

Zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen ungleichen Molekülen in binären flüssigen Mischungen*

Von

F. Kohler

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. Juli 1957)

Maßgebend für die Größe der Wechselwirkungseffekte in Mischungen ist die Wechselwirkungsenergie w_{ab} zwischen zwei als isoliert betrachteten Molekülen der Spezies A bzw. B , und der Erfolg der theoretischen Interpretation der Wechselwirkungseffekte hängt zum Teil davon ab, wieweit w_{ab} aus Eigenschaften der reinen Komponenten A und B berechnet werden kann. Eine Betrachtung von *Kuhn* und *Massini*¹ weiter ausbauend, wird gezeigt, daß mit wenig zusätzlicher Mühe die Berechnung von w_{ab} viel besser den Ergebnissen der *Londonschen Theorie*² der Dispersionsenergie Rechnung tragen kann, als dies die in der Literatur üblichen Abschätzungen tun, und daß die so berechneten Wechselwirkungseffekte mit der Erfahrung wesentlich besser übereinstimmen. Dabei wurde sowohl das Modell der streng regulären Lösung³ als auch das Zellmodell⁴ als Grundlage für die Berechnung der Wechselwirkungseffekte verwendet.

Besteht eine der Komponenten aus Dipolmolekülen, so ist die für die Wechselwirkungseffekte verantwortliche Größe $w = 2w_{ab} - w_{aa} - w_{bb}$ temperaturabhängig; das Ausmaß der Temperaturabhängigkeit läßt sich mit guter Näherung nach

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

¹ W. Kuhn und P. Massini, Helv. Chim. Acta **33**, 737 (1950).

² Zusammenstellung bei F. London, Trans. Faraday Soc. **33**, 8 (1937).

³ Zusammenstellung bei E. A. Guggenheim, Mixtures. Oxford. 1952.

⁴ Wir beziehen uns vor allem auf die Erweiterung des Modells für Moleküle von ein wenig verschiedenen Größe nach I. Prigogine und A. Bellemans, Discuss. Faraday Soc. **15**, 80 (1953).

der Theorie der Dipol-Dipolwechselwirkung eines Paars isoliert gedachter Moleküle berechnen, wie für das Modell der streng regulären Lösung gezeigt wird.

Schließlich werden an den von *Prigogine* und *Belleman*⁴ für das Zellmodell angegebenen Formeln gewisse Korrekturen angebracht und deren Zweckmäßigkeit begründet.

1. Einleitung

Maßgebend für einen großen Teil der Wechselwirkungseffekte in flüssigen Mischungen ist die Energieänderung, die eintritt, wenn zwei Kontakte *A-B* zwischen ungleichen Molekülen *A* bzw. *B* als Nachbarn auf Kosten von Kontakten zwischen gleichartigen Partnern (*A-A* bzw. *B-B*) gebildet werden. Es ist zunächst zweckmäßig, diese Kontakte als von der Umgebung unbeeinflußt anzusehen, so wie es bei Gas-mischungen der Fall sein wird. Nennen wir den beschriebenen Wechsel von Molekülnachbarn die „Einheitsreaktion“



und die damit verbundene Energieänderung *w*,

$$w = 2 w_{ab} - w_{aa} - w_{bb}, \quad (2)$$

(w_{ik} Wechselwirkungsenergie zwischen einem Molekül *I* und einem Molekül *K* im Gleichgewichtsabstand), so besteht eine der vordringlichsten Aufgaben der Theorie der Mischungen in der Vorhersage des Energieumsatzes *w* der Einheitsreaktion aus Eigenschaften der reinen Flüssigkeiten *A* bzw. *B*. Nun steht w_{aa} (und entsprechend auch w_{bb}) in einer einfachen Beziehung zur (inneren) Verdampfungsenergie $L'_a - RT$ (bzw. $L'_b - RT$), die um die äußere Verdampfungsarbeit RT verminderte Verdampfungswärme L' . Da in einer reinen Flüssigkeit (ein quasikristallines Modell ohne Löcher vorausgesetzt) bei der Verdampfung eines Moles $N_L z/2$ Kontakte zu lösen sind (N_L Loschmidt'sche Zahl, z mittlere Koordinationszahl, der Faktor $1/2$ ist nötig, damit nicht jeder Kontakt, an dem zwei Moleküle beteiligt sind, doppelt gezählt wird), so ist

$$w_{aa} = -2 (L'_a - RT)/(z N_L). \quad (3)$$

Eine entsprechende Gleichung gilt für w_{bb} . Für die in Gl. (2) noch zu bestimmende Größe w_{ab} wird dann üblicherweise nach der *Berthelotschen* Beziehung

$$w_{ab} = \sqrt{w_{aa} w_{bb}} \quad (4)$$

eingesetzt, für w_{ab} also der geometrische Mittelwert zwischen w_{aa} und w_{bb} benutzt. Demgegenüber soll hier versucht werden, an Stelle von (4) einen theoretisch besser zu rechtfertigenden Ansatz einzuführen.

I. Ausschließliche Wirksamkeit von Dispersionskräften

Besitzen weder die Moleküle A noch die Moleküle B ein permanentes Dipolmoment, so ist für die Anziehung zwischen einem Molekülpaar lediglich die Dispersionsenergie verantwortlich. Dafür ergibt sich nach London²:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{aa, \text{ Disp}} &= -\frac{3 \hbar}{4 R_{aa}^6} \alpha_a^2 \nu_a, & \varepsilon_{bb, \text{ Disp}} &= -\frac{3 \hbar}{4 R_{bb}^6} \alpha_b^2 \nu_b, \\ \varepsilon_{ab, \text{ Disp}} &= -\frac{3 \hbar}{2 R_{ab}^6} \alpha_a \alpha_b \frac{\nu_a \nu_b}{\nu_a + \nu_b}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Hier bedeutet \hbar die Plancksche Konstante, α_i die Polarisierbarkeit des Moleküls I , R_{ik} den Abstand zwischen den Molekülen I und K und ν_i eine charakteristische Frequenz des Moleküls I . Es ist dabei angenommen, daß sich die Dispersionskurven der beteiligten Komponenten durch einen einzigen die Frequenz ν_i enthaltenden Term darstellen lassen, und daß das molekulare Kraftfeld zentra尔斯ymmetrisch ist.

Nehmen wir an, daß für die sich aus Anziehung und Abstoßung zusammensetzende gesamte Wechselwirkungsenergie ein 6—12er-Gesetz gilt:

$$\varepsilon_{aa, \text{ gesamt}} = G_{aa}/R_{aa}^{12} - A_{aa}/R_{aa}^6 \quad (6)$$

so folgt als Bedingung für den Gleichgewichtsabstand R_{aa}^* (vgl. Abb. 1)

$$A_{aa} = 2 G_{aa}/R_{aa}^{*6}. \quad (7)$$

Anstatt nun den Gleichgewichtsabstand durch Anziehungs- und Abstoßungsenergie auszudrücken, nehmen wir R_{aa}^* als empirisch gegeben an und können nun die theoretisch schwer zugängliche Abstoßungsenergie (im Gleichgewichtsabstand) durch die Dispersionsenergie ausdrücken. Damit wird

$$w_{aa} = \varepsilon_{aa}(R_{aa}^*) = -\frac{A}{2 R_{aa}^6} = -\frac{3 \hbar}{8 R_{aa}^{*6}} \alpha_a^2 \nu_a. \quad (8)$$

Entsprechende Gleichungen gelten für w_{bb} und w_{ab} . R_{aa}^* ist proportional zu $\sqrt[3]{V_a/N_L}$, wenn V_a das Molvolumen der Komponente A bedeutet. Der von Eins nicht sehr verschiedene Proportionalitätsfaktor hängt von

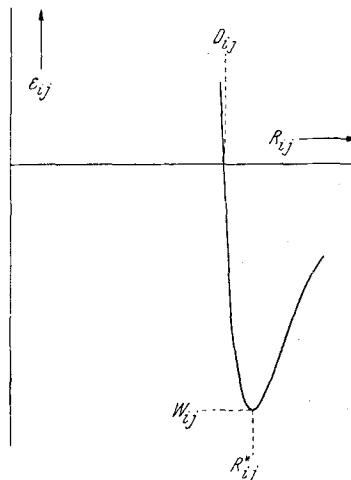


Abb. 1. Zur Definition der Größen

$$w_{ij}, R_{ij}^*, D_{ij}$$

der Art der Packung ab. Ebenso kann R_{bb}^* durch V_b ausgedrückt werden. Für R_{ab}^* setzen wir an

$$R_{ab}^* = (R_{aa}^* + R_{bb}^*)/2. \quad (9)$$

Gl. (9) ist nicht nur der einfachste Ansatz, sondern auch durch experimentelle Untersuchungen an zweiten Virialkoeffizienten von Gas-mischungen einfach gebauter Moleküle gestützt⁵. Die Polarisierbarkeiten α_i sind aus Angaben des Brechungsindex leicht zugänglich, wenn man sich mit den Daten für die Na-*D*-Linie begnügt. Auf die theoretisch zu fordernde Extrapolation zu langen Wellen wird man im allgemeinen verzichten. Bleibt noch die für jedes Molekül charakteristische Frequenz ν_i bzw. die für jedes Molekül charakteristische Energie $h\nu_i$. Diese läßt sich durch die Verdampfungswärme ausdrücken, wenn man in (8) für w_{aa} nach (3) einsetzt¹. Die Rechnung wird vereinfacht, wenn man in den charakteristischen Energieparametern u_i gleich einige Konstante miteinbezieht:

$$u_i = \frac{(V_i/N_L)^2}{\alpha_i^2} \frac{2}{z} \frac{L_i - R T}{N_L}. \quad (10)$$

