

Physikalische Chemie univarianter fluider Systeme IV.* Über den Dampfdruck im kritischen Punkte

Tomislav Pinter

Institut für angewandte Chemie der Medizinischen Fakultät, Zagreb, Kroatien

Eingangen am 18. Juli 1953

Die Gleichung ersten Grades $p(v-b) = RT$ kann auch auf den idealen Gaszustand angewendet werden. In diesem Falle können wir die idealen Gase als diejenigen Stoffe definieren, welche den kritischen Punkt beim absoluten Nullpunkt haben. Den Dampfdruck misst man mit dem thermischen Druck der koexistierenden dampfförmigen Phase. Ist dieser Druck kleiner als der Dampfdruck, verschwindet die flüssige Phase; ist er größer, so verschwindet die dampfförmige Phase. Diese Festsetzung auf den kritischen Punkt angewendet hat notwendig die Auffassung zur Folge, dass im kritischen Punkt der Dampfdruck gegen die Unendlichkeit tendiert. Diese Behauptung kann thermodynamisch aus der Gleichung von Poynting, sowie aus der Integration der etwas umgeformten Clausius Clapeyronischen Gleichung abgeleitet werden. Zum gleichen Resultat führen auch einige Ausdrücke der kinetischen Gastheorie, wenn man sie auf den kritischen Punkt anwendet. K. Bennowitz hat auch eine Dampfdruckformel abgeleitet, welche für den idealen Gaszustand einen unendlich grossen Dampfdruck für das ganze Existenzgebiet des idealen Gaszustandes ergab. Das steht in bester Übereinstimmung mit unserer Festsetzung über den kritischen Punkt der idealen Gase und über den Dampfdruck im kritischen Punkt.

EINLEITUNG

Die nachfolgenden Auslegungen bedürfen einer wichtigen Vorbemerkung, die aus einer noch nicht publizierten Arbeit des Verfassers stammt.

Wie ich schon früher zeigen konnte,¹ kann man eine ununterbrochene Folge der reduzierten, sowie unreduzierten Zustandsgleichungen aufstellen. Die Folge der unreduzierten Gleichungen lautet

$$\begin{array}{ll}
 pv = RT & 0. \text{ Grad} \\
 p(v-b) = RT & 1. \text{ Grad} \\
 p(v-b) = RT - \frac{a}{v} & 2. \text{ Grad} \\
 p(v-b) = RT - \frac{a}{v} + \frac{c}{v^2} & 3. \text{ Grad} \\
 p(v-b) = RT - \frac{a}{v} + \frac{c}{v^2} - \frac{d}{v^3} & 4. \text{ Grad}
 \end{array}$$

* III.: Jubiläumsband des »Glasnik Hemiskog društva«, Beograd 1951, S. 233.

$$\begin{aligned}
 p(v-b) &= RT - \frac{a}{v} + \frac{c}{v^2} - \frac{d}{v^3} + \frac{e}{v^4} && 5. \text{ Grad} \\
 p(v-b) &= RT - \frac{a}{v} + \frac{c}{v^2} - \dots + \frac{r}{v^{n-1}} && n. \text{ Grades} \\
 &&& (n = \text{ungerade Zahl}) \\
 p(v-b) &= RT - \frac{a}{v} + \frac{c}{v^2} - \dots - \frac{s}{v^{n-1}} && n. \text{ Grades} \\
 &&& (n = \text{gerade Zahl})
 \end{aligned}$$

Die Gleichung dritten Grades für c = ab geht in die Van der Waalsche Gleichung über. Alle Gleichungen dieser Folge (ausser der Gleichung 1. Grades) kann man reduzieren. Die reduzierten Gleichungen lauten:

