

nen. Die Bildungsreaktionen dieser Kerne haben sehr kleine Wirkungsquerschnitte, so daß nur wenige Atome dieser Elemente entstehen werden, welche sich wahrscheinlich nur physikalisch identifizieren lassen werden (Registrierung der Zerfallsprodukte in Kernphotoplaten oder Glasdetektoren). Eine Massenzahlbestimmung ist nach Ghiorso [62] durch Flugzeitmessung oder massenspektrometrische Trennung der primären Rückstoßatome denkbar. Bei der Zuordnung der Massenzahlen für die schwersten Kerne ist man heute noch weitgehend auf Analogieschlüsse angewiesen. Eine chemische Abtrennung der schwersten Elemente wird wegen der kur-

zen Halbwertszeiten äußerst schwierig, vielleicht sogar unmöglich sein.

Die Daten über Herstellungsbedingungen und Stabilität der schwersten Kerne wurden weitgehend durch Extrapolation gewonnen, so daß Folgerungen zumindest zum Teil als hypothetisch anzusehen sind. Trotz allem besteht berechtigte Hoffnung, die Liste der heute bekannten Elemente noch zu erweitern.

Herrn Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert bin ich für zahlreiche Hinweise und Diskussionsbemerkungen zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 4. Januar 1965 [A 452]

Fortschritte in der Theorie der Flüssigkeiten

VON DR. TERESA S. REE [*], PROF. DR. T. REE UND PROF. DR. H. EYRING

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF UTAH, SALT LAKE CITY, UTAH (USA)

Es werden Theorien und Modelle besprochen, mit deren Hilfe Flüssigkeitseigenschaften berechnet werden können. Nicht diskutiert werden Methoden, welche Cluster-Integrale oder radiale Verteilungsfunktionen zu Hilfe nehmen. Die der Zelltheorie sowie der Tunneltheorie und der signifikanten Strukturtheorie zugrundeliegenden Prinzipien werden behandelt und die Vorteile jeder der drei Theorien untersucht, indem theoretische und experimentelle Werte des Drucks, des Molvolumens, der Kompressibilität und der Überschuß-Entropien realer Flüssigkeiten verglichen werden. — Die thermodynamischen Eigenschaften einer zweidimensionalen Flüssigkeit aus „harten Scheiben“ und einer dreidimensionalen Flüssigkeit aus „harten Kugeln“ werden ebenfalls berechnet. — Es ergibt sich, daß die signifikante Strukturtheorie in allen Fällen die besten Resultate liefert.

Vorbemerkung [**]

Für den Chemiker ist eine vertiefte Kenntnis der Eigenschaften der Aggregatzustände auch nach der theoretischen Seite hin nützlich. Erfahrungsgemäß ist dem Chemiker der rechnerische Umgang mit den dabei verwendeten Molekülmodellen aber nicht so vertraut wie dem Physikochemiker. Darum seien einige Bemerkungen über das Prinzipielle vorangestellt. Gerade wegen der Mittelstellung des flüssigen Aggregatzustands zwischen geordneter Festphase und ungeordneter Gasphase erfordert die rechnerische Behandlung des flüssigen Zustands spezielle vereinfachende Strukturmodelle.

(Bei Gasen ist die Verwendung spezieller Molekülmodelle besser bekannt, z. B. zur Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten. — Aber auch die Koeffizienten der Transportphänomene können nur ermittelt werden, wenn spezielle Annahmen über die Molekülmodelle gemacht werden.)

Im wesentlichen unterscheiden sich die Flüssigkeitsmodelle durch ihre Potentialfunktionen, die eine Angabe über die mit dem Abstand variierenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte der Moleküle machen. Auf diese Weise werden die sogenannten 6,12-Potentiale oder auch das Kasten-Potential eingeführt. Ein „hartes“ Modell ist dadurch ausgezeichnet, daß das Abstoßungspotential unendlich groß wird, wenn sich ein zweites Molekül einem betrachteten Molekül bis auf den

Abstand des Moleküldurchmessers nähert; für dieses Modell ist das Anziehungspotential Null.

Für Flüssigkeiten werden im folgenden zwei Potentialmodelle diskutiert, das 6,12-Potential nach Lennard-Jones und das Potential einer „harten“ Kugel.

Für jedes der beiden Modelle werden drei Annahmen über die spezielle Struktur der Flüssigkeiten gemacht.

1. Die Zelltheorie, bei der die Nachbarpartikel eines zentralen Moleküls als über eine Kugel von gegebenem Radius gleichmäßig „verschmiert“ angesehen werden.

2. Die Tunneltheorie, die eine Modifizierung der Zelltheorie für eine Dimension darstellt.

3. Die „signifikante“ Strukturtheorie, die der Flüssigkeit festkörperähnliche und gasähnliche Freiheitsgrade zuordnet. Hierbei werden allein diejenigen Bereiche des Phasenraums berücksichtigt, die maximale Beiträge zum Zustandsintegral liefern.

Der Versuch, Gase und Flüssigkeiten mit verschiedenen Potentialmodellen zu beschreiben, erweist aber bereits eine Erfahrungstatsache: Die meisten Stoffeigenschaften zeigen sich bei geeigneter Wahl der Parameter als relativ unempfindlich gegenüber dem benutzten Potentialmodell.

In dieser Arbeit über Flüssigkeitstheorien werden die Potentialmodelle mit verschiedenen Annahmen über die Flüssigkeitsstrukturen an Hand der kritischen Konstanten für Neon, Argon, Stickstoff und Methan diskutiert. Außerdem werden die Werte der Schmelz-Energie und Schmelz-Entropie für Argon berechnet.

[*] Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, University of California, La Jolla, Calif. (USA).

[**] Verfaßt vom Übersetzer zur Herausstellung der prinzipiellen Methodik des hier behandelten Arbeitsgebietes.

