

Das nicht-klassische Verhalten fluider Stoffe im kritischen Zustand

The Non-Classical Behaviour of Fluids at the Critical State

J. STRAUB, München

Zusammenfassung. Bei der Aufstellung von technischen Zustandsgleichungen benutzt man meist Reihenentwicklungen, die am kritischen Punkt, wie auch die klassische van der Waals'sche Zustandsgleichung, analytisch sind. Dabei wird vielfach die analytische Formulierung als physikalisch notwendiges Prinzip vertreten. In den letzten Jahren aber wurde durch eingehende experimentelle und theoretische Forschung deutlich, daß Phasenübergänge an kritischen Punkten einen asymptotischen nicht-analytischen Charakter haben und die Annahme einer am kritischen Punkt analytischen Zustandsgleichung sehr unrealistisch ist. Es wird eine Zustandsgleichung vorgeschlagen, die am kritischen Punkt nicht analytisch ist, die Meßwerte gut wiedergibt und nach der Gas- und Flüssigkeitsseite hin leicht zu erweitern ist.

Abstract. In formulating technical equations of state, series expressions are used which are analytic at the critical point as the classical van der Waals equation of state is. In many cases the analytical formulation is considered to be the physically necessary principle. In recent years, however, detailed experimental and theoretical research has shown that changes of phase at critical points have an asymptotic non-analytic character and assumption of an analytic equation of state at the critical point appears unrealistic. An equation of state is suggested, non-analytic at the critical point, which provides good representation of experimental data and possible expansion into the gas- and liquid region.

1. Einleitung

Bis heute gibt es keine mikroskopische Theorie, die den fluiden Zustandsbereich quantitativ befriedigend beschreiben kann; daher ist man bei der Aufstellung von Zustandsgleichungen auf empirische Ansätze angewiesen. In der Regel wird dabei der kritische Punkt als sogenannter „Aufhängepunkt“ bzw. unter Verwendung reduzierter Zustandsgrößen als Koordinatenursprung verwendet. Neben den kritischen Daten wird der kritische Punkt durch die 1. und 2. Ableitung der kritischen Isotherme $(\partial p / \partial \rho)_k = (\partial^2 p / \partial \rho^2)_k = 0$ eindeutig definiert. Solche empirische Zustandsgleichungen sind in der Lage, den gasförmigen und flüssigen Zustand in weiten Bereichen befriedigend wiederzugeben; in der Umgebung des kritischen Zustandes wird meist der Gültigkeitsbereich eingeschränkt, da die Abweichungen zu den Meßwerten zu groß werden. Letzteres muß um so mehr verwundern, da ja gerade an dieser Stelle mit den kritischen Zustandsgrößen und den beiden ersten Ableitungen der kritischen Isotherme mehr physikalische Information in die Zustandsgleichung eingebaut wird, als an anderer Stelle. Es ist daher zu vermuten, daß diese physikalische Information mit der ihr zu Grunde liegenden mathematischen Formulierung noch nicht ausreichend ist, um das physikalische Verhalten am kritischen Punkt befriedigend zu erfüllen. Aus diesem Grund ist die seit 100 Jahren geführte Diskussion um den kritischen Zustand noch nicht abgeschlossen. Die erneute Aktivität der For-

schung auf diesem Gebiet in den letzten Jahren hat im wesentlichen drei Ursachen:

1. Durch verbesserte Meßmethoden kann heute auch das kritische Gebiet eines Fluids besser vermessen werden, so daß man die Abweichung der Zustandsgleichung dort nicht mehr der Unsicherheit der Messung zuschieben kann.

2. Durch theoretische Überlegungen und die exakte Lösung von Phasenübergangsmodellen kam man in Verbindung mit der Analyse von Meßergebnissen zu der Auffassung, daß die Zustandsgleichungen in der Umgebung von kritischen Punkten einen nicht-analytischen Charakter haben.

3. Der kritische Punkt fluider Stoffe zählt wie der Curie-Punkt von Ferromagneten, der kritische Mischungspunkt von binären Legierungen und Lösungen, der λ -Punkt von Helium usw. zu den Phasenübergängen 2. Ordnung, die trotz der grundlegend unterschiedlichen physikalischen Natur von gleichen Gesetzen und Zustandsgleichungen mit nahezu „universellen“ kritischen Exponenten beschrieben werden können [1 bis 4]

Die folgende Untersuchung soll sich im wesentlichen auf reine Fluide beziehen und die bisher angenommenen Formulierungen mit der Analyse experimenteller Daten vergleichen.

2. Die klassische Theorie des kritischen Zustandes

Unter der klassischen Theorie des kritischen Zustandes versteht man im allgemeinen das Verhalten, wie es durch die van der Waals'sche Zustandsgleichung be-

* Prof. Dr.-Ing. U. Grigull zum 60. Geburtstag.

geschrieben wird. Die Zustandsgleichung $p = p(\rho, T)$ ist am kritischen Punkt analytisch und der kritische Punkt (Index k) ist durch die folgenden Bedingungen gekennzeichnet (p ist der Druck, ρ die Dichte und T die Temperatur):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_k = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_k = 0 \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \rho^3}\right)_k > 0 \quad (2)$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho \cdot \partial T}\right)_k > 0. \quad (3)$$

