

# Die definitive Form der neuen thermischen Zustandsgleichung: praktische Anwendungen.

Von  
**Joseph Himpan\***.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. März 1955.)

Die definitive Form der vom Verfasser entwickelten, äußerst einfachen thermischen Zustandsgleichung wird an Wasser und Propan hinsichtlich der  $p$ — $V$ — $T$ -Data überprüft. Es wird eine befriedigende quantitative und qualitative Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden. Aus dieser Zustandsgleichung abgeleitete allgemeine Formeln zur Berechnung wichtiger Größen für den realen Stoffzustand, wie *Boyle-Mariotte*-Zustandsgrößen, Entropie, Enthalpie, spez. Wärmern  $C_v$  und  $C_p$ , Differenz der spez. Wärmern  $C_p - C_v$ , *Joule-Thomson*-Koeffizient, werden gebracht. Eine Überprüfung der gegebenen abgeleiteten Formeln an Kohlendioxyd, Wasser, Stickstoff, Ammoniak und Luft ergibt überall eine befriedigende qualitative und quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Das abschließende Ergebnis unserer Untersuchungen über die Auffindung einer leistungsfähigen thermischen Zustandsgleichung lautete<sup>1</sup>:

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

In Gl. (1) bedeuten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  individuelle Stoffkonstanten, die folgenden Beziehungen genügen:

$$a = p_e V_e^2 T_e f_a, \quad (2)$$

$$b = V_e f_b, \quad (3)$$

$$c = T_e V_e f_c, \quad (4)$$

$$d = V_e f_d. \quad (5)$$

\* 29—31, rue Dante, Savigny sur Orge (Seine-et-Oise), France.

<sup>1</sup> J. Himpan, Mh. Chem. 86, 259 (1955). In dieser Arbeit soll Gleichung (5) auf S. 260 richtig lauten:

$$f_c = 1 - \frac{f_d + s - 1}{2} \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{4(1-f_d)}{s}} \right].$$

In den Gl. (2) bis (5) bedeuten  $p_c$ ,  $V_c$ ,  $T_c$  die kritischen Daten eines Stoffes,  $f_a$ ,  $f_b$ ,  $f_c$ ,  $f_d$  abgeleitete, individuelle Stoffkonstanten, deren Berechnung ausführlich in<sup>1</sup> dargelegt ist.

Wir möchten nochmals kurz daran erinnern, daß die therm. Zustandsgleichung (1) folgenden Forderungen genügt:

- a) Einfacher Aufbau und bequeme Handhabung;
- b) einfache und eindeutige Berechnung der Stoffkonstanten, die von jedermann ohne spezielle Vorkenntnisse durchgeführt werden kann;