A. Einführung

In dieser Arbeit sollen die Gittertheorien, die zur Beschreibung des flüssigen Zustands entwickelt wurden, dargelegt werden. Hierher gehören die Freie-Volumen- oder Zelltheorie [1, 2], die Tunneltheorie [3], welche die Zelltheorie verbessert, und die signifikante Strukturtheorie der Flüssigkeiten [4]. Die beiden ersten Theorien legen mehr Wert auf eine prinzipielle Beschreibung des Problems [5, 6], während die letzte offensichtlichere physikalische Bedeutung hat. In allen drei Theorien werden Annahmen bezüglich der Zustandssumme Z_N gemacht, die mit der Helmholtzischen Freien Energie A durch Gleichung (1) verknüpft ist.

$$A = -kT \ln Z_N \quad (1)$$

Thermodynamische Größen wie Druck P , Innere Energie E und Entropie S können aus der Helmholtzischen Freien Energie A abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \\ S &= -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \\ E &= -kT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{kT} \right) \right]_V \end{aligned} \quad (2)$$

Zunächst wollen wir die Formulierungen für Z_N in den verschiedenen Theorien sowie die Voraussetzungen dazu besprechen. Dann werden die daraus folgenden Zahlenwerte mit den experimentellen Werten verglichen.

B. Theorien

I. Die Zelltheorie oder Freie-Volumen-Theorie

Die Zelltheorie wurde von Eyring und Hirschfelder [1] sowie von Lennard-Jones und Devonshire [2] entwickelt. Diese Autoren nehmen an, daß ein Molekül in einer Flüssigkeit die meiste Zeit in einer Zelle weilt, die durch im Gleichgewichtszustand festgehaltene Nachbarmoleküle gebildet wird. Ferner wird – um die Berechnung des freien Volumens zu vereinfachen – angenommen, daß die z nächsten Nachbarn als gleichmäßig über eine Kugeloberfläche „verschmiert“ beschrieben werden

[1] H. Eyring, J. chem. Physics 4, 283 (1936); H. Eyring u. J. O. Hirschfelder, J. phys. Chem. 41, 249 (1937).

[2] J. E. Lennard-Jones u. A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. (London) A 163, 53 (1937).

[3a] J. A. Barker in J. S. Rawlinson: The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. Topics 10, The Fluid State. Vol. 1, Lattice Theories of Liquid State. McMillan Comp., New York 1963.

[3b] J. A. Barker, Proc. Roy. Soc. (London) A 259, 442 (1961).

[4] H. Eyring u. T. Ree, Proc. nat. Acad. Sci. USA 47, 526 (1961); H. Eyring u. R. P. Marchi, J. chem. Educat. 40, 526 (1963); H. Eyring, T. S. Ree u. T. Ree, Int. J. Engng. Sci. 1, im Druck.

[5] J. G. Kirkwood, J. chem. Physics 18, 380 (1950).

[6] H. S. Chung u. J. S. Dahler, J. chem. Physics 40, 2868 (1964).

dürfen, wobei der Kugelradius dem Abstand a zum nächsten Nachbarn entspricht. Dafür lautet die Verteilungsfunktion (Zustandssumme) Z_N gemäß Gleichung (3), mit $\lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$, $J(T)$, der Verteilungsfunktion für die inneren Freiheitsgrade eines Moleküls, und dem freien Volumen v_f [Gl. (4)].

$$Z_N = \lambda^{-3N} \exp \left[-\frac{z}{2} \frac{N \Psi(a)}{kT} \right] v_f^N [J(T)]^N \quad (3)$$

$$v_f = \int_{\text{Zelle}}^{\rightarrow} \exp \left[-z \frac{\Psi(r) - \Psi(a)}{kT} \right] d\vec{r} \quad (4)$$

In Gleichung (4) bedeutet Ψ Wechselwirkungsenergien zwischen zwei Teilchen.

II. Tunneltheorie

Die Tunneltheorie ist eine Zelltheorie für eine eindimensional ungeordnete Zelle und wurde von Barker [3] vorgeschlagen. An Stelle eines Moleküls im Innern einer Zelle wird bei der Tunneltheorie angenommen, daß sich eine ganze lineare Anordnung von Molekülen in einem Tunnel befindet. Die Zustandssumme oder das Zustandsintegral ist das Produkt der Verteilungsfunktionen für longitudinale und transversale Bewegungen. Die Verteilungsfunktion (5) für die Longitudinalbewegung ist eindimensional

$$Z_M = \lambda^{-M} \left[\frac{1}{M!} \int_0^{lM} \cdots \int_0^{lM} \exp \left[-\frac{U(x)}{kT} \right] dx_1 \cdots dx_M \right] \quad (5)$$

und kann exakt berechnet werden, wobei $U(\vec{x})$ die potentielle Energie des eindimensionalen Systems von M Molekülen der Länge lM ist. Wenn K solcher Tunnel in einem System existieren, dann wird die Verteilungsfunktion mit Z_M^K wiedergegeben.

Die Zustandssumme für die Transversalbewegung kann in Termen einer „freien Fläche“ a_f berechnet werden, die vollständig analog zum „freien Volumen“ im Zellmodell ist. Deshalb lautet die gesamte Zustandssumme (6)

$$Z_N = \lambda^{-3N} \left[a_f \cdot \exp \left(-\frac{V(a)}{2kT} \right) \right]^N \cdot Z_M^K [J(T)]^N \quad (6)$$

mit

$$a_f = \int \exp \{ -[V(\vec{r}) - V(a)]/kT \} d\vec{r} \quad (7)$$

In Gleichung (7) ist $V(\vec{r})$ die potentielle Wechselwirkungsenergie eines gegebenen Moleküls in einer Entfernung \vec{r} von der Tunnelachse. Die Summation erstreckt sich dann über alle Moleküle mit Ausnahme derjenigen innerhalb des Tunnels.

III. Die signifikante Strukturtheorie der Flüssigkeiten [4]

Die von uns entwickelte signifikante Strukturtheorie der Flüssigkeiten läuft darauf hinaus, a priori diejenigen Bereiche des Phasenraums auszuwählen, die den größten Beitrag zum Zustandsintegral liefern, und die übrigen Bereiche des Phasenraums zu vernachlässigen. Die

„signifikanten“ Strukturen, die wir für den flüssigen Zustand gewählt haben, sind die drei folgenden:

- (a) Festkörperähnliche Freiheitsgrade,
 - (b) Eine Konfigurationsentartung, verbunden mit festkörperähnlichen Freiheitsgraden,
 - (c) Gasähnliche Freiheitsgrade für Moleküle, die Leerstellen in festkörperähnlichen Bereichen hervorrufen.
- Unter der Annahme, daß die Bindungsenergie der Flüssigkeit den festkörperähnlichen Freiheitsgraden allein zugeordnet werden kann, ist der Bruchteil der festkörperähnlichen Freiheitsgrade V_s/V . V_s ist das Volumen des Festkörpers am Schmelzpunkt und V das Flüssigkeitsvolumen. Dann folgt die Verteilungsfunktion (8).

$$Z_N = \{Z_s [1 + n_h \exp(-\epsilon_o/kT)]\}^{N V_s/V} [Z_g]^{N(V-V_s)/V} \quad (8)$$

n_h ist vermutlich proportional zur Gesamtzahl der Löcher in der Flüssigkeit, und es gilt

$$n_h = n(V - V_s)/V_s \quad (9)$$

Um eine entartete Position zu besetzen, ist eine zur Gitterenergie E_c proportionale Energie ϵ_o notwendig; diese Energie ist zudem umgekehrt proportional zu n_h . Es folgt Gleichung (10),

$$\epsilon_o = a' E_c V_s / (V - V_s) \quad (10)$$

in der a' eine Konstante ist. In Gleichung (8) sind Z_s und Z_g die Zustandsintegrale für den Festkörper bzw. das Gas.