Nimmt man an, daß eine analytische Form der Zustandsgleichung am kritischen Punkt physikalisch gerechtfertigt ist, dann muß eine Entwicklung nach der Dichte ρ und der Temperatur T in einer doppelten Taylorreihe möglich sein; dies ist wegen ihres einfachen Aufbaus die heute gebräuchlichste Form der Zustandsgleichung. Führt man die auf den kritischen Punkt reduzierten Zustandsgrößen ein:

$$\pi = \frac{p - p_k}{p_k}, \quad \varphi = \frac{\rho - \rho_k}{\rho_k}, \quad \tau = \frac{T - T_k}{T_k}$$

dann lauten mit den Bedingungen (1) bis (3) die ersten Glieder der Reihenentwicklung:

$$\begin{aligned} \pi = & \left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)_k \cdot \tau + \left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \varphi \cdot \partial \tau}\right)_k \cdot \varphi \cdot \tau + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \tau^2}\right)_k \cdot \tau^2 \\ & + \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{\partial^3 \pi}{\partial \tau^3}\right)_k \cdot \tau^3 + \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{\partial^3 \pi}{\partial \varphi^3}\right)_k \cdot \varphi^3 \\ & + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial^3 \pi}{\partial \varphi^2 \partial \tau}\right)_k \cdot \varphi^2 \cdot \tau + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial^3 \pi}{\partial \varphi \cdot \partial \tau^2}\right)_k \cdot \varphi \cdot \tau^2 + \dots \end{aligned}$$

Da der kritische Punkt Entwicklungsstelle der Reihe ist, müssen bei kleinem φ und τ die Glieder mit höheren Potenzen vernachlässigbar werden. So wird die kritische Isotherme $\tau = 0$ in der Umgebung des kritischen Zustandes:

$$\pi_{\tau=0} = \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{\partial^3 \pi}{\partial \varphi^3}\right)_k \cdot \varphi^3. \quad (5)$$

Für $\tau < 0$ erhält man mit der Gleichgewichtsbedingung für den Druck die parabelförmige Koexistenzkurve:

$$\varphi' - \varphi'' = 2 \left(\frac{6 \cdot (\partial^2 \pi / \partial \varphi \cdot \partial \tau)_k}{(\partial^3 \pi / \partial \varphi^3)_k}\right)^{1/2} \cdot |\tau|^{1/2} \quad (6)$$

Die isotherme Kompressibilität längs der kritischen

Isochore $\varphi = 0$ geht wie τ^{-1} nach unendlich:

$$p_k \cdot K_T = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \pi}\right)_{\varphi=0} = \left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \varphi \cdot \partial \tau}\right)^{-1} \cdot \tau^{-1}. \quad (7)$$

Der Zustandsverlauf von Gl. (5) bis (7) wird von jeder am kritischen Punkt analytischen Gleichung, die die Bedingungen (1) bis (3) erfüllt, wiedergegeben. Da schon lange bekannt ist, daß sich mit dieser Form der Zustandsgleichung die Meßwerte am kritischen Punkt nur schlecht darstellen lassen, haben Plank [5, 6] und Baehr [7, 8] vorgeschlagen, auch die dritte und aus Stabilitätsgründen auch die vierte Ableitung der kritischen Isotherme Null zu setzen:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_k = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_k = \left(\frac{\partial^3 p}{\partial \rho^3}\right)_k = \left(\frac{\partial^4 p}{\partial \rho^4}\right)_k = 0$$

und

$$\left(\frac{\partial^5 p}{\partial \rho^5}\right)_k > 0. \quad (8)$$

Die kritische Isotherme lautet jetzt für kleine Werte von φ :

$$\pi_{\tau=0} = \frac{1}{125} \cdot \left(\frac{\partial^5 \pi}{\partial \varphi^5}\right)_k \cdot \varphi^5 \quad (9)$$

und die Koexistenzkurve:

$$\varphi' - \varphi'' = 2 \cdot \left(\frac{125 \cdot (\partial^2 \pi / \partial \varphi \cdot \partial \tau)_k}{(\partial^5 \pi / \partial \varphi^5)_k}\right)^{1/4} \cdot |\tau|^{1/4}. \quad (10)$$

Die Bedingungen (1) und (2) ergeben eine Dreipunktberührung, (8) eine Fünfpunktberührung zwischen der kritischen Isotherme und der kritischen Isobare. Diese beiden Möglichkeiten der analytischen Formulierung der Zustandsgleichung wurden im deutschen Schrifttum in den letzten Jahren ausführlich diskutiert [5 bis 16], ohne zu einem abschließenden Ergebnis zu gelangen. Eine am kritischen Punkt nicht analytische Zustandsgleichung wurde nicht in Betracht gezogen. Allgemein kann Gln. (5) bis (7) in der inzwischen üblichen Form [1] mit den kritischen Exponenten δ_0 , β_0 und γ_0 angeschrieben werden. Die kritische Isotherme lautet dann:

$$\pi_{\tau=0} = D_0 \cdot |\varphi|^{\delta_0-1} \cdot \varphi \quad (11)$$

die Koexistenzkurve:

$$\varphi' - \varphi'' = 2 \cdot B_0 \cdot |\tau|^{\beta_0} \quad (12)$$

und die isotherme Kompressibilität längs der kritischen

Isochore $\varphi = 0$:

$$p_{kKT} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \pi} \right)_{\varphi=0} = \Gamma \cdot \tau^{-\gamma_0} \quad (13)$$

Es ist ersichtlich, daß bei Annahme der klassischen Theorie $\delta_0 = 3$, $\beta_0 = 1/2$ und $\gamma_0 = 1$, bei der Fünf-punktberührung $\delta_0 = 5$, $\beta_0 = 1/4$ und $\gamma_0 = 1$ wird.

Die kritischen Exponenten können nur empirisch als Grenzwert z. B. für die kritische Isotherme

$$\delta_0 = \lim_{\varphi \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta \ln \pi_{\tau=0}}{\Delta \ln \varphi} \right) \quad (14)$$

bestimmt werden.

3. Kritische Isotherme

In der Nähe des kritischen Zustandes gibt es wenige gute experimentelle Daten, da die Meßfehler in der Dichte- und Druckmessung sehr erheblich werden können. So bewirkt z. B. bei CO₂ eine Schwankung der Temperatur von 10⁻² K eine Druckänderung von 2 · 10⁻² bar, dies entspricht einem $\Delta\pi$ von 3 · 10⁻⁴. Wird also während einer Isothermenmessung die Temperatur auf 10⁻² K konstant gehalten, dann ist bei $\pi = 3 \cdot 10^{-4}$ die Unsicherheit gleich der Meßgröße.

