

Konzentrationsgleichgewicht von flüssig-gasförmigen binären Gemischen in der Nähe des kritischen Zustandes

Gewidmet Herrn Professor Dr.-Ing. Jan Jůza, korrespondierendem Mitglied Tsch SAW, anlässlich seines achtzigsten Geburtstages

J. STRAUB, E. REILE

Von den binären Gemischen SF₆/CO₂, SF₆/R23 und R13 B1/R13 wurde längs einer isochoren Zustandsänderung im flüssig-gasförmigen Zweiphasengebiet die Koexistenzkurve des Konzentrationsgleichgewichts und der Dichte in der näheren Umgebung des kritischen Zustandes gemessen. Die Konzentrationsdifferenz der sieben Gemische unterschiedlicher mittlerer Konzentration läßt sich analog zur Dichtedifferenz $(\rho' - \rho'') \sim (T_c - T)^\beta$ in einem Potenzgesetz $(x' - x'') \sim (T_c - T)^\beta$ darstellen. Während für die Dichtedifferenz der Gemische ein Exponent $\beta = 0.345 \pm 0.005$ gefunden wurde, wie er nach der Literatur für reine Stoffe bekannt ist, wurde für die Konzentrationsdifferenz ein in der Größenordnung gleicher aber mit $\beta' = 0.385 \pm 0.02$ etwas größerer Exponent ermittelt.

1. Einleitung

Untersuchungen des flüssig-gasförmigen Zweiphasengebietes von reinen Stoffen und Gemischen in der Umgebung ihres kritischen Punktes waren von jeher für die Thermodynamik von besonderem Interesse wegen der speziellen Eigenschaften des kritischen Punktes als Endpunkt des zweiphasigen Zustandsbereichs. Experimentelle Untersuchungen werden dazu herangezogen, um notwendige Aufschlüsse zu erhalten zur

- Theorie der Phasenübergänge,
- Aufklärung über die molekulare Struktur der Fluide,
- Entwicklung physikalischer Strukturmodelle,
- Überprüfung der Universalitätshypothese kritischer Phänomene,
- Aufstellung physikalisch fundierter Zustandsgleichungen,
- Entwicklung der Gesetze korrespondierender Zustände mit dem kritischen Punkt als Zentralpunkt von Zustandsgleichungen.

Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment traten schon um die Jahrhundertwende [1, 2] auf, jedoch wurde erst vor ca. 20 Jahren durch eine Reihe sehr präziser Experimente der sogenannte

Johannes Straub, Professor, Dr.-Ing. habil., Lehrstuhl A für Thermodynamik, Technische Universität München, Postfach 20 24 20, D-8000 München 2; Erhard Reile, Dr.-Ing., jetzt MTU München, Postfach 50 06 40, D-8000 München 50, BRD.

„nicht-klassische“, „nicht-analytische“ charakter des kritischen Zustandes erhärtet [3]. Das kritische Verhalten drückt sich makroskopisch in den sogenannten „kritischen Exponenten“ aus, die je nach Theorie bestimmte Werte annehmen. So sind nach der klassischen Molekularfeldtheorie die Exponenten ganze Zahlen oder Brüche von ganzen Zahlen, während sie nach den Experimenten und dem Ising Modell nicht ganzzahlig sind. Z. B. ist der kritische Exponent β der Koexistenzkurve

$$(\rho' - \rho'') \sim (T_c - T)^\beta \quad (1)$$

nach der van der Waals-Gleichung $1/2$, während er in Experimenten bis sehr nahe an die kritische Temperatur heran zu 0.34 ± 0.01 gemessen wird.

