

Eine Erweiterung der Nernstschen Näherung zur Auswertung der Clapeyronschen Dampfdruckgleichung

Axel Berger*

Sommer 1995

Die Berechnung von Reaktionsenthalpien aus Gleichgewichtsdrücken mittels der CLAPEYRONSchen Dampfdruckgleichung scheidet in der Praxis meist daran, daß die spezifische Volumenvergrößerung nicht bekannt ist. Ihre Ersetzung durch das Volumen des idealen Gases, die auf die bekannte CLAUSIUSsche Näherung führt, ist nur im Bereich sehr kleiner Drücke vertretbar. Ausgehend von einer Idee von NERNST wird hier eine empirische Näherung vorgestellt, die diese Berechnung bis hinauf zu mehr als 90 % des kritischen Druckes mit einem Fehler von typisch weniger als 5 % ermöglicht.

1 Die Nernstsche Näherung

Wie man mit Hilfe von Kreisprozessen zeigen kann [Be78, Sc53], gilt die CLAPEYRONSche Dampfdruckgleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H}{T \Delta v} \quad (1)$$

für alle Reaktionen, bei denen sich ein temperaturabhängiger Gleichgewichts-Gasdruck einstellt, exakt. Da sich Wärmetönungen im Gegensatz zu Drücken und Temperaturen nur mit erheblichem Aufwand direkt messen lassen, wird diese Beziehung häufig zur Abschätzung von Reaktionsenthalpien verwendet. Dies erfordert eine Näherung für die im allgemeinen unbekannte Volumenvergrößerung Δv ¹.

Meist wird dazu das Kondensatvolumen v_k gegen das Gasvolumen v_g vernachlässigt und letzteres durch die Idealgasgleichung approximiert.

$$v_g - v_k \approx v_{id} = \frac{RT}{p}$$

*Diese Arbeit wurde angeregt von Prof. Dr. C. G. Stojanoff, Lehrgebiet Hochtemperaturthermodynamik, RWTH-Aachen

¹Bei reinen Verdampfungen ist $\Delta v = (v_g - v_k)$ die Differenz der Volumina der gasförmigen und der kondensierten Phase. Im allgemeineren Fall einer beliebigen Reaktion bleibt jedoch ein fester oder flüssiger Rest zurück. Mit v_{kv} und v_{kr} als spezifischen Volumina der Verbindung und des Restkondensates gilt allgemeiner $\Delta v = (v_g + v_{kr} - v_{kv})$

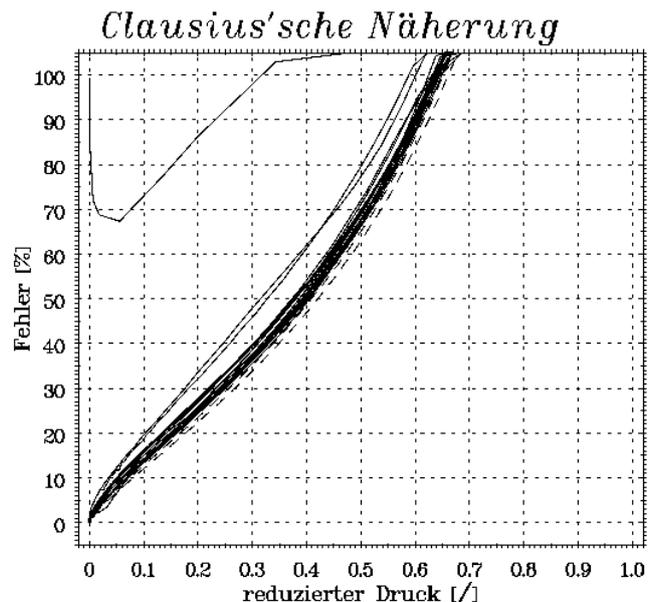


Abbildung 1: Fehler der CLAUSIUSschen Näherung

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{H p}{RT^2} \\ \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{H}{RT^2} \end{aligned} \quad (2)$$