Damit erhält man schließlich

$$\left. \begin{aligned} w_{aa} &= -\frac{\alpha_a^2}{(V_a/N_L)^2} u_a, & w_{bb} &= -\frac{\alpha_b^2}{(V_b/N_L)^2} u_b, \\ w_{ab} &= -\frac{2^6 \alpha_a \alpha_b}{\left[\left(\frac{V_a}{N_L}\right)^{1/2} + \left(\frac{V_b}{N_L}\right)^{1/2}\right]^6} \frac{2 u_a u_b}{u_a + u_b}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Auf diese Weise läßt sich w bei ausschließlicher Wirksamkeit von Dispersionskräften aus den Eigenschaften der reinen Komponenten (V_i , α_i , L_i) ermitteln, wenn man dieselbe Koordination und Packungsart bei beiden Komponenten und bei der Mischung voraussetzen kann.

II. Eine der beiden Komponenten besitzt ein permanentes (ideales) Dipolmoment

Betrachten wir noch den Fall, daß eine der beiden Komponenten, sagen wir A , ein permanentes Dipolmoment μ_a besitzt. Das Dipolmoment soll dabei nur eine relativ schwache Störung des sonst kugelsymmetrischen Kraftfeldes verursachen; man soll den Dipol als punktförmig und im Zentrum des Moleküls gelegen voraussetzen können⁶, und es soll

⁵ *J. O. Hirschfelder* und *W. E. Roseveare*, *J. Physic. Chem.* **43**, 15 (1939). — *E. A. Guggenheim* und *M. L. McGlashan*, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **206**, 448 (1951). — *T. Kihara* und *S. Koba*, *J. Physic. Soc. Japan* **9**, 688 (1954).

⁶ Es soll sich also um die erste Art von Dipolmolekülen im Sinne der Unterscheidung von *G. Scatchard* [Ann. Rev. Physic. Chem. **3**, 265 (1952)] handeln. Das Zutreffen dieser Voraussetzung hängt aber nicht nur von den

μ_a^2/R^3 klein gegen $k T$ sein⁷. Unter diesen Umständen läßt sich die durch das Dipolmoment verursachte Induktionsenergie (zahlenmäßig meist unbedeutend)⁸ und Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie⁹ leicht angeben, wodurch sich Gl. (5) für die Anziehungsenergie eines Molekül-paares als Funktion des Abstandes ergänzt zu:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{aa} &= \varepsilon_{aa, \text{ Disp}} - \frac{2 \mu_a^2 \alpha_a}{R_{ab}^6} - \frac{2 \mu_a^4}{3 R_{aa}^6 k T}, & \varepsilon_{bb} &= \varepsilon_{bb, \text{ Disp}}, \\ \varepsilon_{ab} &= \varepsilon_{ab, \text{ Disp}} - \frac{\mu_a^2 \alpha_b}{R_{ab}^6}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Da auch in (12) die Anziehungsenergie zur Gänze proportional zu $1/R^{*6}$ geht, bedeutet die zusätzliche Berücksichtigung von Induktions- und Dipol-Dipol-Effekt nur eine Modifikation des Koeffizienten A in Gl. (6), (7) und (8). Damit erhält man für w :

$$w = w_{\text{Disp}} + \mu_a^2 \left(\frac{\alpha_a}{R_{aa}^{*6}} - \frac{\alpha_b}{R_{ab}^{*6}} \right) + \frac{\mu_a^4}{3 R_{aa}^{*6} k T}. \quad (13)$$

Dabei muß man nun berücksichtigen, daß man zur Berechnung von w_{Disp} nur jenen Anteil der Verdampfungswärme L'_a verwenden darf, der von den Dispersionskräften herrührt; statt (10) muß man also setzen:

$$u_a = \frac{(V_a/N_L)^2}{\alpha_a^2} \left[\frac{2}{z} \frac{L'_a - RT}{N_L} - \frac{\mu_a^2 \alpha_a}{R_{aa}^{*6}} - \frac{\mu_a^4}{3 R_{aa}^{*6} k T} \right]. \quad (14)$$

Nun erscheint es zweifellos gewagt, die Beziehungen für die zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie eines isolierten Molekül-paares auf

Eigenschaften des Dipolmoleküls, sondern auch von seiner Umgebung ab. Zum Beispiel kann man das Chloroformmolekül im Reinstoff oder in Mischung mit Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan usw. weitgehend noch als idealen Dipol auffassen, nicht aber in Mischung mit Äther oder Aceton, nicht einmal in Mischung mit Benzol. Im Chloroformmolekül ist die ziemlich oberflächlich zu lokalisierende Teilladung des Dipols positiv, und daher verliert der Dipol seine „idealen“ Eigenschaften, sowie sehr oberflächlich zu lokalisierende negative Teilladungen anderer Moleküle in seine Nähe kommen können, wie die (hybridisierten) einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff oder die durch Induktion leicht zu verschiebenden beweglichen Elektronen des Benzols.

⁷ Für $\mu_a = 1,0 \text{ D} = 10^{-18} \text{ e.s. E.}$, $R = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ und $T = 300^\circ \text{ K}$ beträgt μ_a^2/R^3 ein Fünftel von $k T$. Die Dipoleffekte werden daher in Wirklichkeit bedeutender sein und vor allem schwächer als mit $1/R^6$ abklingen, als es bei Zutreffen von $\mu_a^2/R^3 \ll k T$ der Fall ist.

⁸ Die Berücksichtigung dieses Effektes geht auf *P. Debye* zurück. Wegen der relativen Bedeutung vgl. die Diskussion bei *London*, Anm. 2.

⁹ Die Berücksichtigung dieses Effektes wird meist mit *W. H. Keesom* verbunden. Vgl. auch *M. Reinganum*, Ann. Physik **38**, 649 (1912).

eine Flüssigkeit zu übertragen, wo die Molekülpaare unter dem Einfluß ihrer Umgebung stehen. Aber erstens ist es noch nicht möglich, den Einfluß der Umgebung befriedigend zu berücksichtigen, und zweitens erscheint es fraglich, ob dieser Einfluß sehr bedeutend ist. Die Dispersionskräfte werden im allgemeinen als additiv angesehen, zumindest, solange das Feld der Umgebung keine besondere Orientierung aufweist¹⁰. Nicht ganz so einfach ist es bei den Dipolkräften: Besitzen zwei Dipolmoleküle solche Orientierungen ihrer Momente, daß sie von einem dritten angezogen werden, so werden zwischen ihnen mehr abstoßende als anziehende Kräfte wirksam sein. Daher wird man erwarten, daß der Dipol-Dipol-Effekt in einer reinen Flüssigkeit im allgemeinen weniger zur Kohäsionsenergie beiträgt wie bei einem isolierten Molekülpaar. In unserem Beispiel, wo nur A ein Dipolmoment besitzt, sollte daher w bei Verringerung der Konzentration der Dipolkomponente ansteigen. Diese Erwartung findet sich zwar bestätigt; doch ist der Konzentrationsgang von w nicht sehr stark und könnte auch auf andere Effekte zurückzuführen sein. Anderseits ergibt sich für die auf das Dipolmoment zurückzuführende Kohäsionsenergie in reinen Dipolflüssigkeiten, die sich bei zusätzlicher Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten abschätzen lässt¹¹, ein größerer statt kleinerer Wert gegenüber der Annahme der Additivität der Dipolkräfte. Nach all dem erscheint die Vernachlässigung des Einflusses der Umgebung auf die energetische Wechselwirkung eines Molekülpaars weniger schwerwiegend.

2. Vergleiche auf der Basis des streng regulären Modells

Das streng reguläre Modell³ setzt unter anderem voraus, daß die Packung der Moleküle bei beiden Komponenten und bei der Mischung

¹⁰ Vgl. die Diskussion in *J. H. Hildebrand* und *R. L. Scott*, The Solubility of Nonelectrolytes, 3rd ed., S. 56. Reinhold Publ. Co. 1950.

