

Paarpotentiale und thermodynamische Eigenschaften der Flüssigkeiten (Modellrechnungen)*

Von

Friedrich Kohler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juni 1970)

Es werden Modellrechnungen mit 5/8-, 6/12- und 7/28-Lennard-Jones-Potentialen für die paarweise zwischenmolekulare Wechselwirkung mitgeteilt. Für die Rechnungen wird ein Zellmodell zugrunde gelegt, wobei die kommunale Entropie der Flüssigkeit durch ein Unordnungsmodell¹ näherungsweise berücksichtigt wird. Das Zellmodell für Einfachbesetzung wird für hohe Dichten nach Lennard-Jones und Devonshire², für geringere Dichten nach einem Modell für paarweise Korrelation der Molekülbewegung³ angesetzt. Es ergeben sich folgende Resultate: Die Dampfdruckkurve ($\log P$ gegen T_c/T) verläuft am steilsten für das 7/28-Potential und am flachsten für das 5/8-Potential. Die Koexistenzkurve (reduzierte Dichte gegen reduzierte Temperatur) führt für das 5/8-Potential zu den größten, für das 7/28-Potential zu den geringsten reduzierten Dichten. Das 7/28-Potential hat den höchsten reduzierten Schmelzpunkt. Schmelzentropie und Volumänderung beim Schmelzen zeigen keine signifikanten Unterschiede.

Die Ergebnisse werden mit den thermodynamischen Eigenschaften realer Flüssigkeiten verglichen, für welche die genannten Potentiale anwendbar sein könnten, nämlich Flüssigkeiten von Metallen (Hg), von Edelgasen (Ar) und von mehratomigen Molekülen (CO₂, CF₄, SF₆). Die Dampfdruckkurven verhalten sich weitgehend nach den Modellrechnungen. Auch die Reihenfolge der reduzierten Schmelzpunkte zeigt Parallelen, doch ist das Schmelzverhalten der genannten Klassen von Flüssigkeiten viel differenzierter. Die Unterschiede in den Koexistenzkurven der realen Flüssigkeiten sind jedoch den Erwartungen der Modellrechnungen entgegengesetzt: Queck-

* Herrn Univ.-Prof. Dr. Engelbert Broda in herzlicher Verbundenheit zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

¹ F. Kohler, Ber. Bunsenges. **70**, 1068 (1966).

² J. E. Lennard-Jones und A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. **163 A**, 53 (1937) und **165 A**, 1 (1938).

³ J. Fischer, F. Kohler und F. Weissenböck, J. Chem. Physics **53** (1970), im Druck.

silber hat bei tiefen Temperaturen die geringste reduzierte Dichte, mehratomige Moleküle besitzen die höchste reduzierte Dichte. Hier überwiegt offenbar der Einfluß der Zustandsabhängigkeit (Temperatur- und Volumabhängigkeit) der effektiven Paarpotentiale realer Flüssigkeiten.

*Pair Potential and Thermodynamic Properties of Liquids
(Model Calculations)*

Model calculations are presented using pair potentials of the 5/8-, 6/12-, and 7/28-Lennard-Jones type. The calculations are done on the basis of a cell model, the communal entropy of the liquid is expressed approximately by a disorder model¹. The single occupancy cell model is taken to follow the Lennard-Jones and Devonshire model² at high densities and a model for pairwise correlation of the molecular motions³ at low densities. The results are as follows: The vapour pressure curve ($\log P$ vs. T_c/T) is steepest for the 7/28-potential, is less steep for the 6/12-, and still less steep for the 5/8-potential. The coexistence curve (reduced density vs. reduced temperature) leads for the 5/8-potential to the highest, for the 7/28-potential to the lowest reduced densities. The 7/28-potential has the highest reduced melting point. Entropy and volume change at melting do not show significant differences.