C. Berechnungen

Um numerische Ergebnisse zu erhalten, werden wir zwei spezielle Potentialfunktionen in die Zustandsgleichungen einführen:

I. Das 6-12-Potential nach Lennard-Jones

Für die Wechselwirkung einfacher sphärischer Teilchen wie Argon ergibt sich die potentielle Energie $\Psi(\vec{r})$ nach dem 6-12-Modell von Lennard-Jones.

$$\Psi(\vec{r}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (11)$$

Hierbei sind ϵ und σ die nach Hirschfelder [7] tabellierten Energien bzw. Abstände. Mit dem 6-12-Potential wird die Verteilungsfunktion für die drei Theorien folgendermaßen dargestellt:

1. Zelltheorie

Für hexagonal dichteste Kugelpackung gilt:

$$z = 12 \quad (12)$$

$$V/N = a^3/\sqrt{2}$$

[7] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss u. R. V. Bird: Molecular Theory of Gases and Liquids. John Wiley, New York 1964, S. 1110–1113, 1212–1215.

Mit Gl. (11) und (12) ergeben sich Ψ' (a) und v_f in Gleichung (3) zu

$$\frac{z\Psi'(a)}{2} = 6\epsilon \left[\frac{1,0109}{v^{*4}} - \frac{2,4090}{v^{*2}} \right] \quad (13)$$

und

$$v_f = 2 \sqrt[3]{2} (V/N) G,$$

wobei

$$v^* = V/N\sigma^3$$

und

$$G = \int_0^{0,30544} y^{1/2} \exp\{-z[\Psi'(y) - \Psi'(a)]/kT\} dy \quad (14)$$

Der Ausdruck $\Psi'(y) - \Psi'(a)$ in Gleichung (14) wird dargestellt durch

$$z[\Psi'(y) - \Psi'(a)] = 12\epsilon \left[\frac{L(y)}{v^{*4}} - 2 \frac{M(y)}{v^{*2}} \right], \quad (15)$$

wobei

$$L(y) = l(y) + \frac{1}{128} l\left(\frac{1}{2}y\right) + \frac{2}{729} l\left(\frac{1}{3}y\right)$$

$$M(y) = m(y) + \frac{1}{16} m\left(\frac{1}{2}y\right) + \frac{2}{27} m\left(\frac{1}{3}y\right)$$

und

$$l(y) = (1 + 12y + 25,2y^2 + 12y^3 + y^4)(1-y)^{-10} - 1,$$

mit

$$m(y) = (1 + y)(1-y)^{-4} - 1 \quad (16)$$

und

$$y = \left(\frac{r}{a} \right)^2$$

In den Gleichungen (13) und (15) werden auch Wechselwirkungen berücksichtigt, die nicht von unmittelbaren Nachbarn herrühren. Dann erhält mit Gleichung (1) die thermische Zustandsgleichung für die Zelltheorie die Form (17), wobei $T^* = kT/\epsilon$ ist.

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{12}{T^*} \left[\frac{2,4090}{v^{*2}} - \frac{2,0219}{v^{*4}} \right] - \frac{48}{T^*} \left[\frac{1}{v^{*2}} \frac{g_M}{G} - \frac{1}{v^{*4}} \frac{g_L}{G} \right] \quad (17)$$

Der „Überschuß“ einer Größe ist als Differenz zwischen realer und idealer Größe definiert. Die reduzierte Überschuß-Entropie beträgt so S^E/Nk und die reduzierte Überschuß-Energie $E^E/N\epsilon$. Für die Zelltheorie erhält man aus den Gleichungen (2) und (3)

$$\frac{S^E}{Nk} = \ln \left[2\sqrt[3]{2} \pi \frac{G}{\epsilon} \right] + \frac{12}{T^*} \left[\frac{1}{v^{*4}} \frac{g_L}{G} - 2 \frac{1}{v^{*2}} \frac{g_M}{G} \right] \quad (18)$$

und

$$\frac{E^E}{NkT} = \frac{6}{T^*} \left[\frac{1,0109}{v^{*4}} - \frac{2,4090}{v^{*2}} \right] + \frac{12}{T^*} \left[\frac{1}{v^{*4}} \frac{g_L}{G} - 2 \frac{1}{v^{*2}} \frac{g_M}{G} \right]. \quad (19)$$

In den Gleichungen (18) und (19) bedeuten:

$$\left. \begin{aligned} g_L &= \int_0^{0,30544} y^{1/2} L(y) \exp\{-[\Psi'(y) - \Psi'(a)]/kT\} dy \\ g_M &= \int_0^{0,30544} y^{1/2} M(y) \exp\{-[\Psi'(y) - \Psi'(a)]/kT\} dy \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Die Werte für G , g_L und g_M wurden von Wentorf tabelliert [8].

[8] R. H. Wentorf, R. J. Buehler, J. O. Hirschfelder u. C. F. Curtiss, J. chem. Physics 18, 1484 (1950).