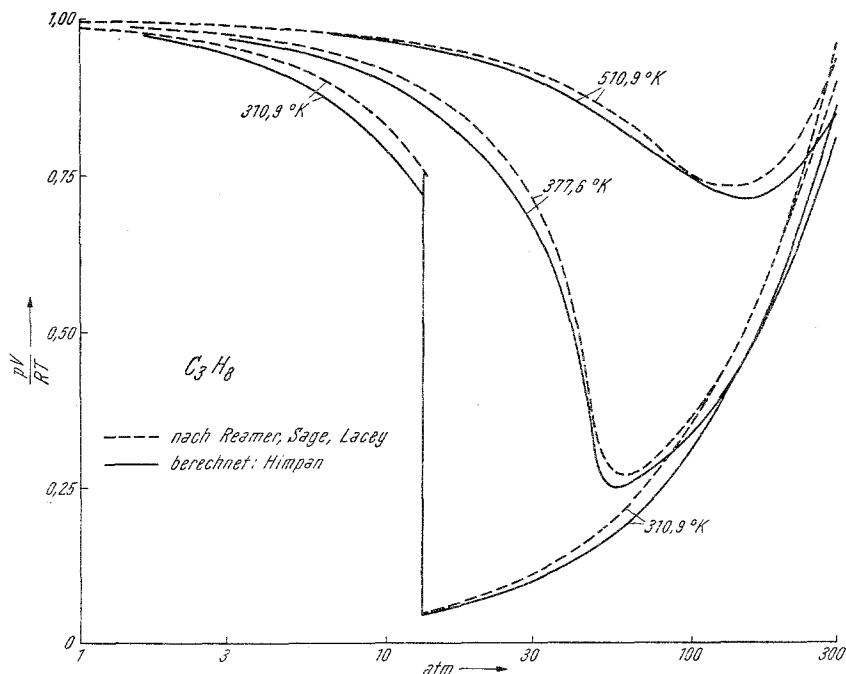


Abb. 1. Isothermen des Propan in Abhängigkeit vom Druck.

- c) große quantitative Genauigkeit in einem weiten Zustandsgebiet;
- d) Ermöglichung der quantitativen Berechnung kalorischer und anderer aus der Zustandsgleichung abgeleiteten Größen.

Ziel und Zweck dieser Arbeit ist es, die Leistungsfähigkeit unserer Zustandsgleichung darzulegen. Bei den nachfolgenden praktischen Beispielen benützten wir die Stofftabelle der Veröffentlichung<sup>1</sup>. Eine Wiederholung der benötigten Stoffkonstanten für die im nachfolgenden untersuchten Stoffe kann daher unterbleiben.

I. Wir beginnen mit der Prüfung des Quotienten  $p v/R T$  in Abhängigkeit von  $p$ . Zu diesem Zwecke ermittelten wir zunächst für *Propan* das Verhalten von drei seiner Isothermen mittels unserer Zustands-

gleichung. Mit den Angaben von *Reamer*, *Sage* und *Lacey*<sup>2</sup> finden wir eine befriedigende quantitative Übereinstimmung (Abb. 1). Als zweiten Stoff untersuchen wir *Wasser*, dessen Verhalten bekanntlich sehr schwierig durch Zustandsgleichungen darstellbar ist, und vergleichen mit den Messungen von *Kennedy*<sup>3</sup>. Wieder finden wir im gesamten untersuchten Zustandsgebiet eine befriedigende quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung (Abb. 2), die bei höheren Dichten des Wassers besonders bemerkenswert ist.

Mittels Gl. (1) lassen sich die *Boyle-Mariotte*-Zustandsgrößen der

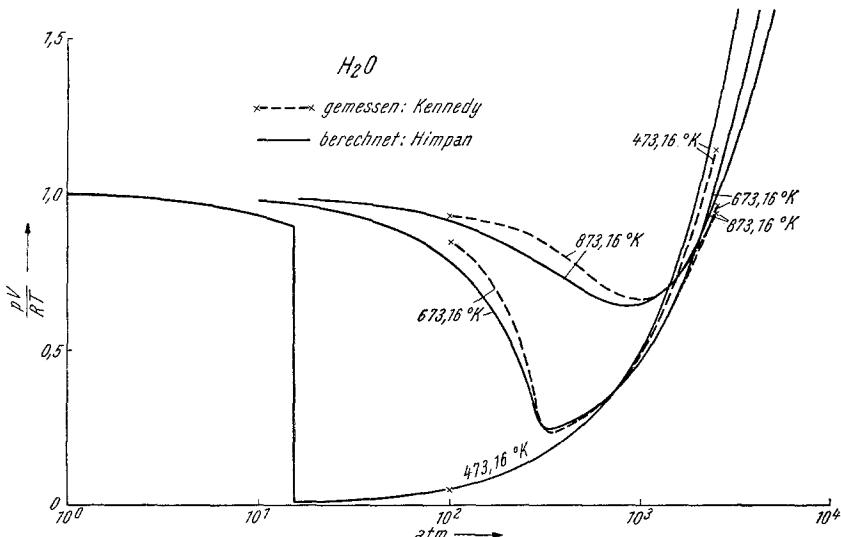


Abb. 2. Isothermen des Wassers in Abhängigkeit vom Druck.