The results are compared with the thermodynamic properties of real liquids, for which these interaction potentials might be applicable, namely, liquid metals (Hg), liquid noble gases (Ar), and liquids of polyatomic molecules (CO₂, CF₄, SF₆). The vapour pressure curves behave like those calculated with the model potentials. Also the order of reduced melting point shows some parallelism, but the melting behaviour of the classes of liquids mentioned is much more differentiated. The differences in the coexistence curves are contrary to the expectations of the model calculations: mercury has the lowest reduced density at low temperatures, whereas polyatomic molecules have the highest reduced density. Here is apparently the fact most important, that the effective pair potentials of real liquids are dependent on their state (dependent on temperature or volume).

1. Einleitung

Im allgemeinen können die thermodynamischen Eigenschaften von Flüssigkeiten verschiedener Stoffe auf der Basis des Theorems der korrespondierenden Zustände verglichen werden. Dabei benützt man die Edelgasflüssigkeiten als Vergleichsnormale, weil die Edelgasatome ein kugelsymmetrisches Kraftfeld besitzen und die höheren Edelgase alle das Theorem der korrespondierenden Zustände gut erfüllen⁴. Flüssig-

⁴ E. A. Guggenheim, J. Chem. Physics **13**, 253 (1945), und J. S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, 2nd ed., Butterworth, London 1969.

keiten von mehratomigen Molekülen zeigen typische Abweichungen, für welche *Rowlinson*⁵ eine Behandlung angegeben hat, welche auch quantitative Abschätzungen gestattet. Diese Behandlung beruht darauf, daß eine Abhängigkeit des Paarpotentials von der gegenseitigen Orientierung der Moleküle in erster Näherung durch einen Zusatzterm im Paarpotential berücksichtigt werden kann, welcher nur mehr vom gegenseitigen Abstand abhängt, aber verkehrt proportional der Temperatur T ist⁶. Ein solcher Zusatzterm, welcher die Abweichung des molekularen Kraftfeldes von der Kugelsymmetrie zum Ausdruck bringt, führt zu steileren Dampfdruckkurven ($\log P$ gegen T_c/T , wobei T_c die kritische Temperatur ist) und zu höheren reduzierten Dichten ρ/ρ_c der mit ihrem Dampf in Gleichgewicht stehenden Flüssigkeit.

Ein Vergleich verschiedener Substanzen zeigte⁵ jedoch, daß die geschilderten Abweichungen nur teilweise mit der Abweichung des molekularen Kraftfeldes von der Kugelsymmetrie in Zusammenhang gebracht werden können. Zwar nehmen die Abweichungen in der Reihe der linearen Moleküle von N_2 zu CO_2 erwartungsgemäß zu, doch verhalten sich auch hochsymmetrische Moleküle wie CF_4 und SF_6 ähnlich wie CO_2 . Eine andere Erklärungsmöglichkeit für Abweichungen vom Theorem der übereinstimmenden Zustände bietet die Annahme nicht konformer Paarpotentiale. Während für Edelgase das sogenannte *Lennard-Jones-Potential*

$$\varepsilon = \varepsilon^* \left[\frac{m}{n-m} \left(\frac{R^*}{R} \right)^n - \frac{n}{n-m} \left(\frac{R^*}{R} \right)^m \right] \quad (1)$$

[ε = Wechselwirkungsenergie, R = Schwerpunktsabstand, ε^* und R^* Koordinaten des Minimums (vgl. Abb. 1)] mit den Koeffizienten $n = 12$ und $m = 6$ ein gutes effektives Paarpotential darstellt, können die Paarpotentiale von mehratomigen Molekülen, wo die Wechselwirkung mehr von peripheren Teilen des Moleküls ausgeht, oft besser durch höhere Exponenten beschrieben werden⁷. Für SF_6 wurde z. B. ein 7/28-Potential mit Erfolg verwendet⁸. Falls ein Steilerwerden der Potentialmulde (wie es dem Übergang vom 6/12- zum 7/28-Potential entspricht, vgl. Abb. 1) eine Abweichung vom Theorem der übereinstimmenden Zustände im angegebenen Sinn bewirkt, dann sollten gegensätzliche Abweichungen für metallische Flüssigkeiten gelten. Denn bei Metallen kann man gegenüber Edelgasen mit einer weicherer Abstoßung und einer weiterreichen-

⁵ *D. Cook* und *J. S. Rowlinson*, Proc. Roy. Soc. A **219**, 405 (1953); *J. S. Rowlinson*, Trans. Farad. Soc. **50**, 647 (1954) und **51**, 1317 (1955); siehe auch *J. S. Rowlinson*⁴.