¹¹ *C. J. F. Böttcher*, Theory of Electric Polarisation, S. 153ff. Elsevier Publ. Co. 1952. So berechnet Böttcher für Chloroform als Beitrag des Dipols zur Verdampfungsenergie 0,24 bzw. 0,30 kcal/Mol, je nachdem, ob Näherungsformel (5.136) oder (5.138) verwendet wird. Demgegenüber beträgt der Beitrag des Dipols zur Verdampfungsenergie, berechnet unter der Annahme

der Additivität $\left(\text{das ist also die Größe } -W = -\frac{z N_L}{2} \left(\frac{\mu_a^2 \alpha_a}{R_{aa}^6} + \frac{\mu_b^2 \alpha_b}{R_{bb}^6} \right) \right)$,

nur 0,066 kcal/Mol. Für Chlorex haben wir für dieselbe Größe berechnet: Nach Böttcher, Gl. (5.136), 1,296 kcal/Mol; nach Böttcher, Gl. (5.138), 2,513 kcal/Mol; unter Annahme der Additivität 0,516 kcal/Mol. Die Tatsache, daß die Ergebnisse nach den beiden Näherungsformeln sehr schlecht übereinstimmen, lässt es möglich erscheinen, daß die Annahme der Additivität der Dipol-Wechselwirkungsenergien den Tatsachen immer noch am besten gerecht wird.

dieselbe sei¹², und daß keine Volumänderung beim Mischen eintritt. Da bei realen Systemen immer eine Volumänderung beim Mischen zu beobachten ist, wenn der Mischungsprozeß bei (praktisch) konstantem Druck vorgenommen wird, so sollen theoretische Vorhersagen auf der Basis des streng regulären Modells mit denjenigen experimentell bestimmten thermodynamischen Mischungsfunktionen verglichen werden, die sich auf einen Mischungsprozeß bei konstantem Volumen beziehen^{13, 14}. Im übrigen werden wir nur die nullelle Näherung des Modells verwenden; das heißt, die sich aus der ersten Näherung des Modells ergebende Mischungsentropie, die aus der Ungleichwertigkeit der Kontakte resultiert, quantitativ unbedeutend, immer negativ und zu $x_a^2 x_b^2$ proportional ist, wird vernachlässigt (x_i Molenbruch der Komponente i). Dann ergibt die Theorie des Modells für die Größen ΔF_z (zusätzliche freie, Helmholtzsche Mischungsenergie), $T \Delta S_{z,v}$ (Temperatur mal zusätzlicher Mischungsentropie, bezogen auf einen bei konstantem Volumen ablaufenden Mischungsprozeß), ΔU (Mischungsenergie = Mischungswärme bei konstantem Volumen):

$$\Delta F_z = \frac{z}{2} w N_L x_a x_b, \quad (15)$$

$$T \Delta S_{z,v} = -\frac{z}{2} T N_L \frac{dw}{dT} x_a x_b, \quad (16)$$

$$\Delta U = \frac{z}{2} N_L \left(w - T \frac{dw}{dT} \right) x_a x_b. \quad (17)$$

Eine Temperaturabhängigkeit von w ist nur dann gegeben¹⁵, wenn Dipol-

¹² Dazu ist mindestens erforderlich, daß das Verhältnis der Molekülradien kleiner ist als 1,2 bzw. das Verhältnis der Molvolumina der beiden Komponenten kleiner ist als 2. Vgl. *R. H. Fowler* und *E. A. Guggenheim*, Statistical Thermodynamics, S. 351. Cambridge. 1939.

¹³ *G. Scatchard*, Trans. Faraday Soc. **33**, 160 (1937).

¹⁴ *A. Münster* machte den Autor darauf aufmerksam, daß auch der Vergleich mit den experimentellen Daten, die sich auf einen Mischungsvorgang bei konstantem Volumen beziehen, den Voraussetzungen des Modells nicht völlig gerecht wird. Denn bei einem solchen Mischungsprozeß ändert sich der äußere Druck sehr erheblich, und damit ändert man auch den Gleichgewichtsabstand der Moleküle voneinander. Daher müßte man z. B. gleichartigen Kontakten in der Mischung eine andere Wechselwirkungsenergie zuschreiben wie im Reinstoff. — Dennoch ist es viel eher gerechtfertigt, die Voraussagen des Modells mit Daten zu vergleichen, die sich auf einen Prozeß bei konstantem Volumen beziehen, als mit Daten, die für einen bei konstantem Druck ablaufenden Mischungsvorgang gelten. — Herrn Prof. *A. Münster* danke ich bestens für seine Mitteilung.

¹⁵ Die Möglichkeit einer Temperaturabhängigkeit von w hat zuerst *E. A. Guggenheim* (vgl. *Guggenheim*, Mixtures, Anm. 3) erörtert. Allerdings führte er dw/dT als einen rein empirischen Parameter ein, während hier diese Größe theoretisch begründet und vorhersagbar wird.

kräfte [vgl. Gl. (13)] auftreten. Bei ausschließlicher Wirksamkeit von Dispersionskräften gilt

$$T \Delta S_{z,v} = 0, \quad \Delta U = \Delta F_z. \quad (18)$$

Tabelle 1. Die Werte von ΔF_z (in cal/Mol) für äquimolare Konzentration und 25°C von den Systemen Benzol-Cyclohexan (I), Benzol-Tetrachlorkohlenstoff (II) und Cyclohexan-Tetrachlorkohlenstoff (III) im Vergleich zu theoretischen Voraussagen

| System | $\Delta F_z, x = 0,5$ experimentell | $\Delta F_z, x = 0,5$ nach (11) + (15) | $\Delta F_z, x = 0,5$ nach (4) + (15) | $\Delta F_z, x = 0,5$ nach (19) | $T \Delta S_{z,v}^{x=0,5}$ experimentell |
|----------|----------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------|
| I..... | 76,8 | 41,6 | 0,31 | 22,6 | 73,2 |
| II..... | 18,6 | 8,16 | 0,57 | 6,47 | 10,8 |
| III..... | 16,9 | 13,2 | 0,05 | 4,81 | 8,4 |

In Tabelle 1 sind die experimentell bestimmten¹⁶ Größen ΔF_z für äquimolare Konzentration (2. Spalte) der Systeme Benzol-Cyclohexan, Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan-Tetrachlorkohlenstoff mit denjenigen Werten verglichen, die sich nach (11) und (15) ergeben (3. Spalte). In der 4. Spalte ist ΔF_z nach (4) und (15) berechnet. Man sieht, daß die Näherung (4) — das ist die Berechnung von w_{ab} aus dem geometrischen Mittelwert der Verdampfungsenergien, vgl. Gl. (3) — *vollkommen unzureichend* ist. In der 5. Spalte ist ΔF_z nach der Gleichung von *Hildebrand*¹⁷ berechnet. Hierbei handelt es sich im wesentlichen darum, daß statt von den Verdampfungsenergien von den entsprechenden Energiedichten δ_i^2 ausgegangen wird und diese für ungleichartige Kontakte geometrisch gemittelt werden:

$$\Delta F_z = \frac{x_a x_b V_a V_b}{x_a V_a + x_b V_b} (\delta_a - \delta_b)^2 \quad \delta_i = \left(\frac{L'_i - R T}{V_i} \right)^{1/2}. \quad (19)$$

Man sieht, daß diese Näherung zwar wesentlich besser ist wie die Näherung (4), aber der theoretisch fundierten Beziehung (11) eindeutig unterlegen ist. Auch in der *Hildebrandschen* Näherung gilt Gl. (18). Während daher nach allen bisher benützten Berechnungsmethoden $T \Delta S_{z,v}$ bei den in Tabelle 1 betrachteten Systemen gleich Null sein sollte, ist diese Größe in Wirklichkeit keineswegs zu vernachlässigen, wie die Spalte 6 zeigt. Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Erfahrung ebenso wie die verbleibende Differenz zwischen der 2. und 3. Spalte der Tabelle 1 dürfte aber nicht auf einer fehlerhaften Berechnung von w bzw. w_{ab} beruhen, sondern auf der Verwendung des streng regulären Modells. Tatsächlich

¹⁶ S. E. Wood und J. A. Gray, III, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3733 (1952). — D. S. Adcock und M. L. McGlashan, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **226**, 266 (1954).

¹⁷ Vgl. *Hildebrand* und *Scott*, Anm. 10.

vermag das Zellmodell (siehe später) einen Großteil der Unstimmigkeiten zu beseitigen.