Dies ist die CLAUSIUS-CLAPEYRONSche Näherungsgleichung. Sie ist allerdings, wie Abb. 1 deutlich zeigt, nur bis maximal 5% des kritischen Druckes brauchbar und führt darüber zu vollkommen inakzeptablen Fehlern. Damit beschränkt sich ihre Anwendbarkeit auf den Bereich der gasentwickelnden chemischen Reaktionen² und schließt die technisch genutzten Verdampfungen in Wärmepumpen und Kältemaschinen aus. Von NERNST [Ne06] stammt der Vorschlag, die Näherung um einen druckabhängigen Faktor zu erweitern.

$$v_g - v_k \approx v_{id} f(p) \quad (3)$$

Vor allem aus Mangel an Meßwerten — die intensive Untersuchung von Dampfdruckkurven und ande-

²Ein typisches Beispiel ist das Kalkbrennen

Verlauf der Korrekturfunktion $f(p)$

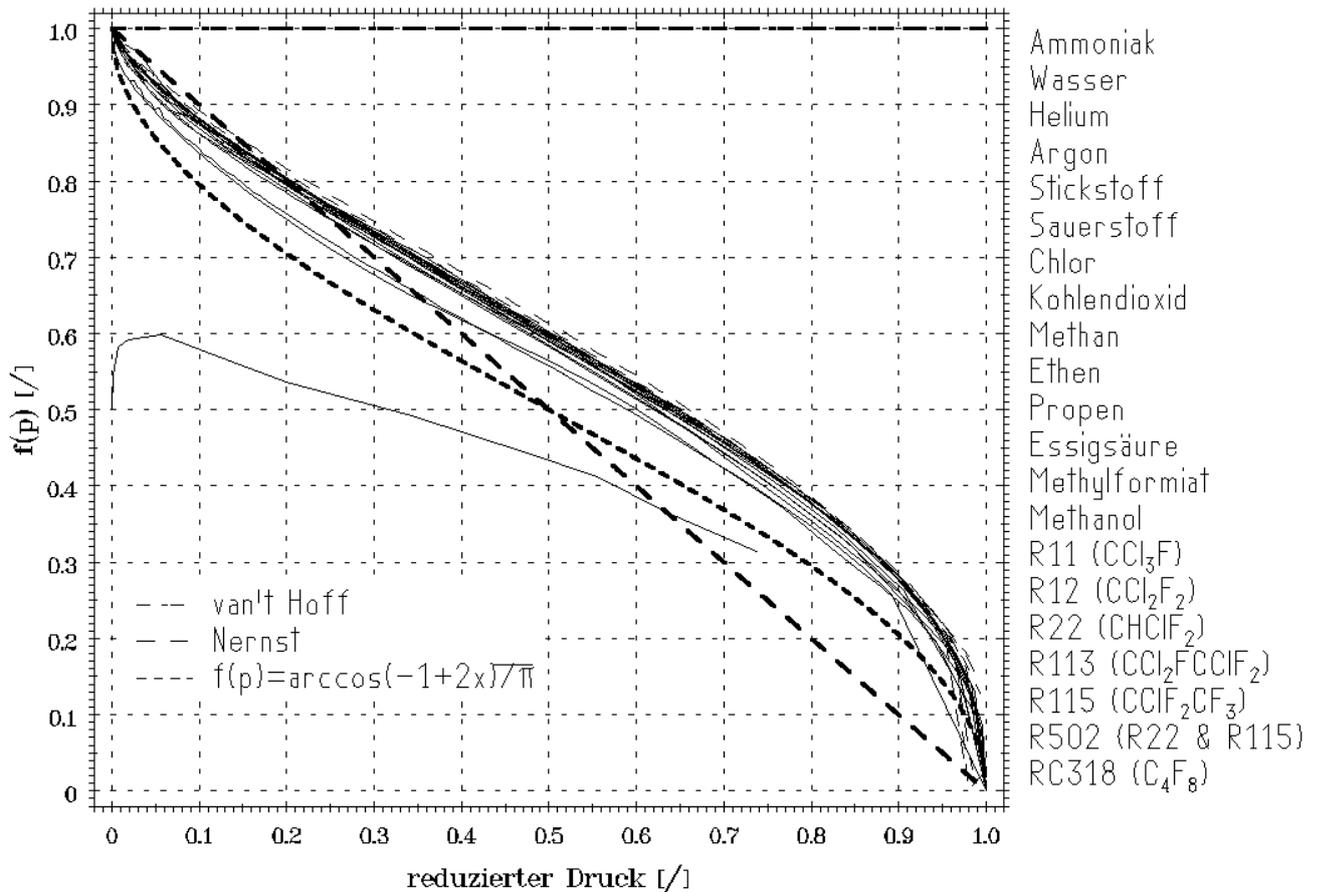


Abbildung 2: Verlauf der Korrekturfunktion

ren Zustandsfunktionen begann vor allem auf Anregung NERNSTs in den der o.g. Veröffentlichung folgenden Jahren — wählte er für $f(p)$ den einfachstmöglichen Ansatz. Bekannt waren die Endpunkte der Kurve. Im Grenzfall niedrigster Drücke gilt die CLAUSIUSsche Näherung exakt, am kritischen Punkt werden Gas- und Kondensatvolumen identisch.

$$\lim_{p \rightarrow 0} f_N(p) = 1$$

$$f_N(p_c) = 0$$

$$f_N(p) = 1 - \frac{p}{p_c}$$

$$f_N(\varphi) = 1 - \varphi \quad (4)$$

mit $\varphi = p/p_c$

Diese Näherung stellt eine erhebliche Verbesserung dar, bis etwa $\varphi = 0.3$ liegt ihr Fehler für fast alle Stoffe unter 5%, darüber steigt er stark an.

2 Erweiterung mit Arccos

Auf der Basis der tabellierten Zustandsgrößen von 21 verschiedenen Stoffen — neben Wasser und Ammo-

