

Thermische Zustandsgleichung für Gasgemische: abgeleitete Größen

(Kurze Mitteilung)

Von

Joseph Himpan*

(Eingegangen am 29. Juli 1957)

Aus einer vom Verfasser angegebenen thermischen Zustandsgleichung für Gasgemische werden Formeln von einigen wichtigen physikalischen Größen abgeleitet. Dadurch können diese Größen quantitativ befriedigend für Gasgemische mittels Rechnung erhalten werden.

Die von uns kürzlich angegebene thermische Zustandsgleichung für Gasgemische lautet¹:

$$\left\{ p + \frac{a}{V(TV_1 - b)} \right\} \{ V - c \} = RT. \quad (1)$$

Darin bedeuten p , V , T Druck, Volum und Temperatur, also die einfachen thermischen Zustandsgrößen. a , b , c sind Stoffkonstanten. Wegen deren Bedeutung und eindeutiger Berechnung aus den kritischen Daten der Gasmischung sei auf ¹ verwiesen. Wie erinnerlich, vermag Gl. (1) den p - V - T -Zustand von Gasmischungen quantitativ befriedigend wiederzugeben. Dabei kann die betrachtete Gasmischung aus beliebig vielen verschiedenen Gasen zusammengesetzt sein. Vorausgesetzt ist nur, daß ihre einzelnen Komponenten nicht miteinander in chemische Reaktion treten.

Aber mit der Beschreibung des p - V - T -Zustandes von Gasmischungen ist die nützliche Anwendung der Gl. (1) nicht erschöpft. Aus ihr können noch eine Reihe physikalischer, insbesondere thermodynamischer Größen abgeleitet und auf reale Gasmischungen quantitativ angewandt werden. Wir haben damit die Möglichkeit, derartige Größen nicht langwierig messen zu müssen, sondern können diese in einfacher Weise berechnen. Wir haben inzwischen mehrere Ableitungen durchgeführt und bringen im nachfolgenden das Ergebnis unserer Untersuchung.

Wir benützen in den erhaltenen Formeln folgende Abkürzungen:

$$\begin{aligned} A &= TV - b \\ B &= 2TV - b, \\ C &= V - c, \\ A^* &= T(V_{p=1}^{\text{ideal}})_T - b, \\ C^* &= (V_{p=1}^{\text{ideal}})_T - c. \end{aligned}$$

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

¹ J. Himpan, Mh. Chem. 87, 646 (1956).

Man findet für:

1. Entropie $(S)_{T, V} = (S_{p=1}^{\text{ideal}})_T + \Delta S$; wobei:

$$\Delta S = R \cdot \ln(C/C^*) + \frac{\alpha}{T} \left(\frac{1}{A^*} - \frac{1}{A} \right). \quad (2)$$

2. Enthalpie $(H)_{T, V} = (H)_{V=\infty, T} + \Delta H$; wobei:

$$\Delta H = \frac{R T c}{C} - \frac{2 \alpha}{A} + \frac{\alpha}{b} \ln(A/T V). \quad (3)$$

3. Molwärme bei konstantem Volumen $(C_v)_{T, V} = (C_v)_{V=\infty, T} + \Delta C_v$; wobei:

$$\Delta C_v = \frac{\alpha B}{T A^2}. \quad (4)$$

4. Molwärme bei konstantem Druck $(C_p)_{T, V} = (C_p)_{p=0, T} + \Delta C_p$; wobei:

$$\Delta C_p = R \frac{(1 + \alpha C/R A^2)^2}{(1 - \alpha B C^2/R T V^2 A^2)} + \frac{\alpha B}{T A^2} - R. \quad (5)$$

5. Differenz der Molwärmern $C_p - C_v$:

$$(C_p - C_v)_{T, V} = R \frac{(1 + \alpha C/R A^2)^2}{(1 - \alpha B C^2/R T V^2 A^2)}. \quad (6)$$

6. *Joule-Thomson*-Effekt:

$$\delta = \frac{\frac{T V^2 C (R A^2 + \alpha C)}{R T V^2 A^2 - \alpha B C^2} - V}{(C_p)_{p=0, T} + \Delta C_p}. \quad (7)$$

[In Gl. (7) ist für ΔC_p die Beziehung (5) einzusetzen.]

7. Schallgeschwindigkeit:

$$v^2 = \frac{V^2}{M} \left\{ \frac{T \left(\frac{R}{C} + \frac{\alpha}{A^2} \right)^2}{(C_v)_{V=\infty, T} + \frac{\alpha B}{T A^2}} + \frac{R T}{C^2} - \frac{\alpha B}{V^2 A^2} \right\}. \quad (8)$$

[v = Schallgeschwindigkeit in der Gasmischung. Beim praktischen Rechnen mittels Gl. (8) ist es bequem, in folgenden Dimensionen zu rechnen: p in phys. atm; V in ccm/mol; T in Grad Kelvin; $R = 82,0567$ ccm · atm/Grad · mol. Um dann in Gl. (8) die Größe v^2 in der Dimension (m/sec)² zu erhalten, muß noch die rechte Seite dieser Gleichung mit dem Faktor 101,3 multipliziert werden.]

Wir werden später Anwendungsbeispiele der theoretischen Formeln (2) bis (8) einschließlich Vergleich mit praktischen Meßwerten bringen.