⁶ *J. A. Pople*, Proc. Roy. Soc. A **221**, 498 und 508 (1954).

⁷ Siehe z. B. *R. N. Lichtenthaler*, Ber. Bunsenges. **73**, 1041 (1969).

⁸ *S. D. Hamann* und *J. A. Lambert*, Austral. J. Chem. **7**, 1 (1954).

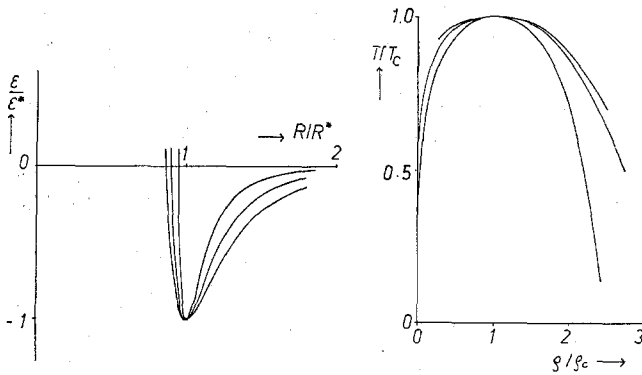


Abb. 1

Abb. 2

Abb. 1. Die für die Modellrechnungen verwendeten *Lennard-Jones*-Potentiale. Innerste Kurve: 7/28-Potential, mittlere Kurve: 6/12-Potential, äußerste Kurve: 5/8-Potential

Abb. 2. Die Koexistenzkurven von Hg (innerste Kurve), Ar (mittlere Kurve) und SF₆ (äußerste Kurve)

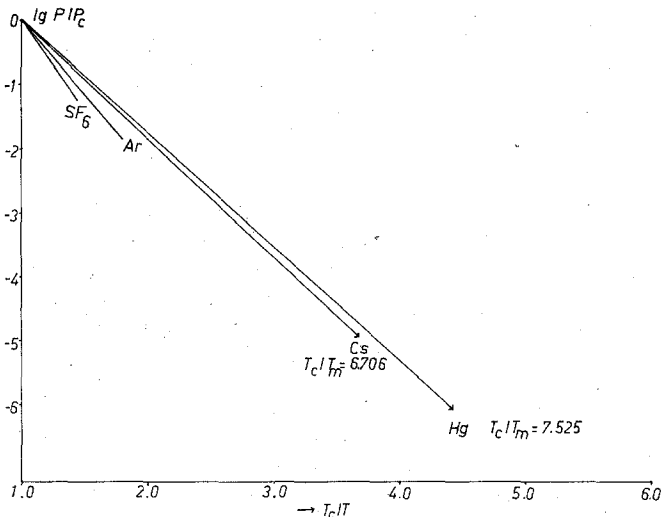


Abb. 3. Die Dampfdruckkurven in reduzierter Darstellung von Metallen (Cs, Hg), Ar und SF₆

den Anziehung rechnen, so daß man ein 5/8-Potential als sehr grobe Näherung für ein effektives Paarpotential in metallischen Flüssigkeiten ansehen kann. Wie Abb. 2 und 3 zeigen, sind die gegensätzlichen Abweichungen bei Hg und SF₆ in der Tat gegeben. Daher erscheint eine

Nachprüfung durch Modellrechnungen wünschenswert, wieweit man die verschiedene Steilheit der effektiven Paarpotentiale für die Verschiedenheit der thermodynamischen Eigenschaften verantwortlich machen darf.

