

Thermische Zustandsgleichung für Gasgemische

Von

Joseph Himpan*

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 20. Juli 1956)

Das thermische Verhalten eines aus nicht miteinander in chemische Reaktion tretenden Komponenten bestehenden Gasgemisches läßt sich quantitativ befriedigend mittels einer einfachen thermischen Zustandsgleichung beschreiben, wenn die kritischen Daten des betreffenden Gasgemisches bekannt sind. Die abgeleitete thermische Zustandsgleichung für Gasgemische wird an dem Beispiel des binären Systems $C_3H_8-H_2S$ praktisch überprüft. Es wird eine befriedigende quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden.

a) Theorie

Eine einfache thermische Zustandsgleichung für reine Stoffe, welche gleichzeitig sowohl den Flüssig- als Gaszustand zu beschreiben vermag, konnten wir kürzlich angeben^{1, 2}. Zur Aufstellung dieser Zustandsgleichung brauchten wir die Meßdaten von zwei Meßpunkten, nämlich des kritischen Punktes und eines im Flüssiggebiet gelegenen zweiten Meßpunktes, z. B. des gewöhnlichen Schmelzpunktes. Die Kenntnis der Meßdaten des kritischen Punktes allein war also schon beim einfachen Fall der Beschreibung reiner Stoffe mittels einer Zustandsgleichung nicht ausreichend.

Bei Stoffgemischen wird das Problem noch weit komplizierter. Stoffgemische zeigen im Flüssigzustand Mehrphasenbildung, Entmischungserscheinungen, verschiedene Konzentration des gesättigten Flüssigzustandes gegenüber dem gesättigten Gaszustand, alles selbst wieder in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der einzelnen Mischpartner.

* 29—31, Rue Dante, Savigny s/Orge (Seine & Oise), France.

¹ J. Himpan, Mh. Chem. 86, 259 (1955).

² J. Himpan, Mh. Chem. 86, 491 (1955).

Angesichts aller dieser Tatsachen müssen wir darauf verzichten, eine thermische Zustandsgleichung aufzustellen, welche gleichzeitig den Flüssig- und Gaszustand von Stoffgemischen zu beschreiben vermag. Wir müssen uns darauf beschränken, lediglich das thermische Verhalten des Gaszustandes von Stoffgemischen, welche aus nicht miteinander reagierenden Komponenten bestehen, mittels einer thermischen Zustandsgleichung quantitativ befriedigend beschreiben zu können. Unter dieser Voraussetzung wird allerdings unser Problem sofort sehr einfach. Wir benötigen nämlich dann hierfür nur die Meßdaten des kritischen Punktes der betrachteten Gasmischung.

Früher einmal schon leiteten wir eine thermische Zustandsgleichung zur befriedigenden quantitativen Beschreibung des Gaszustandes reiner Stoffe ab^{3, 4}. Es hat sich nun herausgestellt, daß dieselbe Form der Zustandsgleichung ebenfalls das Verhalten von Gasgemischen quantitativ befriedigend darzustellen vermag. Diese Zustandsgleichung lautet:

$$\left[p + \frac{3 V_c^2 p_c T_c}{f_1 V (T V - f_2 V_c T_c / 3)} \right] [V - f_1 V_c / 3] = R T \quad (1)$$

sowie deren reduzierte Form:

$$\left[\pi + \frac{3}{f_1 \Omega (\tau \Omega - f_2 / 3)} \right] [\Omega - f_1 / 3] = s \tau. \quad (2)$$

In Gl. (1) und (2) bedeuten: p, V, T die einfachen thermischen Zustandsgrößen; p_c, V_c, T_c die kritischen Daten der Gasmischung; π, Ω, τ die reduzierten einfachen thermischen Zustandsgrößen ($\pi = p/p_c, \Omega = V/V_c, \tau = T/T_c$). f_1 und f_2 hängen nur vom kritischen Faktor s ($s = R T_c / p_c V_c$) ab, und zwar wie folgt:

$$f_1 = 3 - 2s + \sqrt[3]{\frac{s}{2} (2s^2 - 9s + 27 + \sqrt{27(3s^2 - 14s + 27)})} + \sqrt[3]{\frac{s}{2} (2s^2 - 9s + 27 - \sqrt{27(3s^2 - 14s + 27)})}, \quad (3)$$

$$f_2 = 6 - s - \sqrt[3]{\frac{s}{2} (2s^2 - 9s + 27 + \sqrt{27(3s^2 - 14s + 27)})} - \sqrt[3]{\frac{s}{2} (2s^2 - 9s + 27 - \sqrt{27(3s^2 - 14s + 27)})}. \quad (4)$$

