

## Thermomechanische Eigenschaften eines Systems harter Kugeln mit temperaturabhängigem, effektivem Durchmesser

Von

E. Wilhelm

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Dezember 1973)

### *Thermomechanical Properties of a Hard Sphere Fluid with Temperature Dependent Effective Hard Sphere Diameter*

Equations for the isobaric coefficient of thermal expansion  $\alpha_P$ , thermal pressure coefficient  $\gamma_V$ , and isothermal compressibility  $\beta_T$  of a hard sphere fluid are obtained in terms of the respective liquid density, effective hard sphere diameter  $\sigma$  and its temperature dependence  $l = (d\sigma/dT)/\sigma$  with the aid of the equation of state for a hard sphere fluid due to Carnahan and Starling. In addition, the temperature dependence of the thermal pressure coefficient is calculated, the results being in good qualitative accord with experiment. Differences between calculated and observed values are discussed and several derived quantities (starting with  $\gamma_V$ ) are calculated. Specifically, the volume dependence of the molar heat capacity at constant volume  $C_V$ , a property which is not easily accessible experimentally, is determined; agreement with published values is quite satisfactory.

### Einleitung

Die radiale Verteilungsfunktion eines Systems harter Kugeln (*HK*) entspricht qualitativ der des flüssigen Argon<sup>1-3</sup>. Daraus wurde die Modellvorstellung abgeleitet, daß die molekulare Konfiguration einer realen Flüssigkeit im wesentlichen mit der einer entsprechenden *HK*-Flüssigkeit übereinstimmt: die reale Flüssigkeit kann als *HK*-Flüssigkeit aufgefaßt werden, der ein gleichförmiges Untergrundpotential überlagert ist, welches den zwischenmolekularen Kräften Rechnung trägt. Das Untergrundpotential wird proportional der Teilchendichte angesetzt und die Proportionalitätskonstante  $a$  als unabhängig von Temperatur und Volumen angenommen (wegen der letzteren Annahme siehe<sup>7-9</sup>). Damit erhält man für die Freie Energie nach *Helmholtz*

$$F = F_{HK} - a/V, \quad (1)$$

wobei  $F_{HK}$  den  $HK$ -Anteil darstellt und  $V$  das Molvolumen bedeutet. Für die Zustandsgleichung ergibt sich durch Ableitung von Gl. (1) nach dem Volumen:

$$PV/RT = P_{HK}V/RT - a/RTV. \quad (2)$$

Zur Berechnung verschiedener thermodynamischer und mechanischer Kenngrößen aus Gl. (1) oder (2) ist somit eine genaue Kenntnis des  $HK$ -Beitrages unerlässlich. Als einfache analytische Zustandsgleichung, die sich von der aus Computer-Experimenten herrührenden praktisch nicht unterscheidet, bietet sich die Zustandsgleichung von *Carnahan* und *Starling*<sup>10, 11</sup> ( $CST$ ) an:

$$P_{HK}V/RT = Z = (1 + y + y^2 - y^3)/(1 - y)^3. \quad (3)$$

Hier bedeutet  $y = N \pi \sigma^3/6 V$ ,  $\sigma$  ist der  $HK$ -Durchmesser und  $N$  ist *Avogadros* Konstante ( $6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). In einer früheren Arbeit hat der Autor<sup>12</sup> die residuellen thermodynamischen Eigenschaften ( $F^*$ ,  $G^*$ ,  $S^*$  etc.) eines solchen durch Gl. (3) beschriebenen Modellsystems angegeben, wobei noch die Temperaturabhängigkeit des (effektiven) Kugeldurchmessers<sup>13</sup> explizit berücksichtigt wurde. Die in geschlossener Form erhaltenen Ausdrücke waren Funktionen von  $y$  und  $T$  und gegebenenfalls von  $l = (d\sigma/dT)/\sigma$  und  $d l/d T$ <sup>14, 15</sup>. Auf die Bedeutung einer solchen Vorgangsweise ist schon von *O'Connell* und *Prausnitz*<sup>16</sup> hingewiesen worden.