2. Tunneltheorie

Die eindimensionale, nach Gleichung (5) definierte Zustandsgleichung kann geschrieben werden als:

$$-\frac{1}{N} \ln(Z_M \lambda^M) = \frac{A_1^*}{RT} + \frac{4}{T^*} \left[0,0003 \left(\frac{\sigma}{l} \right)^{12} - 0,0173 \left(\frac{\sigma}{l} \right)^6 \right] \quad (21)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (21) enthält die Helmholtzsche Freie Energie für die

$$Z_N = \left[e^{\frac{E_c}{RT}} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \left(1 + n_h \cdot e^{-\varepsilon_o/kT} \right) J(T) \right]^{N V_s/V} \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} (V - V_s) J(T) \right]^{N(V - V_s)/V} \left[\frac{N(V - V_s)}{V} \right]^{-1} \quad (30)$$

Wechselwirkung nicht-nächster Nachbarn, der erste Term die Helmholtzsche Freie Energie der Wechselwirkung nächster Nachbarn. Es ist

$$A_1^* = -\frac{P_1 l}{kT} - \ln \left[\int_0^\infty \exp\{-[\Psi'(x) + P_1 x]/kT\} dx \right] \quad (22)$$

P_1 ist der eindimensionale Druck, der mit dem zwischenmolekularen Abstand l durch Gleichung (23) verknüpft ist.

$$l = \frac{\int_0^\infty x \exp\{-[\Psi'(x) + P_1 x]/kT\} dx}{\int_0^\infty \exp\{-[\Psi'(x) + P_1 x]/kT\} dx} \quad (23)$$

Dabei wird eine hexagonal dichteste Kugelpackung mit Gitterabstand a angenommen, um $V(a)$ und a_t in Gleichung (6) zu ermitteln. Dann ergeben sich mit den Gleichungen (26) bis (27b) die Beziehungen (24) und (25).

$$\frac{V}{N} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 l \quad (24)$$

$$V(a)/kT = 4,652C - 7,925B \quad (25)$$

$$B = \frac{4\pi a}{kT} \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6; C = \frac{4\pi a}{kT} \left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} \quad (26)$$

$$a_t = a^2 S \quad (27)$$

$$S = 2\pi \int_0^{0,52} \exp\left[-\frac{V(y) - V(a)}{kT}\right] y dy \quad (27a)$$

$$y = r/a \quad (27b)$$

Aus den Gleichungen (1), (6) und (21) bis (27b) erhält man die thermische Zustandsgleichung (28).

$$\frac{PV}{NkT} = \frac{1}{T^*} \left(\frac{V_o}{V} \right)^4 \left(20,938 + 9 \frac{S_C}{S} \right) - \frac{1}{T^*} \left(\frac{V_o}{V} \right)^2 \left(23,880 + 6 \frac{S_B}{S} \right) + \frac{0,3497}{W} \left(\frac{V_o}{V} \right)^{-1/3} + \frac{2}{3} \quad (28)$$

Hierbei wurde $l = a = \sigma (2V/\sqrt{3} \cdot V_o)^{1/3}$ gesetzt. Die Werte für S , S_B , S_C und W sind von Barker [3b] tabelliert worden.

$$V_o = N\sigma^3, S_B = \frac{\partial S}{\partial B}, S_C = -\frac{\partial S}{\partial C}, \text{ und } W = \frac{kT}{P_1 \sigma} \quad (29)$$

3. Signifikante Strukturtheorie der Flüssigkeiten

Für einfache Flüssigkeiten [*] folgt das Zustandsintegral aus der Strukturtheorie gemäß Gleichung (30).

Die ersten beiden Klammerausdrücke der Zustandsfunktion entsprechen dem „Festkörper“-Term, der letzte Ausdruck dem „Gas“-Term. Hierbei ist $J(T)$ die Zustandssumme für die inneren Freiheitsgrade. E_c ist die

Konfigurationsenergie und kann durch Gleichung (31) ausgedrückt werden.

$$E_c = \frac{Z}{2} N \varepsilon \left[2,4090 \left(\frac{V_s}{N\sigma^3} \right)^{-2} - 1,0109 \left(\frac{V_s}{N\sigma^3} \right)^{-4} \right] \quad (31)$$

Die Wechselwirkungsenergie nach Gleichung (11) ist für den kleinsten Teilchenabstand a im Festzustand am kleinsten. Wir erhalten dann

$$2^{1/6} \sigma = a \quad (32)$$

Gleichung (32) gibt, auf die hexagonal dichteste Kugelpackung angewendet, Beziehung (33).

$$V_s = Na^3/\sqrt{2} = N\sigma^3 \quad (33)$$

Θ in Gleichung (30) ist die charakteristische Temperatur nach Einstein:

$$\Theta = \frac{h\nu}{k} = \frac{h}{k} \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_r}{m} \right)^{1/2} \quad (34)$$

Die Kraftkonstante k_r läßt sich mit Hilfe des 6-12-Potentialmodells durch Gleichung (35) annähern.

$$k_r r^2/2 \approx Z [\Psi'(r) - \Psi'(a)] \quad (35)$$

Damit wird

$$k_r = 2Ze\sigma^{-2} \left[22,106 \left(\frac{N\sigma^3}{V_s} \right)^4 - 10,559 \left(\frac{N\sigma^3}{V_s} \right)^2 \right] \left[1,414 \left(\frac{V_s}{N\sigma^3} \right) \right]^{-2/3} \quad (36)$$

Die Größen n und a' in den Gleichungen (9) und (10) betragen 10,7 bzw. 0,0052 für einfache Flüssigkeiten und können auf folgende Weise bestimmt werden:

Nahe dem Schmelzpunkt wird der Bruchteil der z nächsten Nachbarpositionen, die für die Belegung zur Verfügung stehen, gleich $z(V_m - V_s)/V_m$. Es gilt also die Beziehung (37). V_m ist das Flüssigkeitsvolumen bei der Schmelztemperatur.

$$z(V_m - V_s)/V_m = (zV_s/V_m) (V_m - V_s)/V_s = n (V_m - V_s)/V_s \quad (37)$$

Für einfache Flüssigkeiten, die am Schmelzpunkt gegenüber dem Festkörper ein ungefähr um 12% größeres Volumen haben, erhält man so

$$n = zV_s/V_m = 12/1,12 = 10,7 \quad (38)$$

[*] Unter „einfachen“ Flüssigkeiten versteht man z. B. flüssiges N_2 , Cl_2 , F_2 und CH_4 .

