

# BEITRÄGE ZUR DARSTELLUNG VON THERMODYNAMISCHEN EIGENSCHAFTEN REINER FLUIDER STOFFE

P. MÓRITZ

Institut für Rechentechnik und Automatisierung der Ungarischen  
Akademie der Wissenschaften Budapest

Eingegangen am 17 Juni 1986

Presented by Prof. Dr. F. Szabadváry

## Abstract

The contribution of the nonisolated molecular pairs to the configurational Helmholtz energy, i.e., the quantity

$$K = f^*/RT - B\rho$$

where  $B$  is the second virial coefficient,  $\rho$  the molar density has been investigated.

We define the following two quantities for fluids consisting of spherical molecules or molecules like dumbbells. The first is the difference function:

$$\Delta = K_{\text{real fluid}} - K_{\text{hard body fluid}}$$

the second is the modified van der Waals constant:

$$A = \frac{z_h - z}{\eta} T$$

where  $z$  is the compressibility factor,  $z_h$  that for the corresponding hard body fluid,  $\eta$  the compactness factor. Isotherms of  $\Delta$  and  $A$  can be simultaneously fitted in terms of the compactness factor using six constants. The mean percentage deviation is for  $A$  0.18%, the mean deviation for  $\Delta$  lies in the order of magnitude 0.001. A possibility is shown for approximating the above quantities:  $\Delta$  and  $A$  in terms of temperature and compactness factor, i.e., for setting up an equation of state for calculating the compressibility factor and thermodynamic functions using 15 temperature-independent constants.

Zweck der Arbeit ist einen Zusammenhang zwischen thermodynamischen und volumetrischen Eigenschaften reiner fluider Stoffe zu finden. Mit Hilfe eines solchen Zusammenhanges können thermodynamische Größen aus volumetrischen Größen berechnet werden. Andererseits wenn zur Darstellung volumetrischer Größen thermodynamische Größen einbezogen werden, so beinhaltet die Zustandsgleichung mehr Informationen über die Struktur der Stoffe.

Als thermodynamische Größe betrachten wir die molare dimensionslose konfigurationelle Helmholtzsche Energie:  $f^*/RT$ . Die konfigurationelle Helmholtzsche Energie läßt sich folgendermassen ausdrücken:

$$f^* = f_{\text{real}} - f_{\text{ideal}}$$

d. h. die konfigurationelle Helmholtzsche Energie ist die Differenz der entsprechenden Größe für das reelle System ( $f_{\text{real}}$ ) und der für das ideale System ( $f_{\text{ideal}}$ ) bei derselben Temperatur und Dichte. Die Größe  $f_{\text{ideal}}$  läßt sich als Summe der auf eine kleine Dichte  $\rho_0$  bezogene Helmholtzsche Energie und eines Korrekturgliedes aufschreiben:

$$f_{\text{ideal}} = f_0 + \Delta f.$$

Das Korrekturglied wird aufgrund der fundamentalen thermodynamischen Gleichung

$$df = -S dT - p dV \quad (1)$$

berechnet.

$$\text{Für } dT=0 \quad \text{ist } df = -p dV. \quad (2)$$

Diese Gleichung muß für den idealen Gaszustand von  $\rho_0$  bis zur Dichte des Systems integriert werden. Das gibt

$$\Delta f = - \int_{\rho_0}^{\rho} p dV = - \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{\rho}{\rho_0}$$

Die konfigurationelle Helmholtzsche Energie kann aufgrund der Gleichung

$$f^* = f_{\text{real}} - f_0 - RT \ln \frac{\rho}{\rho_0}$$

aus unmittelbar zugänglichen Tabellenwerten berechnet werden.

Zwecks Ausschalten der großen Einflüsse der zwischenmolekularen Kräfte haben Kohler und Haar [1] den Anteil der nicht isolierten Molekülpaa- ren in der dimensionslosen konfigurationellen Helmholtzschen Energie

$$K = \frac{f^*}{RT} - B\rho$$

untersucht, wo  $B$  den zweiten Virialkoeffizient bedeutet.

