

Kompressibilität und Strukturumwandlungen im flüssigen Äthylen

TH. DORFMÜLLER

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Universität Hannover

(Z. Naturforsch. 24 a, 1421—1422 [1969]; eingegangen am 1. Juli 1969)

The isothermal compressibility of liquid ethylene was measured at 142.8 °K with a high resolution compressibility cell. The compressibility vs. pressure curve shows three maxima between 5 and 45 atmospheres and a marked decrease above 45 atmospheres. A tentative explanation of the phenomenon is given in terms of structure changes.

Die Zustandsgleichung einer Flüssigkeit kann mit Hilfe des intermolekularen Paar-Potentials und der Paar-Verteilungsfunktion unter Zugrundelegung einer Reihe von vereinfachenden Annahmen abgeleitet werden¹. Messungen an kondensierten Edelgasen zeigen, daß eine Übereinstimmung zwischen Experiment und den Ergebnissen der Rechnung mit einfachen Paar-Potentialen und Paar-Verteilungsfunktionen erreicht werden kann².

Da die Paar-Verteilungsfunktion eine strukturabhängige Größe ist, die empfindlich in die Zustandsgleichung eingeht, kann man erwarten, daß sich geordnete Strukturen, wie sie bei mehratomigen Flüssigkeiten auftreten können, in der Zustandsgleichung bemerkbar machen. Darüber hinaus kann eine Reihe von weiteren Faktoren in die Zustandsgleichung eingehen, etwa nicht-kugelsymmetrische Potentiale, freie und gehemmte Rotationen, innere Freiheitsgrade und nicht-additive Kräfte.

Von diesen Überlegungen ausgehend wurden Untersuchungen über die Zustandsgleichung von „nicht-einfachen“ Flüssigkeiten begonnen. Zunächst wurden Messungen an flüssigem Äthylen durchgeführt, bei dem die obengenannten Faktoren eine Rolle spielen können.

Für die Bestimmung der $P-V$ -Isothermen und der isothermen Kompressibilität β_T von Flüssigkeiten wurde eine Apparatur entwickelt, mit der Volumenänderungen von $1:10^5$ bei einer Druckdifferenz von 0,1 atm gemessen werden können. Auf diese Weise wurde eine hohe Auflösung erreicht, so daß Einzelheiten im Verlauf der Isothermen erkennbar werden. Das Volumen der Meßzelle wurde klein gehalten ($0,6 \text{ cm}^3$), da Messungen auch an isotonen-substituierten Substanzen vorgesehen sind. Mit Hilfe dieser Meßzelle konnten $P-V$ -Isothermen von Flüssigkeiten in dem Temperaturbereich von etwa 100–300 °K bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 10^{-2}$ °K gemessen werden.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. TH. DORFMÜLLER, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover, D-3000 Hannover, Callinstr. 46.

¹ Siehe z. B. P. A. EGELSTAFF, An Introduction to the Liquid State, Academic Press, New York 1967; J. S. ROWLINSON, Liquids and Liquid Mixtures, Butterworths, London 1959.

In der Abb. 1 ist die aus einer Isotherme ermittelte isotherme Kompressibilität β_T bei 142,8 °K in Abhängigkeit von dem Druck dargestellt. Zur Veranschau-

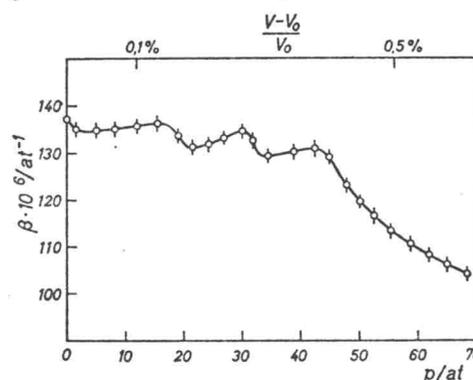


Abb. 1. Kompressibilität des flüssigen Äthylens in Abhängigkeit vom Druck.

lichung der Volumenverhältnisse sind in diesem Diagramm auch die Werte von $(V_0 - V)/V_0$ angegeben, wobei V_0 und V die Volumina bei Druck Null bzw. p sind. Man erkennt, daß β_T nach Durchlaufen einer Reihe von flachen Maxima mit zunehmendem Druck abnimmt. Orientierende Messungen bei verschiedenen Temperaturen haben ergeben, daß die Lage der Maxima deutlich temperaturabhängig ist. Im Bereich zwischen 5 und 45 atm ändert sich β_T , abgesehen von den angegebenen Extremwerten, relativ wenig, während oberhalb 45 atm ein stärkerer Abfall von β_T mit zunehmendem Druck auftritt. Dieses Verhalten der

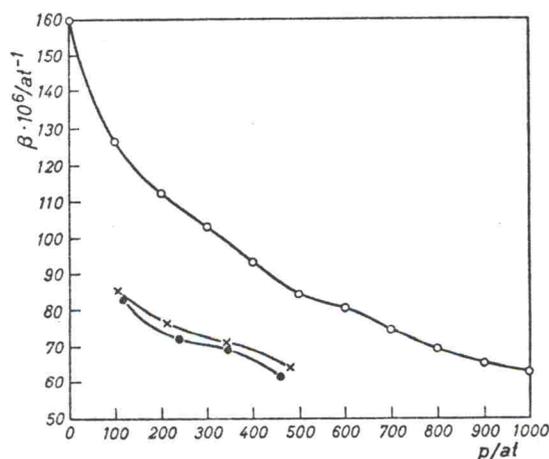


Abb. 2. Kompressibilität in Abhängigkeit vom Druck von ● Schwefelkohlenstoff bei 25 °C³, × Benzol bei 25 °C³, ○ Äthyläther bei 0 °C⁴.

² J. G. KIRKWOOD u. E. MONROE-BOGGS, J. Chem. Phys. 10, 394 [1942]; R. W. ZWANZIG, J. G. KIRKWOOD, K. F. STRIPP u. J. OPPENHEIM, J. Chem. Phys. 21, 1268 [1953].

³ A. RITZEL, Z. Phys. Chem. 60, 319 [1907].

⁴ SEITZ u. LECHNER, Ann. Physik 49, 93 [1916].