2. Modell

Die Modellrechnungen werden auf der Basis eines Zellmodells geführt. Wie *Kirkwood* gezeigt hat, läßt⁹ sich die Konfigurationszustandssumme Z in voller Strenge folgendermaßen umschreiben:

$$Z = N! Z^{(1)} \sigma^N. \quad (2)$$

Hierbei bedeutet N die Teilchenzahl, $Z^{(1)}$ die Zustandssumme für einfach besetzte Zellen, und σ ist ein Faktor, welcher möglichen Mehrfachbesetzungen einer Zelle Rechnung trägt. Den Ausdruck $R \ln \sigma$ ($R =$ Gas-konstante) hat man die kommunale Entropie genannt.

Eine exakte Auswertung von σ ist schwierig, doch kann σ mit guter Näherung durch ein Fehlordnungsmodell¹ beschrieben werden. Hierbei wird ein Bruchteil von x „gedehnten“ Kontakten angenommen, d. h., daß ein Bruchteil x der nächsten Nachbarn eines herausgegriffenen Teilchens von der Entfernung a auf die Entfernung $a\sqrt{2}$ gerückt wird. Dies entspricht einem Übergang von der ersten in die zweite Koordinationsschale. Ist F_a die Freie Energie eines einfach besetzten Zellmodells, so wird die Freie Energie des fehlgeordneten Modells beschrieben durch

$$F = (1 - x) F_a + x F_a \sqrt{2} - RT \ln g(x), \quad (3)$$

wo $g^N(x)$ die Zahl der durch Einführung der gedehnten Kontakte vermehrten Anordnungsmöglichkeiten angibt. Der Bruchteil x wird dadurch ermittelt, daß F zu einem Minimum gemacht wird^{1, 10}.

Die Auswertung von $Z^{(1)}$ erfolgt bei hohen Dichten am leichtesten nach dem ursprünglichen Modell von *Lenhard-Jones* und *Devonshire*^{2, 11}. Dieses Modell zeigt noch die geringsten Abweichungen von einer entsprechenden Monte-Carlo-Rechnung, weil es durch Fixieren der Nachbarn auf die Zellmittelpunkte ein größeres freies Volumen ergibt, das bei einer strengen Rechnung nur durch eine Berücksichtigung der Korrelation der Molekülbewegungen zu erhalten wäre. Bei geringen Dichten versagt dieses Modell aber völlig. Jedoch kann man bei geringeren Dichten

⁹ *J. G. Kirkwood*, *J. Chem. Physics* **18**, 380 (1950).

¹⁰ Wegen eines Vergleichs des Fehlordnungsmodells mit neueren Monte-Carlo-Rechnungen vgl. *J. Fischer*, Dissertation Univ. Wien (1970).

¹¹ Siehe auch *J. A. Barker*, *Lattice Theories of the Liquid State*, Pergamon Press, Oxford 1963, sowie *J. Fischer*¹⁰.

$$Z^{(1)} = \int_{\omega_1} \cdots \int \prod_{\omega_N, j < l} e^{-\varepsilon_{jl}/kT} d\tau_1 \cdots d\tau_N \quad (4)$$

durch eine Produktentwicklung ausdrücken und die Entwicklung nach den Zweiteilchenclustern abbrechen³. [In Gl. (4) ist ε_{jl} das zwischen den Teilchen j und l wirkende Paarpotential, k die Boltzmannsche Konstante und ω_j bezeichnet das Volumen der j ten Zelle.] Man erhält dann

$$Z^{(1)} = \omega^N \prod_i \left[\frac{1}{\omega_c^2} \int_{\omega_c} \int_{\omega_i} e^{-\varepsilon_{ci}/kT} d\tau_c d\tau_i \right]^{\frac{Nz_i}{2}}. \quad (5)$$

Der Index i bezieht sich hier auf die z_i -Zellen, welche sich in der i ten Koordinationsschale um eine herausgegriffene Zentralzelle (Index c) befinden. Der Ausdruck (5) ist mit Hilfe numerischer Integration verhältnismäßig leicht zu berechnen. Die Freie Energie für ein einfach besetztes Zellmodell ist dann gegeben durch

$$F_a = -RT \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} - RT \ln Z^{(1)}. \quad (6)$$