Es läßt sich zeigen, daß die Größe  $K$  eine Zustandsfunktion ist, denn das Differential

$$dK = \frac{\partial K}{\partial \rho} d\rho + \frac{\partial K}{\partial T} dT$$

ist ein totales Differential. Es ist einfach einzusehen, daß wegen

$$\frac{\partial K}{\partial \rho} = \frac{1}{RT} \frac{\partial f^*}{\partial \rho} - B$$

und

$$\frac{\partial K}{\partial T} = -\frac{f^*}{RT^2} + \frac{1}{RT} \frac{\partial f^*}{\partial T} - \frac{\partial B}{\partial T} \rho$$

die Bedingung für ein totales Differential

$$\frac{\partial^2 K}{\partial \rho \partial T} = \frac{\partial^2 K}{\partial T \partial \rho} = \frac{1}{RT} \frac{\partial^2 f^*}{\partial \rho \partial T} - \frac{1}{RT^2} \frac{\partial f^*}{\partial \rho} - \frac{\partial B}{\partial T}$$

erfüllt ist.

Beschränken wir unsere Untersuchungen auf fluide Stoffe, deren Moleküle näherungsweise als harte Kugeln oder harte Hanteln betrachtet werden können. Aus der Größe von  $K$  solcher Systeme haben Kohler und Haar [1] die entsprechende Größe für harte Kugeln bzw. harte Hanteln ( $K_{h.s.}$ ) abgezogen, die Größe

$$\Delta = K - K_{h.s.} \quad (3)$$

definiert, und haben gefunden, daß diese Größe im Sinne der korrespondierenden Zustände eine universelle Funktion der Temperatur und Dichte ist. (Eigentlich, daß für Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>  $\Delta$  für  $T \approx T_c$  dieselbe Funktion der reduzierten Dichte ist, hinsichtlich der  $T$ -Funktion war die Gemeinsamkeit nur annäherungsweise gegeben). Das Term  $K_{h.s.}$ , d. h. der Anteil für harte Hanteln kann nach Boublik und Nezbeda [2] als

$$K_{h.s.} = \frac{(3\alpha + \alpha^2)y - 3\alpha y^2}{(1-y)^2} - (1-\alpha^2) \ln(1-y) - (3\alpha + 1)y \quad (4)$$

aufgeschrieben werden.

Für harte Kugeln vereinfacht sich die Formel nach Carnahan und Starling [3] zu

$$K_{h.s.} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} - 4\eta \quad (5)$$

da in diesem Falle  $\alpha = 1$  und  $y = \eta$  ist. In der Gleichung (4) bedeutet  $y$  den Raumerfüllungsfaktor

$$y = \frac{\pi}{6} \rho \sigma_{\text{eff}}^3 N_0 \left( 1 + \frac{3}{2} L - \frac{1}{2} L^3 \right) \quad (6)$$

wo  $\sigma_{\text{eff}}$  der effektive Moleküldurchmesser (berechnet nach der Barker-Henderson-1 Methode),  $\rho$  die Dichte,  $N_0$  die Avogadro'sche Zahl ist.

Die Größe  $L$  ist der temperaturabhängige Parameter des Zweizentren Lennard-Jones Modells berechnet aus

$$L = \frac{L_{LJ} \sigma_{LJ}}{\sigma_{\text{eff}}}$$

wo  $L_{LJ}$  und  $\sigma_{LJ}$  die Parameter des Zweizentren Lennard-Jones Modells sind.

Der Parameter  $\alpha$  ist der sog. Antikugelparameter:

$$\alpha = \frac{(1+L)(2+L)}{2+3L-L^3}$$

Für kugelförmige Moleküle bekommt man den Raumerfüllungsfaktor aus (6) mit  $L=0$ ;

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma_{\text{eff}}^3 N_0. \quad (7)$$

Um die  $\Delta$  Werte für harte Kugeln und Hanteln vergleichen zu können, werden diese stets in Abhängigkeit von  $\eta$  untersucht. Setzt man die zweiten Virialkoeffizienten für harte Kugeln und Hanteln gleich, so ergibt sich der Zusammenhang zwischen  $y$  und  $\eta$  als

$$y(3\alpha + 1) = 4\eta$$

Um den Zusammenhang zwischen der oben definierten Größe  $\Delta$  und den Kompressibilitätsfaktor  $z$  abzuleiten, gehen wir von der Definition von  $\Delta$  (Gleichung (3)) aus:

$$\Delta = \left( \frac{f^*}{RT} - B\rho \right) - \left( \frac{f^*}{RT} - B\rho \right)_{\text{h.S.}} \quad (8)$$