Die Beziehungen (3) und (4) ergeben sich aus der Voraussetzung, daß die Zustandsgleichung (1) in Übereinstimmung mit der Erfahrung im kritischen Punkt folgende Eigenschaften besitzt: 1. mit den Meßwerten identisch ist und ihre kritische Isotherme dort 2. eine horizontale Tangente und 3. einen Wendepunkt hat. Wegen Ableitung der Formeln (3) und (4) verweisen wir auf Anm. 3.

³ J. Himpan, Z. Physik 131, 17 (1951).

⁴ J. Himpan, Z. Physik 141, 566 (1955).

Tabelle I. Numerische Werte der Konstanten f_1 in Abhängigkeit von s

s	,000	,010	,020	,030	,040	,050	,060	,070	,080	,090
3,0	0,7798	0,7740	0,7683	0,7627	0,7571	0,7515	0,7460	0,7405	0,7351	0,7297
3,1	0,7244	0,7191	0,7139	0,7087	0,7036	0,6985	0,6934	0,6884	0,6834	0,6785
3,2	0,6736	0,6687	0,6639	0,6591	0,6544	0,6497	0,6451	0,6405	0,6359	0,6313
3,3	0,6268	0,6224	0,6180	0,6136	0,6092	0,6049	0,6006	0,5964	0,5922	0,5881
3,4	0,5839	0,5798	0,5758	0,5718	0,5678	0,5638	0,5599	0,5560	0,5522	0,5484
3,5	0,5446	0,5408	0,5371	0,5334	0,5297	0,5261	0,5225	0,5189	0,5154	0,5119
3,6	0,5084	0,5050	0,5016	0,4982	0,4948	0,4915	0,4882	0,4849	0,4817	0,4785
3,7	0,4753	0,4721	0,4690	0,4659	0,4628	0,4597	0,4567	0,4537	0,4507	0,4477
3,8	0,4448	0,4419	0,4390	0,4362	0,4334	0,4306	0,4278	0,4250	0,4223	0,4196
3,9	0,4169	0,4122	0,4116	0,4090	0,4064	0,4038	0,4012	0,3987	0,3962	0,3937
4,0	0,3912	0,3887	0,3863	0,3839	0,3815	0,3791	0,3768	0,3744	0,3721	0,3698
4,1	0,3675	0,3653	0,3631	0,3608	0,3586	0,3564	0,3543	0,3521	0,3500	0,3479
4,2	0,3458	0,3437	0,3416	0,3396	0,3376	0,3356	0,3336	0,3316	0,3296	0,3277
4,3	0,3257	0,3238	0,3219	0,3200	0,3182	0,3163	0,3145	0,3126	0,3108	0,3090
4,4	0,3072	0,3055	0,3037	0,3020	0,3002	0,2985	0,2968	0,2951	0,2934	0,2918
4,5	0,2901	0,2885	0,2869	0,2853	0,2837	0,2821	0,2805	0,2790	0,2774	0,2759
4,6	0,2743	0,2728	0,2713	0,2698	0,2683	0,2669	0,2654	0,2640	0,2625	0,2611
4,7	0,2597	0,2583	0,2569	0,2555	0,2541	0,2528	0,2514	0,2501	0,2488	0,2474
4,8	0,2461	0,2448	0,2435	0,2423	0,2410	0,2397	0,2385	0,2372	0,2360	0,2348
4,9	0,2335	0,2323	0,2311	0,2300	0,2288	0,2276	0,2264	0,2253	0,2241	0,2230
5,0	0,2218	0,2207	0,2196	0,2185	0,2174	0,2163	0,2152	0,2141	0,2131	0,2120
5,1	0,2109	0,2099	0,2089	0,2078	0,2068	0,2058	0,2048	0,2038	0,2028	0,2018
5,2	0,2008	0,1998	0,1989	0,1980	0,1970	0,1960	0,1951	0,1941	0,1932	0,1923
5,3	0,1913	0,1904	0,1895	0,1886	0,1877	0,1868	0,1859	0,1851	0,1842	0,1834
5,4	0,1825	0,1816	0,1808	0,1800	0,1791	0,1783	0,1775	0,1767	0,1758	0,1750
5,5	0,1742	0,1734	0,1727	0,1719	0,1711	0,1703	0,1695	0,1688	0,1680	0,1673
5,6	0,1665	0,1658	0,1650	0,1643	0,1636	0,1628	0,1621	0,1614	0,1607	0,1600
5,7	0,1593	0,1586	0,1579	0,1572	0,1565	0,1558	0,1551	0,1545	0,1538	0,1531
5,8	0,1524	0,1518	0,1511	0,1505	0,1498	0,1492	0,1486	0,1479	0,1473	0,1467
5,9	0,1460	0,1454	0,1448	0,1442	0,1436	0,1430	0,1424	0,1418	0,1412	0,1406