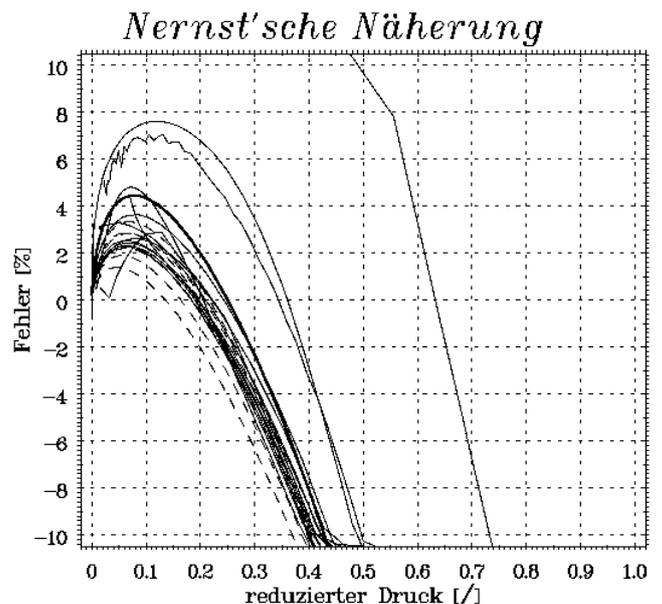


Abbildung 3: Fehler der NERNSTschen Näherung

Anpassungsfit für $\cos(\pi \cdot f(p))$

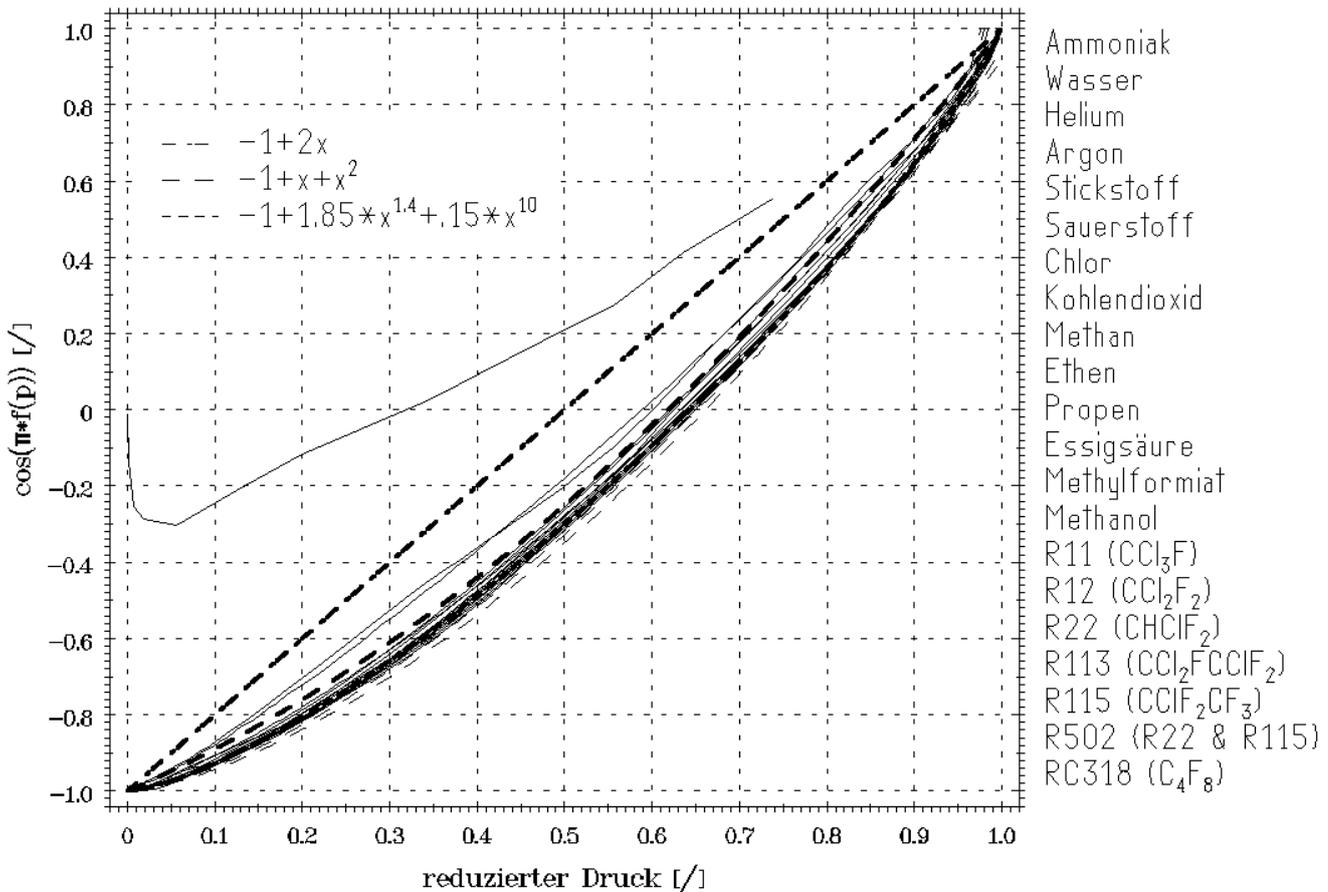


Abbildung 4: Anpassungsfit für den Cosinus

niak die sieben wichtigsten technischen Gase, sieben Kältemittel und fünf andere Stoffe, u.a. Methanol — wurde der Versuch unternommen, diese Näherung zu verbessern. Wie Abb. 2 zeigt ist dieser Versuch erfolgversprechend. Für fast alle betrachteten Stoffe hat die gemessene Korrekturfunktion $f_m(\varphi)$ bei geringer Streuung nahezu denselben charakteristischen Verlauf. Drei Abweichungen fallen dabei auf. Einmal ist dies die Essigsäure, die völlig vom sonstigen Verhalten abweicht. Diese Eigentümlichkeit ist wohlbekannt [He24] und beruht auf der Assoziation der Essigsäure in der Gasphase. Um zu einer Übereinstimmung mit den Gasgesetzen zu gelangen wäre ungefähr von der doppelten Molmasse auszugehen. Trotz identischer Summenformel zeigt das Methylformiat ein solches Verhalten nicht. Die beiden anderen Kurven, die deutlich aus der Schar hervorstechen, sind Helium und Methanol. Bei allen anderen ist die Übereinstimmung erstaunlich gut.