Tabelle 2. Die Werte für ΔF_z , ΔU und $T \Delta S_{z,v}$ (in cal/Mol) für äquimolare Konzentration und 25° C von dem System Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff im Vergleich zu theoretischen Voraussagen

| | experimentell | nach (13)+(15), (16), (17) | nach (19) |
|---------------------------------------------|---------------|----------------------------|-----------|
| $\Delta F_{z,x=0,5} \dots \dots \dots$ | 25,5 | 20,3 | 10,8 |
| $\Delta U_{x=0,5} \dots \dots \dots$ | 38,3 | 29,7 | 10,8 |
| $T \Delta S_{z,v, x=0,5} \dots \dots \dots$ | 12,8 | 9,4 | 0,0 |

Tabelle 3. Die Werte von ΔF_z , ΔU und $T \Delta S_{z,v}$ (in cal/Mol) für äquimolare Konzentration und 25° C von dem System Chlorex (β, β' -Dichlordiäthyläther)-Methylecyclohexan im Vergleich zu theoretischen Voraussagen

| | experimentell | nach (13)+(15), (16), (17) | nach (19) |
|---------------------------------------------|---------------|----------------------------|-----------|
| $\Delta F_{z,x=0,5} \dots \dots \dots$ | 278 | 175 | 107 |
| $\Delta U_{x=0,5} \dots \dots \dots$ | 479 | 280 | 107 |
| $T \Delta S_{z,v, x=0,5} \dots \dots \dots$ | 201 | 105 | 0 |

In Tabelle 2 und 3 ist derselbe Vergleich für die Systeme Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff und Chlorex-Methylecyclohexan, die Dipolkomponenten enthalten, durchgeführt. Wieder finden sich in der 2. Spalte die experimentell gefundenen Werte^{18, 19} und in der 3. Spalte die nach unserer Berechnungsmethode ermittelten²⁰ [Gl. (13), (15), (16), (17)]. Die Näherung (4), da sowieso unzureichend, ist hier ausgelassen und in

¹⁸ Experimentelle Werte für Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff: *Adcock* und *McGlashan*, Anm. 16; *M. L. McGlashan, J. E. Prue* und *I. E. J. Sainsbury*, Trans. Faraday Soc. **50**, 1284 (1954); die zur Umrechnung auf einen Mischungsvorgang bei konstantem Volumen benötigten Koeffizienten der thermischen Ausdehnung und der Kompressibilität sind dem Tabellenwerk von *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1943, entnommen.

¹⁹ Experimentelle Werte für Chlorex-Methylecyclohexan: *L. Ebert*, *H. Tschauder* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **82**, 63 (1951) [wegen deren Auswertung vgl. *F. Kohler*, J. Chem. Physics **23**, 1403 (1955)]; *H. Tschauder*, Mh. Chem. **79**, 223 (1948); für die Umrechnung auf einen bei konstantem Volumen ablaufenden Mischungsprozeß ist für die äquimolare Mischung für $\alpha/\chi = 10 \text{ atm} \cdot \text{grad}^{-1}$ angenommen worden.

²⁰ Dabei wurde $R^{*3} = V \sqrt{2/N_L}$ gesetzt. Ferner wurde $\mu_{\text{CHCl}_3} = 1,18 \text{ D}$, $\mu_{\text{Chlorex}} = 2,60 \text{ D}$ angenommen. Das Dipolmoment des Methylecyclohexans, das in der Nähe von 0,37 D liegen dürfte (dem Wert des Gruppenmomentes einer Methylgruppe), wurde gegenüber dem starken Dipolmoment von Chlorex vernachlässigt.

der 4. Spalte gleich das Ergebnis der Näherung (19) angegeben. Man sieht wieder die Überlegenheit der hier beschriebenen Methode; die verbleibenden Unstimmigkeiten würden sich bei Verwendung des Zellmodells zweifellos noch wesentlich vermindern.

3. Das Zellmodell für zwei Komponenten mit Molekülen ähnlicher Größe

Während das streng reguläre Modell annimmt, daß die Moleküle auf ihren Gitterplätzen festliegen, oder ihnen kleine Bewegungsvolumina rund um diese Gitterplätze zuschreibt, die von Mischungszustand und Temperatur unabhängig sind, führt das Zellmodell diese Bewegungsvolumina der Moleküle rund um ihre Gitterplätze explizit in die Rechnung ein²¹. Es ergibt sich unter gewissen Voraussetzungen (6—12er-Gesetz für zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie, Nachbarmoleküle in der Mitte ihrer Zellen — das heißt auf ihren Gitterplätzen — ruhend) eine Beziehung für die potentielle Energie des herausgegriffenen Moleküls als Funktion seiner Lage in der Zelle, das heißt als Funktion des Abstandes seines Schwerpunktes vom Mittelpunkt der Zelle. Diese Energiekurve hängt vom Mischungszustand (von der durchschnittlichen Zusammensetzung der Nachbarschaft) und von der Temperatur ab. Die Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle rund um ihre Gitterplätze — das sind die Bewegungsvolumina — hängen also hier von Mischungszustand und Temperatur ab. Damit ergibt sich eine Volumänderung beim Mischen und eine Zustandsgleichung sowohl für Reinstoff wie Mischung. Ferner ergibt sich die potentielle Energie eines Moleküls im Mittelpunkt der Zelle, $\psi(0)$ (das ist für die bei Flüssigkeiten unterhalb ihres Siedepunktes in Betracht kommenden Temperaturen die Energie im Minimum der Energiekurve), eine Temperaturabhängigkeit, der wir im streng regulären Modell nur insofern unvollkommen Rechnung getragen haben, als wir nach Gl. (3) w_{ii} als zur Verdampfungsenergie proportional angesetzt haben.

Rechnet man nach diesem Modell die Freie Energie der aus N_a Molekülen aufgebauten reinen Flüssigkeit A sowie die Freie Energie der aus N_a A -Molekülen und N_b B -Molekülen aufgebauten Mischung aus, so erhält²² man für die molaren Größen

$$F_{aa} N_a = - R T \{ \ln \sigma_a^{N_a} \Psi_{aa}^{N_a} e^{-N_a \psi_{aa}(0)/2 k T} \}, \quad (20)$$

$$\begin{aligned} F_{Mi} (N_a + N_b) &= \\ &= - R T \left\{ \ln \sigma_a^{N_a} \sigma_b^{N_b} \Psi_a^{N_a} \Psi_b^{N_b} \frac{(N_a + N_b)!}{(N_a! N_b)!} e^{-[N_a \psi_a(0) + N_b \psi_b(0)]/2 k T} \right\}. \end{aligned} \quad (20a)$$

²¹ J. E. Lennard-Jones und F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 163, 53 (1937); 165, 1 (1938). — J. G. Kirkwood, J. Chem. Physics 18, 380 (1950).

Die σ_i sind vom Mischungszustand unabhängige Größen, die daher bei der dem Mischungsprozeß entsprechenden Differenzbildung herausfallen. Spaltet man auch noch $\Delta F_{id} = R T (x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$ ab, so erhält man für ΔF_z ²²:

$$\Delta F_z = -R T \left\{ x_a \ln \frac{\Psi_a}{\Psi_{aa}} + x_b \ln \frac{\Psi_b}{\Psi_{bb}} \right\} + \frac{N_L}{2} \{ x_a [\psi_a(0) - \psi_{aa}(0)] + x_b [\psi_b(0) - \psi_{bb}(0)] \}. \quad (20b)$$

Dabei bedeutet Ψ das Bewegungsvolumen — oder, wie es meist genannt wird, das freie Volumen — eines Moleküls, $\psi(0)$, wie schon erwähnt, die potentielle Energie des Moleküls, wenn es sich im Mittelpunkt seiner Zelle befindet. Der Index a bezieht sich auf eine von einem A -Molekül besetzte Zelle in der Mischung, der Index aa auf eine solche im Reinstoff, die also nur von A -Molekülen umgeben ist. Wie lassen sich aber die Ψ und ψ aus Daten der reinen Komponenten bilden?

a) *Kastenmodell für einen Reinstoff.* Beginnen wir mit den Ψ_{aa} und $\psi_{aa}(0)$ der reinen Komponente A . An Stelle der sich aus dem Zellmodell ergebenden Energiekurve setzen wir mit *Prigogine* und Mitarbeitern^{22, 4} vereinfachend einen kastenförmigen Potentialverlauf innerhalb einer Zelle an. Das heißt, das Potential soll konstant bleiben (ebener Boden des Kastens), solange der Molekülschwerpunkt von den Schwerpunkten der ruhenden Nachbarmoleküle weiter entfernt ist als dem Moleküldurchmesser (D der Abb. 1) entspricht, und unendlich steil ansteigen (senkrechte Wände des Kastens), sowie sich der Molekülschwerpunkt den Schwerpunkten der ruhenden Nachbarmoleküle auf die Distanz D genähert hat. Sowohl Tiefe [gegeben durch $\psi(0)$] wie Breite (gegeben durch Ψ) des Kastens werden mit dem Volumen und mit der Stärke der Energiewchselwirkung (Temperatur, Mischungszustand) variieren. Für Ψ ergibt sich²³

$$\Psi = \int_0^{a-D} 4 \pi r^2 dr = \frac{4 \pi}{3} (a - D)^3, \quad (21)$$

wenn a der Abstand der Zentren benachbarter Zellen bedeutet. a ist mit dem Zellenvolumen durch²⁴

$$a^3 = \frac{V}{N_L} \sqrt[3]{2} \quad (22)$$

²² *I. Prigogine* und *V. Mathot*, J. Chem. Physics **20**, 49 (1952). — *I. Prigogine*, Theory of Solutions, North-Holland Publ. Co., in Vorbereitung. Der folgende Text muß aus Gründen der Verständlichkeit viele Gedankengänge der Arbeiten von *Prigogine* und Mitarbeitern wiederholen. Um diese Wiederholung deutlich zu kennzeichnen, wird Kleindruck verwendet.