Differenzieren wir (8) nach  $\eta$  und nehmen wir in Betracht, daß wegen

$$V = \frac{1}{\rho} \quad (9)$$

$$dV = -\frac{1}{\rho^2} d\rho \quad (10)$$

und aus (7)

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{d\eta}{\eta} \quad (11)$$

ist. Dann gilt

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \eta} = \frac{\partial \left( \frac{f^*}{RT} \right)}{\partial \eta} - B \frac{\partial \rho}{\partial \eta} - \left[ \frac{\partial \left( \frac{f^*}{RT} \right)}{\partial \eta} - B \frac{\partial \rho}{\partial \eta} \right]_{\text{h.S.}} \quad (12)$$

Nach Gleichung (7) ist

$$\frac{\rho}{\eta} = \frac{1}{\frac{\pi}{6} \sigma_{\text{eff}}^3 N_0}$$

Führen wir durch die Definition

$$B^* = \frac{B}{\frac{\pi}{6} \sigma_{\text{eff}}^3 N_0}$$

den reduzierten zweiten Virialkoeffizient ein, so wird aus (12)

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \eta} = \frac{\partial \left( \frac{f^*}{RT} \right)}{\partial \eta} - B^* - \left[ \frac{\partial \left( \frac{f^*}{RT} \right)}{\partial \eta} - B^* \right]_{\text{h.S.}} \quad (13)$$

Zwecks Auswertung der Derivierten an der rechten Seite, gehen wir aus der Gleichung (2) aus. Man muß in  $p$  den residuellen Druck (die Abweichung des Druckes von dem nach den idealen Gasgesetzen berechneten Druckes) einsetzen, so ist

$$df^* = - \left( p - \frac{RT}{V} \right) dV$$

oder durch Einführung des Kompressibilitätsfaktors  $z = \frac{pV}{RT}$ ,

$$d \left( \frac{f^*}{RT} \right) = -(z-1) \frac{dV}{V}. \quad (14)$$

Wegen (9) und (10) bekommen wir

$$d \left( \frac{f^*}{RT} \right) = \frac{z-1}{\rho} d\rho \quad (15)$$

und schließlich

$$\frac{\partial \left( \frac{f^*}{RT} \right)}{\partial \eta} = \frac{z-1}{\eta} \quad (16)$$

Dieselbe Gleichung kann für ein System von harten Kugeln oder Hanteln aufgeschrieben werden

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{f^*}{RT} \right)}{\partial \eta} \right]_{\text{h.S.}} = \frac{z_h-1}{\eta} \quad (17)$$

Setzen wir in Gleichung (13) die Gleichungen (15) und (16) ein, so bekommen wir für die Ableitung der Differenzfunktion  $\Delta$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \eta} = (z - z_h)/\eta - (B^* - B_h^*) \quad (18)$$

Das Glied  $z_h$  wird aus den Boublik-Nezbeda Zustandsgleichung [2] berechnet:

$$z_h = \frac{1 + (3\alpha - 2)y + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)y^2 - \alpha^2 y^3}{(1 - y)^3}.$$

Ein Spezialfall dieser Gleichung ist die Carnahan-Starling Zustandsgleichung [3]:

$$z_h = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$$

Gleichung (18) gibt einen Zusammenhang zwischen thermodynamischen und volumetrischen Eigenschaften. Die Differenzfunktion kann auch als Funktion der van der Waals-schen Konstanten ausgedrückt werden. Schreiben wir die van der Waals-sche Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

in der Form

$$\frac{pV}{RT} = z = 1 + \frac{b}{V} \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV} \quad (19)$$

auf. Durch Reihenentwicklung kann das Glied  $1/(1 - b/V)$  als  $1 + \frac{b}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \dots$  geschrieben werden, so bekommen wir aus Gleichung (19) folgende Gleichung:

$$z = 1 + \frac{b}{V} \left( 1 + \frac{b}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \dots \right) - \frac{a}{RTV}$$

$$z = 1 + \left( b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \dots$$

wo  $b - \frac{a}{RT}$  der zweite Varialkoeffizient ist. Brechen wir die Reihenentwicklung mit den Glied in  $\frac{1}{V}$  ab, so kann für ein reales System

$$z = 1 + \left( b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V} \quad (20)$$

geschrieben werden. Für das entsprechende System von harten Kugeln oder

Hanteln kann der Kompressibilitätsfaktor  $z_h$  als

$$z_h = 1 + \frac{b}{V} \quad (21)$$

geschrieben werden, da es in diesem Fall kein Hintergrundpotential gibt und so  $a=0$  ist [4].