Heute betrachtet man den nicht-analytischen Charakter des kritischen Zustandes allgemein als gesichert, obwohl es für Flüssigkeiten noch keine Theorie gibt, die die gemessenen kritischen Exponenten wiederzugeben in der Lage ist. Die kritischen Exponenten haben die erstaunliche Eigenschaft der „Universalität“, d.h. man findet nahezu gleiche Werte der Exponenten bei durchaus verschiedenartigen Systemen wie reine Fluide, binäre Flüssigkeiten, Legierung mit Mischungslücke, magnetische Systeme usw.. Diese Universalität wird auf die mit Annäherung an den kritischen Zustand in gleicher Weise zunehmende Fluktuation des Ordnungsparameters der verschiedenen Systeme zurückgeführt und das kritische Verhalten wird allein durch diese Fluktuationen bestimmt und nicht mehr durch die individuellen molekularen Wechselwirkungen. Im gasförmigen-flüssigen System ist der Ordnungsparameter die Dichtedifferenz zur kritischen Dichte, bei binären flüssig-flüssig Systemen die Konzentrationsdifferenz zwischen der Phasenkonzentration und der mittleren Konzentration, die sich in beiden Phasen bei der kritischen Temperatur einstellt. Während bei reinen Fluiden und binären flüssig-flüssig Gemischen eine große Zahl von Messungen vorliegt, fehlen solche bei binären Gemischen im flüssig-gasförmigen Zweiphasengebiet. Erste Messungen [4] bestätigten, daß der Verlauf der Dichte durch einen Exponenten wie bei den reinen Fluiden beschrieben wird. Ob aber auch die Konzentrationsunterschiede in der gasförmigen und flüssigen Phase einer ähnlichen Gesetzmäßigkeit wie die der binären flüssig-flüssig Gemische [5] unterliegen und sich der Konzentrationsunterschied der Komponente A durch eine Beziehung

$$(x_A' - x_A'') \sim (T_c - T)^{\beta'} \quad (2)$$

ausdrücken läßt, konnte bisher nicht bestätigt werden, da Messungen des Konzentrationsunterschieds in binären gasförmig-flüssigen Gemischen bei konstanter mittlerer Konzentration und längs isochorer Zustandsänderung gänzlich fehlen. Die isochore Zustandsänderung bei konstanter mittlerer Konzentration und Dichte des Fluids ist notwendig, damit entsprechend der Gibbs'schen Phasenregel die Dampfdruckkurve und die Koexistenzkurve der Dichte und der Konzentration eine nur einparametrische Funktion der Temperatur wird, d.h. das Gemisch verhält sich wie eine reine Substanz.

Ziel der Arbeit war es, bei Gemischen unterschiedlicher Konzentration jeweils die Koexistenzkurve der Dichte und die Gleichgewichtskonzentrationen in den Phasen zu messen und zu jedem Gemisch die kritischen Stoffparameter zu ermitteln. Daraus wurden nach Gl. (1) und (2) die Werte der kritischen Exponenten β und β' bestimmt.

2. Versuchsaufbau

Der Aufgabenstellung entsprechend wurde eine druckfeste Meßzelle mit Glasfenstern gebaut, die mit einem Wasserkreislauf auf besser ± 0.01 K temperiert werden konnte. In die Meßzelle ist ein Glasprisma eingebaut, um die Brechungsindizes der beiden Phasen gleichzeitig nach dem Refraktionsprinzip messen zu