Nun wird die Proportionalitätskonstante a' berechnet. Bei der Besetzung einer Lücke in einer Flüssigkeit konkurrieren die Nachbarn dieser Lücke miteinander. Ein Molekül kann andere von einer Lücke fernhalten, sofern es unter höherem Druck steht, d.h. wenn seine Translationsenergie größer als die seiner Nachbarn ist. Die durchschnittliche translatorische kinetische Energie eines festen Moleküls ist $(3/2)kT$. Wenn sich ein Molekül für die gleiche Zeitdauer auf jeder von zwei Nachbarpositionen aufhalten kann, so wird die Energiedichte auf die Hälfte reduziert und der effektive Druck gleichfalls. Wenn nun ein Nachbarmolekül andere Nachbarn mit mittlerer kinetischer Energie von einer Lücke fernhalten will und dabei seine alte Position beibehält, dann muß eine Energie von $(3/2)kT$ für die Besetzung der alten Position und eine Energie von $(1/2)(3/2)kT$ zum Freihalten der Lücke aufgebracht werden. Da $(3/2)k$ nahezu die Schmelzentropie eines festen Edelgases ist, und da ferner $(3/2)kT$ nahezu der Schmelzenergie E_m/N entspricht, kann die Näherungsgleichung (39) verwendet werden.

$$\frac{a'E_c V_s}{V_m - V_s} = \frac{n-1}{z} \frac{1}{2} E_m \sim \frac{n-1}{z} \frac{1}{2} \frac{V_m - V_s}{V_m} E_c \quad (39)$$

Der Faktor $(n-1)/z$ rührt daher, daß $(n-1)$ konkurrierende Moleküle je einen Bruchteil $1/z$ zur Lückenbildungsenergie $(1/2)(3/2)kT$ beisteuern. Auf der rechten Seite von Gleichung (39) ist die Näherung (39a) berücksichtigt worden.

$$E_m \approx E_c(V_m - V_s)/V_m \quad (39a)$$

Es folgt dann Gleichung (40):

$$a' = \frac{n-1}{z} \frac{1}{2} \frac{V_m - V_s}{V_m} \frac{V_m - V_s}{V_s} = 0,0052 \quad (40)$$

Mit einer Kombination der Gleichungen (31), (32), (33), (36), (38), (40) und (30) und unter Verwendung der Stirlingschen Näherungsformel für $[N(V - V_s)/N]!$ erhalten wir

$$Z_N = \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{eV}{N} J(T) \right]^N \left[\frac{e^{8,388/T^*}}{eV^*} \left(\frac{T^*}{35,01} \right)^{3/2} \left\{ 1 + 10,7(V^*-1) \exp - \frac{0,0436}{T^*(V^*-1)} \right\} \right]^{N/V^*} \quad (41)$$

Druck, Überschuß-Entropie und Überschuß-Energie für die spezielle Strukturtheorie von Flüssigkeiten können aus diesem Zustandsintegral (41) gewonnen werden:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{8,388}{V^*T^*} + \frac{\ln V^*}{V^*} - \frac{3}{2V^*} \ln \frac{T^*}{35,01} - \frac{1}{V^*} \ln \left[1 + 10,7(V^*-1) \exp - \frac{0,0436}{T^*(V^*-1)} \right] + \frac{10,7}{T^*(V^*-1)} \frac{0,436 + T^*(V^*-1)}{10,7(V^*-1) + \exp[0,436/T^*(V^*-1)]} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \frac{S^E}{Nk} &= \frac{1}{V^*} \ln \left[1 + 10,7(V^*-1) \exp - \frac{0,0436}{T^*(V^*-1)} \right] + \\ &+ \frac{0,4665}{T^*V^*} \exp - [0,0436/T^*(V^*-1)] \\ &+ \frac{1}{1 + 10,7(V^*-1) \exp - 0,0436/T^*(V^*-1)} - \\ &- \frac{1,5}{V^*} \ln \left(\frac{35,01}{T^*} \right) + \frac{0,5}{V^*} - \frac{\ln V^*}{V^*} \end{aligned} \quad (43)$$

und

$$\frac{E^E}{Nk} = - \frac{8,388}{V^*} + \frac{15T^*}{V^*} + \frac{[0,4665/V^*] \exp - [0,0436/T^*(V^*-1)]}{1 + 10,7(V^*-1) \exp - [0,0436/T^*(V^*-1)]} \quad (44)$$

4. Resultate

In den Abbildungen 1 und 2 vergleichen wir den reduzierten experimentellen Dampfdruck ($P^* = P\sigma^3/\varepsilon$) und das reduzierte experimentelle Volumen (V^*) für einfache Flüssigkeiten wie Ne [9,10], Ar [11], N₂ [9,12] und CH₄ [11,12] mit den aus den drei Theorien berechneten Werten.

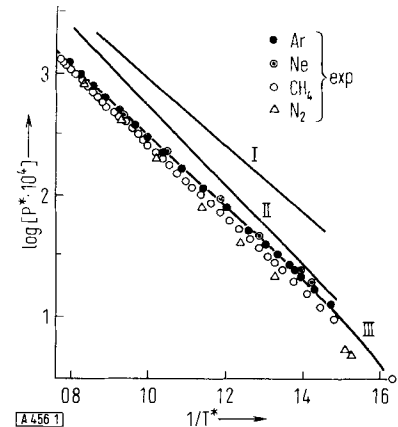


Abb. 1. Experimentelle und berechnete reduzierte Drücke, aufgetragen gegen die reziproke reduzierte Temperatur. Kurve I: Tunneltheorie; Kurve II: Zelltheorie; Kurve III: Signifikante Strukturtheorie.

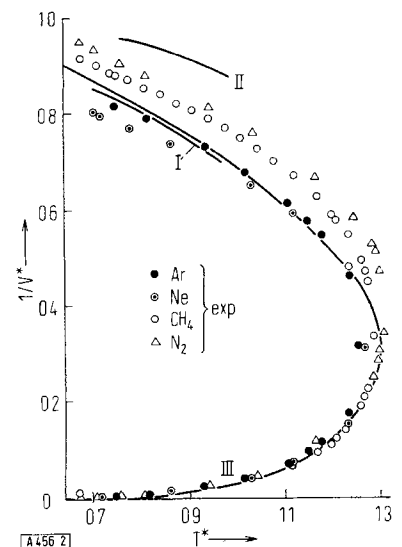


Abb. 2. Experimentelle und berechnete reziproke reduzierte Molvolumina, aufgetragen gegen die reduzierte Temperatur. Kurve I: Tunneltheorie; Kurve II: Zelltheorie; Kurve III: Signifikante Strukturtheorie.

Aus der Zelltheorie und der Tunneltheorie ergeben sich Dampfdruck und Volumen folgendermaßen: Das Volumen der flüssigen Phase beim Druck Null wird erhalten, indem man in den Gleichungen (17) und (28) P gleich Null setzt und nach V^* auflöst. Im Gleichgewicht

[9] C. D. Hodgman: Handbook of Chemistry and Physics. 41. Aufl. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland/Ohio, 1959 bis 1960, S. 612, 616, 2118, 2345 und 2353.