Stoffe in einfacher Weise berechnen, indem wir in diese die Beziehung  $pV = RT$  einführen. Man findet:

$$d(RT - b p)(RT^2 - c p) - a(RT - d p) = 0. \quad (6)$$

Gl. (6) wurde von uns benutzt, um die *Boyle-Mariotte*-Temperatur in Abhängigkeit vom Druck für Kohlendioxyd und Wasser zu berechnen. Das Rechenergebnis steht in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den Messungen von *Amagat*<sup>4</sup>, *Bridgman*<sup>5</sup> und *Kennedy*<sup>3</sup> (Abb. 3). Hier verdient bemerkt zu werden, daß wir für Stoffe mit großem kritischen Faktor (z. B. Wasser) die *Boyle-Mariotte*-Temperatur mittels einer

<sup>2</sup> H. H. Reamer, B. H. Sage und N. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. 41, 482 (1949).

<sup>3</sup> G. C. Kennedy, Amer. J. Science 248, 540 (1950).

<sup>4</sup> E. H. Amagat, Ann. chim. physique (VI) 29, 68 (1893).

<sup>5</sup> P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sciences 47, 439 (1912).

früher von uns bekanntgegebenen Zustandsgleichung<sup>6</sup> im Gasgebiet hoher Drucke quantitativ nicht ganz befriedigend wiedergeben konnten. Eine ähnliche Schwierigkeit würden wir mit der in<sup>1</sup> bekanntgegebenen Zustandsgleichung finden. Daß auch diesen Mangel die sehr einfache Zustandsgleichung (1) im Prinzip zu beheben vermag, zeigt eindeutig Abb. 3.

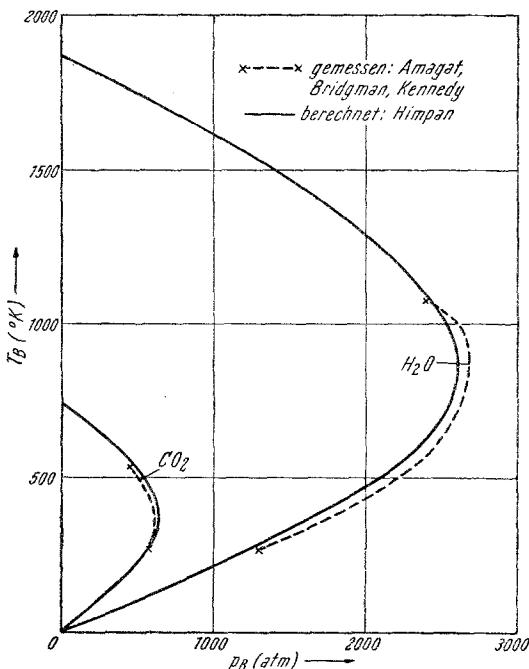


Abb. 3. Boyle-Mariotte-Temperatur des  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in Abhängigkeit vom Druck.

II. Die Anwendbarkeit unserer thermischen Zustandsgleichung beschränkt sich nicht nur auf die Berechnung der  $p-V-T$ -Data, sondern gestattet die Ableitung einer Anzahl weiterer, äußerst wichtiger Größen in einfacher Weise. Wir bringen davon einige der wichtigsten. Der kürzeren Schreibweise wegen werden wir in den erhaltenen Formeln einige Abkürzungen benützen, und zwar die folgenden:

$$V - b = B,$$

$$T V - c = C,$$

$$V - d = D,$$

$$(V_{p=1}^{\text{ideal}})_T - b = E^*,$$

<sup>6</sup> J. Himpan, Mh. Chem. 84, 787 (1953).

$$T(V_{p=1}^{\text{ideal}})_T - c = C^*,$$

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

Man findet für:

