

SONDERDRUCK aus der Zeitschrift

CHEMIE-INGENIEUR-TECHNIK

Zeitschrift für technische Chemie, Verfahrenstechnik und Apparatewesen

39. Jahrgang 1967

Heft 5/6

Seite 291-296

Verlag Chemie GmbH · Weinheim/Bergstr.

Optische Bestimmung von Dichteschichtungen im kritischen Zustand

Dr.-Ing. J. STRAUB

Lehrstuhl und Institut für Technische Thermodynamik, Technische Hochschule München

Optische Bestimmung von Dichteschichtungen im kritischen Zustand

DR.-ING. J. STRAUB*

Lehrstuhl und Institut für Technische Thermodynamik, Technische Hochschule München

In der Nähe des kritischen Zustandes bildet sich infolge der hohen Kompressibilität in einem ruhenden fluiden Medium eine mit der Höhe veränderliche Dichte aus. Diese Dichteschichtung wurde an CO_2 , N_2O und CF_3Cl sowie an Gemischen aus diesen Stoffen über die örtliche Brechzahl bestimmt. Die Versuchsanordnung wurde besonders sorgfältig auf konstanter Temperatur gehalten, so daß einwandfreie Gleichgewichtszustände erzielt wurden. Aus den Ergebnissen lassen sich die Grenzkurve, die Dampfdruckkurve und das Druck-Dichte-Diagramm in der Nähe des kritischen Zustandes mit größerer Genauigkeit bestimmen, als es durch die bisher übliche Messung von Mittelwerten der Dichte möglich war.

Die wahre Natur des kritischen Zustandes von reinen fluiden Stoffen ist auch heute noch weitgehend unbekannt, obwohl seit nahezu 100 Jahren viele experimentelle und theoretische Untersuchungen eine Klärung bringen sollten. So entstanden im Lauf der Jahre verschiedene Theorien¹⁻⁵⁾, die durch Experimente teilweise bestätigt, durch andere jedoch widerlegt wurden. Die unterschiedlichen Ergebnisse bei experimentellen Untersuchungen des kritischen Zustandes können in erster Linie auf drei Ursachen zurückgeführt werden.

1. Der kritische Zustand ist sehr instabil, so daß schon kleine zeitliche wie örtliche Temperatur- und Volumenänderungen den Gleichgewichtszustand erheblich stören (s. Abb. 1 und 2).

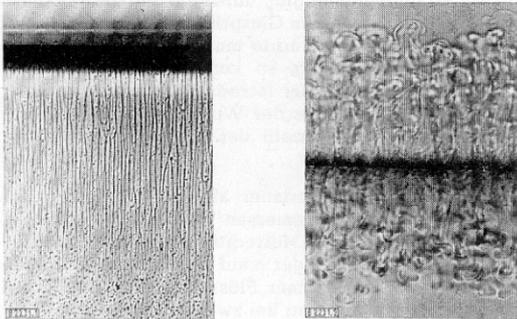


Abb. 1 (links). CO_2 bei rd. 0,004 grd unterhalb der kritischen Temperatur. Blasen- und Filmsieden an der vertikalen Glasfläche der Apparatur nach rd. 5 s. Bestrahlung mit einer 3-Watt-Glühlampe. Im schwarzen Streifen unterhalb der Phasentrennfläche wurden wegen der hohen Brechzahlgradienten die Lichtstrahlen nach unten abgelenkt. Vergrößerung 17,5-fach.

Abb. 2 (rechts). CO_2 bei rd. 0,003 grd oberhalb der kritischen Temperatur nach stoßweiser Volumenänderung um einen Anteil von $2 \cdot 10^{-4}$ des Gesamtvolumens. Vergrößerung 17,5-fach.

2. Nach Zustandsänderungen stellt sich der Gleichgewichtszustand nur sehr langsam ein und wird auch bei relativ geringen Änderungen erst nach rd. 12 Stunden wieder erreicht.

3. Am kritischen Punkt wird die Kompressibilität unendlich groß, daher bewirken bereits die geringen hydrostatischen Druckunterschiede in einem Versuchs-

gefäß erhebliche Dichteunterschiede. Somit hängen Versuchsergebnisse, die nur den Mittelwert der Stoffeigenschaft erfassen, von der Höhe und der Form des verwendeten Versuchsgefäßes ab.

Zur eindeutigen Festlegung eines Zustandes ist es aber erforderlich, daß der Inhalt in einem Versuchsgefäß makroskopisch homogen ist und sich im Gleichgewichtszustand befindet. Diese Forderungen wurden bei vielen experimentellen Untersuchungen nicht erkannt.

Um die Dichteschichtungen in einem Versuchsgefäß zu bestimmen, wurde nach einem Vorschlag von E. Schmid⁶⁾ eine Apparatur entwickelt, mit der über die örtlich gemessene Brechzahl die Dichte in den Höhenschichten bestimmt werden konnte. Derartige Messungen hat Traube⁷⁾ bereits an Kohlendioxid durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde jedoch durch eine Schutzheizung ein Temperaturgradient hervorgerufen, so daß keine eindeutige Aussage zustande kam. Bei erneuten Messungen hat der Verfasser⁸⁾ besonders darauf geachtet, daß die Temperatur örtlich gleich und über lange Zeit konstant gehalten werden konnte, um einwandfreie Gleichgewichtszustände zu erzielen.

