ÜBER DIE ANWENDUNG DER DIMENSIONSTHEORIE AUF GASZUSTANDSGLEICHUNGEN MIT DREI VERFÜGBAREN KONSTANTEN

Von

Á. Petheő

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 1. April 1957)

I. Einleitung

Es wird dargelegt, wie unter Anwendung der Methoden der Dimensionstheorie die allgemeine Form der Zustandsgleichungen realer Gase mit 3 verfügbaren Konstanten abzuleiten ist; gleichzeitig sollen einige konkrete Beispiele angeführt werden. Weiterhin wollen wir beweisen, daß für derartige Zustandsgleichungen das Theorem der übereinstimmenden Zustände, d. h. die Existenz der reduzierten Zustandsgleichung, immer gewährleistet ist.

Wir beginnen mit einem kurzen Hinweis auf die allgemeine Methode der Dimensionstheorie: wenn irgendein Zusammenhang zwischen den physikalischen Größen p und $p_1, p_2, \ldots, p_n$ von der Form $p = f(p_1, p_2, \ldots, p_n)$ besteht, kann die rechte Seite wegen der notwendigen Übereinstimmung der Dimensionen der linken und rechten Seite nur aus solchen Produkten der Potenzen der Größen $p_1, p_2, \ldots, p_n$ bestehen, die die Dimension der linken Seite liefern (genauer: die rechte Seite muß eine Linearkombination derartiger Produkte sein). Zur Feststellung der möglichen funktionellen Zusammenhänge f suchen wir also alle, die Dimension von p liefernden Produkte der Potenzen der Größen $p_1, p_2, \ldots, p_n$ und nehmen alle ihre (im allgemeinen aus unendlich vielen Gliedern bestehenden) Linearkombinationen. Der wirkliche funktionelle Zusammenhang ergibt sich durch irgendeine spezielle Summierung dieser unendlichen Reihe.

II. Dimensionstheorie der Zustandsgleichung

Wir suchen einen funktionellen Zusammenhang zwischen dem Druck (P), dem Volumen (V) und der absoluten Temperatur (T) eines Gases von gegebener Masse sowie den 3 verfügbaren Konstanten. Da das Verhalten realer Gase bei $P \to 0$ demjenigen der vollkommenen (idealen) Gase zustrebt, nehmen wir die in dem Gasgesetz $PV = RT$ vorkommende Gaskonstante R für eine der verfügbaren Konstanten; die beiden anderen mögen die Abweichungen vom vollkommenen (idealen) Verhalten berücksichtigen, und zwar a die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, b ihren Raumbedarf. Ohne eine genauere Kenntnis der Natur der Wechselwirkungen können wir die Dimension von a wie folgt anschreiben:

$$a \sim [P]^{x_1} [V]^{x_2} [T]^{x_3}, \tag{1}$$

wo über die geeignete Wahl von x_1, x_2, x_3 verfügt werden kann, während b die Dimension eines Volumens hat:

$$b \sim [V]. \tag{2}$$

Nach dem in der Einleitung Gesagten wird P als Produkt der Potenzen von V, T, R, a, b aufgeschrieben:

$$P = V^i T^k R^l a^m b^n, \tag{3}$$

mit i, k, l, m, n als Unbekannten. Aus dem Vergleich der Potenzen der passenden Dimensionen ist ersichtlich (in Betracht gezogen, daß $P \sim [P]$, $V \sim [V]$, $T \sim [T]$, $R \sim [V]\,[P]\,[T]^{-1}$), daß:

$$\begin{aligned} [P]&:\ 1 = l + x_1 m \\ [V]&:\ 0 = i + l + x_2 m + n \\ [T]&:\ 0 = k - l + x_3 m. \end{aligned} \tag{4}$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems ist:

$$\begin{aligned} i &= -1 + (x_1 - x_2)\, m - n \\ k &= 1 - (x_1 + x_3)\, m \\ l &= 1 - x_1 m. \end{aligned} \tag{5}$$

Einsetzen in (3) ergibt:

$$P = V^{-1+(x_1-x_2)m-n}\, T^{1-(x_1+x_3)m}\, R^{1-x_1 m}\, a^m b^n. \tag{6}$$

Um die allgemeine Form der Zustandsgleichung zu erhalten, nehmen wir die Linearkombinationen der Ausdrücke (6):

$$P = \frac{RT}{V} \sum_m \sum_n C_{mn}\, V^{(x_1-x_2)m-n}\, (RT)^{-x_1 m}\, T^{-x_3 m}\, a^m b^n, \tag{7}$$

wo die C_{mn} dimensionslose Zahlen sind.