Ziehen wir (20) von (21) ab:

$$z_h - z = \frac{a}{RTV}$$

oder

$$\frac{z_h - z}{\rho} T = \frac{a}{R} \quad (22)$$

Setzen wir in (22) statt der Dichte  $\rho$  den mit ihr proportionellen Raumerfüllungsfaktor  $\eta$  ein. So definieren wir eine modifizierte van der Waals'sche Konstante:

$$A = \frac{z_h - z}{\eta} T \quad (23)$$

Es ist aus Gleichungen (7), (22) und (23) klar, daß  $A = a / \left( R \frac{\pi}{6} \sigma_{\text{eff}}^3 N_0 \right)$  ist.

Der Kompressibilitätsfaktor kann für das reelle System und für das System von harten Kugeln bzw. Hanteln, unter anderen, in der Form

$$z = 1 + B^* \eta + C^* \eta^2 + \dots$$

$$z_h = 1 + B_h^* \eta + C_h^* \eta^2 + \dots$$

geschrieben werden.

Daraus folgt für die durch Gleichung (23) definierte Größe  $A$

$$A = (B_h^* - B^*) T + (C_h^* - C^*) T \eta + \dots$$

Bezeichnen wir den für  $\eta=0$  extrapolierten Wert von  $A$  mit  $A_0$ , so ist wegen

$$z_h = 1 + 4\eta + 4\eta^2 \frac{1 - 3\eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}$$

$$A_0 = (B_h^* - B^*) T = (4 - B^*) T \quad (24)$$

da  $B_h^* = 4$  (allgemein  $1 + 3\alpha$ ).

Durch Kombinieren von Gleichungen (18) mit (24) erhalten wir den gesuchten Zusammenhang:

$$A = - \frac{\partial \Delta}{\partial \eta} + (4 - B^*) T \quad (25)$$

**Tabelle 1**  
Ausgangsdaten zur Berechnung der  $\eta$ -Werte

Stoff	$\sigma$ cm	$\epsilon/k$	$L$
Argon	$3,405 \times 10^{-8+}$	119,8 <sup>+</sup>	0
Methan	$3,71 \times 10^{-8 \times}$	150,0 <sup>×</sup>	0
Stickstoff	$3,28 \times 10^{-8+}$	38,5 <sup>+</sup>	0,33 <sup>+</sup>
Kohlendioxyd	$2,989 \times 10^{-8*}$	163,6 <sup>*</sup>	0,793 <sup>*</sup>
Chlor	$3,65 \times 10^{-8*}$	173,5 <sup>*</sup>	0,608 <sup>*</sup>

Die Daten stammen aus folgenden Arbeiten:

<sup>+</sup> Kohler, F., Haar, L.: [1]

<sup>×</sup> alte Standardwerte, berechnet aus dem Virialkoeffizienten.

<sup>\*</sup> Singer, K.: [8]

Um die Abhängigkeit von  $\Delta$  als Funktion von  $\eta$  bei konstanter Temperatur beschreiben zu können, haben wir einen guten Ansatz für  $A$  gesucht. Der Ablauf der Isothermen  $A(\eta)$  stimmt qualitativ mit dem aus den Gleichungen von Nicolas et al. [5], weiterhin den von Peters und Lichtenthaler [6] berechneten, überein.

Die Abhängigkeit  $A(\eta)$  kann durch Polynome beschrieben werden, aber eine bessere Anpassung wurde durch ein Polynom von  $\frac{\eta}{1-\eta}$  erreicht:

$$A = a_1 + a_2 \left( \frac{\eta}{1-\eta} \right) + a_3 \left( \frac{\eta}{1-\eta} \right)^2 + a_4 \left( \frac{\eta}{1-\eta} \right)^3 + a_5 \left( \frac{\eta}{1-\eta} \right)^4 \quad (26)$$

Falls für eine Isotherme weniger als 7 Daten zur Verfügung stehen, so wurde der Grad des Polynoms niedriger gewählt, so, daß die Zahl der Daten mindestens um 1 höher sei, als die der Konstanten. Die Zahl der Konstanten ist um mehr als 1 niedriger, als die der Datenpunkte, wenn die Anpassung mit mehr Konstanten zu einem singulären Gleichungssystem führen sollte.