können, aus denen über die Lorentz — Lorenz Beziehung die Dichten der koexistierenden Phasen berechnet werden können. Die Druckmessung erfolgt über eine Druckwaage, die über ein Differenzdrucksystem an die Kammer angeschlossen war und eine Messung des Absolutdruckes auf etwa ± 5 mbar erlaubte. Die Temperaturmessung wurde an verschiedenen Stellen der Meßzelle mit Thermoelementen über einen Kompensator ausgeführt, wobei die Genauigkeit etwa ± 5 mK betrug. Zur Konzentrationsmessung in den beiden Phasen waren am Boden und an der Decke der Meßzelle kleine Probeentnahmeräume vorgesehen, die gegen die Hauptkammer und nach außen absperrbar waren. Aus diesen Räumen wurden nach der jeweiligen Einstellung des Gleichgewichts die Proben aus der gasförmigen und flüssigen Phase entnommen und über ein dosierbares Meßvolumen zur Analyse einem Gaschromatographen zugeführt. In der Gasphase war das Entnahmevolumen variabel, um die Entnahmemenge der jeweiligen Gasdichte anpassen zu können. Obwohl die Entnahmemengen für die Konzentrationsanalyse sehr gering im Verhältnis zur Gesamtmasse der Versuchssubstanz waren, konnte durch einen an der Meßzelle angebrachten verstellbaren Kolben nach jeder Probeentnahme die mittlere Dichte der Füllsubstanz wieder hergestellt werden. So war es möglich, die Bedingung konstanter mittlerer Dichte bei konstanter mittlerer Konzentration während einer Meßreihe aufrechtzuerhalten. Die Meßzelle wurde mit den gewünschten Komponenten so gefüllt, daß der Flüssigkeitsspiegel über den ganzen Temperaturbereich in der Mitte der Meßzelle verblieb, was, wie frühere Erfahrungen zeigten, einer Kammerfüllung von kritischer Dichte entspricht. Die kritische Temperatur wurde durch visuelle Beobachtung des Verschwindens und wieder Auftretens der Phasengrenzfläche ermittelt, was nach wie vor, wenn die Temperatursteuerung sehr langsam vorgenommen wird, eine der besten Methoden zu ihrer Bestimmung ist. Genauer noch läßt sich durch die Brechzahlmessung bei Extrapolation der Brechzahldifferenz ($n' - n''$) $\rightarrow 0$ die kritische Temperatur ermitteln. Die mittlere Konzentration wurde im homogenen einphasigen Zustand gemessen, wobei die Meßzelle zur Probeentnahme um etwa 5 K über die kritische Temperatur erwärmt wurde. Die Konzentrationsmessungen aus beiden Probeentnahmestellen stimmten innerhalb der Genauigkeit der Konzentrationsmessung, die auf etwa ± 0.5 % geschätzt wird, überein.

3. Versuchssubstanzen

Als Grundsubstanz zur Bildung der Gemische wurde Schwefelhexafluorid SF₆ gewählt, da es ein nahezu kugelförmiges Molekül ohne Dipolmoment darstellt und dabei eine vergleichsweise hohe molare Masse aufweist. SF₆ wurde in 4 verschiedenen Konzentrationen mit Kohlendioxid gemischt, das ein dreimal leichteres Molekül und ebenfalls ohne Dipolmoment ist. In zwei Konzentrationen wurde SF₆

Tabelle 1 — Kritische Parameter der Versuchssubstanzen
 Tabuľka 1 — Kritické parametry zkoumaných látok
 Таблица 1 — Критические параметры исследуемых веществ

Substanz	T_c [K]	P_c [bar]	ρ_c [g/cm ³]	n_c	LL [cm ³ /mol]	M [g/mol]
SF ₆	318,73	37,38	0,741	1,0878	11,35	146,0
+32 % CO ₂	308,81	45,50	0,692	1,0917	9,85	113,4
+42 % CO ₂	304,78	48,69	0,671	1,0932	9,38	103,2
+68 % CO ₂	296,67	57,78	0,605	1,0985	8,17	76,8
100 % CO ₂	304,19	73,72	0,464	1,1077	6,67	44,0
+50 % R23	300,15	43,58	0,665	1,0868	9,27	108,2
+70 % R23	296,17	45,00	0,612	1,0846	8,42	92,8
100 % R23	299,17	48,80	0,516	1,0804	7,17	70,0
CCIF ₃ (R13)	301,93	38,2	0,578		11,87	104,93
56,1 % R13B1	324,60	39,76				
CBrF ₃ (R13B1)	340,19	40,63	0,745		14,74	148,93

mit Trifluormethan (CHF₃, R23) untersucht, dieses weist ein sehr hohes Dipolmoment auf ($\mu = 1.63$ Debye), das in etwa mit Wasser (1.85) vergleichbar ist. In einer Konzentration wurde dazu noch R13 B1 (CBrF₃) und R13 (CCIF₃) untersucht, beide Stoffe haben ein gleich großes Dipolmoment von 0.65 Debye.