Versuchsaufbau

Versuchskammer

Die Versuchssubstanz befand sich in der zylindrischen Kammer *b*, s. Abb. 3, mit 28 mm innerem Durchmesser, die an beiden Enden mit den parallelen Glasscheiben *c* abgeschlossen war. Zur Messung der Brechzahl war an einem Glas das Prisma *e* angeklebt. Da die Temperatur der Kammer konstant gehalten werden sollte, war sie in einen großen Kupferzylinder *a* eingeschraubt. Dieser wies an der Außenseite bifilar eingedrehte Nuten auf, durch die Wasser aus einem System von drei mit besonderer Heizung versehenen, hintereinandergeschalteten Thermostaten floß. Die beiden konischen Beobachtungsöffnungen waren durch die Glasscheiben *l* mit elektrischer Schutzheizung abgeschlossen. Zwischen den äußeren und inneren Glasscheiben waren nochmals die Glasscheiben *m* eingekittet, welche Konvektionsbewegungen der Luft verhinderten. Das Füllventil *g* und die zur Druckmessung führende Leitung *f* waren gleichfalls mit Schutzheizungen versehen.

*) Vortrag auf dem Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure, 19. bis 21. Oktober 1966 in Hamburg.

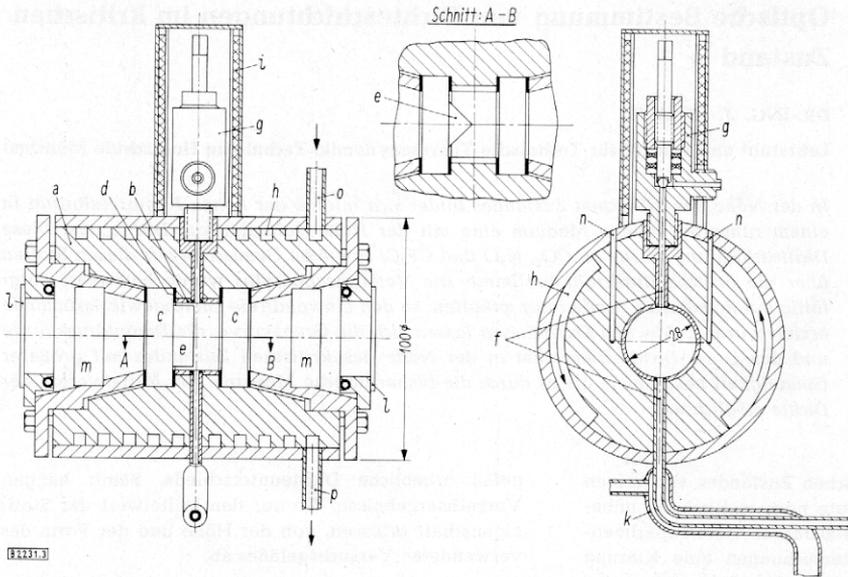


Abb. 3. Aufbau der Versuchskammer (Maße in mm).

a Kupferzylinder, b Druckkammer, c Druckglasscheiben, d Dichtungsfolien, e Glasprisma, f Röhren, g Füllventil, h Heiznuten, i Ventilschutzheizung, k Heizrohr, l Glasscheibe und Schutzheizung, m Glasscheiben zur Verhinderung der Luftkonvektion, n Bohrungen für Thermoelemente, o Heizwassereintritt, p Heizwasseraustritt.

Die gesamte Versuchskammer war mit einer dicken Schicht Polystrol isoliert, und die Raumtemperatur wurde auf $\pm 0,1$ grad konstant gehalten. Auf diese Weise konnte wochenlang die Temperatur der Versuchssubstanz auf etwa $0,002$ grad konstant gehalten werden. Die Temperatur wurde an verschiedenen Stellen der Kammer mit Thermoelementen gemessen, deren Thermospannung ein Diesselhorst-Kompensator anzeigte. Die Genauigkeit der Temperaturmessung betrug etwa $0,002$ grad; gegenüber der internationalen Temperaturskala war die Unsicherheit jedoch $\pm 0,01$ grad. Der Druck der Versuchssubstanz wurde mit einem Kolbenmanometer bestimmt, wobei als Sperrflüssigkeit zwischen Versuchssubstanz und Öl des Manometers Quecksilber diente. Gleichzeitig konnte man mit einem Verdrängerkolben Quecksilber in die Kammer drücken, um so bei gleicher Menge die mittlere Dichte der Versuchssubstanz zu ändern.