Die zur Rechnung der  $\eta$ -Werte verwendete Ausgangsdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Das Ergebnis der Anpassung der Werte  $A$  wird in Tabelle 2 gezeigt.

Aus Tabelle 2 kommt hervor, daß der Durchschnittswert sämtlicher Abweichungen 0.18% ist. Unter den untersuchten 33 Isothermen ist die mittlere Abweichung bei 17 Isothermen kleiner als 0.1% und bei 8 Isothermen größer als 0.3%.

Aus dem relativen Fehler der  $A$ -Werte kann man aufgrund der Gleichung (23) den relativen Fehler des Kompressibilitätskoeffizienten schätzen. Durch Differenzen von (23)

$$dA = - \frac{dz}{\eta} T. \quad (27)$$



Dividieren wir (27) durch (23), so bekommen wir nach Umformung:

$$\frac{dz}{z} = \left(1 - \frac{z_h}{z}\right) \frac{dA}{A}.$$

Der Faktor  $1 - \frac{z_h}{z}$  ist nach unseren Rechnungen wenigstens oberhalb der kritischen Temperatur der Größenordnung von 1, so läßt sich auch  $z$  aus Gleichung (26) mit einem relativen Fehler der Größenordnung zwischen 0.1

**Tabelle 2**

Anpassung der A- Werte durch Polynome.  $\delta$ : Durchschnittswerte von Absolutbeträgen der prozentuellen Abweichungen

Stoff	T(K)	Zahl der Datenpunkte	Grad des Polynoms	$\delta$
Argon	95	3	1	0,20
	115	4	2	0,03
	155	14	4	0,21
	180	13	4	0,07
	200	13	4	0,10
	240	12	4	0,10
	280	11	3	0,18
	350	9	3	0,27
Methan	120	6	3	0,04
	160	8	4	0,05
	200	13	4	0,37
	230	14	4	0,32
	270	15	4	0,35
	310	14	4	0,22
	360	13	4	0,11
	400	13	4	0,09
Stickstoff	80	4	2	0,15
	130	11	4	0,34
	200	12	4	0,76
	500	11	4	0,04
	700	4	2	0,02
Kohlendioxyd	230	3	1	0,48
	270	5	3	0,16
	310	8	4	0,11
	380	6	4	0,01
	500	5	3	0,09
	700	4	2	0,25
Chlor	350	5	3	0,04
	400	5	3	0,01
	425	11	4	0,06
	500	9	3	0,03
	600	7	2	0,01

und 1% berechnen. So z. B. ist für Stickstoff die aus den oberhalb der kritischen Temperatur liegenden 4 Isothermen berechnete mittlere Abweichung der  $z$  Werte etwa 0.66%.

Um die  $\Delta$  Funktion in Abhängigkeit von der Größe  $A$  auszudrücken, kombinieren wir Gleichungen (24) und (25):

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \eta} = -\frac{1}{T}(A - A_0). \quad (28)$$

Daraus könnte  $\Delta$  mit Hilfe des Ausdruckes (26) durch Integration als Funktion von  $\eta$  ausgedrückt werden. Nach unseren Erfahrungen muß Gleichung (26), um das Zweiphasengebiet beschreiben zu können, mit einem Zusatzglied erweitert werden:

$$A = a_1 + a_2 \frac{\eta}{1-\eta} + a_3 \left( \frac{\eta}{1-\eta} \right)^2 + a_4 \left( \frac{\eta}{1-\eta} \right)^3 + a_5 \left( \frac{\eta}{1-\eta} \right)^4 + a_6 \exp \left( -4 \left( \frac{\eta - \eta_c}{\eta_c} \right)^2 \right) \quad (29)$$

Das letzte Glied in Gleichung (29) ist eine symmetrische Funktion von  $\eta$  und nimmt ihren Maximalwert bei  $\eta = \eta_c$  auf, sonst klingt sie mit zunehmender Entfernung von  $\eta_c$  rasch ab. Das letzte Glied ist oberhalb der kritischen Temperatur von geringer Bedeutung. Bei dem Einführen des letzten Gliedes wurden die Gedanken von Brandani und Prausnitz [7] verwendet.