Die Folge der reduzierten Zustandsgleichungen

$$\left(\pi = \frac{\vartheta}{\varphi} \right) \qquad 0. \text{ Grad}$$

Kann nicht reduziert werden. 1. Grad

$$\pi = \frac{3\vartheta}{2\varphi-1} - \frac{2}{\varphi(2\varphi-1)} \qquad 2. \text{ Grad}$$

$$\pi = \frac{8\vartheta}{3\varphi-1} - \frac{9}{\varphi(3\varphi-1)} + \frac{3}{\varphi^2(3\varphi-1)} \qquad 3. \text{ Grad}$$

$$\pi = \frac{15\vartheta}{4\varphi-1} - \frac{24}{\varphi(4\varphi-1)} + \frac{16}{\varphi^2(4\varphi-1)} - \frac{4}{\varphi^3(4\varphi-1)} \qquad 4. \text{ Grad}$$

$$\pi = \frac{24\vartheta}{5\varphi-1} - \frac{50}{\varphi(5\varphi-1)} + \frac{50}{\varphi^2(5\varphi-1)} - \frac{25}{\varphi^3(5\varphi-1)} + \frac{5}{\varphi^4(5\varphi-1)} \qquad 5. \text{ Grad}$$

$$\pi = \frac{(n^2-1)\vartheta}{n\varphi-1} - \frac{n \binom{n}{2}}{\varphi(n\varphi-1)} + \frac{n \binom{n}{3}}{\varphi^2(n\varphi-1)} - \dots + \frac{n^2}{\varphi^{n-2}(n\varphi-1)} - \frac{n}{\varphi^{n-1}(n\varphi-1)}$$

$n = \text{gerade Zahl}$

$$\pi = \frac{(n^2-1)\vartheta}{n\varphi-1} - \frac{n \binom{n}{2}}{\varphi(n\varphi-1)} + \frac{n \binom{n}{3}}{\varphi^2(n\varphi-1)} - \dots - \frac{n^2}{\varphi^{n-2}(n\varphi-1)} + \frac{n}{\varphi^{n-1}(n\varphi-1)}$$

$n = \text{ungerade Zahl}$

Von der Gleichung dritten Grades weiter sind die zwei letzten Glieder der Gleichungen identisch mit dem Quozienten: $\frac{n}{\varphi^{n-1}}$ Es ist z. B. ganz allgemein für die Gleichung n-ten Grades (n ist die gerade Zahl)

$$\frac{1}{n\varphi-1} - \frac{n^2}{\varphi^{n-2}} - \frac{n}{\varphi^{n-1}(n\varphi-1)} \equiv \frac{n}{\varphi^{n-1}}$$

weil man die linke Seite dieses Ausdrucks leicht umformen kann

$$\frac{n}{\varphi^{n-1}} \left(\frac{n\varphi}{n\varphi-1} - \frac{1}{n\varphi-1} \right) = \frac{n}{\varphi^{n-1}} \left(\frac{n\varphi-1}{n\varphi-1} \right)$$

Die Gleichung dritten Grades ist dann identisch mit der Form in der man gewöhnlich die van der Waalsche Gleichung schreibt

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi-1) = 8\vartheta$$

Die Konstanten a , b , c usw. haben die Werte

für die Gleichung 1. Grades $b = v_k$

„ „ „ 2. „ $b = \frac{v_K}{2}$; $a = p_k \cdot v_K^2$; $R = \frac{3}{2} \frac{p_K v_K}{T_K}$

„ „ „ 3. „ $b = \frac{v_K}{3}$; $a = 3 p_k v_K^2$; $R = \frac{8}{3} \frac{p_K v_K}{T_K}$

für die Gleichung n -Grades $b = \frac{v_K}{n}$; $a = n p_k v_K^2$; $R = \frac{n^2-1}{n} \frac{p_K v_K}{T_K}$

Für das Problem, das uns hier interessiert, ist die Gleichung ersten Grades von Wichtigkeit

$$p(v-b) = RT$$

Im kritischen Punkt hat die Konstante b den Wert

$$b = v_k \tag{1}$$

Unter der Bedingung (1) hat T den Wert Null d. h. für die Substanzen, für die die Gleichung ersten Grades gültig ist, liegt die kritische Temperatur beim absoluten Nullpunkt. Es ist ohne weiteres klar, dass man die Gleichung ersten Grades auf ideale Gase anwenden kann und so können wir die Definition aufstellen: die idealen Gase sind solche Stoffe, welche den kritischen Punkt beim absoluten Nullpunkt haben, welche demzufolge in ihrem ganzen Existenzbereich nur in gasförmigem Aggregatzustand auftreten können. Bei jeder beliebigen Temperatur befinden sich die idealen Gase oberhalb ihres kritischen Punktes.