Es schien nun interessant, auch die thermomechanischen Eigenschaften eines solchen  $HK$ -Systems zu ermitteln und insbesondere den Einfluß der Temperaturabhängigkeit von  $\sigma$  mit Hilfe des linearen Ausdehnungskoeffizienten  $l$  des (effektiven)  $HK$ -Durchmessers zu untersuchen. Als Ausgangspunkt dient Gl. (3). Die Verwendung der Ergebnisse in einem modifizierten *van der Waals*-Modell<sup>17, 18</sup> wird in einer späteren Arbeit behandelt werden.

### Die mechanischen Koeffizienten

Der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_P$ , die isotherme Kompressibilität  $\beta_T$  und der thermische Spannungskoeffizient  $\gamma_V$  sind durch  $\alpha_P = (\partial V/\partial T)_P/V$ ,  $\beta_T = -(\partial V/\partial P)_T/V$  und  $\gamma_V = (\partial P/\partial T)_V$  definiert. Diese Koeffizienten sind miteinander durch die Beziehung  $\beta_T = \alpha_P/\gamma_V$  verknüpft.

Durch Ableitung von Gl. (3) nach der Temperatur erhält man

$$\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} + \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

Daraus ergibt sich wegen

$$\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_P = y(3l - \alpha_P) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = \frac{4y + 4y^2 - 2y^3}{(1-y)^4} (3l - \alpha_P) \quad (5)$$

für den *Ausdehnungskoeffizienten* eines Systems harter Kugeln

$$\alpha_P = \frac{1 - 2y^3 + y^4}{T(1 + 4y + 4y^2 - 4y^3 + y^4)} + 6l \frac{2y + 2y^2 - y^3}{1 + 4y + 4y^2 - 4y^3 + y^4}. \quad (6)$$

Im Falle einer konventionellen *CST*-Flüssigkeit mit  $l = 0$  bleibt nur der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (6) erhalten.

Die theoretisch interessanteste Größe ist zweifellos der *thermische Spannungskoeffizient* (siehe z. B. Kohler<sup>7</sup> und Rowlinson<sup>19</sup>). Aus Gl. (3) und

$$\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_V = 3ly \quad \text{sowie} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = 6l \frac{2y + 2y^2 - y^3}{(1-y)^4} \quad (7)$$

folgt

$$\gamma_V = \frac{R}{V} \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1-y)^3} + \frac{6RTl}{V} \frac{2y + 2y^2 - y^3}{(1-y)^4}. \quad (8)$$

Der *Spannungskoeffizient* eines konventionellen *CST*-Systems (mit  $l = 0$ ) ist somit durch  $\gamma_V = ZR/V = P_{HK}/T$  gegeben.

Die *isotherme Kompressibilität* einer *HK*-Flüssigkeit ergibt sich schließlich aus Gl. (6) und (8) zu

$$\beta_T = V(1-y)^4/[RT(1 + 4y + 4y^2 - 4y^3 + y^4)]. \quad (9)$$

Die Ableitung von Gl. (2) nach  $T$  bei konstantem Druck (bzw. nach  $P$  bei konstanter Temperatur) weist neben dem *HK*-Anteil noch einen Beitrag auf, der vom Anziehungsterm  $-a/V^2$  herrührt<sup>17, 18</sup>. Für den *Spannungskoeffizienten* folgt aus dem *van der Waals*-Modell Gl. (2), daß  $\gamma_V = \gamma_{V, HK}$ . In Tab. 1 werden experimentelle Werte<sup>19</sup> des *Ausdehnungskoeffizienten*, des *Spannungskoeffizienten* und der *Kompressibilität* einiger Flüssigkeiten mit den *HK*-Ergebnissen verglichen. Der Vergleich erfolgt am jeweiligen Tripelpunkt, die Substanzen sind etwa nach steigender Anisotropie angeordnet. Die *HK*-Ergebnisse wurden unter Verwendung bekannter Werte von  $V$  und  $\sigma$  erhalten<sup>20</sup>, wobei es notwendig war, den effektiven *HK*-Durchmesser bei der jeweiligen interessierenden Temperatur zu bestimmen. Dies erfolgte unter Verwendung des linearen *Ausdehnungskoeffizienten*<sup>14</sup>  $l$  und der Beziehung