Optische Einrichtung

Zur Messung der Brechzahl stand die Kammer a, s. Abb. 4, mit dem Glasprisma b in der Mitte der Scheibe c, um die zwei Arme geschwenkt werden konnten. Der eine trug die Natrium-Lampe d, den Kondensator e und den lotrechten Spalt f, der im Brennpunkt der Linse g stand. Auf dem anderen Arm war das auf unendlich

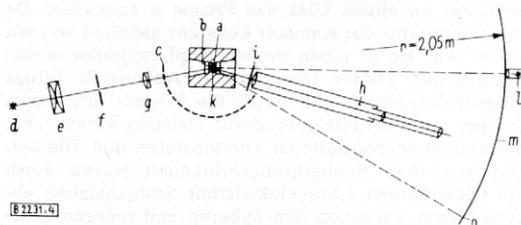


Abb. 4. Schema der Brechzahlmessung.

a Druckkammer, b Glasprisma, c Kreisscheibe, d Natriumlampe, e Kondensator, f lotrechter Spalt, g Linse, h Fernrohr, i horizontale Blende, k Hohlspiegel, l Fadenbeleuchtung, m Kreissegment, n Bild des Fadens.

eingestellte Fernrohr h montiert. Vor diesem Fernrohr war die horizontale, in der Höhe verschiebbare Blende i und über der Kammermitte der kleine Hohlspiegel k angebracht.

Das vom lotrechten Spalt mit Hilfe der Linse g erzeugte Strahlenbündel ging durch die Versuchskammer und wurde dort von dem Glasprisma und der Versuchssubstanz gebrochen. Brachte man das Fernrohr in die richtige Winkelstellung, so konnte darin bei homogenem Kammerinhalt der lotrechte Spalt als eine Linie beobachtet werden. Aus der Winkelstellung des Fernrohrs wurde die Brechzahl der Versuchssubstanz bestimmt.

Der Winkel konnte genauer als $0,01$ Grad mit dem kleinen Hohlspiegel gemessen werden, der sich mit dem Fernrohr um die lotrechte Achse der Kammer drehte und den Lichtzeiger n auf der Skala m abbildete. Wenn sich in der Kammer Flüssigkeit und Dampf befanden, dann erhielt man bei zwei verschiedenen Fernrohrstellungen das Spaltbild; das eine von dem Licht, das durch die Flüssigkeit, das andere von dem Licht, das durch den Dampf ging. Der gemessene Differenzwinkel zwischen den beiden Fernrohrstellungen war das Maß für den Dichteunterschied zwischen den beiden Phasen. Bei erhöhter Temperatur wurde der Winkelunterschied entsprechend dem abnehmenden Dichteunterschied kleiner. Die beiden Linien verschmolzen jedoch bei kritischer Temperatur nicht in eine, sondern man beobachtete nun ein breites Lichtband im Fernrohr, weil die Versuchssubstanz jetzt eine mit der Höhe veränderliche Dichte aufwies. Mit der vor dem Fernrohr vertikal verschiebbaren Blende i wurde aus dem Lichtband ein Strahl ausgeblendet und dessen Höhe und Brechwinkel gemessen. So konnte das Brechzahlfeld über der Höhe sehr genau bestimmt werden. Aus den gemessenen Brechzahlen wurden mit der spezifischen Refraktionskonstanten, die vorher bei unterkritischem Zustand ermittelt wurde, die Dichte bestimmt:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

Dabei bestätigte sich gleichzeitig, daß die Refraktionskonstante von Druck, Temperatur und Aggregatzustand unabhängig und somit auch bei Zuständen in der Umgebung des kritischen Punktes gültig ist⁹⁾.

Die Refraktionskonstanten r für Kohlendioxid, Distickstoffoxid und Trifluormonochlormethan ergaben:

$$r_{\text{CO}_2} = (0,1490 \pm 0,0007) \text{ cm}^3/\text{g},$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}} = (0,1661 \pm 0,0005) \text{ cm}^3/\text{g},$$

$$r_{\text{CF}_3\text{Cl}} = (0,1121 \pm 0,0012) \text{ cm}^3/\text{g}.$$

Ergebnisse

Stationäre Dichteschichtungen

Dichteschichtungen von CO_2 in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur zeigt Abb. 5. Ordinate ist die Kammerhöhe mit dem Wert Null in Kammermitte, Abszisse die mit der kritischen Dichte ρ_k reduzierte Dichte ρ/ρ_k . Die Meßpunkte liegen innerhalb der Strichstärke auf den Kurven und sind daher bei den folgenden Bildern nicht eingezeichnet. Bei der Isotherme $\vartheta = t - t_k = -0,001$ grad konnten zum letztenmal in einer Höhe der Kammer die Brechzahlen der beiden Phasen gemessen werden. Diese Temperatur wurde aus dem Verlauf der Grenzkurve festgelegt. Erhöhte man die Temperatur geringfügig, dann wurde infolge der großen Dichtegradienten das Licht nach unten abgelenkt und dadurch der Beobachtung im Fernrohr entzogen. So war bei 0,003 grad überkritischer Temperatur im Mittelstück der Schichtung in einer Höhe von rd. 0,3 mm keine Messung möglich, darum wurde dieses Isothermenstück gestrichelt eingezeichnet. Erst etwa bei $\vartheta = 0,005$ grad konnten in dieser Zone Brechzahlen gemessen werden. Da bei kritischer Temperatur $(dh/d\rho)_k = 0$ wird, liegt die kritische Isotherme zwischen den in Abb. 5 gezeichneten und läßt sich auf 0,002 grad festlegen. Die kritische Temperatur wurde für CO_2 zu 31,030 °C, für N_2O zu 36,416 °C und für CF_3Cl zu 28,715 °C ermittelt.