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

$$\Delta S = R \cdot \ln \left( \frac{D}{D^*} \right) + \frac{a c}{T(b T - c)} \left[ \frac{1}{C} - \frac{1}{C^*} \right] + \frac{a b}{(b T - c)^2} \ln \left( \frac{B C^*}{B^* C} \right). \quad (7)$$

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

$$\Delta H = \frac{R T d}{D} + \frac{a}{(b T - c)} \left[ \frac{2 c}{C} - \frac{b}{B} + \frac{(2 b T - c)}{(b T - c)} \ln \left( \frac{T B}{C} \right) \right]. \quad (8)$$

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

$$\Delta C_v = \frac{2 a}{T(b T - c)} \left[ \left( \frac{b T}{b T - c} \right)^2 \ln \left( \frac{C}{T B} \right) - \frac{c(2 b T - c)}{C(b T - c)} - \frac{1}{2} \left( \frac{c}{C} \right)^2 \right]. \quad (9)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= \frac{T(RBC^2 + aVD)^2}{C^2[R T(B C)^2 - a D^2(C + T B)]} - R + \\ &+ \frac{2 a}{T(b T - c)} \left[ \left( \frac{b T}{b T - c} \right)^2 \ln \left( \frac{C}{T B} \right) - \frac{c(2 b T - c)}{C(b T - c)} - \frac{1}{2} \left( \frac{c}{C} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

5. Differenz der spez. Wärmern  $C_p - C_v$ :

$$(C_p - C_v)_{T, V} = \frac{T(RBC^2 + aVD)^2}{C^2[R T(B C)^2 - a D^2(C + T B)]}. \quad (11)$$

6. Joule-Thomson-Effekt:

$$\delta = \frac{\frac{RTD(B C)^2 + aTVBD^2}{RT(B C)^2 - aD^2(C + T B)} - V}{(C_p)_{p=0, T} + \Delta C_p}. \quad (12)$$

[In Gl. (12) ist für  $\Delta C_p$  die Beziehung (10) einzusetzen.]

III. Wir bringen jetzt einige praktische Anwendungen der obigen abgeleiteten Größen. Unter Benützung von Gl. (8) ermittelten wir den Verlauf von drei Isothermen der Enthalpie  $\Delta H$  des Wassers in Abhängigkeit vom Volumen (Abb. 4). Wir greifen aus dieser Abbildung die Isotherme bei  $T = 273,2^\circ\text{K}$  heraus. Wasser hat bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von  $p = 4,58 \text{ mm Hg}$ . Wir können mittels Gl. (1) das diesem Druck zugehörige Volumen berechnen und in Gl. (8) einführen. Man findet ein  $(\Delta H)_{\text{gas}}$  praktisch gleich Null. Unter denselben Bedingungen hat Wasser im flüssigen Zustand ein Volumen von  $18,01 \text{ ccm/Mol}$ . Einführung dieses Wertes in Gl. (8) ergibt für  $(\Delta H)_{\text{fl}} = -10100 \text{ cal/Mol}$ .  $(\Delta H)_{\text{fl}} - (\Delta H)_{\text{gas}}$  ist aber nichts anderes als die negative Verdampfungswärme.

wärme. Diese müßte demnach für Wasser bei  $T = 273,2^\circ\text{K}$  und  $p = 4,58 \text{ mm Hg}$  den Wert 10100 cal/Mol haben. Man mißt 10707 cal/Mol<sup>7</sup>, also in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung.