Dabei bedeutet m die Teilchenmasse und h die Plancksche Konstante. Es handelt sich nun darum, F_a bzw. $Z^{(1)}$ für verschiedene Zelldurchmesser a als Funktion des Volumens darzustellen. Dabei wurde $Z^{(1)}$ für $0 < R^*/a \leq 0,7$ nach Gl. (5), für $0,8 \leq R^*/a$ nach dem Modell von Lennard-Jones und Devonshire berechnet und F_a als Funktion von $(R^*/a)^3$ nach einem Spline-Ausgleichsprogramm¹² als Polynomentwicklung dargestellt. Gegebenenfalls mußten die Randpunkte der beiden Berechnungsmodelle ($R^*/a = 0,7$ bzw. $R^*/a = 0,8$) mit einer größeren Fehlergrenze in das Ausgleichsprogramm eingegeben werden, um für F_a eine glatte Kurve zu erhalten. Geringe Schwankungen in den Steigungen der F_a -Kurven führen besonders in der Nähe des kritischen Punktes zu Streuungen. Aus den ausgeglichenen Kurven für F_a wird nach Gl. (3) die Freie Energie F berechnet, und nach

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -P \quad (7)$$

der Druck P . Das Molvolumen ist hierbei gegeben durch

$$V = N a^3 2^{(3x-1)/2}, \quad (8)$$

wo N die Loschmidtsche Zahl ist. Mit

$$G = F + PV \quad (9)$$

¹² C. H. Reinsch, Numer. Math. **10**, 177 (1967).

wird die *Gibbssche* Freie Energie als Funktion des Druckes gebildet und die miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen festgestellt.

Die Freie Energie des Festkörpers wäre direkt durch F_a gegeben, wenn man den Festkörper nach einem *Einstein*-Modell rechnen könnte. Um vom *Einstein*- auf ein *Debye*-Modell umzurechnen, wird zunächst jene charakteristische Temperatur nach *Einstein* θ_E bestimmt, welche F_a ergibt. Aus dieser wird nach der Beziehung¹³

$$\theta_D = 5/3 \cdot \theta_E \quad (10)$$

die charakteristische Temperatur nach *Debye* bestimmt und die Freie Energie nach folgender Beziehung ausgerechnet:

$$F = 3 RT \ln (\theta_D/T) - RT + 3 RT (\theta_D/T)^2/40 - RT (\theta/T)^4/2240 + NU_0/2. \quad (11)$$

Dabei ist

$$U_0 = \sum z_i \varepsilon^* \left[\frac{m}{n-m} \left(\frac{R^*}{a_i} \right)^n - \frac{n}{n-m} \left(\frac{R^*}{a_i} \right)^m \right], \quad (12)$$

wobei a_i die Mittelpunktsabstände der Zellen der *iten* Koordinationsschale darstellen. Gl. (11) ist für $T/\theta_D > 0,5$ eine gute Näherung¹⁴. Um Gl. (11) nach dem Volumen differenzieren zu können, muß θ_D durch eine Polynomentwicklung als Funktion von $(R^*/a)^3$ ausgedrückt werden. Dies geschieht wieder mittels eines Spline-Ausgleichsprogramms.

Es ist selbstverständlich, daß das vorliegende Modell des kondensierten Zustands erhebliche Schwächen aufweist. So ergibt z. B. eine Monte-Carlo-Rechnung für ein 6/12-Potential $kT_c/\varepsilon^* = 1,35$, während hier ein Wert 1,42 resultiert (vgl. Tab. 1). Weitere Schwächen werden aus einem Vergleich der Rechenergebnisse für das 6/12-Potential mit den experimentellen Eigenschaften von Argon offensichtlich. Es soll hier nur darauf

Tabelle 1. Die Werte von kT_c/ε^* , $P_c V^*/RT_c$, V_c/V^* und des kritischen Koeffizienten $P_c V_c/RT_c$ des berechneten Modells ($V^* = NR^{*3}/\sqrt{2}$)

Potential	kT_c/ε^*	$P_c V^*/RT_c$	V_c/V^*	$P_c V_c/RT_c$
5/8	2,32	0,0684	5,15	0,352
6/12	1,42	0,0653	4,35	0,284
7/28	0,915	0,0891	3,47	0,309

¹³ O. K. Rice, Discuss. Farad. Soc. **40**, 118 (1965), wo auch frühere Arbeiten angegeben sind.