Die absolute Genauigkeit dieser Werte ist, wie vorher angegeben, $\pm 0,01$ grad.

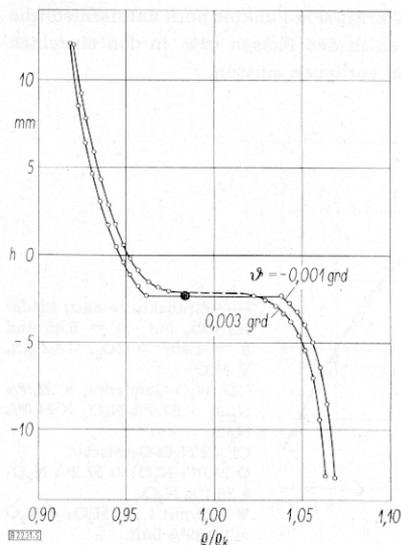


Abb. 5. Dichteschichtung von CO_2 in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur bei konstanter mittlerer Dichte.

Bei verschiedenen Temperaturen von $\vartheta = -0,005$ grad bis $\vartheta = 0,094$ grad zeigt Abb. 6 Dichteschichtungen von CO_2 . Der gesamte Dichteunterschied bei etwa kritischer Temperatur beträgt über die Kammerhöhe von 28 mm rd. 15% der kritischen Dichte. Fast gleiche Dichteschichtungen wurden auch bei N_2O und CF_3Cl gemessen. Oftmals wurden derartige Dichteschichtungen auf Verunreinigungen der Versuchssubstanzen zurückgeführt; es zeigte sich jedoch an mit Wasser und Luft verunreinigtem Distickstoffoxid, daß — im Gegensatz zu einer kürzlich veröffentlichten Messung von Timrot¹⁰⁾ — Verunreinigungen auf die Dichteschichtungen keinen Einfluß haben; sie ändern jedoch die kritische Temperatur und den Druck. Auch die Gemische aus $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ und $\text{N}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{Cl}$ ergaben bei kritischer Temperatur ähnliche Schichtungen wie in Abb. 5 und 6.

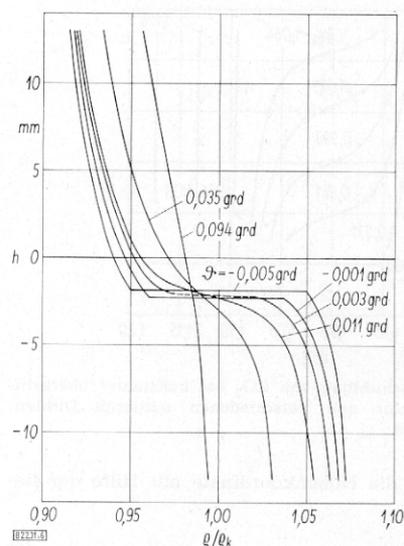


Abb. 6. Dichteschichtung von CO_2 bei verschiedenen Temperaturdifferenzen $\vartheta = t - t_k$.

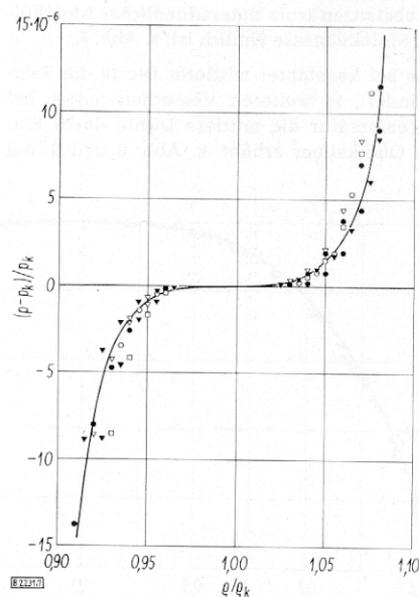


Abb. 7. Kritische Isotherme.

• CO_2 , ∇ N_2O , \square CF_3Cl , \blacktriangledown N_2O mit 1,1% H_2O , \diamond $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Gemisch mit 57,5% N_2O .

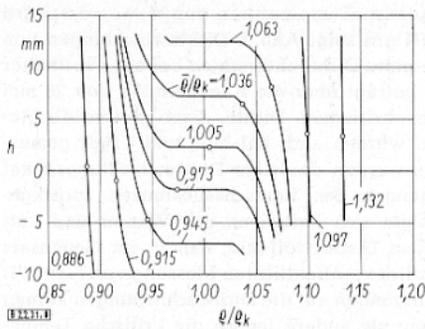


Abb. 8. Dichteschichtung von CO_2 bei konstanter unterkritischer Temperatur und verschiedenen mittleren Dichten; $\bar{\rho} = -0,001$ bis $-0,002$ grad.