$$\sigma_T = \sigma_{T_0} [1 + l(T - T_0)], \quad (10)$$

wo  $\sigma_{T_0}$  den *HK*-Durchmesser bei einer Bezugstemperatur  $T_0$  bedeutet.

Tabelle 1. Vergleich der experimentellen mechanischen Koeffizienten mit denen eines äquivalenten HK-Systems am jeweiligen Tripelpunkt  $T_t$

	$T_t/T_c$	$10^{10} \sigma/m$	$10^3 l/K^{-1}$	$\gamma_V T_c/P_c$		$\alpha_P T_c$		$\beta_T P_c$	
				exper.	ber.	exper.	ber.	exper.	ber.
Ar	0,556 <sup>a</sup>	3,480 <sup>c</sup>	0,16 <sup>c</sup>	67,4 <sup>a</sup>	86,4	0,626 <sup>a</sup>	0,389	0,00929 <sup>a</sup>	0,00450
CH <sub>4</sub>	0,476 <sup>b</sup>	3,818 <sup>d</sup>	0,15 <sup>f</sup>	86,6 <sup>b</sup>	107,9	0,562 <sup>b</sup>	0,417	0,00650 <sup>b</sup>	0,00386
CCl <sub>4</sub>	0,450 <sup>b</sup>	5,406 <sup>d</sup>	0,14 <sup>f</sup>	185,5 <sup>b</sup>	113,8	0,634 <sup>b</sup>	0,262	0,00342 <sup>b</sup>	0,00230
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,496 <sup>b</sup>	5,276 <sup>d</sup>	0,16 <sup>f</sup>	160,7 <sup>b</sup>	87,5	0,675 <sup>b</sup>	0,210	0,00421 <sup>b</sup>	0,00240

<sup>a</sup> Ref. 7.

<sup>b</sup> Ref. 19.

<sup>c</sup> Aus der Beziehung  $V_0 = N \sigma^3/\sqrt{2}$ .

<sup>d</sup> Ref. 20.

<sup>e</sup> J. H. Dymond und B. J. Alder, J. Chem. Phys. **45**, 2061 (1966); B. J. Alder, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 968 (1966).

<sup>f</sup> Ref. 14.

Die effektiven *HK*-Durchmesser von Kohlenstofftetrachlorid und Benzol wurden durch Anwendung der „scaled particle“ Theorie auf die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten gewonnen<sup>20-25</sup>, der des Methans stammt aus<sup>26</sup>. Die Ermittlung des *HK*-Durchmessers von Argon erfolgte aus dem Grenzvolumen der dichtesten Packung<sup>8</sup> (am Tripelpunkt):  $V_0 = N \sigma^3 / \sqrt{2} = 17,955 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Bezüglich der Proble-

