

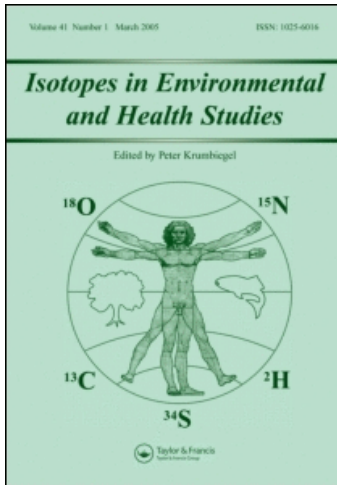
This article was downloaded by: [TIB-Lizenzen - TIB Licence Affairs]

On: 29 January 2009

Access details: Access Details: [subscription number 777306419]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Isotopes in Environmental and Health Studies

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713643233>

## Quantenstatistik fast klassischer Systeme mit Anwendung auf die Zustandsgleichung realer Gase: II. Berechnung von Isotopieeffekten

R. Haberlandt

Online Publication Date: 01 January 1976

**To cite this Article** Haberlandt, R.(1976)'Quantenstatistik fast klassischer Systeme mit Anwendung auf die Zustandsgleichung realer Gase: II. Berechnung von Isotopieeffekten',*Isotopes in Environmental and Health Studies*,12:1,6 — 16

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10256017608543856

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10256017608543856>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

große Energiequelle voll zu nutzen, d. h. alle Fragen der Kernenergiegewinnung, der Sicherheitsprobleme, der Wiederaufbereitung, der Herstellung seltener Platinelemente, der Abfallbeseitigung, des Umweltschutzes etc. im Zusammenhang zu begreifen und zu lösen.

Eingegangen am 16. 6. 1975

## Literatur

- [1] D. Mendelejeff, Ann. d. Chemie u. Pharmacie 8 (1871) 133
- [2] G. Hevesy, F. Paneth, Z. anorg. Chem. 82 (1913) 323
- [3] W. Marth, Nucleonik 6 (1964) 357
- [4] F. W. Saris, Atomkernenergie 21 (1974) 73
- [5] H. Koch, A. Schober, Isotopenpraxis 12 (1976) 49

# Quantenstatistik fast klassischer Systeme mit Anwendung auf die Zustandsgleichung realer Gase

## II. Berechnung von Isotopieeffekten

R. Haberlandt

(Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Leipzig)<sup>1)</sup>

Herrn Prof. Dr. phil. habil. C. F. Weiss zum 75. Geburtstag gewidmet

*Es werden Formeln für thermodynamische Isotopieeffekte realer Gase angegeben. Die Ermittlung dieser Effekte wird auf die Berechnung der Veränderung der Quantenkorrekturen des 2. Virialkoeffizienten bei Isotopensubstitution zurückgeführt. Für H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, Ne, Ar, Kr, CH<sub>4</sub> werden Potentialparameter geeigneter Lennard-Jones-Potentiale ermittelt und mit deren Hilfe die Veränderung des 2. Virialkoeffizienten bei Isotopensubstitution berechnet. Die zur Berechnung thermodynamischer Funktionen und deren Isotopieeffekte benötigten Ableitungen des 2. Virialkoeffizienten nach der reduzierten Temperatur werden bis zur 3. Quantenkorrektur im Bereich 0,3 ≤ T\* ≤ 400 für Lennard-Jones-Potentiale (6,9; 6,12; 6,8) tabelliert.*

### Keywords:

hydrogen	intermolecular potentials	isotopic effects	methane
noble gases	quantum statistics	thermodynamic functions	
virial coefficients			

### 1. Einführung

Die Wigner-Funktion [1], eine Quasi-Verteilungsfunktion im Phasenraum, gestattet es, die statistische Thermodynamik von Quantensystemen formal weitgehend ähnlich der von klassischen Systemen aufzubauen. Für Systeme mit schwächeren Quanteneffekten insbesondere ist eine Reihenentwicklung nützlich [2]. Da Isotopieeffekte Quanteneffekte sind [3], läßt sich diese Reihenentwicklung mit Erfolg zur Berechnung der verschiedensten Isotopieeffekte anwenden [4-7]. Wegen der großen Bedeutung und der Fülle der Anwendungsmöglichkeiten sollen reale Gase behandelt werden [8, 9].