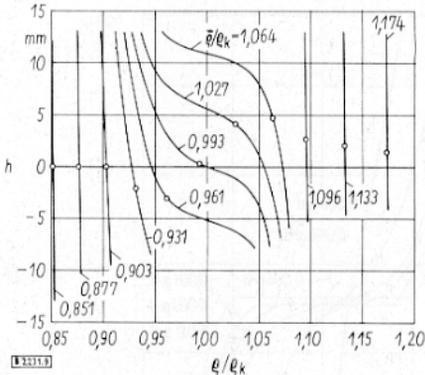


Abb. 9. Dichteschichtung von CO_2 bei konstanter überkritischer Temperatur und verschiedenen mittleren Dichten; $\bar{\rho} = +0,007$ grad.

Rechnet man die Höhenkoordinate mit Hilfe der Beziehung

$$dp = -\rho g dh \quad (2)$$

in dimensionslose Druckkoordinaten um, so erhält man den Verlauf der kritischen Isotherme, der für die untersuchten Substanzen trotz unterschiedlicher Molekülstruktur und Molekülmasse ähnlich ist, s. Abb. 7.

Bisher wurde bei konstanter mittlerer Dichte die Temperatur verändert, in weiteren Versuchen jedoch bei konstanter Temperatur die mittlere Dichte durch Einpressen von Quecksilber erhöht, s. Abb. 8 und 9. Bei

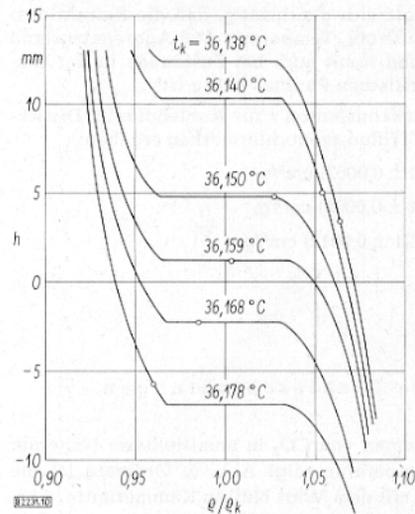
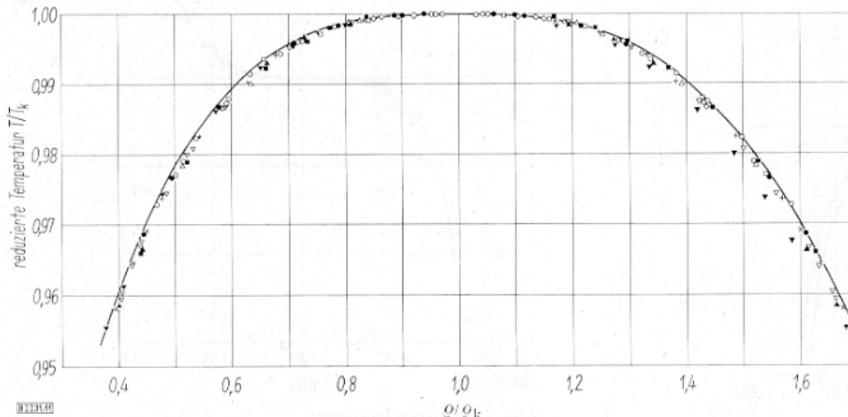


Abb. 10. Dichteschichtung eines N_2O /Luft-Gemisches mit 0,39 Vol.-% Luft bei verschiedenen mittleren Dichten. Die kritische Temperatur t_k hängt von der mittleren Dichte ab.

unterkritischer Temperatur ist der Dichteunterschied zwischen den Phasen von der mittleren Dichte nahezu unabhängig.

Die geringen Abweichungen der Schichtungen voneinander sind darauf zurückzuführen, daß wegen der sehr langen Zeit von etwa 10 bis 12 Stunden, die zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes jeder Schichtung erforderlich war, zwischen der Messung der unteren und oberen Schichtung mehrere Tage lagen und daß hier minimale Temperaturänderungen und geringste Verunreinigungen den Dichteverlauf beeinflussen.

Bei verunreinigten Substanzen und bei den Gemischen änderte sich der Dichtesprung mit der mittleren Dichte bei gleichbleibender Versuchssubstanz. Man kann jedoch zu jeder mittleren Dichte die kritische Temperatur finden, wie es Abb. 10 für ein Gemisch aus Distickstoffoxid mit 0,39 Vol.-% Luft zeigt. Dies Verhalten läßt sich nur so erklären, daß auch in unmittelbarer Umgebung des kritischen Punktes noch unterschiedliche Konzentrationen in den Phasen bzw. in den einzelnen Höhenschichten vorliegen müssen.