Die Versuchssubstanzen mit den gemessenen kritischen Parametern sind in Tabelle 1 angegeben; siehe hierzu auch [5, 6, 7].

4. Koexistenzkurve

Aus den simultan gemessenen Brechzahlen der flüssigen und gasförmigen Phase n' und n'' kann über die Lorentz – Lorenz Beziehung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{\rho} = LL \quad (3)$$

die Dichte berechnet werden, wenn die molare Refraktion oder Lorentz – Lorenz Konstante LL bekannt ist und als konstant angenommen werden kann

$$LL' = LL'' = LL_c = \text{konst.} \quad (4)$$

Nach bisher bekannten Untersuchungen [5] ist LL von der Dichte nur schwach und von der Temperatur nahezu unabhängig. In gewissen Grenzen der Dichte kann LL als konstant betrachtet werden, dies gilt auch über die Phasengrenze hinweg und am kritischen Punkt. Mit der hier angewendeten Methode kann auch die kritische

Tabelle 2 — Koeffizienten und Exponenten der Koexistenzkurve nach Gln. (6) und (7)
 Tabulka 2 — Součinitelé a exponenty mezní křivky podle rov. (6) a (7)
 Таблица 2 — Коэффициенты и показатели в ур. (6) и (7)

	A	B	β
100 % SF ₆	0,769	3,94	0,348
32 % CO ₂	0,837	3,64	0,339
42 % CO ₂	0,737	3,61	0,342
68 % CO ₂	0,810	3,95	0,355
100 % CO ₂	0,778	3,92	0,350
24,5 % R23	0,733	3,72	0,340
50 % R23	0,769	3,89	0,350
70 % R23	0,898	4,00	0,351
84,8 % R23	0,929	3,89	0,339
100 % R23	1,11	4,00	0,342

Brechzahl selbst gemessen bzw. durch Extrapolation der Brechzahlen zur kritischen Temperatur

$$\frac{n' + n''}{2} \Big|_{T \rightarrow T_c} = n_c \quad \text{bestimmt werden.}$$

Damit und mit der vorher getroffenen Annahme lassen sich die reduzierten Dichten allein durch die Brechzahlen darstellen:

$$\frac{\varrho}{\varrho_c} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{n_c^2 + 2}{n_c^2 - 1} \quad (5)$$

Damit kann die Koexistenzkurve mit dem Potenzansatz

$$\frac{\varrho' - \varrho''}{\varrho_c} = B \cdot \tau^\beta \quad (6)$$

und dem rektilinearen Durchmesser

$$\frac{\varrho' + \varrho''}{2\varrho_c} = 1 + A \cdot \tau \quad (7)$$

dargestellt werden, wobei $\tau = 1 - T/T_c$ ist.

Die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung sind in Tabelle 2 dargestellt, siehe auch hierzu [6].

Die Zahlenwerte der Koeffizienten wie die der Exponenten liegen sehr nahe zusammen. Eine von der Konzentration abhängige Tendenz ist nicht eindeutig feststellbar. Der kritische Exponent ergibt sich im Mittel zu

$$\beta = 0.345 \pm 0.005,$$

was in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten der Literatur ist.