Wir bemerken noch, dass die notwendige und hinreichende Bedingung für den idealen Gaszustand nur das Fehlen der Attraktions- und Abstossungskräfte zwischen den Molekeln ist. Das Eigenvolumen der Molekeln ist kein Hindernis für die Existenz des idealen Gaszustandes.

I.

Den Dampfdruck definiert man bekanntlich als den thermischen Druck der koexistierenden dampfförmigen Phase bei der gegebenen Temperatur. Ist dieser thermische Druck grösser als der koexistierende Dampfdruck, dann kondensiert sich die dampfförmige Phase und die Menge der flüssigen Phase vermehrt sich. Ist er dagegen kleiner, verschwindet die flüssige Phase. Bei dieser Definierung des Dampfdruckes handelt es sich eigentlich nur um eine Festsetzung wie man den Dampfdruck mit Hilfe einer äquivalenten Grösse messen kann und nicht um eine physikalische Erklärung des Vorganges der Verdampfung. Eine ganz ähnliche Situation haben wir z. B. bei der thermodynamischen Definierung der chemischen Affinität. Nach van't Hoff kann man bekanntlich die chemische Affinität einer Reaktion durch die maximale Arbeit (vermindert um die bei der Reaktion wirklich geleistete Volumarbeit) messen. In beiden Fällen handelt es sich nicht um eine physikalische Erklärung, sondern ausschliesslich um die Festsetzung wie man diese Grössen messen kann.

Wenden wir nun die oben gegebene Definierung des Dampfdruckes auf die Temperatur des kritischen Punktes an, so müssen wir konsequent sagen, dass der Dampfdruck im kritischen Punkte unendlich gross wird, dass er gegen die Unendlichkeit tendiert, weil die dampfförmige Phase im kritischen Punkte verschwindet, auch wenn der äussere Druck noch so grosse Werte annimmt. Wie es mir scheint, ist diese Behauptung in Übereinstimmung mit der bekannten Definition Mendjeljevs,² welcher den kritischen Punkt als den absoluten Siedepunkt bezeichnet.

Die Behauptung, dass der Dampfdruck im kritischen Punkte gegen die Unendlichkeit tendiert, kann thermodynamisch als auch kinetisch dargelegt werden.

Thermodynamisch kann man diese Behauptung auf zwei verschiedene Weisen begründen.

Einmal gehen wir von der Poynting'schen Gleichung aus. Für den Fall der Verdampfung³ bei konstanter Temperatur hat diese Gleichung die Form

$$\frac{dP}{dp} = \frac{v_f}{v_d} \quad (2)$$

wo p den totalen Druck auf die flüssige Phase und P den Dampfdruck, v_f , das Volumen der flüssigen und v_d das Volumen der dampfförmigen Phase bedeuten. Im kritischen Punkte ist $v_f = v_d$ und wir bekommen aus (2)

$$\frac{dP}{dp} = 1 \quad (3)$$

oder integriert

$$P = p + C$$

Hier ist C die unbestimmte Integrationskonstante.

Die Anwendung der Gleichung von Poynting auf den kritischen Punkt führt zum wichtigen Resultat, dass sich der Dampfdruck proportional mit dem äusseren Totaldruck ändert und wenn der äussere Druck gegen die Unendlichkeit tendiert, dann tendiert auch der Dampfdruck gegen die Unendlichkeit. Dieses Resultat erklärt uns die bekannte Tatsache, dass man bei der kritischen Temperatur und oberhalb dieser Grösse unter noch so grossem äusseren Druck keine flüssige Phase bekommen kann. Mit anderen Worten, im kritischen Punkt tendiert der Dampfdruck gegen die Unendlichkeit.