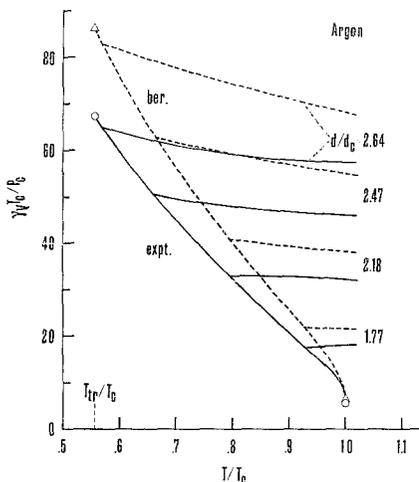


Abb. 1

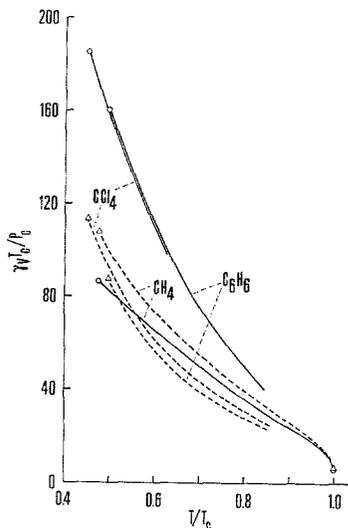


Abb. 2

Abb. 1. Reduzierter thermischer Spannungskoeffizient von Argon. Die von der Sättigungslinie (zwischen den Punkten  $\circ$  bzw.  $\triangle$ ) wegführenden Kurven stellen Isochoren bei verschiedenen reduzierten Dichten  $d/d_c$  dar. Die ausgezogenen Linien sind exper. Ergebnisse (*e*) (siehe <sup>7</sup>), die strichlierten wurden mit Hilfe von Gl. (8) und (10) berechnet (*b*)

Abb. 2. Reduzierter thermischer Spannungskoeffizient von Methan, Kohlenstofftetrachlorid und Benzol. Alle Zeichen haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 1. Die Werte für  $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  am kritischen Punkt unterscheiden sich nur wenig vom Wert des Methans:  $\text{CCl}_4 = 7,08$  (exp.) und  $6,10$  (berechnet);  $\text{C}_6\text{H}_6 = 7,08$  (exp.) und  $5,85$  (berechnet)

matik der Wahl des „besten“ *HK*-Durchmessers sei auf <sup>27, 28</sup> hingewiesen.

Für Argon ist eine gute Übereinstimmung des berechneten Spannungskoeffizienten mit dem experimentellen festzustellen (siehe oben). Mit zunehmender Abweichung von der Kugelgestalt, d. h. mit zunehmender Anisotropie der Wechselwirkung, wird diese Näherung jedoch immer schlechter. Mit anderen Worten, für relativ komplexe Flüssigkeiten, wie  $\text{CCl}_4$  oder Benzol, kann der *van der Waals*-Parameter *a* in Gl. (1) nicht mehr als temperaturunabhängig angesetzt werden.

## Temperaturabhängigkeit

Die Berechnung der Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_V$  aus Gl. (8) stellt einen wichtigen Test auf die Anwendbarkeit des Modells dar. Die Änderung von  $\gamma_V$  von Argon längs der *Sättigungskurve* wurde mit Hilfe von Gl. (10) und (8) ermittelt. Abb. 1 zeigt den Verlauf des reduzierten thermischen Spannungskoeffizienten in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur zwischen Tripelpunkt ( $T_t$ ) und kritischem Punkt ( $T_c$ ). Für die Berechnung wurde angenommen, daß  $l$  im betrachteten Temperaturbereich konstant ist. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist gut. Abb. 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_V$  entlang der orthobarischen Kurve für Methan, Kohlenstofftetrachlorid und Benzol (die experimentellen Werte wurden <sup>19</sup> entnommen). Wie erwartet, zeigt Benzol die größten Abweichungen von der berechneten Kurve.