Neuere Dichtemessungen werden erfolgreich mit optischen Methoden [17, 18] gemacht. Mit einem Refraktometer wird die Brechzahl n gemessen und über die Lorentz-Lorenz Beziehung die Dichte ρ bestimmt:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot \alpha \quad (15)$$

In dieser Gleichung ist M die molare Masse und α die Polarisierbarkeit, die bei unpolaren Stoffen weitgehend unabhängig von der Temperatur und der Dichte ist, so daß die rechte Seite der Gleichung eine Konstante wird. An CO₂ wurde diese Beziehung überprüft, die Brechzahlen wurden auf der flüssigen und gasför-

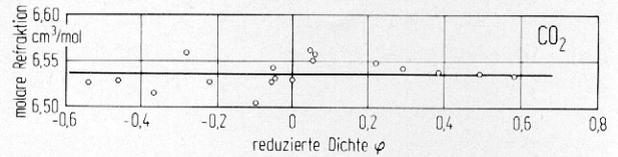


Bild 1. Molare Refraktion von CO₂ in der Umgebung des kritischen Zustandes

migen Seite der Koexistenzkurve gemessen und mit den Dichtewerten von Michels [35] die molare Refraktion bestimmt. Bild 1 zeigt keine um den kritischen Punkt im Rahmen der Meßgenauigkeit der Dichte von einem konstanten Wert abweichende Tendenz. Somit ist Gl. (15) geeignet, Dichten auch in der Umgebung des kritischen Zustandes zu bestimmen [19].

Da die Kompressibilität in der Nähe des kritischen Zustandes sehr hohe Werte annimmt, genügt bereits der hydrostatische Druckunterschied in einer Versuchszelle, um Dichteänderungen hervorzurufen. Mit dem optischen Verfahren kann die Brechzahl über der

Tabelle 1. Kritische Isotherme von CO₂ aus Messungen von Dichteschichtungen, zwei Meßreihen.

φ	$\pi \cdot 10^6$	φ	$\pi \cdot 10^6$
0,0443	3,0320	0,0588	6,6590
0,0394	1,5650	0,0534	4,786
0,0344	0,9095	0,0480	3,3396
0,0296	0,4683	0,0426	2,2334
0,0247	0,1868	0,0372	1,3937
-0,0243	-0,1121	0,0318	0,444
-0,0293	-0,3235	0,0264	0,1611
-0,0340	-0,6155	-0,0268	-0,1630
-0,0391	-1,0861	-0,0323	-0,4717
-0,0439	-1,8317	-0,0377	-1,0030
-0,0488	-2,5792	-0,0431	-1,6410
		-0,0485	-2,4057
		-0,0532	-3,445

Höhe h gemessen und mit Gl. (15) und der Beziehung

$$dp = -\rho \cdot g \cdot dh \quad (16)$$

in Werte für π und φ umgerechnet werden (Tabelle 1).

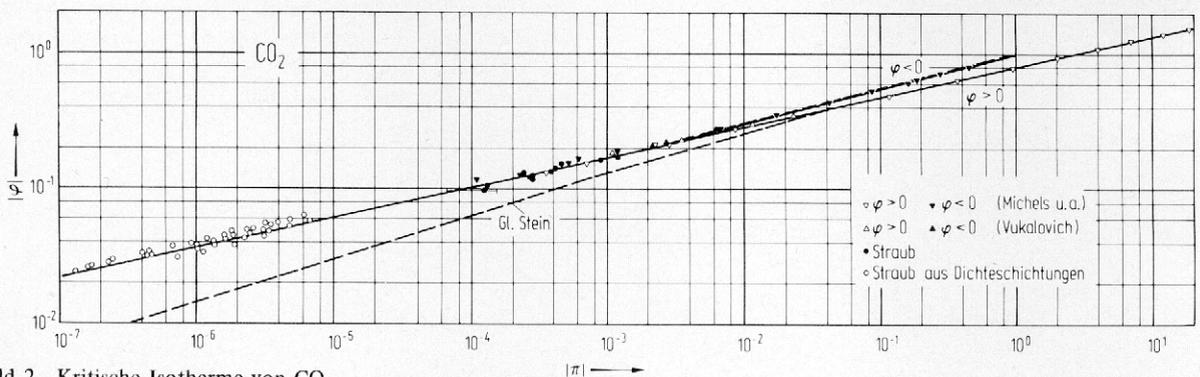


Bild 2. Kritische Isotherme von CO₂

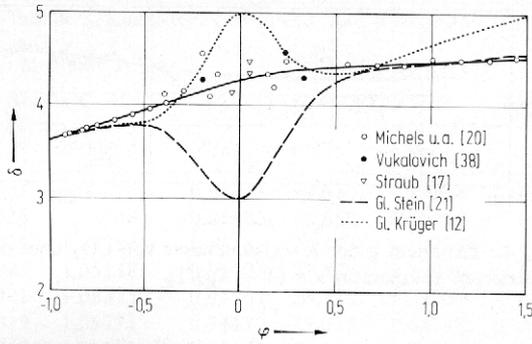


Bild 3. Exponent δ der kritischen Isotherme von CO_2 über der reduzierten Dichte $\varphi = (\rho - \rho_k)/\rho_k$

In Bild 2 ist die kritische Isotherme von CO_2 in doppelt logarithmischem Maßstab dargestellt. Die optischen Daten liegen zwischen $\pi = 10^{-5}$ und 10^{-7} und lassen sich für $\rho > \rho_k$ nahezu durch eine Gerade über 8 Dekaden bis $\pi \approx 20$ ($p \approx 1400$ bar) mit den Meßwerten von Michels u. a. [20] verbinden. Dies bedeutet, daß der Exponent δ für $\rho > \rho_k$ nahezu konstant bleibt. Die Zustandsgleichung von Stein [21], die eine Taylorentwicklung nach der Dreipunktberührung darstellt, weicht in der Nähe der kritischen Dichte stark von der experimentellen Geraden ab.