Zur Suche nach einer geeigneten Näherungsformel läßt sich der Verlauf der Funktion durch folgende Eigenschaften charakterisieren:

- Beide Endpunkte sowohl des Definitions- wie des Wertebereiches liegen im Endlichen.
- Der Grenzwert der Steigung ist in beiden Endpunkten unendlich.
- Die Kurve hat genau einen Wendepunkt.

Der erste Punkt schließt z.B. Tangens und Arkustangens aber auch alle algebraischen Funktionen aus. Am ehesten entspricht der Verlauf dem des Arkuscosinus. Die einfachste Möglichkeit, seinen Definitions- und Wertebereich $[-1, 1] \mapsto [0, \pi]$ auf den der gewünschten Funktion $[0, 1] \mapsto [0, 1]$ zu skalieren lautet

$$f(\varphi) = \frac{\arccos(-1 + 2\varphi)}{\pi} \quad (5)$$

Wie Abb. 2 zeigt, trifft dieser Ansatz im für die Praxis entscheidenden Bereich $\varphi \leq 0.5$ die wahren Werte jedoch noch deutlich schlechter als der NERNSTsche. Abb. 4 zeigt die Versuche, die Skalierung zu verbessern. Schon die einfachste Berücksichtigung der Krümmung mit

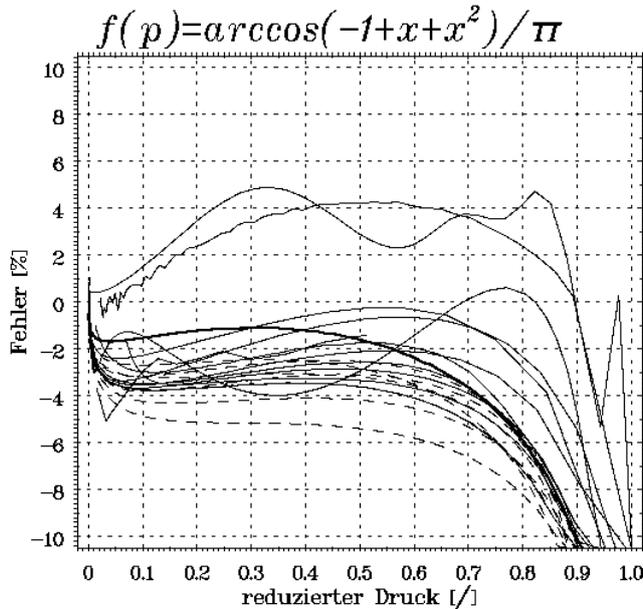


Abbildung 5: Fehler der quadratischen Näherung

$$f(\varphi) = \frac{\arccos(-1 + \varphi + \varphi^2)}{\pi} \quad (6)$$

führt ins Innere der Streuung der Kurvenschar.