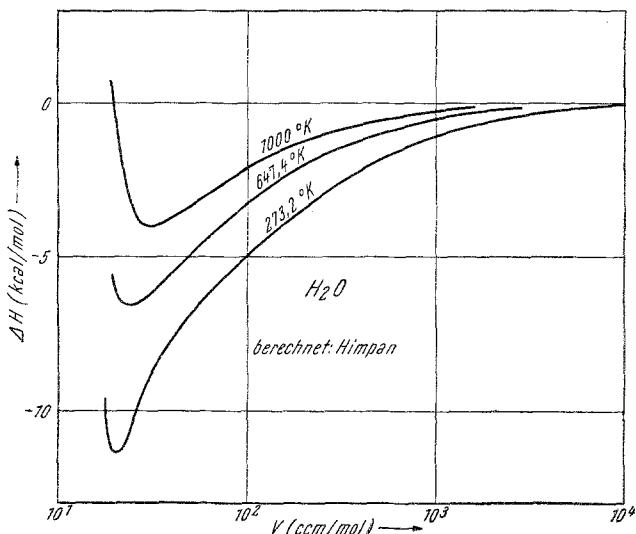


Abb. 4. Isothermen der Enthalpie  $\Delta H$  des Wassers in Abhängigkeit vom Volumen.

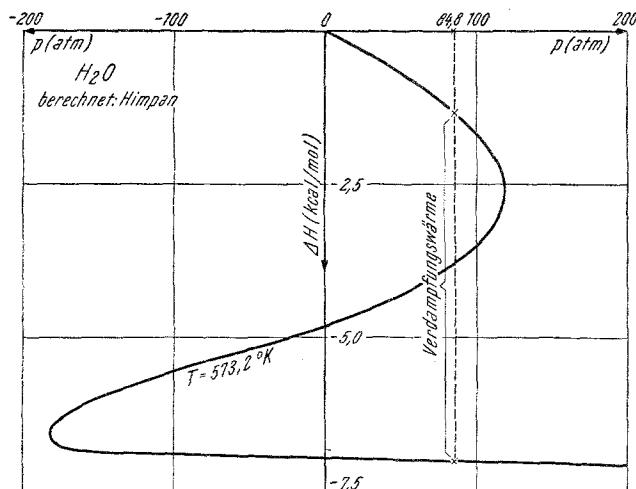


Abb. 5. Isothermen der Enthalpie  $\Delta H$  des Wassers in Abhängigkeit vom Druck.

Enthalpieänderungen gibt man jedoch gerne, hauptsächlich aus Gründen der Überlieferung, in *Abhängigkeit vom Druck* an. Wir haben daher auch diese für Wasser bei der Temperatur  $T = 573,2^\circ\text{K}$  ermittelt

<sup>7</sup> Circular Natl. Bur. Stand. 500, Washington (1952).

und in Abb. 5 dargestellt. Der zugehörige Sättigungsdruck ist  $p = 84,8$  Atm. zieht man bei diesem Druck eine Senkrechte, so stellt der Abstand zwischen oberstem und unterstem Schnittpunkt mit der Enthalpiekurve wieder nichts anderes dar, als die Verdampfungswärme des Wassers unter den gegebenen Zustandsbedingungen, das heißt, die notwendige Energie für dessen Umwandlung aus dem flüssigen Zustand

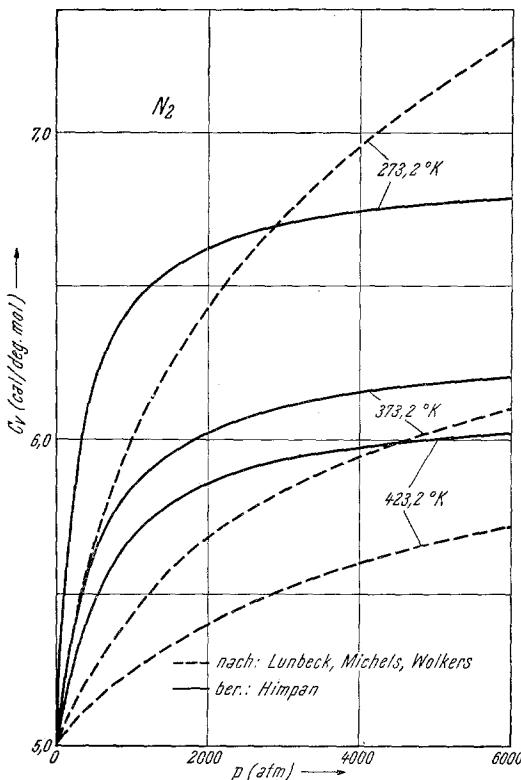


Abb. 6. Isothermen der spez. Wärme  $C_v$  des Stickstoffs in Abhängigkeit vom Druck.