Von großem theoretischen Interesse ist die Änderung von  $\gamma_V$  mit der Temperatur entlang einer *Isochoren*. Aus Gl. (8) erhält man

$$\left(\frac{\partial \gamma_V}{\partial T}\right)_V = \frac{12 R l}{V} \frac{2y + 2y^2 - y^3}{(1-y)^4} + \frac{6 R T}{V} \left[ \frac{dl}{dT} \frac{2y + 2y^2 - y^3}{(1-y)^4} + 3l^2 \frac{2y + 10y^2 + y^3 - y^4}{(1-y)^5} \right]. \quad (11)$$

Da der zweite Term im allgemeinen kleiner ist als der erste und  $l$  immer negativ ist, ergibt sich für  $(\partial \gamma_V / \partial T)_V$  ein *negativer* Wert. Für Temperaturen in der Nähe des Tripelpunktes ist dies in Übereinstimmung mit den spärlichen experimentellen Resultaten<sup>7, 29, 30</sup> und mit semiempirischen Abschätzungen mittels einer modifizierten *Tait-Gleichung*<sup>31-33</sup> (siehe auch weiter unten und Tab. 2). Der Verlauf der Isochoren wurde für Argon bei einigen Dichten über einen größeren Temperaturbereich berechnet und ebenfalls in Abb. 1 eingezeichnet. Die Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen ist zufriedenstellend, erhält man doch qualitativ das Verhalten der realen Flüssigkeit, während für den Fall  $l = 0$  die Isochoren parallel zur Abszisse von der Sättigungskurve weggehen.

Der Temperaturgang des Ausdehnungskoeffizienten eines Systems harter Kugeln ist von dem der entsprechenden realen Flüssigkeit sehr verschieden. In der Umgebung des kritischen Punktes wird keine starke Zunahme des Wertes festgestellt (vgl. dazu auch *Ritchie*<sup>34</sup>). Abb. 3 zeigt den Verlauf von  $\alpha_P$  einer *HK-Flüssigkeit* in Abhängigkeit von  $T$ , wobei die gewählten Parameter denen von Argon entlang der Sättigungskurve entsprechen. Für die isotherme Kompressibilität  $\beta_T = \alpha_P / \gamma_V$  der *HK-Flüssigkeit* ergibt sich somit eine Temperatur-

abhängigkeit, die kleiner ist als die der korrespondierenden realen Flüssigkeit (siehe Abb. 4).

Für die theoretische Behandlung des flüssigen Zustandes ist der thermische Spannungskoeffizient und daraus abgeleitete Größen von beträchtlicher Bedeutung (siehe etwa *Hildebrand* und Mitarbeiter<sup>35-37</sup>, *Rowlinson*<sup>19</sup>, *Kohler*<sup>7</sup> und *Barton*<sup>38</sup>). Zum Beispiel ist der Volumskoeffizient der Entropie durch  $(\partial S/\partial V)_T = \gamma_V$  gegeben und der Volums-

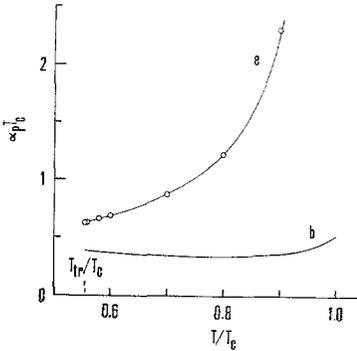


Abb. 3

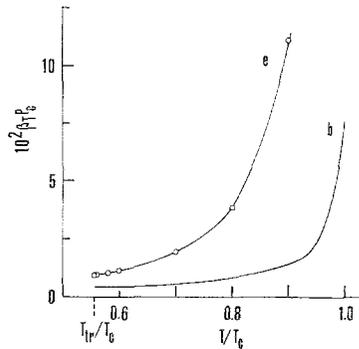


Abb. 4

Abb. 3. Reduzierter Ausdehnungskoeffizient von Argon entlang der orthobarischen Kurve; *e* = experimentell, *b* = berechnet