Annahme der Fünfpunktberührung zu Grunde liegt, hat bei $\varphi = 0$ ein Maximum mit $\delta_0 = 5$. Hieraus kann gleichzeitig abgeschätzt werden, in welchem Dichtebereich die Gleichungen ihre Gültigkeit verlieren. Die Annahme einer analytischen Form der Zustandsgleichung am kritischen Punkt ist offensichtlich nicht gerechtfertigt. Dies Ergebnis ist in bester Übereinstimmung mit anderen in den letzten Jahren untersuchten Fluiden von He^3 bis Wasser [22 bis 27]. Die Werte für den kritischen Exponenten δ_0 liegen zwischen 4,2 und 4,6, siehe Tabelle 2. Während zum Teil angenommen wird, daß die kritischen Exponenten für alle Stoffe gleich sein könnten, hat Kiang [28] aus Fishers Tröpfchenmodell [29] über den kritischen Realfaktor stoffabhängige δ_0 -Werte berechnet. Für einfache, nichtpolare Moleküle findet Kiang Exponenten zwischen 4,2 und 4,56, für Kohlenwasserstoffe Werte um 5 und für polare Moleküle Werte zwischen 5 bis 8. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist für die einfachen Moleküle ausgezeichnet, während z. B. für Wasser die Rechnung einen Wert von 6,18 liefert, ergibt die Analyse experimenteller Daten ein δ_0 von 4,2 bis 4,3 [27]. Dies spricht mehr für die Stoffunabhängigkeit der kritischen Exponenten. An der Stelle $\varphi = -1$ ist die Dichte $\rho = 0$, d. h. hier muß die Zustandsgleichung des idealen Gases erfüllt

Tabelle 2. Kritische Exponenten für reine Fluide

Fluid	kritische Temperatur T_k in K	δ_0	β_0	γ_0	γ'_0	Literatur
Klassisch Dreipunkt		3	1/2	1	1	
Fünfpunkt		5	1/4	1	1	
Gitter Gas		5,2	0,314	1,25	1,25	[2]
He^3	3,3105	4,21	0,361	1,18	1,12	[22]
He^4	5,1889	4,44	0,355	1,24		[26, 52]
O_2	154,576	4,59	0,353	1,25	1,25	[24]
Xe	289,74	4,3/4,6	0,35	1,14/1,23	1,14/1,24	[26, 39, 40, 52]
CO_2	304,18	4,3/4,47	0,348	1,17/1,22	1,17/1,22	[26, 37, 42]
N_2O	309,567		0,348			[37]
CClF_3	301,87		0,354			[37]
H_2O	647,07	4,3	0,345	1,18	1,18	[30, 53, 54]

Der Verlauf des Exponenten über der Dichte ist in Bild 3 dargestellt, wobei

$$\delta = \frac{\Delta \ln \pi}{\Delta \ln \varphi} \tag{17}$$

aus zwei benachbarten Meßwerten gebildet wurde. Bei der kritischen Dichte $\varphi = 0$ kann nach Gl. (14) der Grenzwert $\delta_0 \approx 4,30$ abgelesen werden.

Der nach der Gleichung von Stein [21] berechnete Verlauf von δ hat bei $\varphi = 0$ ein Minimum mit $\delta_0 = 3$, der nach einer Gleichung von Krüger [12], der die

werden, die mit den reduzierten Zustandsvariablen lautet:

$$\pi = \frac{\rho_k \cdot T_k}{p_k} \cdot R \cdot (\varphi + 1) \cdot (\tau + 1) - 1 \tag{18}$$

Hieraus wird an der Stelle $\varphi = -1$:

$$\delta_{\varphi=-1} = \sigma = \frac{\rho_k \cdot T_k}{p_k} \cdot R \tag{19}$$

σ ist der Kehrwert des kritischen Realfaktors, der für

CO₂ 3,62 ist. Damit ist ein Punkt im δ, φ -Verlauf fest fixiert. Nimmt man an, daß δ_0 eine stoffunabhängige Konstante ist oder sich nach Kiang berechnen läßt, kann man mit wenigen Daten den Verlauf von δ über φ beispielsweise in Form einer Reihe darstellen:

$$\delta = \frac{d \ln \pi}{d \ln \varphi} = \delta_0 + \delta_1 \cdot \varphi + \delta_2 \cdot \varphi^2 + \dots \quad (20)$$

Die Integration von Gl. (20) gibt die kritische Isotherme:

$$\pi_{\tau=0} = D_0 \cdot |\varphi|^{\delta_0-1} \cdot \varphi \cdot \exp \left(\delta_1 \cdot \varphi + \frac{\delta_2}{2} \cdot \varphi^2 + \dots \right) \quad (21)$$

Entwickelt man die Exponentialfunktionen selbst in einer Reihe, dann wird Gl. (21):

$$\pi_{\tau=0} = D_0 \cdot |\varphi|^{\delta_0-1} \cdot \varphi \cdot \left[1 + \delta_1 \cdot \varphi + \frac{1}{2} \cdot (\delta_1^2 + \delta_2) \cdot \varphi^2 + \dots \right]. \quad (22)$$

Aus Bild 3 sieht man, daß δ von $\varphi = -1$ bis 0 nahezu linear von φ abhängt. Somit wird in erster Näherung für CO₂:

$$\delta = \delta_0 + (\delta_0 - \sigma) \cdot \varphi \quad (23)$$

und Gl. (21) im Bereich $\varphi = -1$ bis 0:

$$\pi_{\tau=0} = D_0 \cdot |\varphi|^{\delta_0-1} \cdot \varphi \cdot \exp ((\delta_0 - \sigma) \cdot \varphi). \quad (24)$$

An der Stelle $\varphi = -1$ kann D_0 berechnet werden:

$$D_0 = \exp (\delta_0 - \sigma). \quad (25)$$

Vincentini-Missoni, Joseph, Green und Levelt-Sengers [26] fanden für CO₂ $\delta_0 = 4,47$ und $D_0 = 2,32$, aus Gl. (25) folgt $D_0 = 2,34$. Gl. (25) ist aber auch für Wasser gültig; mit $\sigma = 4,26$ und $\delta_0 = 4,3$ folgt $D_0 = 1,04$. Diesen Wert erhält man auch aus der Analyse experimenteller Daten [30]. So ist zu vermuten, daß Gl. (24) als Korrespondenzgesetz der kritischen Isotherme angesehen werden kann [31].