Tabelle 3 — Koeffizienten und Exponenten der Konzentrationsmessung
 Tabulka 3 — Součinitelé a exponenty měřené koncentrace
 Таблица 3 — Коэффициенты и показатели измерений концентрации

Gemisch	Mittlere Konzentration			Δx_m	x_r	β'
	x_m	in %	\bar{x}			
R13B1/R13	43.9		44.1	0.36	0.232	0.364
SF ₆ /CO ₂	29.5		29.8	0.526	0.343	0.383
SF ₆ /CO ₂	41.1		41.5	0.50	0.340	0.390
SF ₆ /CO ₂	67.9		68.3	0.368	0.242	0.388
SF ₆ /CO ₂	76.5		76.7	0.142	0.097	0.379
SF ₆ /CHF ₃	70.0		70.1	0.169	0.102	0.404
SF ₆ /CHF ₃	49.7		50.3	0.362	0.265	0.389

x_m ist die gemessene mittlere Konzentration, bezogen auf die zweite Komponente,
 \bar{x} nach Gl. (9) berechnet, x_r nach Gl. (8) definiert, Δx_m nach Gl. (9) definiert.

5. Konzentrationsgleichgewicht

Analog zu den Gln. (6) und (7) läßt sich die Konzentrationsdifferenz zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase und der rektileare Durchmesser der Konzentration mit den folgenden Ansätzen darstellen:

$$x'' - x' = x_r \cdot \beta' \quad (8)$$

$$\frac{x'' + x'}{2} = \bar{x} + \Delta x_m \cdot \tau \quad (9)$$

Dabei sind x'' und x' die Konzentrationen einer Komponente in der Gasphase bzw. der flüssigen Phase.

Die Koeffizienten x_r , Δx_m und \bar{x} und die Exponenten β' sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die mittlere Konzentration ist immer auf die leichter siedende Komponente bezogen, wobei x_m der gemessene Wert und \bar{x} der aus Gl. (9) für $\tau \rightarrow 0$ extrapolierte Wert ist. Die Übereinstimmung zwischen beiden Werten ist im Rahmen der Meßgenauigkeit gegeben.

Die Standardabweichung für den Exponenten β' betrug für alle Meßreihen maximal 0.04 und ist wesentlich größer als die Auswertung der Dichtekurven, was natürlich auf die wesentlich größere Ungenauigkeit und die geringere Anzahl der Werte der Konzentrationsmessung zurückzuführen ist. Der Mittelwert des Exponenten ist:

$$\beta' = 0.385 \pm 0.02 .$$

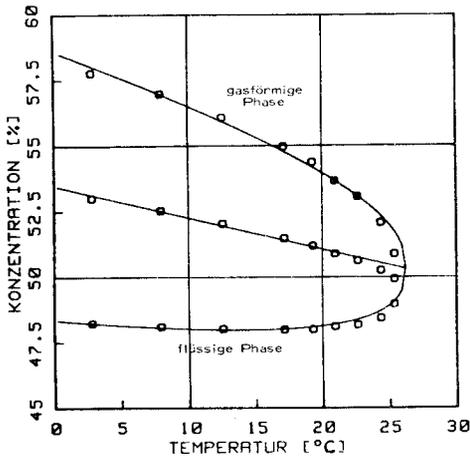


Bild 1. Konzentrationsverlauf von CHF_3 des Gemisches mit 50,3 % SF_6 und 49,7 % CHF_3 über der Temperatur

Obr. 1. Průběh koncentrace CHF_3 směsi 50,3 % SF_6 a 49,7 % CHF_3 v závislosti na teplotě

Рис. 1. Температурная зависимости концентрации CHF_3 смеси 50,3 % SF_6 и 49,7 % CHF_3

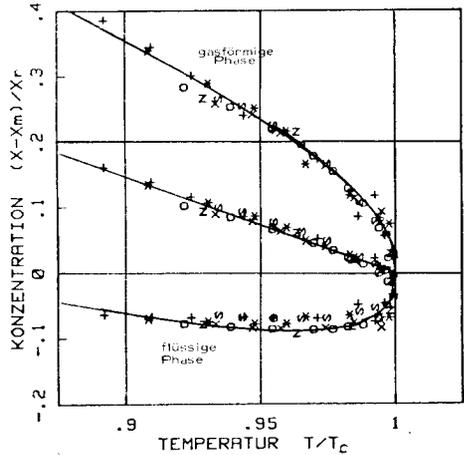


Bild 2. Reduzierte Konzentration mit dem Parameter $(x - x_m)/x_r$ der flüssigen und gasförmigen Phase aller untersuchten Gemische $\text{SF}_6\text{—CO}_2$ und $\text{SF}_6\text{—CHF}_3$ über der reduzierten Temperatur. Symbole wie in Bild 3