Tabelle 2. Numerische Werte der Konstanten f_2 in Abhängigkeit von s

s	,000	,010	,020	,030	,040	,050	,060	,070	,080	,090
3,0	0,7798	0,8040	0,8283	0,8527	0,8771	0,9015	0,9260	0,9505	0,9751	0,9997
3,1	1,0244	1,0491	1,0739	1,0987	1,1236	1,1485	1,1734	1,1984	1,2234	1,2485
3,2	1,2736	1,2987	1,3239	1,3491	1,3744	1,3997	1,4251	1,4504	1,4759	1,5013
3,3	1,5268	1,5524	1,5780	1,6036	1,6292	1,6549	1,6806	1,7064	1,7322	1,7581
3,4	1,7839	1,8098	1,8358	1,8618	1,8878	1,9138	1,9399	1,9660	1,9922	2,0184
3,5	2,0446	2,0708	2,0971	2,1234	2,1497	2,1761	2,2025	2,2289	2,2554	2,2819
3,6	2,3084	2,3350	2,3616	2,3882	2,4148	2,4415	2,4682	2,4949	2,5217	2,5485
3,7	2,5753	2,6021	2,6290	2,6559	2,6828	2,7097	2,7367	2,7637	2,7907	2,8177
3,8	2,8448	2,8719	2,8990	2,9262	2,9534	2,9806	3,0078	3,0350	3,0623	3,0896
3,9	3,1169	3,1422	3,1716	3,1990	3,2264	3,2538	3,2812	3,3087	3,3362	3,3637
4,0	3,3912	3,4187	3,4463	3,4739	3,5015	3,5291	3,5568	3,5844	3,6121	3,6398
4,1	3,6675	3,6953	3,7231	3,7508	3,7786	3,8064	3,8342	3,8621	3,8900	3,9179
4,2	3,9458	3,9737	4,0016	4,0296	4,0576	4,0856	4,1136	4,1416	4,1696	4,1977
4,3	4,2257	4,2538	4,2819	4,3100	4,3382	4,3663	4,3945	4,4226	4,4508	4,4790
4,4	4,5072	4,5355	4,5637	4,5920	4,6202	4,6485	4,6768	4,7051	4,7334	4,7618
4,5	4,7901	4,8185	4,8469	4,8753	4,9037	4,9321	4,9605	4,9890	5,0174	5,0459
4,6	5,0743	5,1028	5,1313	5,1598	5,1883	5,2169	5,2454	5,2740	5,3025	5,3311
4,7	5,3597	5,3883	5,4169	5,4455	5,4741	5,5028	5,5314	5,5601	5,5888	5,6174
4,8	5,6461	5,6748	5,7035	5,7323	5,7610	5,7897	5,8185	5,8472	5,8760	5,9048
4,9	5,9335	5,9623	5,9911	6,0200	6,0488	6,0776	6,1064	6,1353	6,1641	6,1930
5,0	6,2218	6,2507	6,2796	6,3085	6,3374	6,3663	6,3952	6,4241	6,4531	6,4820
5,1	6,5109	6,5399	6,5689	6,5978	6,6268	6,6558	6,6848	6,7138	6,7428	6,7718
5,2	6,8008	6,8298	6,8589	6,8879	6,9170	6,9460	6,9751	7,0041	7,0332	7,0623
5,3	7,0913	7,1204	7,1495	7,1786	7,2077	7,2368	7,2659	7,2951	7,3242	7,3534
5,4	7,3825	7,4116	7,4408	7,4700	7,4991	7,5283	7,5575	7,5867	7,6158	7,6450
5,5	7,6742	7,7034	7,7327	7,7619	7,7911	7,8203	7,8495	7,8788	7,9080	7,9373
5,6	7,9665	7,9958	8,0250	8,0543	8,0836	8,1128	8,1421	8,1714	8,2007	8,2300
5,7	8,2593	8,2886	8,3179	8,3472	8,3765	8,4058	8,4351	8,4645	8,4938	8,5231
5,8	8,5524	8,5818	8,6111	8,6405	8,6698	8,6992	8,7286	8,7579	8,7873	8,8167
5,9	8,8460	8,8754	8,9048	8,9342	8,9636	8,9930	9,0224	9,0518	9,0812	9,1106