²³ *Prigogine* und *Mathot*, Anm. 22, integrieren nur bis $(a - D)/2$ und erhalten daher für Ψ nur ein Achtel des angegebenen Wertes. Dieser Faktor geht jedoch in die Gleichungen für die Mischungsfunktionen und in die Zustandsgleichungen nicht ein, weshalb sich eine Diskussion darüber an dieser Stelle erübrigt.

²⁴ Man kann das folgendermaßen einsehen: Die Elementarzelle des kubisch flächenzentrierten Gitters, deren Seitenlänge $a \sqrt[3]{2}$ ist — a gleich dem Abstand nächster Nachbarn gesetzt —, faßt 4 volle Atomlagen. Es ist also $2 \sqrt[3]{2} a^3 = = 4 V/N_L$.

verbunden, wenn eine kubische Dichtestpackung ($z = 12$) vorausgesetzt wird. Die Tiefe des Kastens ist gegeben durch die Energiewechselwirkung des Moleküls in der Zelle mit allen seinen Nachbarn. Berücksichtigen wir einstweilen nur die nächsten Nachbarn (deren es z gibt), so ist

$$\psi(0) = z \varepsilon = z [G/a^{12} - A/a^6]. \quad (23)$$

Hierin lassen sich die Koeffizienten der Abstoßungs- und der Anziehungsenergie in bekannter Weise [vgl. Gl. (7) und (8)] durch den Abstand und die Energie im Minimum der Potentialkurve (vgl. Abb. 1) ausdrücken. Setzen wir für $z w_{aa} = -A_{aa}$ (da wir derzeit nur den Fall eines Reinstoffes diskutieren, werden wir den Index aa einstweilen noch weglassen), so erhalten wir

$$\psi(0) = A \left[-2 \left(\frac{R^*}{a} \right)^6 + \left(\frac{R^*}{a} \right)^{12} \right]. \quad (23a)$$

Während wir bei dem streng regulären Modell den Abstand zweier benachbarter Gitterplätze mit dem Gleichgewichtsabstand eines isolierten Molekülpaares identifiziert haben, können wir hier, wo die Variation der Zellgröße mit Temperatur usw. beachtet wird, korrekterweise zwischen dem Gleichgewichtsabstand eines isolierten Molekülpaares R^* (der in einer Flüssigkeit bei Beachtung nur der nächsten Nachbarn bei $0^\circ K$ realisiert wäre) und dem Abstand der Zentren benachbarter Zellen a (der eine Funktion von T ist) unterscheiden.

Führen wir die Abkürzung α ein

$$\alpha = (R^*/a)^6 = R^{*6}/(V \sqrt[6]{2/N_L})^2, \quad (24)$$

so erhalten wir schließlich

$$\psi(0) = -2 A \alpha + A \alpha^2. \quad (23b)$$

Verschiedene Autoren²⁵ haben nun auch den Einfluß nicht-nächster Nachbarn berechnet, der sich verständlicherweise im Anziehungsterm stärker auswirkt. Dadurch ändert sich der Faktor 2 zu 2,409 und der Faktor 1 im Abstoßungsterm zu 1,011:

$$\psi(0) = -2,409 A \alpha + 1,011 A \alpha^2. \quad (23c)$$

Jetzt müssen wir noch Gl. (21) etwas umschreiben:

$$\Psi = \frac{4 \pi R^{*3}}{3} \left(\frac{a}{R^*} - \frac{D}{R^*} \right)^3 = \frac{4 \pi R^{*3}}{3 \sqrt[3]{\alpha}} \left[1 - \left(\frac{\alpha}{2} \right)^{1/3} \right]^3. \quad (25)$$

Dabei ist berücksichtigt, daß unter Zugrundelegung des 6—12er-Gesetzes (6) D und R^* durch

$$D^6 = R^{*6}/2 \quad (26)$$

verbunden sind (vgl. Abb. 1).

Durch (25) und (23c) sind Ψ und $\psi(0)$ durch die Konstanten A (die nur im Fall von Dipolkräften eine Temperaturfunktion werden kann²⁶) und R^* und durch die Größe α ausgedrückt, die nach (24) eine Funktion des Volumens

²⁵ J. E. Lennard-Jones und A. E. Ingham, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 107, 636 (1925). — R. H. Wentorf, Jr., R. J. Buehler, J. O. Hirschfelder und C. F. Curtiss, J. Chem. Physics 18, 1484 (1950).

²⁶ Dieser Fall wird von A. Neckel und H. Volk, Mh. Chem. 88, 925 (1957), diskutiert.

und damit auch der Temperatur ist. Der Zusammenhang zwischen Volumen und Temperatur ergibt sich aus der Zustandsgleichung, die man erhalten kann, indem man die Freie Energie F_{aa} [siehe Gl. (20)] nach dem Volumen differenziert (man beachte $\partial\alpha/\partial V = -2\alpha/V$):

$$\begin{aligned} -\frac{\partial F_{aa}}{\partial V} &= P = RT \left(\frac{\partial \ln \Psi_{aa}}{\partial V} - \frac{1}{2kT} \frac{\partial \psi_{aa}(0)}{\partial V} \right) = \\ &= RT \frac{1}{V} \left[1 + \frac{(\alpha/2)^{1/6}}{1 - (\alpha/2)^{1/6}} - \frac{A}{kT} (2,409\alpha - 2,022\alpha^2) \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

Da wir an Mischungsprozessen bei konstantem, und zwar bei niedrigem Druck (1 Atm. = 0,024 cal/ccm und darunter) interessiert sind, so begehen wir für Flüssigkeiten keinen nennenswerten Fehler, wenn wir den Druck gleich Null setzen. Dann läßt sich (27) vereinfachen zu

$$\frac{kT}{A} = [1 - (\alpha/2)^{1/6}] [2,409\alpha - 2,022\alpha^2]. \quad (28)$$

Da der uns interessierende Temperaturbereich ziemlich eng ist (bei Verdampfungswärmern von 6 bis 10 kcal/Mol entspricht er A/k T-Werten zwischen 13 und 24, oder α -Werten zwischen 0,88 und 1,00), ist es von Vorteil, Gl. (28) rund um den Punkt $\alpha = 0,95$ zu entwickeln, indem man $\alpha = 0,95 - \varepsilon$ setzt:

$$\frac{kT}{A} = 0,0541 + 0,2391\varepsilon + 0,0176\varepsilon^2. \quad (28a)$$

Der Term in ε^2 beträgt wegen des geringen Koeffizienten und $\varepsilon \leq 0,07$ maximal ein halbes Prozent des linearen Termes. Daher läßt sich das quadratische Glied ohne nennenswerten Fehler vernachlässigen und wir erhalten schließlich (indem wir wieder $\varepsilon = 0,95 - \alpha$ setzen)

$$\alpha = 1,1763 - 4,1831 \frac{kT}{A}. \quad (28b)$$

Mit dieser Beziehung zwischen α und T lassen sich nun die Konstanten A und R^* aus Verdampfungsenergie und Molvolumen leicht errechnen. Es muß ja für jede Temperatur $\psi(0)$ gleich sein $-2(L' - RT)/N_L$. Setzt man anderseits in Gl. (23c) für α nach (28b) ein, so gewinnt man die Gleichung

$$L' - RT = 0,7174 N_L A - 0,0638 RT - 8,8454 (RT)^2/(N_L A), \quad (29)$$

das ist eine quadratische Gleichung für $N_L A$. Setzt man den so gewonnenen Wert von A in Gl. (28b) ein, so erhält man α und damit nach (24) mit dem experimentell bestimmten Molvolumen auch R^* .

Obwohl die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme durch Gl. (29) und die Temperaturabhängigkeit des Volumens durch Gl. (28b) berücksichtigt ist, ist es doch zweckmäßig, experimentelle Werte von L' und V in der Nähe der Temperatur zu verwenden, für die man die Werte von A und R^* benötigt. Denn die durch (29) bzw. (28b) gegebene Temperaturabhängigkeit von L' und V ist schwächer (etwa halb so groß), als der Erfahrung entspricht.