Obr. 2. Redukovaná koncentrace podle parametru $(x - x_m)/x_r$ kapalně a plynně zkoumaných směsí $\text{SF}_6\text{—CO}_2$ a $\text{SF}_6\text{—CHF}_3$ v závislosti na redukované teplotě (symboly viz obr. 3)

Рис. 2. Обобщенная концентрация $(x - x_m)/x_r$ жидкой и газовой фазы исследуемых смесей $\text{SF}_6\text{—CO}_2$ и $\text{SF}_6\text{—CHF}_3$ в зависимости от приведенной температуры (обозначение по Рис. 3)

An den Experimenten ist auffallend, daß unabhängig von der Zusammensetzung der Gemische und der mittleren Konzentration der Exponent in etwa gleich ist. Er ist eindeutig und in allen Fällen größer als der Exponent der Dichte, dies ist nicht allein auf die größere Unsicherheit der Konzentrationsmessung zurückzuführen, sondern dürfte eine Abweichung von einer postulierten Universalitätshypothese sein. Gasförmig-flüssige Gemische sind bisher noch keiner Universalitätsklasse zugeordnet worden, da keine Messungen der Exponenten β und β' bekannt geworden sind.

In Bild 1 ist am Beispiel des Gemisches $x_m = 49,7$ mol % CHF_3 ($\bar{x} = 50,3$ %) und 50,3 % SF_6 die gute Wiedergabe der Meßwerte durch die nach Gl. (8) berechneten Ausgleichskurven demonstriert, dabei sind die Konzentrationen des leichter flüchtigen CHF_3 aufgetragen. Der obere Kurvenast stellt die Werte der Gasphase, der untere die der flüssigen Phase dar. Die Mittelwerte nach Gl. (9) zeigen auch die Anwendbarkeit des Gesetzes, des rektilinearen Durchmessers auf

die Konzentration. Analoge Konzentrationsverläufe wurden bei allen untersuchten Gemischen beobachtet.

Eine korrespondierende Darstellung der Ergebnisse erhält man, wenn man den Konzentrationsparameter mit der Konzentrationsdifferenz zur mittleren Konzentration bezogen auf den Wert x_r entsprechend $(x - x_m)/x_r$ über der reduzierten Temperatur T/T_c darstellt, siehe Bild 2.

Ähnlich wie die koexistierenden Dichten lassen sich alle Gemische näherungsweise durch wenige Parameter beschreiben. Gln. (8) und (9) nehmen dann die Form an

$$\frac{x'' - x'}{x_r} = \tau^{\beta'} \quad (10)$$

und

$$\frac{x'' + x'}{2x_r} = \frac{\bar{x}}{x_r} + \frac{\Delta x_m}{x_r} \cdot \tau \quad (11)$$

Die Steigung in der normierten Darstellung $\Delta x_m/x_r$ gibt einen Mittelwert von 1.5 ± 0.15 . Somit kann durch die Bestimmung von Δx_m bzw. x_r die Phasenkonzentration dieser Gemische näherungsweise berechnet werden.