in den gesättigten Dampfzustand. Man findet hierfür  $\Delta H = 5700$  cal/Mol, das sind 95,5% von 6032 cal/Mol, welcher Wert im Taschenbuch „Hütte“<sup>8</sup> für die gleiche Größe angegeben wird. Berechnet man eine Anzahl derartiger Isothermen, so kann man daraus die bekannten Enthalpie-Druck-Diagramme konstruieren, ohne mehr auf die Durchführung langwieriger Messungen angewiesen zu sein. Erwähnt sei noch, daß der Abstand zwischen dem untersten Schnittpunkt der Enthalpiekurve und dem Schnittpunkt mit der Abszisse die Energie bedeutet, die wir flüssigem

<sup>8</sup> „Hütte“, Taschenbuch, 27. Aufl., I. Bd., S. 561. 1948.

Wasser ( $p = 84,8$  Atm.;  $T = 573,2^\circ\text{K}$ ) zuführen müssen, um es in den unendlich verdünnten Gaszustand bei gleichbleibender Temperatur überzuführen.

Wir kommen jetzt zur quantitativen Berechnung der spez. Wärme  $C_v$  bei endlichem Stoffvolumen. Dazu müssen wir  $\Delta C_v$  berechnen können. Diese Größe ergibt sich durch zweimalige Differentiation der Zustands-

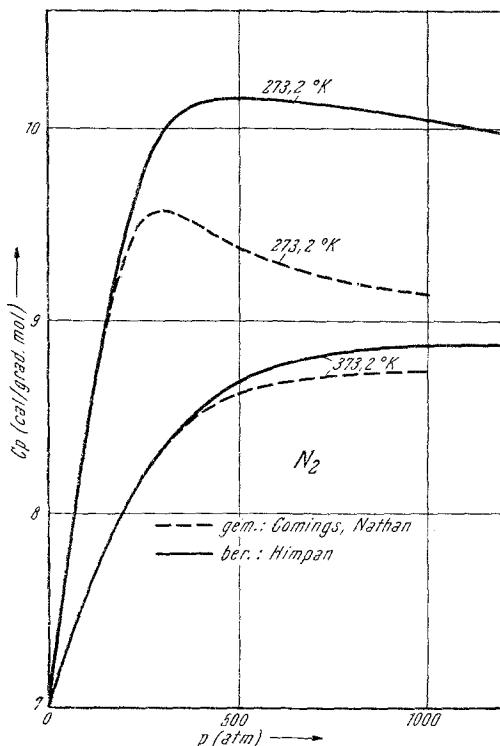


Abb. 7. Isothermen der spez. Wärme  $C_p$  des Stickstoffs in Abhängigkeit vom Druck.

gleichung mit nachheriger Integration des erhaltenen Termes; sie reagiert daher äußerst empfindlich und brusk, besonders auf qualitative Unzulänglichkeiten einer Zustandsgleichung. Die meisten bekanntgewordenen Zustandsgleichungen vermögen daher  $\Delta C_v$  nicht mehr qualitativ, geschweige denn quantitativ einigermaßen richtig wiederzugeben. Ein typisches Beispiel hierfür ist die van der Waalssche Gleichung selbst. Nach ihr sollte durchwegs  $\Delta C_v = 0$ , also  $C_v$  unabhängig vom Druck sein, in krassem Widerspruch mit der Erfahrung. Wir haben die spez. Wärme  $C_v$  des Stickstoffs für einige Isothermen mit Hilfe der Gl. (9) berechnet und finden das in Abb. 6 dargestellte Ergebnis. Im Vergleich

mit den Angaben von *Lunbeck, Michels und Wolkers*<sup>9</sup>, welche  $C_v$  nicht direkt gemessen, sondern diese Größe selbst wieder durch graphische Differentiation und graphische Integration sehr präziser  $p$ — $V$ — $T$ -Messungen an  $N_2$  gewonnen haben, finden wir wieder im untersuchten