Zum Beispiel möge der Ansatz

$$a \sim [P]\,[V]^2, \quad \text{also} \quad x_1 = 1, x_2 = 2, x_3 = 0$$

betrachtet werden. Dann wird (7) von der Form:

$$P = \frac{RT}{V} \sum_m \sum_n C_{mn} \left(\frac{b}{V}\right)^n \left(\frac{a}{RTV}\right)^m . \tag{8}$$

Zwei spezielle Fälle davon sind:

1. Die VAN DER WAALSsche Gleichung, die durch folgende Summierung entsteht:

$$P = \frac{RT}{V}\left\{\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{b}{V}\right)^n - \frac{a}{RTV}\right\} = \frac{RT}{V}\left\{\frac{1}{1-\frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV}\right\} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} . \tag{9}$$

2. Die Zustandsgleichung von DIETERICI, die man wie folgt erhalten kann:

$$\begin{aligned} P &= \frac{RT}{V} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{m} \frac{(-1)^{m-n}}{(m-n)!} \left(\frac{b}{V}\right)^n \left(\frac{a}{RTV}\right)^{m-n} = \\ &= \frac{RT}{V} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{b}{V}\right)^m \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{a}{RTV}\right)^n = \\ &= \frac{RT}{V} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{b}{V}\right)^m \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{a}{RTV}\right)^n = \frac{RT}{V-b} e^{-\frac{a}{RTV}} . \end{aligned} \tag{10}$$

(Benutzt wurde der auf die Multiplikation von konvergenten Reihen bezügliche Satz von CAUCHY:

$$\sum_{m=0}^{\infty} a_m \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \cdot b_n = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{m} a_n b_{m-n} .)$$

Zu anderen, aus der Literatur bekannten Zustandsgleichungen mit 3 verfügbaren Konstanten kann man durch andere Summierungsverfahren bzw. andere Dimensionswahl von a gelangen.

Es sei bemerkt, daß die Dimensionstheorie auch auf Zustandsgleichungen mit mehr als 3 verfügbaren Konstanten in derselben Weise wie oben angewandt werden kann.

III. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände

Es ist bekannt, daß die Konstanten, die in den Zustandsgleichungen mit 3 verfügbaren Konstanten vorkommen, durch die kritischen Zustandsgrößen des Gases: P_{kr}, V_{kr}, T_{kr} bestimmt werden. Die Zustandsgleichung ist also auf die Form zu bringen: $P = f(V, T, P_{kr}, V_{kr}, T_{kr})$, und nun sind die möglichen funktionellen Zusammenhänge f aufzufinden. Wir schreiben die schon erwähnte Produktdarstellung auf:

$$P = V^i T^k P^l_{\mathrm{kr}} V^m_{\mathrm{kr}} T^n_{\mathrm{kr}}, \tag{11}$$

wo sich für die Unbekannten i, k, l, m, n die folgenden Gleichungen ergeben

$$[P]: \; l = 1$$

$$[V]: \; m = -i$$

$$[T]: \; n = -k\,.$$

Eingesetzt in Gleichung (11) erhalten wir:

$$\frac{P}{P_{\mathrm{kr}}} = \left(\frac{V}{V_{\mathrm{kr}}}\right)^i \left(\frac{T}{T_{\mathrm{kr}}}\right)^k . \tag{12}$$

Werden die Linearkombinationen der Ausdrücke von der Form (12) herangezogen, so bekommen wir die allgemeine Gestalt der Zustandsgleichung mit den kritischen Zustandsgrößen als einen Zusammenhang zwischen den reduzierten Zustandsgrößen:

$$\frac{P}{P_{\mathrm{kr}}} = \sum_i \sum_k C_{ik} \left(\frac{V}{V_{\mathrm{kr}}}\right)^i \left(\frac{T}{T_{\mathrm{kr}}}\right)^k . \tag{13}$$

Damit haben wir bewiesen, daß in der Zustandsgleichung außer rein numerischen Konstanten nur die reduzierten Zustandsgrößen vorkommen können, wenn die mittels der kritischen Variabeln ausgedrückten 3 verfügbaren Konstanten in dieselbe eingesetzt werden. Mit anderen Worten: es wurde bewiesen, daß das Theorem der übereinstimmenden Zustände für alle möglichen Zustandsgleichungen mit 3 verfügbaren Konstanten gültig ist.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. GÉZA SCHAY für seine fördernden Bemerkungen meinen Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Die allgemeine Form der Zustandsgleichungen realer Gase mit 3 verfügbaren Konstanten wird mit Hilfe der Methoden der Dimensionstheorie abgeleitet. Als Beispiel wird die Ableitung der Zustandsgleichungen von VAN DER WAALS und DIETERICI angeführt. Das auf alle Zustandsgleichungen mit 3 verfügbaren Konstanten bezügliche Theorem der übereinstimmenden Zustände, d. h. die Existenz der reduzierten Zustandsgleichung wird bewiesen.

Literatur

ERDEY-GRÚZ, T.—SCHAY, G., Elméleti Fizikai Kémia (Theoretische physikalische Chemie) I. Tankönyvkiadó, 1952.
PARTINGTON, J. R., An Advanced Treatise on Physical Chemistry I. Longmans, 1949.
DUNCAN, W. J., Physical Similarity and Dimensional Analysis. Edward Arnold Co., 1952.

Á. PETHEŐ, Budapest XI., Budafoki út 4—6. Ungarn.