Setzen wir Gleichung (29) in (28) ein, so folgt nach Integration nach  $\eta$  von 0 bis  $\eta$ :

$$\begin{aligned} \Delta = & -\frac{1}{T} \left[ (a_1 - a_2 + a_3 - a_4 + a_5) \eta + (-a_2 + 2a_3 - 3a_4 + 4a_5) \ln(1-\eta) + \right. \\ & + \frac{a_3 - 3a_4 + 6a_5}{1-\eta} + \frac{\frac{a_4}{2} - 2a_5}{(1-\eta)^2} + \frac{a_5}{(1-\eta)^3} - (a_3 - 3a_4 + 6a_5) - \\ & \left. - \left( \frac{a_4}{2} - 2a_5 \right) - \frac{a_5}{3} \right] + \frac{1}{T} A_0 \eta - \frac{a_6 \eta_c}{T} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left[ -\operatorname{erfc} \left( 2 \frac{\eta - \eta_c}{\eta_c} \right) + \operatorname{erfc}(-2) \right] \end{aligned}$$

wobei die Funktion  $\operatorname{erfc}$  durch das Integral

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt$$

definiert ist.

Das Rechenverfahren zur Bestimmung der Konstanten  $a_1, a_2, \dots, a_6$  beruht auf einer Iteration. Zuerst wird  $a_6=0$  gesetzt, dann werden die Konstanten  $a_1, a_2, \dots, a_5$  durch lineare Regression bestimmt. Als nächster Schritt wird  $\Delta$  mit Hilfe der soeben bestimmten Konstanten berechnet. Die Differenz der auf dieser Weise und aus thermodynamischen Größen berechneten Werte (Eingabewerte) von  $\Delta$  wird durch das Glied

$$a_6 \exp\left(-4\left(\frac{\eta-\eta_c}{\eta_c}\right)^2\right)$$

approximiert. Mit dem so bestimmten  $a_6$  Wert wird die Differenz

$$A - a_6 \exp\left(-4\left(\frac{\eta-\eta_c}{\eta_c}\right)^2\right)$$

durch ein Polynom von  $\frac{\eta}{1-\eta}$  approximiert, d. h., die Konstanten  $a_1, a_2, \dots, a_5$  werden neu bestimmt. Dann wird die Iteration mit der Berechnung von  $a_6$  weitergeführt, bis die Gesamtzahl der Iterationen 10 erreicht wird. Obwohl die Anpassung von  $A$  durch Gleichung (26) befriedigend ist, wird sie durch die soeben geschilderte Iteration nicht schlechter und so sind die Endwerte von  $a_1, a_2, \dots, a_6$  zur gleichzeitigen Beschreibung der Abhängigkeit von  $A$  und  $\Delta$  als Funktion  $\eta$  geeignet.

Die Werte der Konstanten und die Mittelwerte der Abweichungen  $\delta$  für  $\Delta$  sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die durchschnittlichen Abweichungen für Methan, Stickstoff, Kohlendioxyd und Chlor liegen in der Größenordnung von 0,001, die für Argon in der Größenordnung von 0,01. (Die prozentuale Abweichungen sind von kleinerer Bedeutung, denn die  $\Delta$  Werte für kleine Dichten sind im Absolutbetrag klein.)

Für eine komplette Zustandsgleichung müßten die Konstanten als  $a_i(T)$  angegeben werden. Genügend Messungen über einen großen Dichte- und Temperaturbereich liegen aber nur bei Methan vor. Dort kann man die errechneten Parameter gegen  $T$  auftragen und nachsehen, ob sie auf glatten Kurven liegen. Solche Figuren zeigen, daß das etwa der Fall ist.