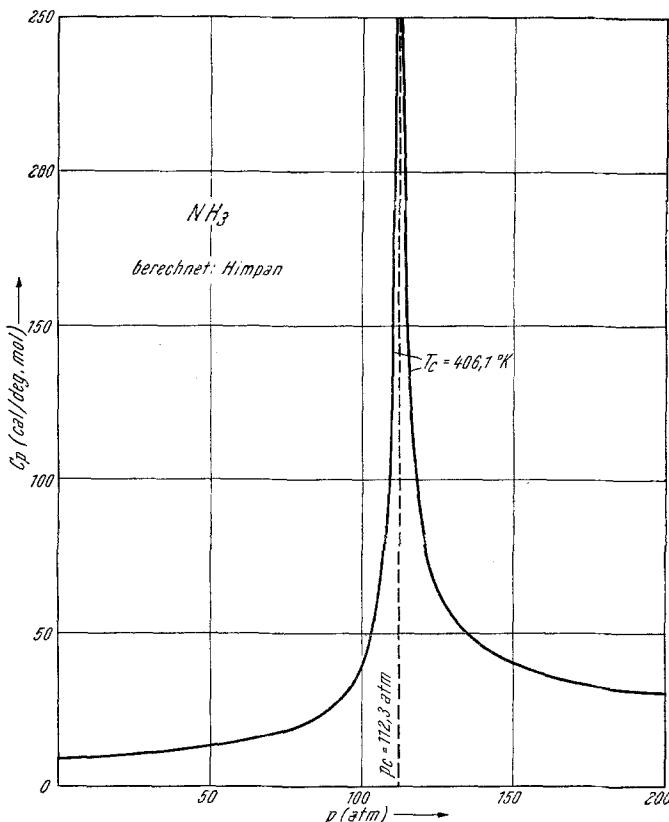


Abb. 8. Verlauf der spez. Wärme  $C_p$  des Ammoniaks bei dessen kritischer Temperatur in Abhängigkeit vom Druck.

Zustandsgebiet eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Die Abweichungen überschreiten nirgends 8%.

Im allgemeinen sehr wichtig ist die Kenntnis der Veränderung der spez. Wärme  $C_p$  bei endlichem Stoffvolumen. Mittels unserer Zustandsgleichung kann man dieselbe berechnen. Um das zu beweisen, sei Gl. (10) z. B. wieder auf Stickstoff angewandt. Das Ergebnis unserer Rechnungen

<sup>9</sup> R. J. Lunbeck, A. Michels und G. J. Wolkers, Appl. Sci. Res., Ser. A 3, 197 (1952).

zeigt Abb. 7. Es steht in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *Comings* und *Nathan*<sup>10</sup>.

Die spez. Wärme  $C_p$  eines jeden Stoffes muß im kritischen Punkt unendlich groß werden. Quantitative Überlegungen an der kritischen Isotherme führen zu diesem Ergebnis. Unsere Zustandsgleichung vermag diese Tatsache wiederzugeben. Zum Beweise dafür untersuchen wir