Wir notieren noch den expliziten Ausdruck für V als Funktion von T , wie er aus (28b) folgt, wenn man in

$$V = \frac{R^{*3} N_L / \sqrt{2}}{(1,1763 - 4,1831 k T/A)^{1/2}}$$

für $k T/A = 0,054 - \varepsilon'$ setzt, die Wurzel in Potenzen von ε' entwickelt²⁷, die höheren Glieder vernachlässigt und wieder $\varepsilon' = 0,054 - k T/A$ rücksubstituiert:

$$V = \frac{N_L R^{*3}}{\sqrt{2}} (0,9039 + 2,2574 k T/A). \quad (30)$$

b) *Kastenmodell für Mischungen.* Hier gilt für jede Kontaktorte eine andere Potentialkurve (vgl. Abb. 1). Der Gleichgewichtsabstand R_{ab}^* und die Tiefe des Energieminimums w_{ab} (bzw. der davon abgeleiteten Parameter $A_{ab} = -z w_{ab}$) der Potentialkurve für die ungleichartigen Kontakte wird genau so wie im ersten Kapitel durch die Parameter der Potentialkurven für gleichartige Kontakte ausgedrückt (ausschließliches Vorhandensein von Dispersionskräften vorausgesetzt):

$$R_{ab}^* = (R_{aa}^* + R_{bb}^*)/2, \quad (9)$$

$$A_{ab} = \frac{\alpha_a \alpha_b}{R_{ab}^{*6}} \frac{u'_a + u'_b}{2 u'_a u'_b}, \quad u'_a = A_{aa} R_{aa}^{*6} / \alpha_a^2. \quad (11a)$$

Die in diesem Kapitel nur in Gl. (11a) verwendeten Bezeichnungen für die Polarisierbarkeiten der Reinstoffe α_i dürfen nicht verwechselt werden mit den Abkürzungen α [definiert durch Gl. (24) und (32)].

Die durch Gl. (22) gegebene Beziehung zwischen Zellendurchmesser und Molvolumen trifft bei Mischungen nur dann zu, wenn die von A -Molekülen besetzten Zellen ebenso groß sind wie die von B -Molekülen besetzten, was im allgemeinen nicht der Fall sein wird. Bezeichnen wir den Durchmesser einer Zelle eines A -Moleküles a_a , den einer B -Zelle a_b , so tritt in Mischungen an Stelle von (22)

$$\frac{V}{N_L} \sqrt{2} = x_a a_a^3 + x_b a_b^3. \quad (31)$$

Sowohl a_a als auch a_b variieren mit der Konzentration. Den verschiedenen Werten von a_a und a_b entsprechend müssen wir nun auch zwischen α_a und α_b unterscheiden, wobei z. B. α_a definiert ist durch

$$\alpha_a = (R_{aa}^*/a_a)^6. \quad (32)$$

An Stelle von Gl. (23c) tritt nun

$$\begin{aligned} \psi_a(0) = & x_a A_{aa} \left[-2,409 \left(\frac{R_{aa}^*}{a_a} \right)^6 + 1,011 \left(\frac{R_{aa}^*}{a_a} \right)^{12} \right] + \\ & + x_b A_{ab} \left[-2,409 \left(\frac{R_{ab}^*}{a_a} \right)^6 + 1,011 \left(\frac{R_{ab}^*}{a_a} \right)^{12} \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

²⁷ Diese Entwicklung ist der Grund, warum Gl. (30) von der entsprechenden Gleichung von *Prigogine* und *Mathot*, Ann. 22, abweicht.

Dabei ist vorausgesetzt, daß ein herausgegriffenes *A*-Molekül im Durchschnitt von x_a *A*-Molekülen und x_b *B*-Molekülen umgeben ist. Damit ist nicht nur angenommen, daß insgesamt dieselbe Zahl an *AA*, *BB* und *AB* Kontakten existiert wie in einer idealen Mischung, sondern es sind auch Schwankungen der lokalen Konzentration vernachlässigt²⁸. Mit Einführung der Abkürzung

$$\lambda = (R_{ab}^*/R_{aa}^*)^6 \quad (34)$$

läßt sich Gl. (33) noch umschreiben:

$$\psi_a(0) = -2,409 \alpha_a (x_a A_{aa} + x_b A_{ab} \lambda) + 1,011 \alpha_a^2 (x_a A_{aa} + x_b A_{ab} \lambda^2). \quad (33a)$$

Ebenso ergibt sich mit

$$\mu = (R_{ab}^*/R_{bb}^*)^6, \quad (35)$$

$$\psi_b(0) = -2,409 \alpha_b (x_a A_{ab} \mu + x_b A_{bb}) + 1,011 \alpha_b^2 (x_a A_{ab} \mu^2 + x_b A_{bb}). \quad (33b)$$

Um $\Psi_a = \frac{4\pi}{3} (a_a - \bar{D}_a)^3$ ausdrücken zu können, braucht man einen Mittelwert für *D*. Die einfachste Annahme ist ein arithmetisches Mittel, entsprechend

$$\bar{D}_a = x_a D_{aa} + x_b D_{ab} = (x_a R_{aa}^* + x_b R_{ab}^*) / \sqrt[6]{2} = \frac{R_{aa}^*}{\sqrt[6]{2}} (x_a + x_b \lambda^{1/6}). \quad (36)$$

Damit erhält man an Stelle von Gl. (25):

$$\left. \begin{aligned} \Psi_a &= \frac{4\pi R_{aa}^*}{3 \sqrt[6]{\alpha_a}} \left[1 - \left(\frac{\alpha_a}{2} \right)^{1/6} (x_a + x_b \lambda^{1/6}) \right]^3, \\ \Psi_b &= \frac{4\pi R_{bb}^*}{3 \sqrt[6]{\alpha_b}} \left[1 - \left(\frac{\alpha_b}{2} \right)^{1/6} (x_a \mu^{1/6} + x_b) \right]^3. \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Während bei einem Reinstoff die Zustandsgleichung bei dem Druck Null [Gl. (28)] *V* und damit α in Termen von *A* und der Temperatur ausdrücken gestattet, liefert die Zustandsgleichung bei der Mischung (für *P* = 0)

$$\frac{\partial F_{\text{Mi}}}{\partial V} = 0 \quad (38)$$

nur eine Beziehung zwischen α_a , α_b einerseits und einer Temperaturfunktion, die aus Daten der Reinstoffe berechnet werden kann, andererseits. Man benötigt daher noch eine zweite Beziehung zwischen α_a und α_b . Deswegen werden diese Parameter so festgesetzt, daß die Freie Energie einen Minimalwert annimmt. Da α_a und α_b durch Gl. (31) miteinander verbunden sind, muß diejenige Kombination zwischen ihnen gesucht werden, deren Variation bei konstantem Volumen die Variation der Freien Energie Null werden läßt:

$$\delta F(\alpha_a, \alpha_b, T) = 0 = \left[\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha_a} \right)_{\alpha_b, T} + \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha_b} \right)_{\alpha_a, T} \left(\frac{\partial \alpha_b}{\partial \alpha_a} \right)_V \right] \delta \alpha_a. \quad (39)$$

Anderseits läßt sich wegen Gl. (31) α_b als Funktion von α_a und *V* aus-

²⁸ Wegen einer Diskussion dieser und anderer Mittelwertsbildungen vgl. *J. S. Rowlinson*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 214, 192 (1952).

drücken und damit die Freie Energie als Funktion von α_a , V und T . Gl. (38) läßt sich daher umschreiben:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\alpha_a, T} = 0 = \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha_b}\right)_{\alpha_a, T} \left(\frac{\partial \alpha_b}{\partial V}\right)_{\alpha_a}. \quad (40)$$

Da $(\partial \alpha_b / \partial V)_{\alpha_a}$ von Null verschieden ist, ergibt sich

$$(\partial F_{Mi} / \partial \alpha_b)_{\alpha_a, T} = 0, \quad (41)$$

und nach Einsetzen dieser Beziehung in Gl. (39) folgt ebenso

$$(\partial F_{Mi} / \partial \alpha_a)_{\alpha_b, T} = 0. \quad (42)$$

Anwendung dieser Beziehungen auf Gl. (20a) und Einsetzen der in Gl. (33a), (33b) und (37) angegebenen Ausdrücke für die $\psi_i(0)$ und die Ψ_i führt auf

$$0 = -\frac{1}{1 - \left(\frac{\alpha_a}{2}\right)^{1/6} (x_a + x_b \lambda^{1/6})} + \frac{2,409 (x_a A_{aa} + x_b A_{ab} \lambda) \alpha_a}{k T} - \frac{2,022 (x_a A_{aa} + x_b A_{ab} \lambda^2) \alpha_a^2}{k T} \quad (43)$$

und eine analoge Gleichung ergibt sich für α_b .

Für eine genaue Ausrechnung empfiehlt es sich, bereits in Gl. (43) bzw. der analogen Gleichung für α_b die Konstanten einzusetzen und so α_a und α_b für jede Konzentration und Temperatur zu ermitteln. Setzt man dann diese Werte in Gl. (20b) ein, so erhält man aus $\Delta F_z(V, T)$ die Größe $\Delta G_z(P = 0, T)$, da wir ja nun das Volumen durch Druck und Temperatur ausgedrückt haben, und den speziellen Wert Null für den Druck vorgegeben haben. Differentiation von ΔG_z nach der Temperatur gibt dann die (negative) zusätzliche Entropieänderung $-\Delta S_z$ für einen Mischungsprozeß bei dem konstanten Druck Null, woraus im Verein mit ΔG_z die Mischungswärme ΔH abgeleitet werden kann.