Bei Kenntnis der kritischen Daten p_c , V_c , T_c der zu untersuchenden Gasmischung ist also Gl. (1) vollständig hinsichtlich ihrer darin enthaltenen Konstanten bestimmt. Zur bequemen praktischen Handhabung der Gl. (1) bringen wir in Tabelle 1 und 2 die numerischen Größen von f_1 und f_2 in Abhängigkeit von s .

b) Praktisches Beispiel

Wir überprüfen die Zustandsgleichung (1) quantitativ am binären System $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_3\text{H}_8$. Dieses wurde u. a. von *Kay* und *Rambosek*⁵ unter-

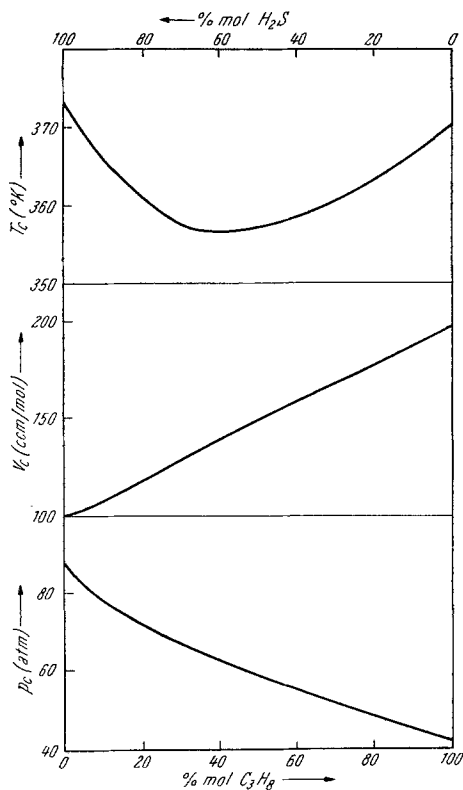


Abb. 1. Kritische Daten des binären Systems $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_3\text{H}_8$ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis

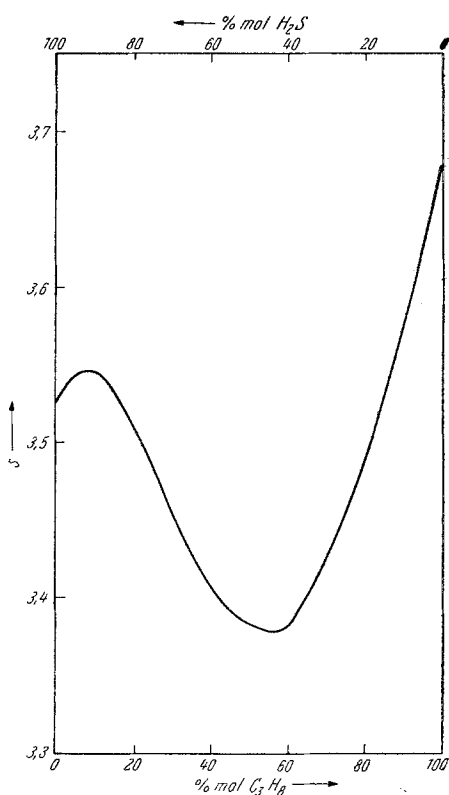


Abb. 2. Kritischer Faktor des binären Systems $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_3\text{H}_8$ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis

sucht, welche Messungen über dessen gesättigten Flüssig- und Gaszustand durchführten, während *Deschner*⁶ reines Propan untersuchte. Wir ent-

⁵ W. B. *Kay* und G. M. *Rambosek*, Ind. Eng. Chem. **45**, 221 (1953).