Diese  $a_i(T)$  Kurven können im oberkritischen Temperaturgebiet als quadratisches Polynom von  $1/T$  wiedergegeben werden:

$$a_i = b_{i0} + \frac{b_{i1}}{T} + \frac{b_{i2}}{T^2} \quad (i = 1, 2, \dots, 5) \quad (30)$$

$$a_6 = 0.$$

Die Zahlenwerte der Konstanten  $b_{ij}$  ( $i = 1, 2, \dots, 5; j = 0, 1, 2$ ) sind für Methan in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 3

Konstanten der Gleichung (29) und die Abweichungen:  $\delta$ 

	T(K)	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$\delta$
Ar	95	1825,60	211,032	0	0	0	-671,24	0,0001
	115	1728,17	250,955	161,416	0	0	-413,402	0,0005
	155	1620,97	-598,921	4580,27	-5251,20	1807,09	-94,2588	0,0219
	180	1591,76	-265,880	5861,68	-11356,1	7571,83	-105,408	0,0226
	200	1568,04	299,878	4851,63	-12052,1	9491,19	-136,83	0,1000
	240	1590,47	-117,318	11545,1	-34845,4	32743,3	-134,235	0,0150
	280	1593,71	720,267	3524,4	-5939,02	0	-95,519	0,0092
	350	1644,47	145,245	72028,5	-12547,3	0	-37,9052	0,0015
CH <sub>4</sub>	105	2622,35	-526,024	301,739	0	0	-1270,14	0,0002
	120	2399,36	-6,62113	-13,9130	66,9881	0	-894,290	0,0002
	160	2131,87	1993,88	-4915,97	5391,70	-2065,25	-631,712	0,0002
	200	2052,64	-1119,25	7490,50	-9805,47	4024,00	16,8173	0,0016
	230	2020,04	-562,002	6504,79	-9342,25	4138,25	6,88014	0,0011
	270	2003,82	-107,918	5656,50	-8732,59	4142,51	5,79888	0,0014
	310	1995,41	444,470	3911,74	-6425,49	3309,01	1,03867	0,0008
	360	1995,05	926,272	2292,32	-3718,94	2110,54	6,68815	0,0004
	400	2000,09	1154,78	1825,84	-2774,29	1741,85	3,03078	0,0003
	470	2015,09	1392,92	1761,63	-1977,18	1429,56	5,80866	0,0004
N <sub>2</sub>	80	1541,74	398,374	-317,892	0	0	-702,398	0,0009
	130	1340,77	-733,992	4654,18	-5640,48	2128,45	2,14208	0,0015
	200	1281,19	716,139	418,503	-1149,52	682,941	-4,38870	0,0039
	500	1347,48	1470,12	-485,226	-1681,76	3033,75	-0,232178	0,0002
	700	1413,25	1470,10	-337,421	0	0	-6,58714	0,0003
Cl <sub>2</sub>	350	4043,84	-1910,10	7841,51	-2461,77	0	78,0852	0,0002
	400	3898,06	-840,499	-18483,4	31046,9	0	2514,86	0,0083
	425	3870,51	-272,858	7437,43	-1585,75	-1236,73	251672	0,0005
	500	3764,47	1217,56	7345,38	-3174,90	0	2,52128	0,0002
	600	3731,11	2831,31	6695,32	0	0	-36,6250	0,0004
CO <sub>2</sub>	230	3557,51	1035,82	0	0	0	-1523,54	0,0001
	270	3249,29	-1078,03	4689,70	-2180,34	0	-233,942	0,0004
	310	3092,29	-1754,83	9698,43	-9024,47	2808,47	-0,463028	0,0005
	380	2929,91	-346,099	8720,54	-10587,7	4509,77	3,28380	0,0002
	500	2820,35	1648,05	3856,55	-3330,30	0	-1,18131	0,0002
	700	2853,90	3238,20	763,531	0	0	5,75310	0,0004

Für unterkritische Temperaturen, da Daten nur für die drei Isothermen zur Verfügung stehen, empfiehlt sich die für die einzelnen Isothermen angegebenen Konstanten  $a_1, a_2, \dots, a_6$  (Tabelle 3) zu verwenden, oder eventuell eine Interpolation durchzuführen.

Mit Hilfe der Konstanten  $b_{ij}$  (insgesamt 15 Konstanten) kann die modifizierte van der Waals-sche Konstante  $A$  und die Differenzfunktion  $\Delta$  als Funktion der Temperatur und der Dichte beschrieben werden. Die Genauigkeit der Anpassung ist jedoch in diesem Fall kleiner. Der Mittelwert der

**Tabelle 4**

Die Konstanten  $b_{ij}$  in Gleichung (30) für CH<sub>4</sub>

$i \backslash j$	0	1	2
1	2159,34	$-0,104493 \times 10^6$	$0,166599 \times 10^8$
2	5977,79	$-0,267037 \times 10^7$	$0,283478 \times 10^9$
3	-5115,37	$0,329085 \times 10^7$	$-0,146621 \times 10^9$
4	14950,9	$-0,957763 \times 10^7$	$0,917620 \times 10^9$
5	-6549,05	$0,468478 \times 10^7$	$-0,510974 \times 10^9$

prozentuellen Abweichungen von  $A$  ist 3,81. Bei der individuellen, für die einzelnen Isothermen durchgeführte Anpassung liegen die Abweichungen unterhalb 1% (Tabelle 2).