Das andere Mal nehmen wir zur thermodynamischen Begründung dieser Behauptung die Clausius Clapeyronische Gleichung

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_d - v_f)} \quad (5)$$

wo v_d das molare Volumen der dampfförmigen und v_f der flüssigen Phase bedeutet. T ist die absolute Temperatur, P der Dampfdruck und λ die molare Verdampfungswärme. Der Quozient $\frac{\lambda}{T} = \Delta S$ ist die Entropieänderung beim

Übergang eines Mols der flüssigen Phase in die dampfförmige Phase. Um den Wert des Dampfdruckes zu bekommen, müssen wir die Gleichung (5) integrieren. Das wird uns möglich sein, wenn es uns gelingt die Entropie und

die Volumendifferenz der Phasen als Temperaturfunktionen auszudrücken. Für die Entropieänderung des Überganges der flüssigen in die dampfförmige Phase verwenden wir die Gleichung von Eggert⁴

$$\frac{\lambda}{T} = \Delta S = f \frac{T_k - T}{T}$$

welche wir in zwei Punkten modifizieren werden. Wir behaupten erstens, dass im kritischen Punkt, oder besser ausgedrückt, dass bei der Temperatur, bei welcher der Meniskus verschwindet λ grösser als Null bleibt. Diese Festsetzung steht im Einklang mit experimentellen Untersuchungen der kanadischen Maass'schen Schule,⁵ welche in manchen experimentellen Arbeiten namentlich am Aethylen zeigen konnte, dass die Verdampfungswärme bei der Temperatur wo der Meniskus verschwindet grösser als Null ist, nämlich 4,21 cal/g. Die zweite kleine Änderung der Eggert'schen Gleichung betrifft den Nenner dieser Gleichung. Wir nehmen nämlich an, dass unsere Integration und der Ausdruck für den Dampfdruck, welchen wir bekommen werden, nur für die nächste Umgebung der kritischen Temperatur gültig ist. Unter dieser Bedingung können wir die Variable T im Nenner durch die Konstante T_k ersetzen. Mit diesen Modifikationen nimmt die Gleichung von Eggert für die nächste Umgebung des kritischen Punktes die Gestalt

$$\Delta S = a (T_k + \varepsilon - T) \quad (6)$$

Hier ist a eine Konstante, $a = f/T_k$ und ε ist eine kleine konstante Grösse, mit welcher wir nur die Tatsache, dass ΔS bei $T = T_k$ grösser als Null bleibt, ausdrücken wollen.

Was die Volumendifferenz der Phasen $v_d - v_f$ als Temperaturfunktion betrifft, stützen wir uns namentlich auf die Untersuchungen von Matthias, welcher zeigen konnte, dass diese Volumendifferenz der Phasen in der grössten Nähe der kritischen Temperatur sehr rasch abnimmt. Somit setzen wir in dieser Gegend für die Volumendifferenz der Phasen als Temperaturfunktion den Ausdruck

$$v_d - v_f = b (T_k - T)^2 \quad (7)$$

Die Gleichungen (6) und (7) in die Gleichung (5) eingesetzt ergeben

$$\frac{dP}{dp} = \frac{a(T_k + \varepsilon - T)}{b(T_k - T)^2} \quad (8)$$

Die unbestimmte Integration dieser Gleichung ist leicht auszuführen

$$P = \frac{a}{b} \int \frac{T_k + \varepsilon - T}{(T_k - T)^2} dT = \frac{a\varepsilon}{b} \int \frac{dT}{(T_k - T)^2} + \frac{a}{b} \int \frac{dT}{T_k - T}$$

$$P = \frac{a\varepsilon}{b(T_k - T)} - \frac{a}{b} \ln (T_k - T) + C \quad (9)$$

Wie man sieht sind wir auch auf diesem Wege mit plausiblen Annahmen thermodynamisch zu der oben gestellten Behauptung gekommen, dass bei der kritischen Temperatur der Dampfdruck gegen einen unendlich grossen Wert

zustrebt. Wir sehen nämlich, dass die beiden Glieder auf der rechten Seite des Ausdrucks (9) gegen $+\infty$ tendieren, wenn T gegen T_k tendiert.