⁶ N. N. *Deschner*, Ind. Eng. Chem. **32**, 836 (1940).

Tabelle 3. Kritische Daten und kritischer Faktor des binären Systems $H_2S-C_3H_8$ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis

% mol C_3H_8	% mol H_2S	M	p_c atm	V_c ccm/mol	T_c °K	s
0,00	100,00	34,082	88,26	98,36	373,08	3,526
32,45	67,55	37,330	65,07	130,92	356,94	3,438
56,58	43,42	39,746	55,91	155,49	357,79	3,377
83,67	16,33	42,459	47,29	179,69	364,08	3,516
100,00	0,00	44,094	41,94	196,85	370,00	3,677

nehmen aus der Arbeit dieser Autoren die in Tabelle 3 wiedergegebenen kritischen Daten, aus welchen wir den jeweiligen kritischen Faktor s

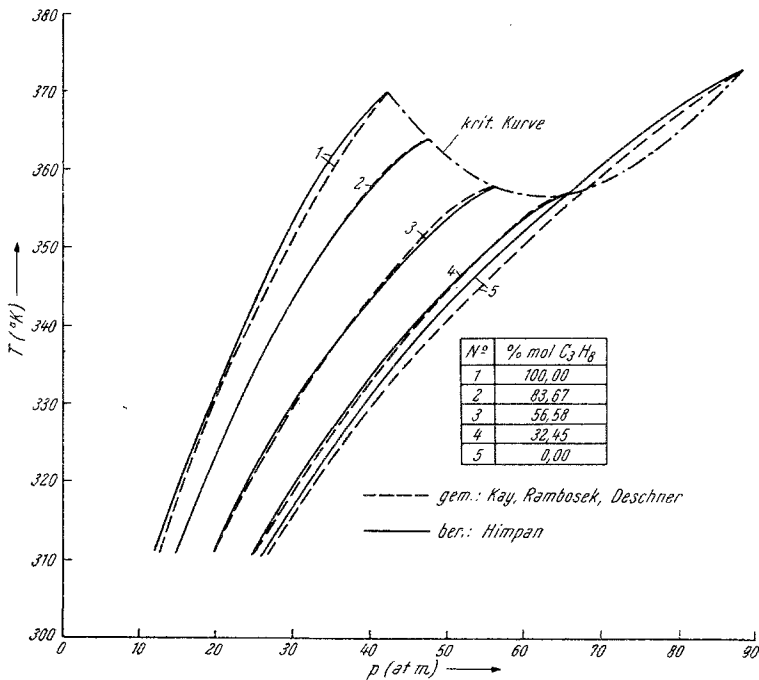


Abb. 3. Gesättigter Dampf- und Flüssigzustand des binären Systems $H_2S-C_3H_8$ bei verschiedenen Mischungsverhältnissen

berechnet haben. Übersichtlicher ist die graphische Darstellung dieser Meßwerte. Man erkennt aus Abb. 1, daß nur V_c sich einigermaßen durch eine lineare Gesetzmäßigkeit in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis darstellen lassen würde, während p_c und T_c ein verwickelteres Verhalten zeigen. Eine noch komplexere Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zeigt der aus den kritischen Daten resultierende kritische Faktor (Abb. 2),

der sogar ein Maximum und ein Minimum innerhalb des Mischungsintervalles aufweist. Doch gerade dieses komplexe Verhalten des kritischen Faktors ist der Schlüssel dafür, so manche Besonderheiten von Gasmischungen durch unsere einfache Zustandsgleichung quantitativ beschreiben zu können.