4. Die Koexistenzkurve

Bereits um die Jahrhundertwende fand Verschaffelt [32], daß sich die Koexistenzkurve besser darstellen läßt, wenn man eine Reihenentwicklung mit Exponenten von $1/3$ wählt, statt $1/2$ oder $1/4$, wie es aus der Taylor-Entwicklung Gln. (6) und (10) folgt. Auch die ausführliche Studie der Koexistenzkurven an 12 Substanzen, die Goldhammer [33] 1910 veröffentlichte, wurde mit $\beta_0 = 1/3$ ausgeführt. Zu diesem Sachverhalt bemerkte van Laar [34], daß dieses Ergebnis inkonsistent mit der klassischen Theorie ist; entweder geht der kubische Charakter der Koexistenz-

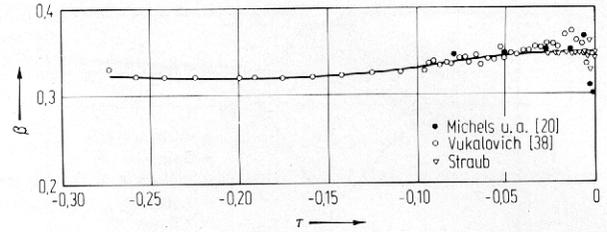


Bild 4. Exponent β der Koexistenzkurve von CO₂ über der reduzierten Temperatur $\tau = (T - T_k)/T_k$

kurve mit Annäherung an die kritische Temperatur in einen parabolischen über, oder es ist entgegen der klassischen Theorie eine Taylor-Entwicklung am kritischen Punkt nicht möglich. Letzteres wurde erst vor ca. 6 Jahren akzeptiert [1].

Über die optische Brechzahlmessung wurden die Koexistenzkurven von CO₂, N₂O und CClF₃ [17] bis auf wenige 10^{-3} K an die kritische Temperatur heran vermessen, Tabelle 3. Da die kritische Temperatur dabei selbst mit hoher Genauigkeit bestimmt werden konnte, ist die Temperaturdifferenz $T_k - T$ mit einer Unsicherheit von etwa 10^{-3} K behaftet, d. h. daß ein Fehler in τ kleiner als 10^{-5} ist. Diese Messungen wurden zusammen mit den CO₂-Werten von Michels u. a. [35] und den N₂O-Werten von Cook [36], von Levelt-Sengers, Straub und Vicentini-Missoni [37] einer eingehenden Analyse unterzogen. Für β_0 wurden Werte zwischen 0,345 und 0,354 gefunden.

In Bild 4 wird der Verlauf des Exponenten

$$\beta = \frac{\Delta \ln (\varphi' - \varphi'')}{\Delta \ln \tau} \quad (26)$$

über τ von CO₂ gezeigt, der mit einem Grenzwert $\beta_0 = 0,348$ bei $\tau = 0$ endet. Diese Kurve wurde bis zum Tripelpunkt mit aus tabellierten Werten [38] der koexistierenden Dichte errechnetem β ergänzt. Äußerst unrealistisch ist sicher die Annahme, daß zwischen $\tau = -10^{-5}$ und 0 β noch den klassischen Wert $1/2$ oder $1/4$ annehmen könnte. Bild 5 zeigt die Meßwerte von Straub und Michels u. a. in doppelt logarithmischem Maßstab aufgetragen; der Verlauf, wie ihn eine Gleichung nach Stein [16] mit $\beta_0 = 1/2$ ergibt, weicht weit über dem Rahmen der Meßgenauigkeit von den Meßwerten ab.

Der Verlauf von β über τ kann analog zu Gl. (20) in Form einer Reihe dargestellt werden.

Daraus folgt für die Koexistenzkurve:

$$\varphi' - \varphi'' = 2 B_0 |\tau|^{\beta_0} \cdot \exp \left(\beta_1 \cdot \tau + \frac{\beta_2}{2} \tau^2 + \dots \right). \quad (27)$$

5. Die isotherme Kompressibilität

Nach der Taylor-Entwicklung geht die isotherme Kompressibilität längs der kritischen Isochoren $\varphi = 0$ wie τ^{-1} nach unendlich, d. h. in Gl. (13) wird $\gamma_0 = 1$.

Tabelle 3. Koexistenzkurven von CO₂, N₂O und CClF₃

CO ₂ : Meßreihe 1			CClF ₃ (99,34% rein)		
t _k = 31,03 °C			t _k = 28,720 °C		
t °C	ρ'/ρ _k	ρ''/ρ _k	t °C	ρ'/ρ _k	ρ''/ρ _k
31,027	1,03816	0,96241	28,685	1,07876	0,92093
31,026	1,04448	0,95983	28,650	1,10417	0,89721
31,024	1,04793	0,95451	28,473	1,15775	0,84302
31,023	1,05138	0,95278	27,860	1,25006	0,75499
31,021	1,05325	0,94761	26,770	1,33701	0,67356
31,019	1,05771	0,94172	25,035	1,42748	0,59472
30,465	1,22213	0,78117	21,770	1,53754	0,50180
28,430	1,38009	0,63155			
25,687	1,49465	0,53539			
22,752	1,58232	0,46640			