— Grenzcurve nach Riedel für CO_2 mit $A = 0,85$ und $B = 1,907$. \circ CO_2 , \square CF_3Cl , ∇ N_2O ; $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Gemische: \bullet 22,5% N_2O ; $+$ 52,5% N_2O ; \times 74,0% N_2O . $\text{CF}_3\text{Cl}/\text{N}_2\text{O}$ -Gemische: \diamond 21,0% N_2O ; \triangle 57,2% N_2O ; \blacksquare 76,1% N_2O . \blacktriangledown N_2O mit 1,1% H_2O ; \blacktriangle N_2O mit 0,39% Luft.

Abb. 11. Grenzcurve mit Meßpunkten aus elf Versuchsreihen mit verschiedenen Stoffen.

Grenzkurve

Bei reinen Substanzen ist der Dichtesprung zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase unabhängig von der mittleren Dichte, d. h. der Grenzkurvenverlauf ist bis in unmittelbare Nähe des kritischen Punktes nur eine Funktion der Temperatur. Aus den bei unterkritischer Temperatur gemessenen Brechzahlen der gasförmigen und flüssigen Phase wurden für elf Meßreihen mit verschiedenen Substanzen, einschließlich der untersuchten Gemische längs einer Isochoren, die reduzierten Dichten ρ/ρ_k berechnet und über der reduzierten Temperatur T/T_k aufgetragen, Abb. 11.

Im doppelt-logarithmischen Maßstab liegen die gemessenen Punkte der dimensionslosen Dichtedifferenz $(\rho' - \rho'')/\rho_k$, aufgetragen über der dimensionslosen Temperaturdifferenz $(T_k - T)/T_k$, sehr gut auf einer Geraden mit der Steigung $1/3$, s. Abb. 12 (ρ' Dichte der Flüssigkeit, ρ'' des Dampfes). Dies bedeutet, daß die Gleichung der Grenzkurve von *Guggenheim*⁽¹¹⁾ und *Riedel*⁽¹²⁾

$$\rho'/\rho_k = 1 + A(1 - T/T_k) + B(1 - T/T_k)^{1/3}$$

$$\text{bzw. } \rho''/\rho_k = 1 + A(1 - T/T_k) - B(1 - T/T_k)^{1/3}$$

auch in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes die Meßwerte sehr gut wiedergibt, vgl. auch Abb. 12. Ein Dichteunterschied von $\rho' - \rho'' = 0,06 \rho_k$, wie er in den Dichteschichtungen von Abb. 8 vorhanden ist, ergibt aus Abb. 12 eine unterkritische Temperatur von rd 0,0015 grd. Wie bereits erwähnt, können wegen der großen Dichtegradienten in noch größerer Nähe des

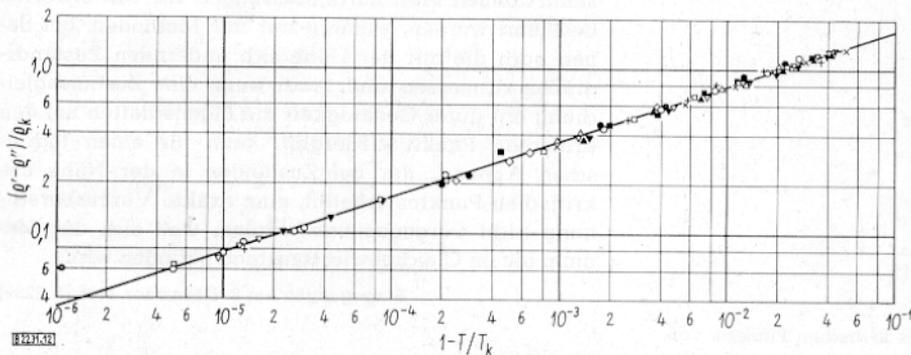


Abb. 12. Reduzierte Dichtedifferenz $(\rho' - \rho'')/\rho_k$ der Phasen in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz $1 - T/T_k$. Erklärung der Meßpunkte wie in Abb. 11.

kritischen Punktes keine Brechzahlen mehr gemessen werden. Bis in dessen unmittelbarer Nähe jedoch ist die Grenzkurve abgerundet, wie es der Kontinuitätstheorie entspricht. Ein kritisches Gebiet nach *Mayer*⁽³⁾ oder eine bei kritischer Temperatur abgeflachte Grenzkurve nach *Rice*⁽⁵⁾ konnte nicht beobachtet werden.

Dampfdruck

Der gemessene Dampfdruck aller Versuchssubstanzen steigt bis zum kritischen Punkt leicht an, s. Abb. 13. Die Dampfdrücke der Gemische liegen etwa zwischen denen der reinen Stoffe. Für die kritische Isochore von CO_2 wurde der Druck auch über die kritische Temperatur hinaus bis zu einer Temperatur von $31,26^\circ\text{C}$ gemessen, wobei sich die Meßpunkte praktisch durch eine Gerade verbinden lassen. Dies bedeutet aber, daß am kritischen Punkt die Steigung der Dampfdruckkurve näherungsweise konstant und die zweite Abteilung Null oder sehr klein ist, keineswegs aber unendlich wird, wie es verschiedentlich angenommen wird⁽¹³⁾.