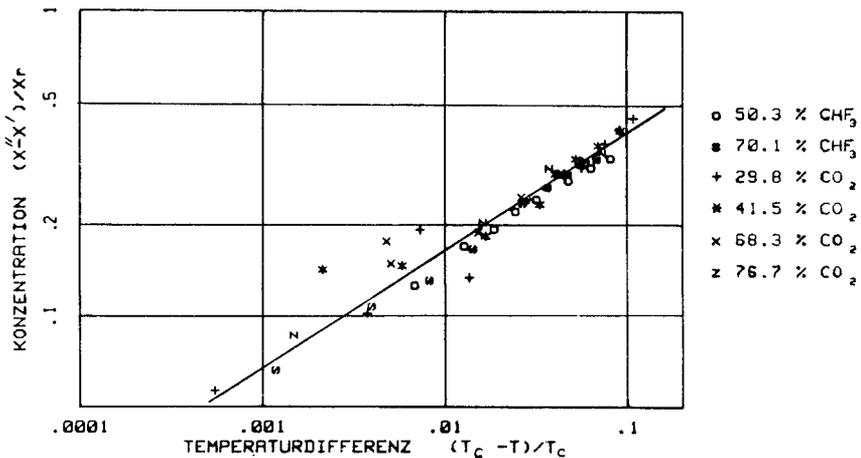


Bild 3. Doppelt logarithmische Auftragung der reduzierten Konzentrationsdifferenz $(x'' - x')/x_r$ über der reduzierten Temperaturdifferenz $\tau = 1 - T/T_c$

Obr. 3. Závislost $\log [(x'' - x')/x_r]$ na $\log [1 - T/T_c]$ pro sledované směsi

Рис. 3. Зависимость $\log [(x'' - x')/x_r]$ от $\log [1 - T/T_c]$ для исследуемых смесей

Die logarithmische Darstellung der Konzentrationsdifferenz, Bild 3, $(x'' - x')/x_r$ über der reduzierten Temperaturdifferenz τ zeigt den Exponenten β' und die durch Meßunsicherheiten bedingte Streuung der einzelnen Werte. Da die Konzen-

trationsdifferenz zur kritischen Temperatur hin gegen Null geht, wird naturgemäß die Streuung der Differenzwerte durch die Meßunsicherheit größer.

Der Ansatz nach Gl. (8) und (9) bzw. Gl. (10) und (11) ist im vorliegenden Fall nur bis zu einer reduzierten Temperatur von $T/T_c = 0.9$ experimentell untersucht worden. Mit größerer Entfernung von der kritischen Temperatur nimmt die Masse der gasförmigen Phase gegenüber der Masse der flüssigen Phase drastisch ab, so daß trotz weiter ansteigender Konzentration der leichter flüchtigen Komponente in der Gasphase die Konzentration x' der flüssigen Phase wieder den Mittelwert x_m annimmt. Dieses Verhalten ist bedingt durch die isochore Zustandsänderung von konstant bleibender Masse des Gemisches, bei konstantem Volumen und konstanter mittlerer Konzentration.

6. Diskussion

In der vorliegenden Untersuchung sind — soweit den Autoren bekannt — erstmals in binären flüssig-gasförmigen Gemischen die Dichten und die Konzentrationen in beiden Phasen längs der kritischen Isochoren in der Nähe des kritischen Zustandes gemessen worden. Ziel der Untersuchung war es, die Universalitätshypothese an binären flüssig-gasförmigen Gemischen zu überprüfen und die aus den Potenzansätzen gewonnenen kritischen Exponenten der Dichtekoexistenzkurve und der Konzentrationskurve zu ermitteln. Die Dichten wurden über Brechzahlmessungen ermittelt und die Konzentrationen in den Phasen durch Probeentnahmen.

Für die Dichte wurde der Exponent β zu 0.345 ± 0.005 ermittelt, was in guter Übereinstimmung mit bekannten Werten der Literatur ist. Die experimentell bestimmten Werte für β liegen im allgemeinen immer höher als der theoretische Wert der nach dem Landau – Ginzberg – Wilson Modell [8] mit 0.325 heute als Bestwert angesehen wird. Man muß bei diesem Vergleich vielleicht davon ausgehen, daß die theoretischen Modelle nur für den Ferromagneten entwickelt sind und über die Universalitätshypothese auf andere Systeme übertragen werden. Die Unterschiede zum theoretischen Modell sind sicher darin zu suchen, daß im gasflüssigen System zwei Phasen entstehen und bei unterkritischer Temperatur gleichzeitig existent sind, und sich zwischen den Phasen eine Grenzflächenspannung endlicher Größe ausbildet. Dies Verhalten weist ein Ferromagnet nicht auf, möglicherweise kann hiermit der „Universalitätsdefekt“ erklärt werden.