Abb. 4. Reduzierte isotherme Kompressibilität von Argon entlang der orthobarischen Kurve; *e* = experimentell, *b* = berechnet

koeffizient der inneren Energie (innerer Druck) ist mit dem Spannungskoeffizienten durch die Beziehung  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \gamma_V - P$  verknüpft und daher direkt über Gl. (8) zugänglich (*P* kann in den meisten Fällen gegenüber  $T \gamma_V$  vernachlässigt werden). Die Krümmung der Isochoren,  $(\partial^2 P/\partial T^2)_V = (\partial \gamma_V/\partial T)_V$ , gibt die Änderung der Molwärme  $C_V$  mit dem Volumen wieder:

$$(\partial C_V/\partial V)_T = T (\partial \gamma_V/\partial T)_V. \quad (12)$$

Wie bereits weiter oben ausgeführt wurde, weisen die experimentellen Ergebnisse auf einen kleinen negativen Wert hin. Ein negatives Vorzeichen bedeutet eine Zunahme von  $C_V$  mit dem Druck; eine solche Zunahme ist tatsächlich durch direkte kalorimetrische Messungen an Äthanol von *Bryant* und *Jones*<sup>39</sup> nachgewiesen worden.

Tabelle 2. Vergleich der theoretischen, experimentellen<sup>29, 30</sup> und semiempirischen Werte<sup>31-33</sup> von  $T(\partial \gamma_V / \partial T)_V = (\partial C_V / \partial V)_T$  (in  $\text{JK}^{-1} \text{cm}^{-3}$ ) bei 298,15 K und dem entsprechenden orthobarischen Volumen

	ber.		exper.		Semiempirisch
	$dU/dT=0$	$dU/dT = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-2}$	Ref. <sup>29</sup>	Ref. <sup>30</sup>	
n-Hexan	— 0,44	— 0,33	—	—	— 0,30
n-Octan	— 0,50	— 0,36	— 0,25 <sup>a</sup>	—	—
Cyclohexan	— 0,64	— 0,48	—	— 0,13	— 0,57
Benzol	— 0,83	— 0,64	— 0,7	— 0,20	— 0,46
Kohlenstofftetrachlorid	— 0,65	— 0,50	— 0,5	— 0,16	— 0,48
Argon <sup>b</sup>	— 0,71	— 0,60 <sup>c</sup>	— 0,9 <sup>d</sup>	—	— 0,95

<sup>a</sup> R. N. Haward und B. M. Parker, J. Phys. Chem. 72, 1842 (1968).

<sup>b</sup> Werte gelten für den Tripelpunkt 83,8 K.

<sup>c</sup> Für Argon wurde ein höherer Wert für  $dU/dT$  angesetzt:  $5 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-2}$ .

<sup>d</sup> Nach Kohler<sup>7</sup>.

Mit der Beziehung Gl. (12) zusammen mit Gl. (11) verfügt man über eine Möglichkeit der Berechnung dieser schwer zugänglichen Größe, die insbesondere bei einer Diskussion der Änderung von  $C_V$  entlang der orthobarischen Kurve in Termen der Änderung mit Volumen und Temperatur von Bedeutung ist (vgl. *Kohler* und *Wilhelm*<sup>7, 31-33</sup>):

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_{\text{sat}} = \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \alpha_{\text{sat}} V. \quad (13)$$

Tab. 2 gibt die theoretischen und experimentellen Ergebnisse für  $(\partial C_V/\partial V)_T$  für einige Substanzen wieder. Die theoretischen Werte (Spalte 1) wurden mit Hilfe von Gl. (11) und unter der Annahme  $l = \text{const.}$  berechnet. Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit des effektiven *HK*-Durchmessers nach *Barker* und *Henderson*<sup>14, 40</sup>, so läßt sich daraus  $d/dT$  abschätzen<sup>41</sup>. Obwohl die Werte für  $l$  und deshalb auch für  $d/dT$  nach *Barker* und *Henderson* nicht unmittelbar mit denen von *Wilhelm*<sup>14</sup> verglichen werden können, erhält man doch einen Hinweis auf die Größenordnung. Solche Schätzwerte wurden benutzt, um die Ergebnisse der Spalte 2 in Tab. 2 zu berechnen. Beachtet man die große Unsicherheit der experimentellen Werte, so ist die Übereinstimmung durchaus befriedigend.