Es stellt sich nun die Frage, ob eine weitere Verbesserung überhaupt angestrebt werden sollte. Mit den untersuchten 21 Stoffen wurde zwar versucht, ein möglichst weites Spektrum chemisch nicht verwandter Substanzen zu erfassen, dennoch ist fraglich, ob ein idealer Fit für diese Auswahl auf die Allgemeinheit übertragbar ist. Da die Restfehler in Abb. 5 immer noch einen charakteristischen Verlauf asymmetrisch zu Nulllinie aufweisen, wurde dies dennoch unternommen.

3 Ergebnis

Eine Ausgleichsrechnung mit drei Parametern über alle betrachteten Stoffwerte führte auf die Beziehung

$$f(\varphi) = \frac{\arccos(-1 + 1.85\varphi^{1.4} + 0.15\varphi^{10})}{\pi} \quad (7)$$

Ohne eine erhebliche Vergrößerung der Anzahl der Parameter ist ein besserer Fit nicht zu erzielen und wäre angesichts der Streuung auch kaum sinnvoll. Mit dieser universellen Näherung ist die Bestimmung der Verdampfungsenthalpie beliebiger Stoffe aus der Dampfdruckkurve möglich geworden.

Sie ist gültig im Bereich von Null bis zu fast 95% des kritischen Druckes und ermöglicht bis auf wenige Ausnahmen die Bestimmung auf besser als $\pm 5\%$. In der Mehrzahl der Fälle beträgt der Fehler sogar

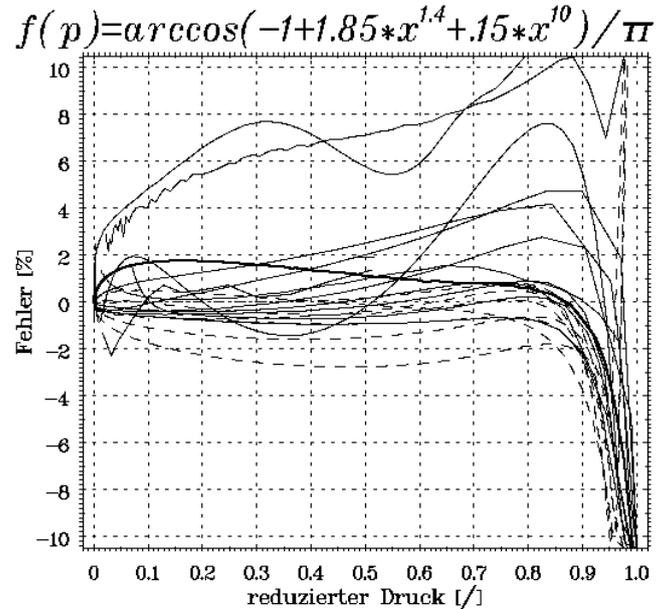


Abbildung 6: Fehler der besten Näherung

weniger als $\pm 2\%$. Es ist anzunehmen, daß diese Näherung unverändert auch auf beliebige andere Gasentwicklungsreaktionen anwendbar ist. Die Klärung dieser Frage muß aus Mangel an Daten einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Literatur

- [Be78] RICHARD BECKER, *Theorie der Wärme*. (Berlin ²1978).
- [Do92] REINHOLD DÖRING, *Thermodynamische Eigenschaften von Ammoniak (R 717)*. (Karlsruhe ²1992).
- [He24] W. HERZ, *Über die Gültigkeit von Gasgleichungen*. Zeitschrift für Elektrochemie, **30**, (1924), 604.
- [Ne06] WALTHER NERNST, *Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen*. Nachr. v. d. kgl. Ges. d. Wissenschaften; mathem.-physik. Klasse, (1906), 1.
- [Pl90] B. PLATZER, A. POLT, G. MAURER, *Thermophysical Properties of Refrigerants*. (Berlin u.a. 1990).
- [Sc53] ERNST SCHMIDT, *Einführung in die Technische Thermodynamik, und in die Grundlagen der chemischen Thermodynamik*. (Berlin ⁵1953).