Eine direkte Bestätigung unserer Annahme erblicken wir in einem beachtenswerten Ergebnis der Untersuchungen von K. Bennewitz.⁶ In seinem Beitrag zur Theorie der Gasentartung und der Nullpunktenergie bekam er eine Dampfdruckformel für den Fall eines idealen nicht entartenden Gases, die zu einem unendlich hohen Dampfdruck bei beliebigen Temperaturen führte, weil die Integrationskonstante den Wert $+\infty$ bekam. Mit unserer in der Einleitung getroffenen Annahme, dass die idealen Gase den kritischen Punkt bei absolutem Nullpunkt der Temperatur haben, ist dieses Resultat von Bennewitz notwendig und selbstverständlich, obzwar es Bennewitz im Widerspruch mit der Erfahrung hält. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass Bennewitz seine Untersuchungen unter der Voraussetzung des idealen Gaszustandes durchgeführt hat und demnach a priori in dieser Beziehung nicht in Widerspruch mit der Erfahrung gelangen konnte.

II.

Zum Gleichen Resultat kann man auch kinetisch wie folgt gelangen. Wenn wir das bekannte Boltzmann'sche » e -Theorem« auf das Problem der Verdampfung der Flüssigkeiten anwenden mit der bekannten und plausiblen Annahme, dass jedes Molekül der Flüssigkeit, wenn es aus der flüssigen in die dampfförmige Phase übergeht ein attraktives Kräftefeld überwinden muss und bei dieser Gelegenheit die Arbeit w leisten muss, dann bekommen wir den Ausdruck

$$n = N \cdot e^{-\frac{w}{kT}} \quad (10)$$

wo n die Zahl der Molekeln in ccm der dampfförmigen und N die Zahl der Molekeln in ccm der flüssigen Phase, k die Boltzmann'sche Konstante und T die absolute Temperatur bedeuten. Da sich unser Prozess in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur abspielt und weil wir einen Ausdruck für den Wert des Dampfdruckes im kritischen Punkte gewinnen wollen, so werden wir die Variable T mit der Variable P den Dampfdruck ersetzen. Zu diesem Zwecke verwenden wir die Gleichung der Isochore nach van der Waals und bekommen $P = RT/(v-b) - a/v^2$ oder wenn wir die Konstanten (v -konst!) durch Ausdrücke $v-b/R = A$, $a/v^2 = B$ ersetzen, bekommen wir

$$T = A \cdot (P+B) \quad (11)$$

Dieser Ausdruck in die Gleichung (10) eingesetzt, ergibt

$$n = N \cdot e^{-w/k \cdot A(P+B)} \quad (12)$$

Im kritischen Punkte ist die Zahl der Moleküle in beiden Phasen gleich $n = N$. Unter dieser Bedingung ist der Wert des Exponenten in (12) gleich Null: $w/k \cdot a(P+B) = 0$.

Bisher wurde fast allgemein angenommen, dass im kritischen Punkte die Energie w gleich Null wird. Mit unserer Annahme, dass im kritischen Punkte

w grösser als Null ist, kann der Exponent der obigen Gleichung gegen den Wert Null tendieren nur unter der Bedingung, dass P gegen die Unendlichkeit tendiert.