Zusammenfassend sei nochmals darauf hingewiesen, daß alle mechanischen Koeffizienten und die daraus abgeleiteten Größen aus Beziehungen berechnet wurden, die im Prinzip *keine* anzupassenden Parameter aufweisen. Die einzigen Materialeigenschaften, die neben der Dichte der Flüssigkeit eingehen, sind der effektive *HK*-Durchmesser und seine Temperaturabhängigkeit. Diese Daten können in unabhängiger Weise gewonnen werden. In jenen Fällen, wo im Rahmen der einfachen *van der Waals*-Theorie kein Beitrag des Kohäsionstermes  $-a/V$  zu erwarten ist, können die *HK*-Ergebnisse direkt mit den experimentellen Resultaten verglichen werden (etwa bei  $\gamma_V$ ). Am Beispiel einer einfachen realen Flüssigkeit wie Argon zeigt sich, daß die explizite Einführung des linearen Ausdehnungskoeffizienten  $l$  eine wesentliche Verbesserung des Modells bedeutet.

## Literatur

<sup>1</sup> *M. S. Wertheim*, Phys. Rev. Lett. **10**, 321 (1963); *E. Thiele*, J. Chem. Phys. **39**, 474 (1963); *C. J. Throop* und *R. H. Bearman*, J. Chem. Phys. **42**, 2408 (1965).

<sup>2</sup> *J. D. Bernal* und *S. V. King*, in: Physics of Simple Liquids (*H. N. V. Temperly*, *J. S. Rowlinson* und *G. S. Rushbrook*, Hrsg.). Amsterdam: North-Holland. 1968; *G. D. Scott*, Nature **194**, 956 (1962).