[10] E. A. Washburn: International Critical Tables. McGraw-Hill, New York 1926, Bd. 3, S. 20, 203.

[11] F. Din: Thermodynamic Functions of Gases. Butterworths, London 1961/62.

[12] Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Springer, Berlin 1923. Bd. I, S. 277, 282; Bd. II, S. 1336, 1354.

zwischen einer Flüssigkeit und einem Dampf muß die Gibbsche Freie Energie F beider Phasen gleich sein:

$$F_l = F_g \quad (45)$$

Hierbei sind

$$F_l = A_l + P_l V_l$$

und

$$F_g = A_g + P_l V_g$$

(die Indizes „l“ und „g“ bezeichnen die flüssige bzw. gasförmige Phase).

Wenn für den Dampf das ideale Gasgesetz gilt, folgt

$$V_g = NkT/P_l \quad (46)$$

Mit den Gleichungen (45) und (46) erhält man Gleichung (47), wobei die Bedingung $V_g \gg V_l$ eingeführt worden ist.

$$RT \ln (P_l/kT) = RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} J(T) \right] + A_l \quad (47)$$

Dampfdruck und Volumen nach der signifikanten Strukturtheorie erhält man so: Im allgemeinen wird, wenn man die Helmholtzsche Freie Energie A gegen V^* aufträgt und Gleichung (1) und (41) verwendet, eine Kurve mit zwei Minima für die feste und die flüssige Phase gewonnen wie die Isotherme in Abbildung 3 zeigt. Aus der

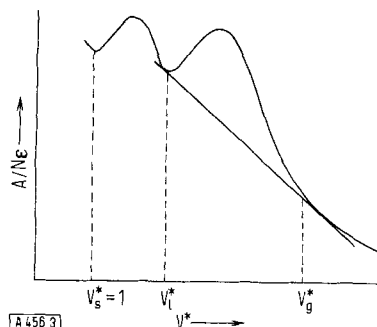


Abb. 3. Verlauf der reduzierten Helmholtz'schen Freien Energie in Abhängigkeit vom reduzierten Molvolumen (Isotherme).

Neigung der gemeinsamen Tangente an die beiden Kurvenbereiche, die zur flüssigen bzw. gasförmigen Phase gehören, folgt der Dampfdruck. Der Tangentenpunkt nahe dem Minimum, das zur flüssigen Phase gehört, gibt das Flüssigkeitsvolumen an, der Berührungspunkt bei größerem Volumen das Dampfvolumen. Die Schmelztemperatur ist die Temperatur, bei der die Neigung der gemeinsamen Tangente an die Minima für den festen und den flüssigen Bereich $P^* = \sigma^3/\epsilon$ beträgt, d.h. bei $P = 1$ atm. In Tabelle 1 werden die aus der signifikanten Strukturtheorie folgenden Schmelzeigenschaften mit den experimentellen Daten für flüssiges Argon verglichen [3a]. Die Ergebnisse nach den beiden anderen Theorien werden für $T^* = 0,70$ ebenfalls aufgeführt. In den Spalten 4 und 5 der Tabelle 1 werden die berechneten reduzierten Überschuß-Entropien und -Energien bei Schmelztem-

Tabelle 1. Aus den Theorien vorausgesagte und experimentell ermittelte Eigenschaften am Schmelzpunkt.

Methode	Red. Schmelztemp. T^*	Red. Volumen V^*	Red. Überschuß-Entropie S^E/Nk	Red. Überschuß-Energie E^E/Ne
Signifikante Strukturtheorie	0,711	1,159	-3,89	-6,19
Tunneltheorie		1,184	-4,8	-5,9
Flüssiges Argon	0,701	1,178	-3,64	-5,96
Theorie nach Lennard-Jones und Devonshire		1,037	-5,51	-7,32
Festes Argon	0,701	1,035	-5,53	-7,14

peratur den entsprechenden experimentellen Werten für flüssiges Argon gegenübergestellt [3a]. Der Vergleich der Werte nach der Zelltheorie und für festes Argon bestätigt, daß die Zelltheorie eher einer Theorie für überhitzte Festkörper als einer Flüssigkeitstheorie entspricht.

Die kritischen Konstanten erhält man, wenn man die Bedingungen

$$(\partial P/\partial V)_T = 0$$

und

$$(\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$$

berücksichtigt. In Tabelle 2 werden die kritischen Konstanten für die drei Theorien mit den experimentellen Werten einfacher Flüssigkeiten verglichen [13]. Die Übereinstimmung zwischen den Experimenten und der speziellen Strukturtheorie ist weit besser als für die

Tabelle 2. Experimentell bestimmte und nach den Theorien berechnete kritische Konstanten.

Methode	T_c^*	P_c^*	V_c^*	$(PV/RT)_c$
Experimentelle Mittelwerte für Ne, Ar, N ₂ , CH ₄	1,277	0,121	3,09	0,292
Signifikante Strukturtheorie	1,306	0,141	3,36	0,362
Tunneltheorie	1,07	0,37	1,8	0,6
Theorie nach Lennard-Jones und Devonshire	1,30	0,434	1,77	0,591

beiden anderen Theorien. Die Werte nach der Tunneltheorie stimmen etwas schlechter mit den Experimenten überein als die der Zelltheorie. Mit ziemlicher Sicherheit ist die Ursache in der nach der Tunneltheorie lediglich als eindimensional angenommenen Bewegung zu suchen.

II. Das Potential einer unelastischen Kugel

Das Potential einer unelastischen (harten) Kugel hat die in Gleichung (48) angegebenen Grenzwerte ($d \equiv$ Moleküldurchmesser). Dieses zwischenmolekulare Potential

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= \infty & r < d \\ \Phi(r) &= 0 & r \geq d \end{aligned} \quad (48)$$

ist von großem theoretischem Interesse, weil die auf ihm beruhenden Berechnungen relativ einfach sind und weil man mit Computern nach der Monte-Carlo-[14] und der

[13] T. L. Hill: Statistical Mechanics. McGraw-Hill, New York 1956, S. 398.

[14] W. W. Wood, F. R. Parker u. J. D. Jacobson, Nuovo Cimento Suppl. 9, 133 (1958).

Molekulardynamik-Methode [15] für Systeme aus „harten“ Kugeln oder „harten“ Scheiben Daten berechnen kann. Deshalb liefert dieser Potentialansatz eine gute Möglichkeit, die Flüssigkeitstheorien zu prüfen.