Der Exponent β' für die Konzentrationsdifferenz ist mit 0.385 ± 0.02 größer als der Wert β . Es liegt bisher keine theoretische Abschätzung vor, in welcher Größe dieser Exponent liegen sollte, so ist es zunächst jedenfalls erstaunlich genug, daß er unabhängig von den Gemischkomponenten und der mittleren Konzentration näherungsweise gleich ist und in der „Größenordnung“ von β liegt. Definiert man

für die kritischen Phänomene und deren Exponenten den Begriff der Universalität nicht zu eng, sondern so, daß durch die Potenzgesetze die Tendenz der Phänomene beschrieben wird, dann lassen sich auch die kritischen Exponenten von flüssig-gasförmigen Gemischen sowohl im Verhalten ihres Dichteverlaufs wie des Konzentrationsverlaufs in diese „Universalität“ einordnen. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß bestimmte Stoffgemische gänzlich aus diesem Rahmen fallen.

Anmerkung: An dieser Stelle sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft Bonn-Bad Godesberg für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

LITERATUR

- [1] VERSCHAFFELT, J.: *Comm. Leiden* 28, 1896; *Comm. Leiden*, 56, 1900. — [2] LEVELT-SENGERS, J. M. H.: *Critical exponents at the turn of the century. Physica*, 82A, 1976, 319—351. — [3] *Critical phenomena. Proceedings of Conference Washington, D. C. 1965*, edited by GREEN, M. S.—J. V. SENGERS. NBS Publication. 273. — [4] STRAUB, J.: *Dichtemessungen am kritischen Punkt mit einer optischen Methode bei reinen Stoffen und Gemischen. Dissertation Technische Universität München*, 1965. — [5] RATHJEN, W.—STRAUB, J.: *Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von reinen Kältemitteln vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt. Wärme- u. Stoffübertragung*, 14, 1980, 59—63. — [6] REILE, E.—JANY, P.—STRAUB, J.: *Messung der Temperaturleitfähigkeit reiner Fluide und binärer Gemische mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung. Wärme- u. Stoffübertragung*, 18, 1984, 99—108. — [7] DO, VUONG TUONG: *Experimentelle Untersuchung thermischer Stoffeigenschaften. Dissertation Technische Universität München*, 1982. — [8] SENGERS, J. V.: *Universality of critical phenomena in classical fluids. Proceedings of the 1980 Cargese Summer Institute on Phase Transition*.

Rukopis dodaný: 21. 11. 1984

ROVNOVÁŽNÁ KONCENTRACE KAPALNÝCH A PLYNNÝCH BINÁRNÍCH SMĚSÍ V BLÍZKOSTI KRITICKÉHO BODU

J. Straub, E. Reile

Rovnovážná koncentrace a hustota na mezní křivce v blízkosti kritického bodu byly měřeny u binárních směsí SF₆/CO₂, SF₆/R 23 a R 13B1/R 13 při izochorické změně v dvoufázové oblasti. Rozdíl koncentrací sedmi směsí, rozdílné střední koncentrace, lze vyjádřit obdobně jako rozdíl hustot $(\rho' - \rho'') \sim (T_c - T)^\beta$ mocniným vztahem $(x' - x'') \sim (T_c - T)^{\beta'}$. Zatímco pro rozdíl hustot směsí byla zjištěna hodnota exponentu $\beta = 0,345 \pm 0,005$, jak je z literatury známa pro čisté látky, byla pro rozdíl koncentrací nalezena řádově stejná, avšak o něco vyšší hodnota exponentu $\beta' = 0,385 \pm 0,02$.