Im Besitze der Tabellen 1, 2 und 3 können wir jetzt für die verschiedenen Mischungsverhältnisse die zugehörigen Zustandsgleichungen

Tabelle 4. Gesättigter Gas- und Flüssigzustand des binären $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_3\text{H}_8$ bei verschiedenen Mischungsverhältnissen

% mol	T °K	V (ccm/mol)		p (atm)			
		gemessen		gemessen		berechnet	
		Taup.	Blasenp.	Taup.	Blasenp.	Taup.	Blasenp.
100,00 C_3H_8 0,00 H_2S	310,94	1645		12,87	12,87	11,85	
	322,05	1147		16,53	16,53	16,13	
	333,16	848,0	101,60	20,93	20,93	20,66	3,08
	344,27	657,9	108,77	26,16	26,16	25,35	22,17
	355,38	496,4	120,17	32,31	32,31	31,03	29,58
	366,49	318,7	139,40	39,50	39,50	38,78	39,94
	370,00	196,85	196,85	41,94	41,94	41,94	41,94
83,67 C_3H_8 16,33 H_2S	310,94	1299		14,83		14,84	
	322,05	981,7		19,22		19,11	
	333,16	736,3		24,29		24,37	
	344,27	556,9	103,02	30,42	33,82	30,42	28,03
	355,38	393,3	115,95	37,97	40,96	38,28	40,45
	360,94	311,8	129,81	42,66	44,98	43,08	45,37
	364,08	179,69	179,69	47,29	47,29	47,29	47,29
56,58 C_3H_8 43,42 H_2S	310,94	992,5		19,87		19,89	
	322,05	740,7		25,48		25,02	
	333,16	545,3	84,86	32,32	36,57	32,14	27,1
	344,27	395,1	92,76	40,59	44,43	40,72	43,2
	355,38	256,3	111,57	50,90	52,33	51,80	54,92
357,79	155,49	155,49	55,91	55,91	55,91	55,91	
32,45 C_3H_8 67,55 H_2S	310,94	739,8		25,18		24,73	
	322,05	557,5		32,05		31,57	
	333,16	419,9	71,44	40,22	41,64	39,62	32,65
	344,27	305,4	79,00	49,95	51,10	49,51	50,77
	355,38	197,5	95,43	61,51	62,19	61,95	64,73
356,94	130,92	130,92	65,07	65,07	65,07	65,07	
0,00 C_3H_8 100,00 H_2S	310,94	733,7	45,61	26,85	26,85	26,03	
	322,05	564,4	47,71	34,23	34,23	33,08	
	333,16	433,3	50,28	42,98	42,98	41,52	
	344,27	332,5	53,59	53,18	53,18	51,38	30,96
	355,38	248,0	58,21	65,08	65,08	63,31	57,35
	366,49	174,0	66,49	79,97	78,97	77,57	79,18
	373,08	98,35	98,36	88,26	88,26	88,26	88,26

aufstellen. Wir haben das getan, darin die gemessenen Volumina eingesetzt und hernach die zugehörigen Drucke berechnet. Ein Vergleich mit den so berechneten Drucken und den gemessenen Drucken ergab überall für das Gasgebiet eine befriedigende quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung (Tabelle 4 und Abb. 3). Da also der gesättigte Gaszustand der betrachteten Stoffmischung (mithin jene Stellen, wo die Besonderheiten einer realen Gasmischung am stärksten hervortreten) von unserer Zustandsgleichung befriedigend wiedergegeben wird, wird dies daher auch für andere Zustandsgebiete der Gasmischung der Fall sein.

Übrigens haben wir mittels unserer Zustandsgleichung auch einige Punkte des Flüssigzustandes berechnet. In der Umgebung des kritischen Punktes erzielt man noch befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung, doch werden die berechneten Punkte des Flüssiggebietes rasch ungenau, je weiter man sich aus dem kritischen Gebiet entfernt (vgl. hierzu Tabelle 4). Demnach kann die Zustandsgleichung (1) nicht auch für die Berechnung des Flüssigzustandes einer Stoffmischung verwendet werden, worauf nochmals besonders hingewiesen sei. Deren Anwendbarkeit ist im allgemeinen allein auf den Gaszustand von Stoffmischungen beschränkt. Dort gestattet sie aber nicht nur die Berechnung der p - V - T -Data, sondern auch die von abgeleiteten thermodynamischen Größen, wie etwa spezifische Wärmen, Enthalpie, Entropie usw. Wir werden darauf in einer späteren Arbeit noch zurückkommen.