¹⁴ M. Blackman, The Specific Heat of Solids, im Handbuch der Physik (Hrsg. S. Flügge), Bd. VII/1, Springer-Verlag, 1955.

hingewiesen werden, daß die berechnete Koexistenzkurve einen zu hohen Ausdehnungskoeffizienten für die Flüssigkeit ergibt und daß der berechnete Schmelzpunkt viel zu tief liegt. Das Modell wurde trotz dieser Schwächen gewählt, weil es verhältnismäßig leicht zu rechnen ist, und weil man hoffen kann, daß die Verhältnisse für verschiedene Potentiale qualitativ und in grober Näherung auch quantitativ richtig wiedergegeben werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse für die kritischen Daten bringt Tab. 1, während Tab. 2 zum Vergleich die kritischen Koeffizienten von Hg, Ar und SF₆ angibt.

Tabelle 2. Die Werte von $T_c(K)$, $P_c(\text{bar})$, $V_c(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$ und $P_c V_c / RT_c$ für reale Flüssigkeiten

Substanz	Lit.	T_c	P_c	V_c	$P_c V_c / RT_c$
Hg	¹⁵	1763	1510	38	0,391
Ar	⁴	150,7	49,0	74,6	0,291
SF ₆	¹⁶	318,7	37,6	199	0,282

Abb. 4 und Abb. 5 zeigen die berechneten Koexistenzkurven bzw. die berechneten Dampfdruckkurven, welche mit den Abb. 2 und 3 für reale Flüssigkeiten zu vergleichen sind. Die Steigung der Dampfdruckkurven sind als reduzierte Verdampfungsenthalpie beim Schmelzpunkt $\Delta H_v / RT_c$ in Tab. 3 angegeben. Im übrigen bringt Tab. 3 die berechneten Daten am Schmelzpunkt, während Tab. 4 wieder die entsprechenden Werte für die realen Flüssigkeiten wiedergibt.

Es ist — innerhalb der Grenzen des berechneten Modells — offenbar, daß die verschiedene Steilheit der Dampfdruckkurven, zum Teil auch noch die verschiedene Reihenfolge der Schmelzpunkte realer Flüssigkeiten, auf der verschiedenen Steilheit der Wechselwirkungspotentiale beruhen kann. Hinsichtlich der Koexistenzkurven und hinsichtlich von Einzelheiten im Schmelzverhalten (ΔS_m , ΔV_m , aber vor allem der extrem tiefe Schmelzpunkt von Metallen) muß aber die Wirksamkeit zusätzlicher Effekte angenommen werden. Diese zusätzlichen Effekte wird man wohl in der Zustandsabhängigkeit der Paarpotentiale suchen. Für orientierungsabhängige Moleküle wird, wie schon in der Einleitung

¹⁵ F. Hensel und E. U. Franck, Rev. Mod. Physics **40**, 697 (1968).

¹⁶ H. P. Clegg, J. S. Rowlinson und J. R. Sutton, Trans. Farad. Soc. **51**, 1327 (1955).

ausgeführt wurde, die Potentialmulde mit steigender Temperatur (bzw. längs der Koexistenzkurve mit steigendem Volumen) seichter. Bei

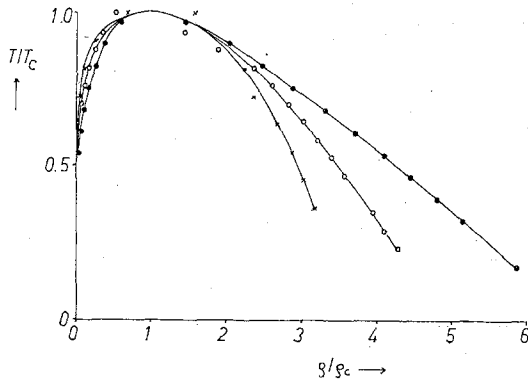


Abb. 4. Die nach den 5/8- (●), 6/12- (○) und 7/28- (×)-Potentialen berechneten Koexistenzkurven