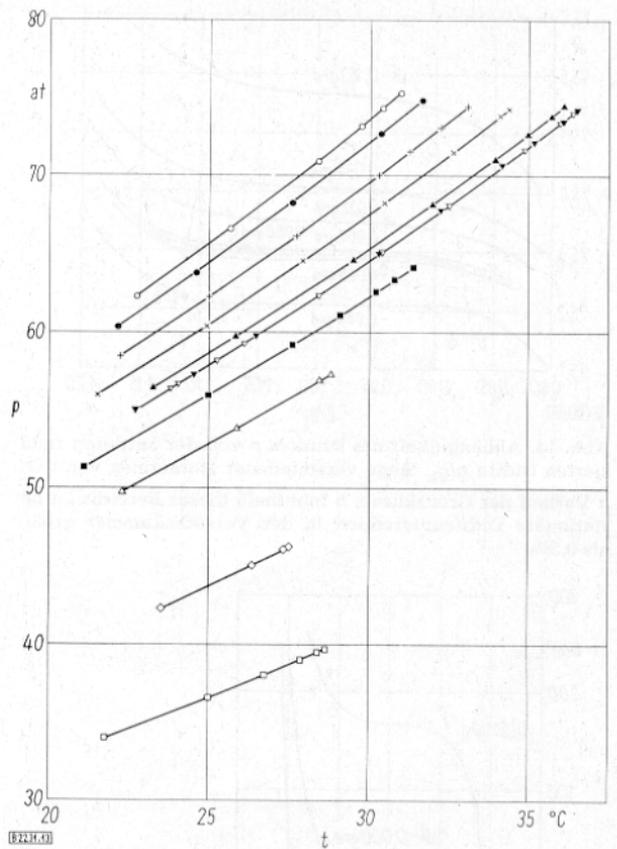


Abb. 13. Dampfdruckkurven von elf untersuchten Substanzen. Erklärung der Meßpunkte wie in Abb. 11.

p, ρ -Diagramm am kritischen Punkt

Aus den gemessenen Gesamtdrücken und den mittleren Dichten verschiedener Isothermen läßt sich das bekannte Bild von der Umgebung des kritischen Punktes im $p, \rho/\rho_k$ -Diagramm darstellen, wie es Abb. 14 für CO_2 zeigt. Hierbei ist der Verlauf der einzelnen Isotherme weitgehend abhängig von der Größe der Versuchskammer und von der Genauigkeit, mit welcher der Druck gemessen wurde. Da sich bereits bei der 28 mm hohen Kammer ein Dichteunterschied von 15% einstellt, kann eine eindeutige Zustandsgleichung aus derartigen Messungen nicht gewonnen werden. In diesem Diagramm erscheint die Grenzkurve stark abgeflacht, und die Isothermen können leicht über einen gewissen Bereich bei überkritischen Temperaturen noch horizontalen Verlauf vortäuschen. Durch derartige Messungen wurden die Theorien, die ein kritisches Gebiet an Stelle eines kritischen Punktes annahmen, scheinbar bestätigt.

Aus den vorliegenden Versuchen geht hervor, daß wegen der unendlich groß werdenden Kompressibili-

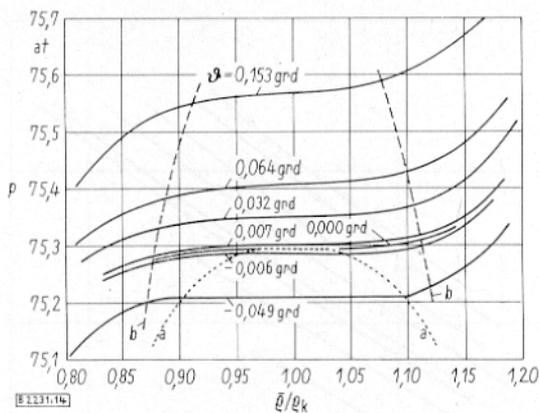


Abb. 14. Abhängigkeit des Druckes p von der mittleren reduzierten Dichte ρ/ρ_k längs verschiedener Isothermen von CO_2 . a Verlauf der Grenzkurve, b innerhalb dieses Bereichs ist der stationäre Dichteunterschied in der Versuchskammer größer als 0,5%.

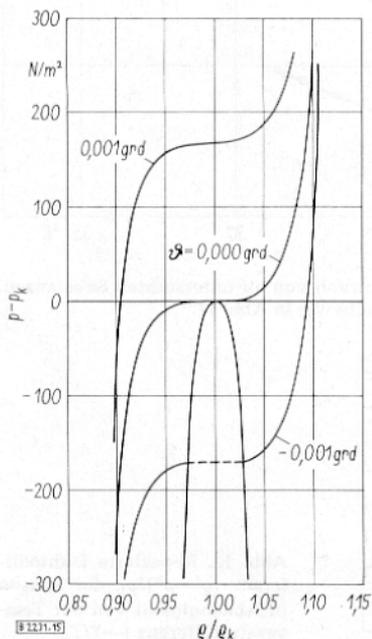


Abb. 15. Unmittelbare Umgebung des kritischen Punktes von CO_2 im $p, \rho/\rho_k$ -Diagramm.

tät der kritische Punkt im Schwerkraftfeld nur in einer dünnen Schicht wirklich auftritt. Aus den Messungen der Dichteschichtungen, der Grenzkurve und der Dampfdruckkurve, kann ein p, ρ -Diagramm gezeichnet werden, das ein genaueres Bild von der Umgebung des kritischen Punktes wiedergibt, wie es für CO_2 Abb. 15 zeigt.