CO ₂ : Meßreihe 2			N ₂ O		
t _k = 30,991 °C			t _k = 36,417 °C		
t °C	ρ'/ρ _k	ρ''/ρ _k	t °C	ρ'/ρ _k	ρ''/ρ _k
30,989	1,02682	0,96921	36,415	1,03332	0,96244
30,988	1,03320	0,96495	36,411	1,04008	0,95739
30,987	1,03703	0,95857	36,410	1,04685	0,95487
30,984	1,05094	0,95289	36,408	1,05110	0,94983
30,982	1,05236	0,94708	36,367	1,09145	0,90908
30,978	1,06073	0,93814	36,291	1,12835	0,87258
30,970	1,07094	0,92877	36,127	1,17096	0,83090
30,958	1,08513	0,91586	36,013	1,19273	0,81046
30,950	1,08995	0,91090	34,900	1,30329	0,70348
30,926	1,10457	0,89813	32,540	1,42633	0,59344
30,884	1,12401	0,87628	30,426	1,50093	0,53040
30,833	1,14344	0,85698	28,464	1,55734	0,48367
30,706	1,17452	0,82676	26,130	1,61428	0,43934
30,662	1,18374	0,81810	25,315	1,63140	0,42554
30,541	1,20417	0,79852	24,125	1,65649	0,40722
30,312	1,23567	0,76830	23,825	1,66220	0,40457
29,734	1,29242	0,71382			
29,115	1,33783	0,67168			
28,597	1,36876	0,64401			
27,828	1,40763	0,60925			
26,683	1,45673	0,56598			
25,480	1,50071	0,52866			
23,543	1,56030	0,48056			
21,508	1,61337	0,43842			

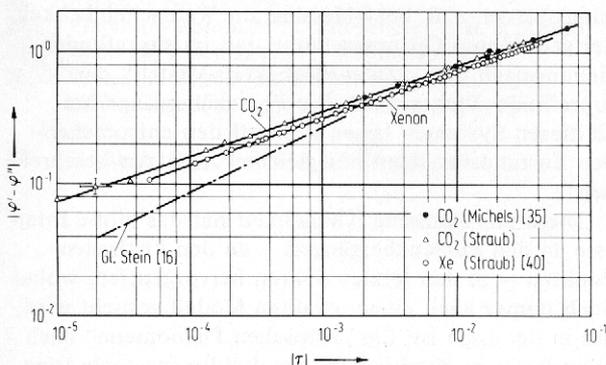


Bild 5. Koexistenzkurve von CO₂ und Xenon

Die Analyse experimenteller Daten ergibt γ₀-Werte zwischen 1,1 und 1,25.

Aus Lichtstreuungsmessungen haben Giglio und Benedek [39] für Xenon zu beiden Seiten der Koexistenzkurve 1,23 und 1,24 ermittelt, während Straub [40] aus eigenen und den p, ρ, T-Daten von Michels u. a. [41] γ ≈ γ' = 1,15 findet. Es wird angenommen, daß der Exponent γ oberhalb und γ' unterhalb der kritischen Temperatur gleich ist, wobei γ' längs der Koexistenzkurve durch Gl. (28) definiert ist

$$\left(\frac{\rho}{\rho_k}\right)^2 \rho_k \cdot K_T = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \pi}\right)_{k_0} (\varphi + 1) = \Gamma' |\tau|^{-\gamma'} \quad (28)$$

A. White und Maccabee [42] finden ebenfalls aus Lichtstreuungsmessungen für CO₂ γ = γ' = 1,17, während andere Angaben bei 1,25 liegen [26]. Die einzelnen Ergebnisse sollen hier nicht weiter diskutiert werden; sie sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Als sicher kann angenommen werden, daß γ ≈ γ' größer als der klassische Wert 1 ist.

6. Skalen-Regeln und Zustandsgleichung

Die experimentelle Überprüfung zeigt, daß die nach der klassischen Theorie notwendigen kritischen Exponenten nicht erreicht werden. So ist eine analytische Form der Zustandsgleichung am kritischen Punkt nicht gerechtfertigt. Einen Zusammenhang zwischen den kritischen Exponenten haben thermodynamisch exakt Rushbrooke [43], Griffiths [44] und Fisher [45] in Form von Ungleichungen formuliert:

$$\beta_0 \cdot (\delta_0 + 1) \geq 2 - \alpha_0 \quad (29)$$

$$\gamma_0 + 2 \cdot \beta_0 \geq 2 - \alpha_0 \quad (30)$$

Hierin ist α₀ der Exponent der spezifischen isochoren Wärmekapazität für φ = 0; er hat einen Wert von etwa 0,05 bis 0,15:

$$c_v = A \cdot |\tau|^{-\alpha_0} \quad (31)$$

Gln. (29) und (30) wurden inzwischen vielfach überprüft, wobei sich innerhalb der experimentellen Genauigkeit das Gleichheitszeichen als berechtigt bestätigte. In dieser Form nennt man Gln. (29) und (30) die „Skalen-Regeln“, sie sind auch gültig mit den klassischen Exponenten, wo α = 0 (c_{v,k} = konst) ist.