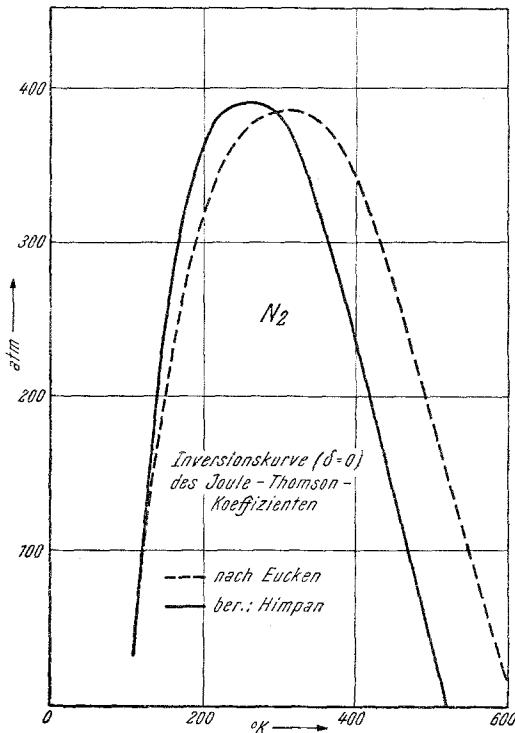


Abb. 9. Inversionskurve des Joule-Thomson-Koeffizienten des Stickstoffs im  $p-T$ -Diagramm.

einen beliebigen Stoff, z. B. Ammoniak, und berechnen mittels Gl. (10) dessen spez. Wärme  $C_p$  bei der kritischen Temperatur in Abhängigkeit vom Druck. Abb. 8 zeigt das Resultat unserer Rechnung. Zu dessen quantitativer Nachprüfung standen uns leider keine genügend zuverlässigen Meßpunkte zur Verfügung, es steht aber auf alle Fälle in vorzüglicher qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Wir prüfen jetzt noch Gl. (12) an Stickstoff, indem wir mit ihrer Hilfe die Inversionskurve des Joule-Thomson-Koeffizienten berechnen und vergleichen unser Rechenergebnis mit den diesbezüglichen Angaben

<sup>10</sup> E. W. Comings und H. F. Nathan, Ind. Eng. Chem. 39, 964 (1947).

von Eucken<sup>11</sup>. Abb. 9 zeigt, daß wir eine gute qualitative und quantitative Übereinstimmung finden.

R. W. Pohl bringt im I. Band seiner Einführung in die Physik<sup>12</sup> ebenfalls ein Beispiel über den Joule-Thomson-Effekt. Er bringt dieses Beispiel insbesondere deswegen, um einerseits die Druckabhängigkeit des Joule-Thomson-Koeffizienten anschaulich darzulegen und anderseits, um das

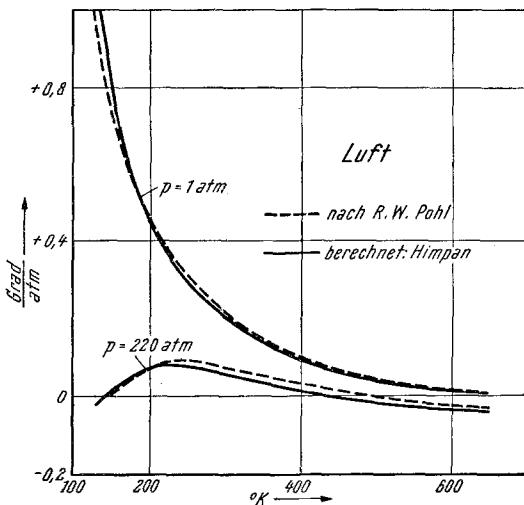


Abb. 10. Isobaren des Joule-Thomson-Koeffizienten der Luft in Abhängigkeit von der Temperatur.

vollständige Versagen der van der Waalsschen Gleichung bei der Darstellung der Druckabhängigkeit dieser Größe aufzuzeigen. Wir haben mittels Gl. (12) ebenfalls den Joule-Thomson-Koeffizienten der Luft unter denselben Bedingungen wie bei Pohl berechnet und finden das in Abb. 10 gezeigte Ergebnis. Es steht in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Erfahrung.

<sup>11</sup> A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 5. Aufl., S. 114. 1942.

<sup>12</sup> R. W. Pohl, Einführung in die Mechanik, Akustik und Wärmelehre, 12. Aufl., S. 266f. Berlin: Springer-Verlag. 1953.