Der Mittelwert der Abweichungen von  $A$  ist 0,078, dagegen liegen diese Abweichungen für die einzelnen Isothermen in der Größenordnung von 0,001 (Tabelle 3).

Eine bessere Anpassung könnte für den ganzen Temperatur- und Dichtebereich erreicht werden, wenn man die ganze Anpassung über den gesamten Bereich wiederholen möchte.

Aussichtsreicher erscheint folgendes Verfahren: Das Ergebnis, wo  $A$  als Polynom in  $\frac{\eta}{1-\eta}$  am besten wiedergegeben wird, also ebenso, wie infolge von

$$z_h = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} = 1 + 4 \frac{\eta}{1 - \eta} + 6 \left( \frac{\eta}{1 - \eta} \right)^2 + 2 \left( \frac{\eta}{1 - \eta} \right)^3$$

auch  $z_h$  als Polynom in  $\frac{\eta}{1-\eta}$  darstellbar ist, legt nahe, den effektiven Durchmesser nicht nach der Barker-Henderson-1 Methode (Gleichung (6), bzw. (7)) zu bestimmen, sondern derart, daß  $A$  eine möglichst einfache Funktion wird.

### Zusammenfassung

Es wird der Anteil der nicht isolierten Molekülpaare in der dimensionslosen konfigurationellen Helmholtzschen Energie

$$K = \frac{f^*}{RT} - B\rho$$

untersucht, wo  $B$  den zweiten Virialkoeffizienten,  $\rho$  die Dichte bedeutet.

Betrachten wir die fluiden Stoffe, deren Moleküle näherungsweise als harte Kugeln oder harte Hanteln betrachtet werden können. Aus der Größe

von  $K$  solcher Systeme ziehen wir die entsprechende Größe für harte Kugeln bzw. harte Hanteln ( $K_{h.s.}$ ) ab. Die so definierte Größe:

$$\Delta = K - K_{h.s.}$$

und die modifizierte van der Waals'sche Konstante:

$$A = \frac{z_h - z}{\eta} T$$

kann bei konstanter Temperatur durch gleichzeitige Regression als Funktion des Raumerfüllungsfaktors,  $\eta$  mit sechs Konstanten angepaßt werden.

Der Durchschnittswert der prozentuellen Abweichungen für  $A$  beträgt etwa 0,18%, die durchschnittlichen Abweichungen für  $\Delta$  liegen in der Größenordnung von 0,001.

Aufgrund der Gleichungen der einzelnen Isothermen besteht die Möglichkeit eine Zustandsgleichung mit 15 Konstanten aufzustellen, die auch zur Berechnung von thermodynamischen Größen geeignet ist.

### Literatur

1. KOHLER, F.—HAAR, L.: J. Chem. Phys., 75, 388—394 (1981).
2. BOUBLIK, T.—NEZBEDA, I.: Chem. Phys. Lett., 46, 315 (1977).
3. CARNAHAN, N. F.—STARLING, K. E.: J. Chem. Phys., 51, 635 (1969).
4. KOHLER, F.: The liquid state. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1972, S. 22.
5. NICOLAS, J. J.—GUBBINS, K. E.—STREETT, W. B.—TILDESLEY, D. J.: Molecular Physics, 37, 1429—1454 (1979).
6. PETERS, C. J.—LICHTENTHALER, R. N.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85, 1033—1037 (1981).
7. BRANDANI, V.—PRAUSNITZ, J. M.: J. Phys. Chem., 85, 3207—3211 (1981).
8. SINGER, K.: Computer experiments on non-polar molecules, In: Kohler, F., Weinzierl, P., Sommerschule Physik des flüssigen Zustands, St. Georgen (Kärnten) 1977, Bd. I. S. 89—122.

Dr. Péter MÓRITZ H-1502 Budapest POB 63.