Die Isothermen wurden nach Gl. (2) aus den Dichteschichtungen berechnet. Die Grenzkurve, deren Verlauf man bis etwa 0,001 grd unterkritischer Temperatur messen und durch eine Gleichung darstellen konnte, wurde entsprechend bis zur kritischen Temperatur hin fortgesetzt. Der Druckabstand der einzelnen Isothermen konnte aus der Steigung der kritischen Isochore $dp/dT \approx 1,7 \text{ bar/grd}$ berechnet werden. Man erkennt, welchen erheblichen Einfluß auf den Gesamtdruck eine Temperaturänderung von nur 0,001 grd hat. Bei üblichen Messungen kann weder die Temperatur so genau konstant gehalten, noch der Druck entsprechend gemessen werden. Für CO_2 beträgt der kritische Druck

etwa 73,9 bar. Wenn man annimmt, daß der Druck auf 0,1% gemessen wird, dann ist der Streubereich der Druckmessung 739 N/m^2 und liegt somit weit außerhalb dieses Diagramms.

Wenn man nur den Gesamtdruck mißt, wird der Bereich um den kritischen Punkt stark zusammengedrängt, und Einzelheiten, aus denen exakte Ableitungen gebildet werden können, werden nicht wiedergegeben. So berührt wahrscheinlich die Grenzkurve die kritische Isotherme nicht über eine größere Breite, sondern punktförmig. Im molekularen Bereich sind noch viele Variationsmöglichkeiten gegeben, da beispielsweise ein hydrostatischer Druckunterschied von 1 N/m^2 durch schätzungsweise 400 000 einzelne übereinanderliegende Kohlendioxid-Moleküle entsteht. Ob sich der kritische Punkt jedoch in dieser Schärfe, wie er hier dargestellt ist, zeigen kann, wird fraglich, da bereits geringste Temperaturschwankungen periodisch unter- und überkritische Zustände erzeugen können, die den kritischen Zustand verschwommen erscheinen lassen. Eine derartige, durch thermische Fluktuationen erzeugte Zone kann natürlich auch als kritisches Gebiet gedeutet werden.

Schlußfolgerungen

Dichteschichtungen am kritischen Punkt sind von Molekülmasse und Molekülstruktur praktisch unabhängig und werden nur durch die hohe Kompressibilität hervorgerufen. Die Eigenschaften im kritischen Zustand können nicht durch Messungen von Mittelwerten bestimmt werden, sondern nur mit Methoden, bei denen auch die mit der Höhe sich ändernden Zustandsgrößen zu messen sind. Auch wenn eine Zustandsgleichung mit guter Genauigkeit die Eigenschaften um den kritischen Punkt wiedergibt, kann für einen technischen Apparat, der bei Zuständen in der Nähe des kritischen Punktes arbeitet, eine exakte Vorausberechnung nicht vorgenommen werden, weil sich das Medium nie im Gleichgewichtszustand befinden wird.

Eingegangen am 8. Dezember 1966 [B 2231]

Literatur

- 1) J. D. van der Waals: Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leipzig 1899.
- 2) J. Traube, Z. anorg. allg. Chem. 37, 225/42 [1903] und 38, 399/409 [1904].
- 3) J. E. Mayer u. S. F. Harrison, J. chem. Phys. 6, 87/104 [1938].
- 4) H. D. Baehr, Abh. Mainz. Akad. math.-naturw. Kl. 6, 231/333 [1953].
- 5) O. K. Rice: Critical Phenomena. Thermodynamics and Physics of matter, in der Reihe: F. O. Rossini, High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion, Vol. 1, 419/500. Princeton/New Jersey 1955.
- 6) E. Schmidt u. W. Thomas, Forsch. Gebiete Ingenieurwes. 20, 161/70 [1954].
- 7) K. Traube, VDI-Forschungsh. Nr. 487, Düsseldorf 1961.
- 8) J. Straub, Diss. T. H. München 1965.
- 9) S. Y. Larsen, R. D. Mountain u. R. Zwanzig, J. chem. Physics 42, 2187/90 [1965].
- 10) D. L. Timrot u. F. Sujshajak, Inzhenerno-fizicheskij zhurnal 10, 176/81 [1966].
- 11) E. A. Guggenheim, J. chem. Physics 13, 253/61 [1945].
- 12) L. Riedel, diese Zeitschr. 26, 259 u. 679 [1954].
- 13) H. D. Baehr, Forsch. Gebiete Ingenieurwes. 32, 1/7 [1966].