Um jedoch für eine allgemeine Diskussion geschlossene Formeln zu erhalten, führen wir die (kleinen) Größen

$$\varrho = (R_{bb}^* - R_{aa}^*) / R_{aa}^*, \quad (44)$$

$$\delta = (A_{bb} - A_{aa}) / A_{aa}, \quad (45)$$

$$\theta = [A_{ab} - (A_{aa} + A_{bb}) / 2] / A_{aa} \quad (46)$$

ein. Entwickelt man nun Gl. (43) nach diesen Größen und vernachlässigt Terme von dritter und höherer Ordnung, und sucht man für die α_i eine lineare Beziehung in T zu erhalten, die für $\alpha_i = 0,95$ exakt gilt [genau so, wie man von Gl. (28) zu Gl. (28b) gekommen ist]²⁹, so erhält man

²⁹ Diese Entwicklung um $\alpha_i = 0,95$ ist zu Unrecht von R. L. Scott, Discuss. Faraday Soc. 15, 48 (1953), kritisiert worden. Die von Scott beanstandete Inkonsistenz der alten Gleichungen von Prigogine und Mathot, Anm. 22, beruhte vielmehr darauf, daß diese Autoren zunächst ΔF_z bei

$$\left. \begin{aligned}
 \alpha_a &= 1,1763 - 3,4342 x_b \varrho - 3,1426 x_a x_b \varrho \theta - 1,5713 x_a x_b \varrho \delta - \\
 &\quad - 13,3543 x_b \varrho^2 + 23,3208 x_b^2 \varrho^2 - \\
 &\quad - 4,1831 \frac{k T}{A_a} (1 - 2,5797 x_b \varrho - 5,0761 x_a x_b \varrho \theta - \\
 &\quad - 2,5381 x_a x_b \varrho \delta - 12,5738 x_b \varrho^2 + 37,2106 x_b^2 \varrho^2), \\
 \alpha_b &= 1,1763 + 3,4342 x_a \varrho + 3,1426 x_a x_b \varrho \theta - 1,5713 x_a x_b \varrho \delta - \\
 &\quad - 16,7885 x_a \varrho^2 + 23,3208 x_a^2 \varrho^2 - \\
 &\quad - 4,1831 \frac{k T}{A_b} (1 + 2,5797 x_a \varrho + 5,0761 x_a x_b \varrho \theta - \\
 &\quad - 2,5381 x_a x_b \varrho \delta - 15,1535 x_a \varrho^2 + 37,2106 x_a^2 \varrho^2).
 \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Dabei wurden die Abkürzungen

$$\left. \begin{aligned}
 A_a &= x_a A_{aa} + x_b A_{ab}, \\
 A_b &= x_a A_{ab} + x_b A_{bb}
 \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

verwendet. Die zu (30) entsprechenden Gleichungen sind:

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{1}{\sqrt{\alpha_a}} &= \left(\frac{a_a}{R_{aa}^*} \right)^3 = 0,9039 (1 + 1,4435 x_b \varrho + 1,4514 x_a x_b \varrho \theta + \\
 &\quad + 0,7257 x_a x_b \varrho \delta + 5,4287 x_b \varrho^2 - 3,0112 x_b^2 \varrho^2) + \\
 &\quad + 2,2574 \frac{k T}{A_a} (1 + 1,9204 x_b \varrho - 1,9262 x_a x_b \varrho \theta - \\
 &\quad - 0,9631 x_a x_b \varrho \delta + 6,2869 x_b \varrho^2 - 15,2964 x_b^2 \varrho^2), \\
 \frac{1}{\sqrt{\alpha_b}} &= \left(\frac{a_b}{R_{bb}^*} \right)^3 = 0,9039 (1 - 1,4435 x_a \varrho - 1,4514 x_a x_b \varrho \theta + \\
 &\quad + 0,7257 x_a x_b \varrho \delta + 6,8722 x_a \varrho^2 - 3,0112 x_a^2 \varrho^2) + \\
 &\quad + 2,2574 \frac{k T}{A_b} (1 - 1,9204 x_a \varrho + 1,9262 x_a x_b \varrho \theta - \\
 &\quad - 0,9631 x_a x_b \varrho \delta + 8,2073 x_a \varrho^2 - 15,2964 x_a^2 \varrho^2).
 \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

Berücksichtigt man die Gl. (22) und (30) einerseits, die für die Reinstoffe gelten, und die Gl. (31) und (49) anderseits, die für die Mischung gelten, so folgt für die Volumänderung beim Mischen

konstantem Volumen nach der Temperatur differenziert haben und in das so erhaltene $\Delta S_{z,v}$ die Zustandsgleichung für den Druck Null eingesetzt haben. In der Arbeit von *I. Prigogine, A. Bellemans und A. Engler-Chwoles*, *J. Chem. Physics* **24**, 518 (1956), wird jedoch bereits korrekterweise in ΔF_z die Zustandsgleichung für den Druck Null eingesetzt und dann erst das so erhaltene ΔG_z ($P = 0, T$) nach T differenziert, was nun ΔS_z für den Druck Null ergibt.

$$\begin{aligned} \Delta V = & \frac{N_L R_{aa}^{*3}}{\sqrt{2}} \left[x_a \left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_a}} - \frac{1}{\sqrt{\alpha_{aa}}} \right) + x_b \left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_b}} - \frac{1}{\sqrt{\alpha_{bb}}} \right) (1 + \varrho)^3 \right] = \\ & = \frac{N_L R_{aa}^{*3}}{\sqrt{2}} \left\{ 0,9039 x_a x_b [4,9592 \varrho^2 + 0,7257 \varrho \delta + 1,4514 (x_a - x_b) \varrho \theta] + 2,2574 k T \left[\left(\frac{x_a}{A_a} + \frac{x_b}{A_b} - \frac{x_a}{A_{aa}} - \frac{x_b}{A_{bb}} \right) + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{x_a x_b}{A_{ab}} (-6,5634 \varrho^2 + 1,4971 \varrho \delta - 3 \varrho \theta) \right] \right\}. \quad (50) \end{aligned}$$

Um ΔG_z zu erhalten, muß man die durch Gl. (47) gegebenen α_i in die $\psi_i(0)$ [Gl. (33a) und (33b)] und Ψ_i [Gl. (37)] einsetzen, diese zusammen mit den $\psi_{ii}(0)$ [Gl. (23c)] und Ψ_{ii} [Gl. (25)] der Reinstoffe in ΔF_z [Gl. (20b)] einsetzen und nach ϱ , δ und θ entwickeln:

$$\begin{aligned} \Delta G_z = & -\frac{N_L}{2} 1,435 \Delta A + N_L A_{ab} x_a x_b [6,373 \varrho^2 - 0,002 \varrho \delta - \\ & - 0,004 (x_a - x_b) \varrho \theta] - R T x_a x_b [66,242 \varrho^2 + 7,973 \varrho \delta + \\ & + 15,946 (x_a - x_b) \varrho \theta] - 10,029 \frac{(R T)^2}{N_L} \left(\frac{x_a}{A_a} + \frac{x_b}{A_b} - \frac{x_a}{A_{aa}} - \frac{x_b}{A_{bb}} \right) + \\ & + \frac{(R T)^2}{N_L A_{ab}} x_a x_b [131,953 \varrho^2 + 53,438 \varrho \delta + 106,873 (x_a - x_b) \varrho \theta]. \quad (51) \end{aligned}$$

Dabei wurde die Abkürzung

$$\Delta A = x_a x_b (2 A_{ab} - A_{aa} - A_{bb}) \quad (52)$$

verwendet, die also dem Ausdruck $z w x_a x_b$ entspricht. Der erste Term der rechten Seite von Gl. (51) entspricht daher dem Ausdruck für ΔF_z nach dem streng regulären Modell [Gl. (15)]. Der Faktor 1,435 kommt daher, daß bei der Rechnung nach dem streng regulären Modell nur nächste Nachbarn berücksichtigt wurden, hier jedoch auch den Wirkungen nächstnächster Nachbarn Rechnung getragen wurde [durch die Faktoren 2,409 und 1,011 in Gl. (23c)]. Differentiation von Gl. (51) nach T ergibt:

$$\begin{aligned} T \Delta S_z = & + R T x_a x_b [66,242 \varrho^2 + 7,973 \varrho \delta + 15,946 (x_a - x_b) \varrho \theta] + \\ & + 20,058 \frac{(R T)^2}{N_L} \left(\frac{x_a}{A_a} + \frac{x_b}{A_b} - \frac{x_a}{A_{aa}} - \frac{x_b}{A_{bb}} \right) - \\ & - \frac{2(R T)^2}{N_L A_{ab}} x_a x_b [131,953 \varrho^2 + 53,438 \varrho \delta + 106,873 (x_a - x_b) \varrho \theta]. \quad (53) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H = & -\frac{N_L}{2} 1,435 \Delta A + \\ & + N_L A_{ab} x_a x_b [6,373 \varrho^2 - 0,002 \varrho \delta - 0,004 (x_a - x_b) \varrho \theta] + \\ & + 10,029 \frac{(R T)^2}{N_L} \left(\frac{x_a}{A_a} + \frac{x_b}{A_b} - \frac{x_a}{A_{aa}} - \frac{x_b}{A_{bb}} \right) - \\ & - \frac{(R T)^2}{N_L A_{ab}} x_a x_b [131,953 \varrho^2 + 53,438 \varrho \delta + 106,873 (x_a - x_b) \varrho \theta]. \quad (54) \end{aligned}$$