Die Skalen-Regeln lassen sich auf folgende einfache Weise herleiten. Die Zustandsgleichung π = π(φ, τ) wollen wir in drei Funktionen zerlegen:

$$\pi = \pi_1(\varphi, 0) + \pi_2(0, \tau) + \pi_3(\varphi, \tau) \quad (32)$$

π₁ ist die kritische Isotherme, π₂ die kritische Isochore für τ > 0 und die Dampfdruckkurve für τ < 0 und π₃

ist die Restfunktion von φ und τ abhängig. Eine genaue Kenntnis von π_2 ist für unsere Betrachtung im Augenblick nicht wesentlich. π_1 ist Gl. (21) oder (22); π_3 kann aus Gl. (13) durch Integration und Erweiterung mit zusätzlichen Gliedern gefunden werden:

$$\pi_3 = C_0 \cdot |\tau|^{\gamma_0-1} \cdot [\tau \cdot (\varphi + c_{12} \cdot \varphi^2 + \dots) +]. \quad (33)$$

In der Nähe des kritischen Zustandes werden in Gl. (21) und (33) die höheren Potenzen bedeutungslos, so daß die Zustandsgleichung um den kritischen Punkt symmetrisch wird und für kleine φ und τ die Form hat:

$$\pi = D_0 \cdot |\varphi|^{\delta_0-1} \cdot \varphi + C_0 \cdot |\tau|^{\gamma_0-1} \cdot \tau \cdot \varphi + \pi_2, \quad (34)$$

D_0 und C_0 müssen aus thermodynamischen Stabilitätsgründen positive Konstante sein, da $(\partial\pi/\partial\varphi)_\tau \geq 0$ sein muß. Für unterkritische Temperaturen $\tau < 0$ gibt es außer bei $\varphi = 0$ zwei weitere gleiche Lösungen für π wenn $\varphi = \varphi' = -\varphi''$ wird:

$$D_0 \cdot |\varphi|^{\delta_0-1} \cdot \varphi - C_0 \cdot |\tau|^{\gamma_0} \cdot \varphi = 0. \quad (35)$$

Aus (35) folgt die Koexistenzkurve:

$$\varphi' = -\varphi'' = \left(\frac{C_0}{D_0}\right)^{1/\delta_0-1} \cdot \tau^{\gamma_0/\delta_0-1} \quad (36)$$

Der Vergleich mit Gl. (12) liefert die Skalen-Regel:

$$\beta_0 = \frac{\gamma_0}{\delta_0 - 1} \quad (37)$$

und den Koeffizienten:

$$B_0 = \left(\frac{C_0}{D_0}\right)^{1/(\delta_0-1)} \quad (38)$$

Nimmt man für $\delta_0 = 4,3$ und für $\beta_0 = 0,35$, wird $\gamma_0 = 1,154$, was in guter Übereinstimmung mit unabhängigen Experimenten ist [42]. Für den Koeffizienten B_0 wurden aus der Analyse der Koexistenzkurve von CO_2 [37] Werte zwischen 1,94 und 1,97 gefunden. Aus Gl. (25) erhält man mit $\delta_0 = 4,3$ und aus (38) $D_0 = 1,97$ $C_0 = 17,8$. Dies ist in befriedigender Übereinstimmung mit den Meßwerten von White und Maccabee [42], die für $C_0 = \Gamma^{-1} = 13,9 \pm 1,2$ angeben und mit der Analyse aus [25, 26] mit $C_0 = 18,9$ und 16,3.

7. Andere Systeme

Von Widom [55] und Griffiths [44] wurde zur Beschreibung des asymptotischen Charakters von Phasenübergängen eine Zustandsgleichung in Form einer

homogenen Funktion vorgeschlagen. Diese Beziehung wurde von Vincentini-Missoni, Levelt-Sengers, Green und Joseph [25, 26] an CO_2 , Xe, He^4 und an den Ferromagneten CrBr_3 , Gd und Ni geprüft. Sie fanden nahezu universelle kritische Exponenten, Tabelle 4.

Tabelle 4. Kritische Exponenten verschiedener Systeme

Stoff	kritische Temperatur T_k in K	δ_0	β_0	γ_0	
Ising Modell		5,2	0,314	1,25	
binäre Flüssigkeiten					
$\text{CCl}_4/\text{C}_7\text{F}_{14}$	301,786		0,335	1,2	[48]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3/\text{C}_6\text{H}_{12}$	302,735		0,338		[49]
Nitroäthan/ 3 Methylpentan	299,609		0,329	1,26	[50]
binäre Flüssigmetalle					
Ga/Hg	476,47		0,335		[47]
Ordnung-Unordnung					
β -Messing	741,15		0,305	1,25	[51]
Ferromagnet					
Ni	626,5	4,48	0,375	1,31	[26]
Gd	292,05	4,39	0,370	1,28	[26]
CrBi_3	32,841	4,32	0,364	1,21	[26]
λHe^4	2,18		0,333		[2]

Zur allgemeinen Beschreibung von Phasenübergängen ist es zweckmäßig, einen Ordnungsparameter nach Landau und Lifschitz [46] einzuführen, der unterhalb der kritischen Temperatur den Ordnungszustand der Phasen angibt und der bei der kritischen Temperatur, wo der Unterschied zwischen den Phasen verschwindet, Null wird. Im fluiden System ist dieser Ordnungsparameter die Dichtedifferenz $\rho - \rho_k$ oder auch $\rho' - \rho''$, im magnetischen System die Magnetisierung, bei binären Lösungen oder Legierungen die Konzentrationsdifferenz der Phasen, im Ordnungs-Unordnungssystem, z. B. bei β -Messing, die Wahrscheinlichkeit der geordneten Gitterbesetzung und im suprafluiden Helium nach dem „Zwei-Flüssigkeits-Modell“ der suprafluide Dichteanteil. Die Phasenübergänge bei all diesen Systemen lassen sich mit den entsprechenden Zustandsvariablen mit gleichen Ansätzen beschreiben.

Diese physikalische Ähnlichkeit hat das große Interesse an den Phasenübergängen – an den kritischen Punkten – in den letzten Jahren hervorgerufen, wobei noch immer nach einem exakten Modell gesucht wird, das in der Lage ist, die „kritischen Phänomene“ auch quantitativ zu beschreiben; das dreidimensionale Ising-Modell (Gittergas) kann dies nur näherungsweise,

Tabellen 2 und 4. So wird man in nächster Zeit weiterhin auf empirische und halbempirische Zustandsgleichungen angewiesen sein. Die Skalen-Regeln und die am kritischen Punkt asymptotisch nicht-analytischen Zustandsgleichungen sind ein verbesserter Ansatz nach den in der Umgebung des kritischen Zustandes nicht sehr erfolgreichen analytischen Gleichungen.