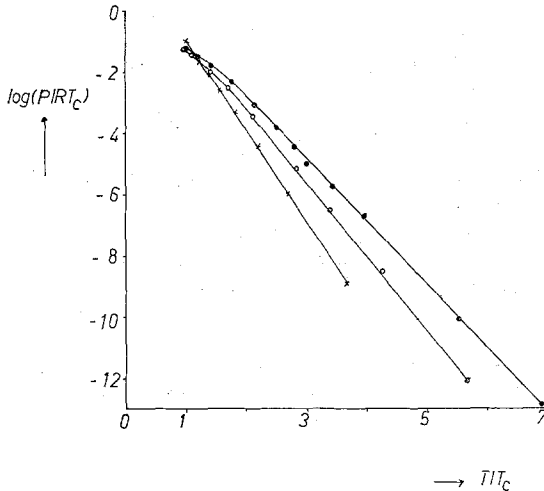


Abb. 5. Die reduzierten Dampfdruckkurven der Modellpotentiale. Bezeichnungsweise wie in Abb. 4

Metallen dürfte (im Bereich des kondensierten Zustandes) der umgekehrte Fall vorliegen. Jedenfalls sinkt mit steigendem Volumen die Fermienergie. Dadurch wird die Abschirmung der positiven Metallionen durch das Elektronengas verbessert, und die Mulde des Pseudo-

Tabelle 3. Die Werte von $\Delta H_v/RT_c$, T_m/T_c , $\Delta S_m/R$ und $\Delta V_m/V_s$ des berechneten Modells (m bedeutet melting bzw. Tripelpunkt, s steht für solid)

Potential	$\Delta H_v/RT_c$	T_m/T_c	$\Delta S_m/R$	$\Delta V_m/V_s$
5/8	4,7	0,195	0,47	0,058
6/12	5,6	0,24	0,49	0,051
7/28	6,9	0,32	0,59	0,051

Tabelle 4. Experim. Werte von $\Delta H_v/RT_c$, T_m/T_c , $\Delta S_m/R$ und $\Delta V_m/V_s$ von realen Flüssigkeiten

Substanz	Lit.	$\Delta H_v/RT_c$	T_m/T_c	$\Delta S_m/R$	$\Delta V_m/V_s$
Hg	17, 18	4,18	0,133	1,19	0,037
Ar	4	5,27	0,556	1,65	0,15
SF ₆	17, 19	6,42	0,697	2,71	0,36

paarpotentials wird tiefer²⁰. Allerdings gilt dies nur, solange die Fermienergie nicht zu unscharf ist.

Die Rechnungen wurden an den Maschinen IBM 360/44 des Instituts für Statistik der Universität Wien bzw. IBM 7040 des Instituts für Numerische Mathematik der Techn. Hochschule Wien ausgeführt. Für die Überlassung der Rechenzeiten danke ich bestens.

¹⁷ Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular 500 of the National Bureau of Standards (1952).

¹⁸ Vgl. auch die Dampfdrucktabellen von *D. R. Stull*, Ind. Engng. Chem. **39**, 517 (1947), sowie *O. Kubaschewski*, Trans. Farad. Soc. **45**, 931 (1949).

¹⁹ *Gmelins* Hb. anorg. Chemie, 8. Aufl., Schwefel B/3, Verlag Chemie, Weinheim 1963.

²⁰ Wegen einer Diskussion des Pseudopaarpotentials von Metallen siehe z. B. *N. H. March*, Effective Ion-Ion Interaction in Liquid Metals, in Physics of Simple Liquids (Hrsg. *H. N. V. Temperley, J. S. Rowlinson* und *G. S. Rushbrooke*), North Holland Publ. Co., Amsterdam 1968.