- <sup>3</sup> *M. N. Rosenbluth* und *A. W. Rosenbluth*, *J. Chem. Phys.* **22**, 881 (1954).
- <sup>4</sup> *H. C. Longuet-Higgins* und *B. Widom*, *Mol. Phys.* **8**, 549 (1964).
- <sup>5</sup> *E. A. Guggenheim*, *Mol. Phys.* **9**, 43, 199 (1965).
- <sup>6</sup> *B. Widom*, in: Study week on molecular forces, Pontif. Accad. Sci. Ser. Varia. Amsterdam: North-Holland. 1967.
- <sup>7</sup> *F. Kohler*, *The Liquid State*. Weinheim: Verlag Chemie. 1972.
- <sup>8</sup> *F. Kohler*, *Adv. Mol. Relaxation Processes* **3**, 297 (1972).
- <sup>9</sup> *S. E. Wood*, *O. Sandus* und *S. Weissman*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1777 (1957).
- <sup>10</sup> *N. F. Carnahan* und *K. E. Starling*, *J. Chem. Phys.* **51**, 635 (1969).
- <sup>11</sup> *N. F. Carnahan* und *K. E. Starling*, *J. Chem. Phys.* **53**, 600 (1970).
- <sup>12</sup> *E. Wilhelm*, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- <sup>13</sup> *H. Reiss*, *Adv. Chem. Phys.* **9**, 1 (1965).
- <sup>14</sup> *E. Wilhelm*, *J. Chem. Phys.* **58**, 3558 (1973).
- <sup>15</sup> *E. Wilhelm* und *R. Battino*, *J. Chem. Phys.* **58**, 3561 (1973).
- <sup>16</sup> *J. P. O'Connell* und *J. M. Prausnitz*, in: *Applied Thermodynamics (D. E. Gushee, Hrsg.)*. Washington, D.C.: American Chemical Society. 1968.
- <sup>17</sup> *E. Wilhelm* und *F. Kohler*, Van der Waals Centennial Conference on Statistical Mechanics, Amsterdam, 27. bis 31. August 1973.
- <sup>18</sup> *E. Wilhelm* und *F. Kohler*, in Vorbereitung.
- <sup>19</sup> *J. S. Rowlinson*. *Liquids and Liquid Mixtures*. London: Butterworths. 1969.
- <sup>20</sup> *E. Wilhelm* und *R. Battino*, *J. Chem. Phys.* **55**, 4012 (1971).
- <sup>21</sup> *E. Wilhelm* und *R. Battino*, *J. Chem. Thermodynamics* **3**, 379 (1971).
- <sup>22</sup> *R. Battino*, *F. D. Evans*, *W. F. Danforth* und *E. Wilhelm*, *J. Chem. Thermodynamics* **3**, 743 (1971).
- <sup>23</sup> *E. Wilhelm* und *R. Battino*, *J. Chem. Thermodynamics* **3**, 761 (1971).
- <sup>24</sup> *E. W. Wilhelm* und *R. Battino*, *J. Chem. Thermodynamics* **5**, 117 (1973).
- <sup>25</sup> *L. R. Field*, *E. Wilhelm* und *R. Battino*, *J. Chem. Thermodynamics*, im Druck; teilweise vorgetragen bei 3rd Internat. Conference on Chemical Thermodynamics, Baden bei Wien, 3. bis 7. September 1973.
- <sup>26</sup> *J. O. Hirschfelder*, *C. F. Curtiss* und *R. B. Bird*, *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: Wiley. 1966.
- <sup>27</sup> *E. Wilhelm* und *R. Battino*, *J. Chem. Phys.* **56**, 563 (1972).
- <sup>28</sup> *Th. Dorfmueller*, *Ber. Bunsenges. physikalische Chemie* **77**, 317 (1973).
- <sup>29</sup> *R. E. Gibson* und *J. F. Kincaid*, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 511 (1938); *R. E. Gibson* und *O. H. Loeffler*, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2515 und 2877 (1939); **63**, 898 (1941); *J. Phys. Chem.* **43**, 207 (1939).
- <sup>30</sup> *U. Bianchi*, *G. Agabio* und *A. Torturro*, *J. Phys. Chem.* **69**, 4392 (1965).
- <sup>31</sup> *E. Wilhelm*, *R. Schano*, *G. Becker*, *G. H. Findenegg* und *F. Kohler*, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 1443 (1969).
- <sup>32</sup> *E. Wilhelm*, *E. Rott* und *F. Kohler*, *Proc. 1st Internat. Conf. Calorimetry and Thermodynamics*, Warschau, 31. 8. bis 4. 9. 1969.
- <sup>33</sup> *M. Zettler*, *H. Sackmann* und *E. Wilhelm*, in Vorbereitung.
- <sup>34</sup> *R. J. Ritchie, Jr.*, *J. Chem. Phys.* **46**, 618 (1967).
- <sup>35</sup> *E. B. Smith* und *J. H. Hildebrand*, *J. Chem. Phys.* **31**, 145 (1959).

- <sup>36</sup> *J. H. Hildebrand* und *R. L. Scott*, *The Solubility of Nonelectrolytes*. New York: Reinhold. 1950.
- <sup>37</sup> *H. Benninga* und *R. L. Scott*, *J. Chem. Phys.* **23**, 1911 (1955).
- <sup>38</sup> *A. F. M. Barton*, *J. Chem. Educ.* **48**, 156 (1971).
- <sup>39</sup> *M. O. Bryant* und *G. O. Jones*, *Proc. Phys. Soc. Lond.* **B 66**, 421 (1953).
- <sup>40</sup> *J. A. Barker* und *D. Henderson*, *J. Chem. Phys.* **47**, 4714 (1967).
- <sup>41</sup> *E. Wilhelm*, unveröffentlichte Ergebnisse.

*Dr. E. Wilhelm*  
*Institut für Physikalische Chemie*  
*Universität Wien*  
*Währinger Straße 42*  
*A-1090 Wien*  
*Österreich*