Literatur

1. Green, M. S., Sengers, J. V.: Critical Phenomena, Proceeding of a Conference Nat. Bur. Std. (U. S.) Misc. Publ. 273 (1966).
2. Fisher, M. E.: *Physics* 30 (1967) 615/730.
3. Heller, P.: *Physics* 30 (1967) 731/826.
4. Kadanoff, L. P. u. a.: *Rev. Mod. Phys.* 39 (1967) 395/431.
5. Plank, R.: *Forsch. Ing. Wes.* 7 (1936) 161/173.
6. Plank, R.: *Forsch. Ing. Wes.* 29 (1963) 135/142.
7. Baehr, H. D.: *Forsch. Ing. Wes.* 29 (1963) 143/146.
8. Baehr, H. D.: *Brennstoff, Wärme, Kraft* 15 (1963) 514/522.
9. Baehr, H. D.: *Forsch. Ing. Wes.* 32 (1966) 1/7.
10. Baehr, H. D.: *Proc. Fourth Symp. Thermophys. Prop. Uni. of Maryland* 1968, S. 72/78 ASME New York.
11. Straub, D.: *Kältetechnik* 18 (1966) 199/202.
12. Krüger, K.: *Fortsch. Ber. VDI-Zeitschrift, Reihe 6, Nr. 1* (1965).
13. Bernhard, W.: *Dissertation TU Braunschweig* 1968.
14. Stein, W. A.: *Forsch. Ing. Wes.* 35 (1969) 13/16.
15. Stein, W. A.: *Forsch. Ing. Wes.* 35 (1969) 147/156.
16. Stein, W. A.: *Kältetechnik* 21 (1969) 186/192.
17. Straub, J.: *Dissertation TH München* 1965.
18. Straub, J.: *Chem.-Ing. Techn.* 39 (1967) 291/296.
19. Larsen, S. Y., Mountain, R. D., Zwanzig, R.: *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 2187/2190.
20. Michels, A., Michels, C., Wouters, H.: *Proc. Roy. Soc. London A* 153 (1936) 201/213 u. 214/224.
21. Stein, W. A.: *Dissertation TH Braunschweig* 1965.
22. Wallace, B., Meyer, H.: *Phys. Rev. A* Vol. 2 (1970) 1563/1575.
23. Chase, C. E., Bitter, F., Zimmermann, G. O.: *Proceedings of the Eleventh Int. Conf. on Low Temp. Phys. St. Andrews* 1968, S. 224/230, edited by Allen, Finlayson, McCall.
24. Weber, L. A.: *Preprint*.
25. Vincentini-Missoni, M., Levelt-Sengers, J. M. H., Green, M. S.: *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969) 389/393.
26. Vincentini-Missoni, M., Joseph, R. J., Green, M. S., Levelt-Sengers, J. M. H.: *Phys. Rev. B* 1 (1970) 2310.
27. Straub, J.: *Phys. Lett.* 31A (1970) 453/454.
28. Kiang, C. S.: *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 47/50.
29. Fisher, M. E.: *Physics* 3 (1967) 255/283.
30. Straub, J.: *In Vorbereitung*.
31. Straub, J.: *In Vorbereitung*.
32. Verschaffelt, J. E.: *Comm. Leiden* 28 (1896) u. 55 (1900).
33. Goldhammer, D. A.: *Z. Phys. Chem.* 71 (1910) 577.
34. van Laar, J. J.: *Proc. Koninkl. Akad. Wetenschap Amsterdam* 14^I, 428 (1911–1912) u. 14^{II}, 1091 (1911–1912).
35. Michels, A., Blaisse, B., Michels, C.: *Proc. Rog. Soc. London A* 160 (1937) 358/375.
36. Cook, D.: *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 716/723.
37. Levelt-Sengers, J. M. H., Straub, J., Vincentini-Missoni, M.: *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 5035/5050.
38. Vukalovich, Altunin, V. V.: *Thermophysical Properties of Carbon Dioxide Transl. into English, Collet's (Publishers) LTD, London, Wellingborough* (1968).
39. Giglio, M., Benedek, G. B.: *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 1145/1149.
40. Straub, J.: *In Vorbereitung*.
41. Michels, A., Wassenaar, T., Louwerse, P.: *Physica* 20 (1954) 99.
42. White, J. A., Maccabee, B. S.: *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971) 1468/1471.
43. Rushbrooke, G. S.: *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 842.
44. Griffiths, R. B.: *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1958.
45. Fisher, M. E.: *J. Math. Phys.* 5 (1964) 944/962.
46. Landau, L. D., Lifschitz, E. M.: *Theoretische Physik Bd. V, Berlin: Akad. Verlag* 1966.
47. Schürmann, H. K., Perks, R. D.: *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971) 367/370.
48. Thompson, D. R., Rice, O. K.: *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3547.
49. Warren, C., Webb, W. W.: *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 3694.
50. Wims, A. M., Sengers, J. V., McIntyre, D., Shereshefsky, J.: *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 3042/3049.
51. Als-Nielsen, J., Dietrich, O.: *Phys. Rev.* 153 (1966) 706.
52. Vincentini-Missoni, M., Levelt-Sengers, Green, M. S.: *J. Nat. Bur. Stand.* 73A (1969) 563/583.
53. Levelt-Sengers, J. M. H.: *7th Intern. Conf. on Properties of Steam, Tokyo* 1968.
54. Levelt-Sengers, J. M. H.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 9 (1970) 470/480.
55. Widom, B.: *J. chem. Phys.* 43 (1965) 3898.

Dr.-Ing. J. Straub
 Institut A für Thermodynamik
 der Technischen Universität München
 D-8 München 2 (Deutschland)
 Postfach 202 420

Eingegangen am 1. September 1971