Die kinetische Theorie liefert auch auf einem anderen Wege dasselbe Resultat. Die experimentellen Arbeiten von M. Knudsen und K. Bennewitz zeigten, dass man die Verdampfungsgeschwindigkeit experimentell messen kann und Knudsen zeigte, dass für das Vakuum für die Verdampfungsgeschwindigkeit der Ausdruck

$$G = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \cdot P \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \quad (13)$$

gültig ist. Hier ist P in Dynen ausgedrückter Dampfdruck, R ist die Gas-konstante, M das Molekulargewicht und T die absolute Temperatur. In unserem Falle messen wir die Verdampfungsgeschwindigkeit im kritischen Punkte d. h. bei der Temperatur bei welcher der Meniskus verschwindet und hier brauchen wir nicht auf die sich kondensierenden Moleküle der dampfförmigen Phase Rücksicht nehmen, weil das eben bei dieser Temperatur nicht geschehen kann. Deshalb können wir mit gutem Recht die oben entwickelte Gleichung für das Vakuum auch für den kritischen Punkt verwenden auch im Falle, dass der Dampfdruck eine beträchtliche Grösse annimmt. Bei der kritischen Temperatur kann es ja nicht zur Kondensation der dampfförmigen Phase kommen. Nehmen wir weiter an, dass bei der Temperatur wo der Meniskus verschwindet, die Verdampfungsgeschwindigkeit gegen die Unendlichkeit tendiert (was in der Definition des kritischen Zustandes implicite enthalten ist), dann folgt aus der oben geschriebenen Gleichung, dass auch der Dampfdruck gegen die Unendlichkeit tendieren muss.

Auch in diesem Falle sehen wir, wie die thermodynamische Interpretation mit derjenigen der kinetischen Theorie übereinstimmt. In beiden Fällen kommen wir zum gleichen Resultat, dass im kritischen Punkt der Dampfdruck gegen die Unendlichkeit tendiert. Dass er in Wirklichkeit niemals unendlich und sogar auch nicht sehr gross gefunden wurde, ist einfach die notwendige Konsequenz der Tatsache, dass der thermische Druck mit welchem wir den Dampfdruck messen niemals unendlich sein kann, wenn die Masse des verwendeten Gases endlich bleibt.

III.

Noch einige Worte werden wir der differential-geometrischen Interpretation der hier dargelegten Verhältnisse widmen.

Wie man in allen Lehrbüchern der physikalischen Chemie finden kann, hat die Dampfdruck-Kurve bis zum kritischen Punkt den in Fig. 1. gezeigten Verlauf. In der Nähe der kritischen Temperatur (aber unter dieser!) verläuft die Tangente dieser Kurve parallel zur der ordinaten Achse d. h. in Übereinstimmung mit der Clausius-Clapeyronischen Gleichung (8) ist im kritischen Gebiet $dP/dT = \infty$. Wir fassen jetzt folgendes Experiment ins Auge. Im konstanten Volumen von genau 2 ccm haben wir 0,6090 g Benzol als reine Phase im Gleichgewichte mit seinem ideal reinen Dampf. Mit anderen Worten, in einem zugeschmolzenen Röhrchen von genau 2 ccm Inhalt haben wir soviel

Gramm Benzol, dass im kritischen Punkte die flüssige und dampfförmige Phase genau die kritische Dichte haben werden, nämlich $0,3045 \text{ g/ccm}$. Steigern wir jetzt die Temperatur in diesem System, dann bekommen wir die experimentell bestimmte Dampfdruckkurve⁷ mit dem in Fig. 1 gezeichneten Verlauf. Wenn wir die kritische Temperatur erreichen und wenn wir unsere Substanz weiter erwärmen, dann bekommt unsere Kurve bei $T = T_k$ einen Knickpunkt und der weitere Verlauf des Gasdruckes in unserem Röhrchen folgt ziemlich genau der van der Waalschen Isochoren-Gleichung d. h. der Gasdruck ist von der kritischen Temperatur angefangen eine lineare Temperaturfunktion. Der gesamte Dampfdruckverlauf hat demnach die Gestalt, welche aus der Fig. 1 ersichtlich ist. Der überkritische Verlauf des Gas-

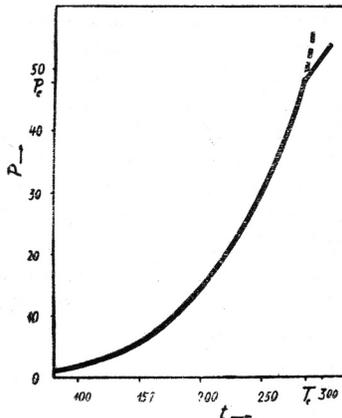


Abb. 1 Sl. 1

druckes bis $T = 573,16$ ist nach der reduzierten van der Waalschen Isochore berechnet. Für $\vartheta = 1,0203$ bekommen wir $p = 51,79 \text{ Atm.}$ ($\vartheta = \frac{T}{T_K}$).