1. Zelltheorie

Für „harte“ Kugeln würde das freie Volumen eines Teilchens einer Kugel vom Radius $(a-d)$ entsprechen. Dazu wurde die Näherung mit „verschmierten“ Nachbarpartikeln verwendet (vgl. Abschn. B.I). Gleichung (3) geht dann in Gleichung (49) über.

$$Z_N = \left[\lambda^{-3} \frac{4}{3} \pi (a-d)^3 \right]^N \quad (49)$$

Die thermische Zustandsgleichung und die Gleichung für die Überschuß-Entropie lauten dann

$$\frac{PV}{NkT} = \frac{1}{1 - (V_0/V)^{1/3}} \quad (50)$$

und

$$\frac{S^E}{Nk} = \ln \left\{ \frac{4\pi/2}{3} \left[1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/3} \right]^3 \right\} - 1 + \ln \frac{PV}{NkT} \quad (51)$$

wobei $V_0 = Nd^3/2^{1/2}$ das Molvolumen für hexagonal dichteste Kugelpackung ist.

In Analogie zur Beziehung für ein dreidimensionales System erhält man das Zustandsintegral für ein Modell zweidimensionaler „harter“ Scheiben zu

$$Z_N = [\lambda^{-2} \pi (a-\sigma)^2]^N \quad (52)$$

Dann ergeben sich die thermische Zustandsgleichung und die Gleichung für die Überschuß-Entropie zu

$$\frac{\pi}{NkT} = \frac{1}{1 - (\mathfrak{A}_0/\mathfrak{A})^{1/2}} \quad (53)$$

und

$$\frac{S^E}{Nk} = \ln \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left[1 - \left(\frac{\mathfrak{A}_0}{\mathfrak{A}} \right)^{1/2} \right]^2 - 1 + \ln \left(\frac{\pi \mathfrak{A}}{NkT} \right) \quad (54)$$

Hierbei sind \mathfrak{A} und $\mathfrak{A}_0 = (\sqrt{3}/2)Nd^2$ die „Fläche“ pro Mol allgemein, bzw. die der dichtesten Packung.

2. Tunneltheorie

Mit dem Potentialansatz für „harte“ Kugeln erhält man aus Gleichung (5) die Beziehung (55).

$$Z_M = e^M (l-d)^M \quad (55)$$

Außerdem führt a_f in der Beziehung für Z_N [vgl. Gl. (6)] unter Annahme „verschmierter“ Nachbarpartikeln auf Gleichung (56).

[15] B. J. Alder u. T. E. Wainwright, J. chem. Physics 27, 1208 (1957); 31, 459 (1959); 33, 1439 (1960); Nuovo Cimento Suppl. 9, 116 (1958).

$$a_f = \pi(a-d)^2 \quad (56)$$

So resultiert

$$Z_N = \lambda^{-3N} [\pi(a-d)^2(l-d)e]^N \quad (57)$$

Für die Tunneltheorie lauten dann die thermische Zustandsgleichung und die Gleichung für die Überschuß-Entropie

$$\frac{PV}{NkT} = \frac{1}{1 - [V_0/V]^{1/3}} \quad (58)$$

und

$$\frac{S^E}{Nk} = \ln \left\{ \frac{2\pi}{3} \left[1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/3} \right]^2 \right\} \quad (59)$$

In den Gleichungen (58) und (59) wurde die Bedingung

$$a = l = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{V}{N} \right)^{1/3} \quad (60)$$

eingeführt.

Die Gleichung (60) erhält man, indem man den Extremwert des Ausdrucks (57) unter der Nebenbedingung (24) ermittelt.

3. Die signifikante Strukturtheorie

Henderson [16] benutzte für Z_s in Gleichung (8) die Zustandssumme nach der Zelltheorie an Stelle der Einsteinschen Zustandssumme. Dies ist theoretisch erlaubt, da die Zelltheorie besser für metastabile Festkörper als für Flüssigkeiten gilt. Die Zustandssumme, das Zustandsintegral, für „harte“ Kugeln lautet dann

$$Z_N = \left[\lambda^{-3} \frac{eV}{N} \right]^N \left[0,00967 \left(8 - 11 \frac{V_0}{V} \right) \right]^{(3/2) NV_0/V} \quad (61)$$

In Gleichung (8) wurden $n = 12$ und $V_s = 1,5 V_0$ eingeführt; der v_f -Wert für $V_s = 1,5 V_0$ wird durch Interpolation der von Buehler [17] tabellierten Werte erhalten. Die Beziehung $V_s = 1,5 V_0$ wurde von Wood und Jacobson [14] sowie Alden und Wainwright [15] aus maschinellen

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{3}{2} \left(\frac{V_0}{V} \right) \ln \left\{ 0,00967 \left[8 - 11 \left(\frac{V_0}{V} \right) \right] \right\} + \frac{3}{2} \frac{11(V_0/V)^2}{8 - 11(V_0/V)} \quad (62)$$

len Berechnungen gewonnen. Damit muß man die thermische Zustandsgleichung gemäß Gleichung (62) schreiben und die Überschuß-Entropie gemäß Gleichung (63).

$$\frac{S^E}{Nk} = \frac{3}{2} \frac{V_0}{V} \ln \left[0,00967 \left(8 - 11 \frac{V_0}{V} \right) \right] - \ln \left\{ 1 - \frac{3V_0}{V} \ln \left[0,00967 \left(8 - 11 \frac{V_0}{V} \right) \right] + \frac{3}{2} \frac{11(V_0/V)^2}{8 - 11(V_0/V)} \right\} \quad (63)$$

Wang [18] benutzte die spezielle Strukturtheorie zur Berechnung des Zustandsintegrals „zweidimensionaler“ Scheiben:

$$Z_N = \left[\lambda^{-2} \frac{e\mathfrak{A}}{N} \right]^N \left[0,02358 (6 - 5 \mathfrak{A}_0/\mathfrak{A}) \right]^{N\mathfrak{A}_0/\mathfrak{A}} \quad (64)$$

[16] D. Henderson, J. chem. Physics 39, 1857 (1963).

[17] R. J. Buehler, R. H. Wentorf, J. O. Hirschfelder u. C. F. Curtiss, J. chem. Physics 19, 61 (1951).

[18] Y. Wang, T. Ree, T. S. Ree u. H. Eyring, J. chem. Physics 42, 1926 (1965).

