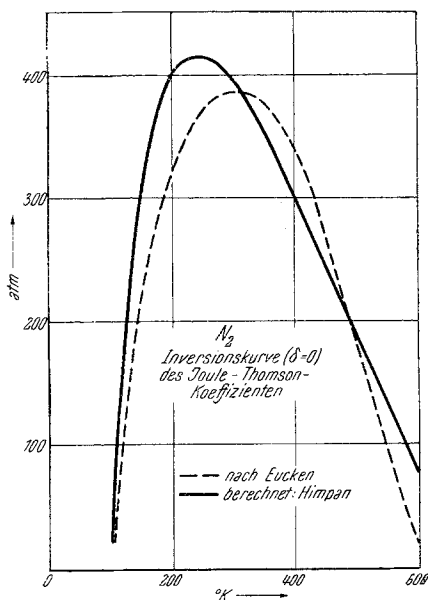


Abb. 5. Inversionskurve des Joule-Thomson-Koeffizienten des N_2 .

Ergebnis unserer Rechnung ist in Abb. 3 eingezeichnet, worin auch die diesbezüglichen Angaben von *Lunbeck*, *Michels* und *Wolkers*¹⁸ eingetragen sind. Aus dieser Abbildung sowie aus Tabelle 2 ist die befriedigende Übereinstimmung unserer Berechnung mit der Erfahrung zu entnehmen, während sich bei Berechnung von C_v nach der oft benützten *Berthelot*-schen Zustandsgleichung bei höheren Drucken Fehler bis zu einigen hundert Prozent ergeben können.

2. *Beispiel*: Es ist die Veränderung der spez. Wärme C_p des Stickstoffes gegenüber dem idealen Gaszustand bei den Temperaturen $273,2^\circ \text{K}$ und $373,2^\circ \text{K}$ bei Drucken von 0 bis 1200 Atm. zu bestimmen. Unter Verwendung der Gl. (15) und Gl. (24) findet man das in Abb. 4 dargestellte Ergebnis, worin auch die entsprechenden Angaben von

¹⁸ *R. J. Lunbeck, A. Michels und G. J. Wolkers, Applied Sci. Research, Ser. A 3, 197 (1952).*

Tabelle 2. Druckabhängigkeit der spez. Wärme C_v des Stickstoffes.

p Atm.	273,16° K			373,16° K		
	C_v cal/deg. mol nach Lunbeck, Michels, Wolkers	Fehler in % bei Berechnung nach		C_v cal/deg. mol nach Lunbeck, Michels, Wolkers	Fehler in % bei Berechnung nach	
		Berthelot	Himpan		Berthelot	Himpan
0	4,970	0	0	4,989	0	0
100	5,20	+ 5,0	+ 1,7	5,075	+ 2,1	+ 0,5
200	5,35	11,1	2,5	5,12	5,0	1,5
300	5,46	18,0	3,2	5,16	7,9	2,7
400	5,56	24,6	4,0	5,195	10,8	4,0
600	5,735	38,0	4,5	5,28	16,2	5,0
800	5,88	51,2	4,2	5,36	21,9	5,0
1000	6,00	64,6	4,0	5,43	27,2	5,0
1200	6,11	78,1	3,2	5,495	32,7	4,7
1500	6,25	97	2,2	5,575	41,4	4,5
2000	6,44	130	0,7	5,68	55,5	4,5
2500	6,60	161	— 0,5	5,77	69,6	3,3
3000	6,735	192	— 1,8	5,84	84,2	3,2
3500	6,85	224	— 2,7	5,90	98,8	2,8
4000	6,96	254	— 3,8	5,95	115	2,5
4500	7,055	284	— 4,5	5,99	128	2,2
5000	7,15	313	— 5,7	6,035	142	1,7
5500	7,23	342	— 6,7	6,075	156	1,2
6000	7,30	371	— 7,4	6,11	171	0,7

Comings und *Nathan*¹⁹ eingetragen sind. Auch hier ergibt sich wieder eine befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung. Nützlich wird ein Vergleich dieser Abbildung mit Abb. 4 in¹ sein.

3. *Beispiel*: Es ist die Inversionskurve ($\delta = 0$) des *Joule-Thomson*-Effektes des Stickstoffes zu ermitteln. Anwendung von Gl. (17) und Gl. (24) ergibt das in Abb. 5 dargestellte Ergebnis. Im Vergleich mit den Angaben von *Eucken*²⁰ finden wir wieder eine zufriedenstellende quantitative Übereinstimmung.

¹⁹ *E. W. Comings* und *H. F. Nathan*, Ind. Eng. Chem. **39**, 964 (1947).

²⁰ *A. Eucken*, Grundriß der physikalischen Chemie, 5. Aufl., S. 114. 1942.