Wir betonen nochmals: wir messen den Dampfdruck, welcher im kritischen Punkte gegen die Unendlichkeit tendiert mit einer mit ihm bis zur kritischen Temperatur äquivalenten Grösse, die aber wegen der Endlichkeit der Masse des verwendeten Stoffes niemals weder theoretisch noch experimentell unendlich sein kann und darum für die Messung des Dampfdruckes im kritischen Punkte gänzlich ungeeignet wird.

LITERATUR

1. T. Pinter, *Acta Phys. Polon.* **4** (1935) 23; *Z. Elektrochem.* **43** (1937) 669.
2. D. I. Mendjeljejev, *Osnovi himii*, I. 13. Aufl. Moskva-Lenjingrad 1947. S. 424.
3. S. Glasstone, *Thermodynamics for Chemists*, New York, 1948, S. 236.
4. J. Eggert, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, IV. Aufl., Leipzig 1937. S. 292.
5. Maass und Mitarbeiter haben eine Reihe von Arbeiten namentlich über Aethylen veröffentlicht in den Jahren 1933—1940 in *Can. J. Research B*. Ein Sammelreferat gab O. Maass in *Chem. Rev.* **23** (1938) 17.
6. K. Benewitz, *Z. physik. Chem.* **110** (1924) 741.
7. N. A. Lange, *Handbook of Chemistry*, VI Ed., Sandusky Ohio, 1946. S. 1426.

IZVOD

Fizikalna kemija univarijantnih fluidnih sistema IV.
O parnom tlaku u kritičnoj točki

Tomislav Pinter

1. Jednadžbu $p(v-b) = RT$ možemo primijeniti na idealno plinsko stanje. Tako dolazimo do definicije, da su idealni plinovi oni plinovi, koji imaju kritičnu točku kod apsolutne nule temperature.
2. Parni tlak se mjeri tlakom koegzistirajuće plinske faze. Ako je on veći od parnoga tlaka, nestaje plinske faze, a ako je manji od njega, nestaje tekuće faze.
3. Navedeni izvod nužno dovodi do shvaćanja, da u kritičnoj točki parni tlak tendira prema neizmjernosti.
4. Ta se činjenica može dokazati na temelju termodinamičke jednadžbe J. H. Poyntinga (2), koja kaže, da u kritičnoj točki parni tlak raste proporcionalno s vanjskim tlakom.
5. Izrazimo li entropiju prijelaza tekuće faze u plinsku fazu [jednadžba (6)] i volumnu diferenciju plinske i tekuće faze kao temperaturne funkcije (7) i tako dobivene izraze uvrstimo u Clausius-Clapeyronovu jednadžbu, dobivamo jednadžbu (8), koja integrirana daje jednadžbu parnoga tlaka (9) za vrlo veliku blizinu kritične točke. Iz (9) izlazi, da parni tlak u kritičnoj točki postaje neizmjerio velik.
6. Istražujući problem degeneracije plinova K. Bennewitz dolazi do rezultata, da je za idealno plinsko stanje parni tlak u cijelom području tog stanja neizmjerio velik. Do istog rezultata dovode naši izvodi.
7. Boltzmannov e-teorem (10) u vezi sa (12) uz uvjet, da je $n = N$, dovodi do rezultata, da parni tlak u kritičnoj točki postaje neizmjerio velik.
8. Do istog rezultata dovodi i jednadžba (13) za brzinu isparivanja.