Es ist nun die Frage zu beantworten, welcher Fehler in die Gl. (50), (51), (53) und (54) durch die Entwicklung nach ϱ , δ und θ eingeführt wurde. Deswegen ist in Tabelle 4 an Hand des Systems Benzol-Cyclohexan ein Vergleich zwischen Werten für ΔG_z und ΔV gebracht, die einerseits nach (50) und (51), anderseits exakt numerisch aus (43) gewonnen wurden. Die Berechnung nach (50) und (51) wird detailliert angegeben, um gleichzeitig die relative Bedeutung der einzelnen Terme für dieses Beispiel mit vergleichsweise großem ϱ hervortreten zu lassen. Ferner werden in Tabelle 4 auch die Werte angegeben, die mit denselben Konstanten aus den von *Prigogine* und *Bellemans*³⁰ angegebenen Gleichungen berechnet wurden³⁰. Diese entsprechen schlechteren Näherungen (vgl. Anm. 29), was Tabelle 4 bestätigt. Wie aus der numerischen

Tabelle 4. Die Berechnung von ΔG_z und ΔV (in cal/Mol bzw. ccm/Mol) für äquimolare Konzentration und 25°C von dem System Benzol-Cyclohexan nach verschiedenen Näherungen des Zellmodells

| $\Delta G_z, x = 0,5$ | exakt numerisch aus (43) | nach (51) bzw. (50) | nach <i>Prigogine</i> und <i>Bellemans</i> (Anm. 4) |
|-----------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|
| Terme unabhängig von ϱ : | | | |
| unabhängig von T | | + 42,14 | + 42,14 |
| proportional T^2 | | — 1,78 | — 1,92 |
| Terme abhängig von ϱ : | | | |
| unabhängig von T | | + 74,54 | + 75,54 |
| proportional T | | — 41,28 | — 48,78 |
| proportional T^2 | | + 4,09 | + 15,43 |
| | + 75,88 | + 77,71 | + 82,41 |
| <hr/> | | | |
| $\Delta V_x = 0,5$ | | | |
| Terme unabhängig von ϱ .. | | + 0,059 | + 0,053 |
| Terme abhängig von ϱ : | | | |
| unabhängig von T | | + 0,407 | + 0,338 |
| proportional T | | — 0,080 | — 0,106 |
| | + 0,367 | + 0,386 | + 0,285 |

Ausrechnung hervorgeht und hier nur zum Teil aus der Übereinstimmung im Fall von ΔV ersehen werden kann, sind unsere Näherungen auch noch gut für den zu T^2 proportionalen Term, wo die Näherung von *Prigogine* und *Bellemans* besonders ungünstig ist. Das führt dazu, daß die nach

³⁰ *Prigogine* und *Bellemans*, Anm. 4, erhalten nach ihren Gleichungen für eine äquimolare Konzentration beim System Benzol-Cyclohexan $\Delta G_z = 65$ cal/Mol, während wir in Tabelle 4 $\Delta G_z = 82$ cal/Mol nach denselben Gleichungen berechnet haben. Die Ursache des Unterschiedes liegt vor allem darin, daß wir A_{ab} nach (11a) berechnet haben, während *Prigogine* und *Bellemans* $A_{ab} = \sqrt{A_{aa} A_{bb}}$ gesetzt haben.

Prigogine und *Bellemans* berechneten $T\Delta S_z$ -Werte wesentlich zu tief herauskommen, während Gl. (53) nur wenig zu hohe Werte ergibt. Die qualitativen Feststellungen von *Prigogine* und *Bellemans* werden durch die hier gegebenen Korrekturen jedoch vollkommen bestätigt.

4. Vergleiche auf der Basis des Zellmodells

Zum Vergleich zwischen den Gl. (50), (51), (53) und (54) und experimentellen Daten dient Tabelle 5. Die Beispiele decken einen beträchtlichen Bereich der möglichen ϱ - und δ -Werte ab.

Tabelle 5. Die Werte von ΔG_z , H , $T\Delta S_z$ und ΔV (in cal/Mol bzw. ccm/Mol) verschiedener Systeme für äquimolare Konzentration (experimentelle Daten nach Anm. 16 und 33) im Vergleich zu theoretischen Voraussagen

| System | Mischungsfunktion | experimentell | nach (50) bis (54) |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Benzol-Cyclohexan, 25° C $\varrho = 0,0663$ $\delta = -0,0234$ | $\Delta G_z, x = 0,5$ $\Delta H_{x=0,5}$ $T\Delta S_z, x = 0,5$ $\Delta V_{x=0,5}$ | 75,9 193 117,1 + 0,653 | 77,7 114,4 36,7 + 0,386 |
| Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, 25° C $\varrho = 0,0264$ $\delta = -0,0321$ | $\Delta G_z, x = 0,5$ $\Delta H_{x=0,5}$ $T\Delta S_z, x = 0,5$ $\Delta V_{x=0,5}$ | 19,5 26,0 6,5 + 0,015 | 13,8 19,4 5,6 + 0,049 |
| Cyclohexan-Tetrachlorkohlenstoff, 25° C $\varrho = 0,0388$ $\delta = + 0,0089$ | $\Delta G_z, x = 0,5$ $\Delta H_{x=0,5}$ $T\Delta S_z, x = 0,5$ $\Delta V_{x=0,5}$ | 16,8 35,5 18,7 + 0,164 | 25,7 38,5 12,8 + 0,160 |
| Benzol-Neopentan, 0° C $\varrho = 0,078$ $\delta = -0,349$ | $\Delta G_z, x = 0,5$ $\Delta H_{x=0,5}$ $T\Delta S_z, x = 0,5$ $\Delta V_{x=0,5}$ | 150 — — 0,51 | 145,4 172,4 27,0 — 0,270 |
| Tetrachlorkohlenstoff-Neopentan, 0° C $\varrho = 0,0503$ $\delta = -0,3272$ | $\Delta G_z, x = 0,5$ $\Delta H_{x=0,5}$ $T\Delta S_z, x = 0,5$ $\Delta V_{x=0,5}$ | 80 — — 0,54 | 95,0 98,6 3,6 — 0,367 |
| Cyclohexan-Neopentan, 0° C $\varrho = 0,011$ $\delta = -0,333$ | $\Delta G_z, x = 0,5$ $\Delta H_{x=0,5}$ $T\Delta S_z, x = 0,5$ $\Delta V_{x=0,5}$ | 37 — — 1,16 | 80,1 67,6 — 12,5 — 0,356 |

lichen Bereich der möglichen ϱ - und δ -Werte. Wenn auch die numerische Übereinstimmung, speziell bei den Systemen Benzol-Cyclohexan und Neopentan-Cyclohexan, noch immer zu wünschen übrig lässt, so ist sie doch besser, als auf der Basis anderer Modelle zu erreichen ist³¹. Es

³¹ *Prigogine*, *Bellemans* und *Englert-Chwoles*, Anm. 29, haben eine andere Verbesserung des Zellmodells vorgenommen: Anstatt das freie Volumen

läßt sich schwer angeben, welche Ursachen für die noch verbleibenden Differenzen zwischen Theorie und Experiment verantwortlich zu machen sind. Die Näherung des Kastenpotentials scheint dafür verantwortlich zu sein, daß die negativen ΔV -Werte (die Volumkontraktionen) zahlenmäßig zu klein vorausgesagt werden³².

Herrn *A. Kosak* und Fräulein *M. Jensik* danke ich für die Überprüfung der numerischen Berechnungen.

nach dem Kastenmodell auszudrücken, benützen sie das Theorem der korrespondierenden Zustände, um die Variation des freien Volumens beim Mischungsprozeß in Termen der reinen Komponenten zu beschreiben. Damit erreichen sie numerisch ähnlich günstige Resultate wie die in Tabelle 5 gebrachten. Der Vorteil unserer Verbesserung [Benützung von Gl. (11a) zur Berechnung von Λ_{ab} und Entwicklung der Zustandsgleichung um $\alpha_i = 0,95$] liegt in der sicheren, mit dem Modell konsistenten Methode der Konstantenbestimmung [Gl. (29)].

³² Für diesen Sachverhalt spricht die Arbeit von *J. A. Pople*, Trans. Faraday Soc. 49, 591 (1953).

³³ *V. Mathot* und *A. Desmyter*, J. Chem. Physics 21, 782 (1953).