\mathcal{A} ist als die „Fläche“ eines „Mols einer Flüssigkeit harter Scheiben“ angenommen worden; \mathcal{A}_s ist die entsprechende Größe für die feste Phase, wenn $a_t = 0,05552a^2$ und $n = 6$ eingeführt werden. Die Gleichungen für den Druck Π und die Überschuß-Entropie S^E lauten dann

$$\frac{\Pi \mathcal{A}}{NkT} = 1 - 1,312 \frac{\mathcal{A}_0}{\mathcal{A}} \ln \left[0,02358 \left(6 - 6,56 \frac{\mathcal{A}_0}{\mathcal{A}} \right) \right] + \left(1,312 \frac{\mathcal{A}_0}{\mathcal{A}} \right)^2 \left[\frac{5}{6 - 6,56 \frac{\mathcal{A}_0}{\mathcal{A}}} \right] \quad (65)$$

und

$$\frac{S^E}{Nk} = \ln \frac{\Pi \mathcal{A}}{NkT} + 1,312 \frac{\mathcal{A}_0}{\mathcal{A}} \ln \left[0,02358 \left(6 - 6,56 \frac{\mathcal{A}_0}{\mathcal{A}} \right) \right] \quad (66)$$

In den Gleichungen (65) und (66) wurde die Beziehung $\mathcal{A}_s = 1,312 \mathcal{A}_0$ als Ergebnis maschineller Berechnungen eingeführt [15].

4. Resultate

In den Abbildungen 4 und 5 werden die berechneten Ergebnisse für die drei Theorien den nach der molekulardynamischen Methode berechneten Werten gegenübergestellt [15].

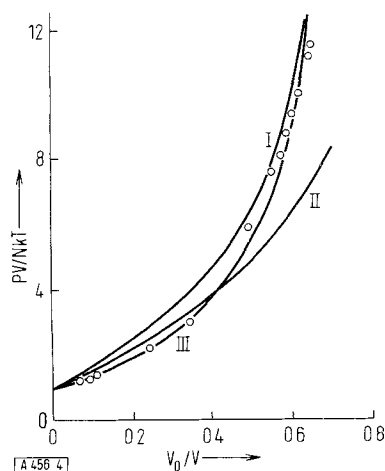


Abb. 4. Abhängigkeit der Kompressibilität PV/NkT vom Verhältnis V_0/V . (V und V_0 sind die Molvolumen der Flüssigkeit bzw. der dichtesten Kugelpackung). Kurve I: Tunneltheorie; Kurve II: Zelltheorie; Kurve III: Signifikante Strukturtheorie; \circ berechnet nach der molekulardynamischen Methode.

Für die thermische Zustandsgleichung stimmen die signifikante Strukturtheorie und die Tunneltheorie sehr gut mit dem „Experiment“ überein. Hinsichtlich der Überschuß-Entropie entspricht die Tunneltheorie noch etwas weniger gut als die Zelltheorie dem „Experiment“, wogegen die signifikante Strukturtheorie sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten liefert.

In den Abbildungen 6 und 7 werden die theoretische Zustandsgleichung und die theoretische Überschuß-Entropie eines Systems aus „harten Scheiben“ mit den Resultaten maschineller Berechnungen verglichen [15]. In diesem Fall wird eine zweidimensionale Tunneltheorie mit der Zelltheorie identisch.

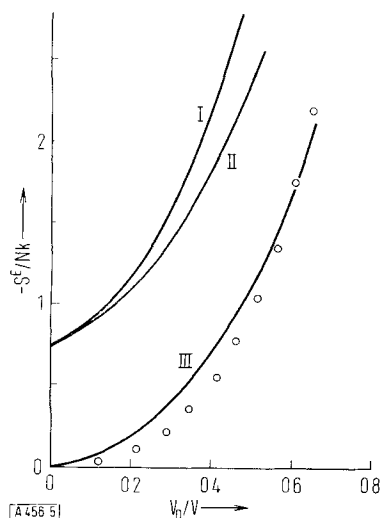


Abb. 5. Abhängigkeit der Überschuß-Entropie vom Verhältnis V_0/V . Kurve I: Tunneltheorie; Kurve II: Zelltheorie; Kurve III: Signifikante Strukturtheorie; \circ : berechnet nach der molekulardynamischen Methode.

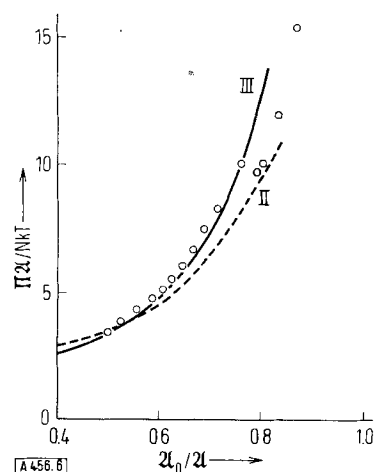


Abb. 6. Zur Abhängigkeit der Kompressibilität einer zweidimensionalen Flüssigkeit vom Verhältnis $\mathcal{A}_0/\mathcal{A}$. \mathcal{A} und \mathcal{A}_0 bedeuten die Molflächen einer zweidimensionalen Flüssigkeit bzw. einer dichtesten Packung. Kurve II: Zelltheorie; Kurve III: Signifikante Strukturtheorie; \circ : berechnet nach der molekulardynamischen Methode ($\mathcal{A}_0/\mathcal{A} > 0,8$ entspricht einem zweidimensionalen festen Zustand).

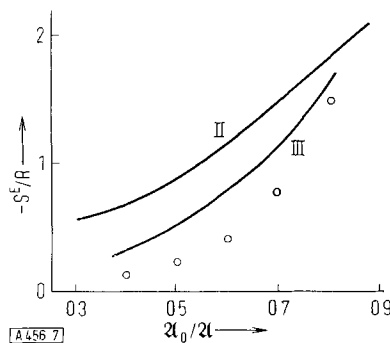


Abb. 7. Zur Abhängigkeit der Überschuß-Entropie einer zweidimensionalen Flüssigkeit vom Verhältnis $\mathcal{A}_0/\mathcal{A}$. Kurve II: Zelltheorie; Kurve III: Signifikante Strukturtheorie; \circ : berechnet nach der molekulardynamischen Methode.

Die Autoren danken der National Science Foundation für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingegangen am 22. Januar 1965 [A 456]
Übersetzt von Dr. W. F. Schottky, Heidelberg