Ausgangspunkt für die Berechnung von Eigenschaften realer Gase ist die Virialform der Zustandsgleichung

$$PV = NkT\{1 + B(T) V^{-1} + C(T) V^{-2} + \dots\}, \quad (1)$$

die mit Methoden der statistischen Physik herleitbar ist. Die Größen B(T), C(T), ... werden zweite, dritte, ... Virialkoeffizienten genannt. Das Ziel dieser Arbeit ist die Berechnung von Isotopieeffekten, d. h. von Veränderungen thermodynamischer Zustandsgrößen bei Isotopensubstitution. Die Quantenkorrekturen des zweiten Virialkoeffizienten bieten dazu eine gute Möglichkeit, wenn man sie mit Hilfe der Wigner-Funktion in eine Reihe nach der massenabhängigen de Broglie-Wellenlänge A\* entwickelt. Unter Voraussetzung eines bestimmten Wechselwirkungspotentials läßt sich dann die Berechnung der thermodynamischen Isotopieeffekte realer Gase auf die Berechnung der Veränderung der Virialkoeffizienten bei Isotopensubstitution zurückführen.

<sup>1)</sup> Anschrift: 705 Leipzig, Permoserstraße 15

### 2. Realgas-Korrekturen thermodynamischer Funktionen

Für ein kugelsymmetrisches Potential U(r) erhält man folgende Gleichung für den zweiten Virialkoeffizienten

$$B = 2\pi N \int_0^{\infty} (1 - S(r)) r^2 dr, \quad (2)$$

wobei S(r) die Slatersumme, d. h. die Wahrscheinlichkeitsdichte einer speziellen Konfiguration im Ortsraum ist. Für das Lennard-Jones-Potential

$$U = \alpha \epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m \right\} \quad (3)$$

mit

$$\alpha = \frac{1}{n - m} \left( \frac{n^n}{m^m} \right)^{1/(n-m)}, \quad U_{\min} = \epsilon, \quad U(\sigma) = 0 \quad (4)$$

ist der zweite Virialkoeffizient einschließlich seiner Quantenkorrektur in der Form

$$B = \frac{2\pi N \sigma^3}{3} \sum A^{*2\nu} B_{\nu}^*, \quad A^* = \frac{h}{\sigma(M\epsilon)^{1/2}}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$B = \frac{2\pi N \sigma^3}{3} \sum_{\nu=0}^3 \sum_{s=0}^{\infty} A^{*2\nu} b_{\nu}^{(s)}(m, n) (\beta\epsilon)^{\frac{s(n-m)-2\nu+3}{n}} + \dots \quad (5)$$

mit

$$b_r^{(s)}(m, n) = \frac{k_{0r} + k_{1r}s + k_{2r}s^2 + k_{3r}s^3}{n_{0r}\pi^{2r}s!} \times \Lambda^{\frac{s(n-m)-2r+3}{n}} \Gamma\left(\frac{ms-3+2r}{n}\right) \quad (6)$$

in [2] angegeben, wo man auch die Werte der Koeffizienten  $k_{1r}, n_{0r}$  entnimmt. Um Verwechslungen zu vermeiden, wird die Masse hier mit  $M$  bezeichnet.

Weiter findet man dort Ausdrücke für thermodynamische Funktionen, die sich mit den bekannten thermodynamischen Relationen herleiten lassen.

Hier sollen die vom idealen Verhalten des Gases abweichenden Anteile dieser Größen angegeben werden [8]. Faßt man z. B. die innere Energie  $U$  als Funktion der Temperatur  $T$  und des Volumens  $V$  auf, so erhält man bei geeigneter Wahl des Integrationsweges zwischen den Zuständen  $(T_1, V_1)$  und  $(T_2, V_2)$

$$U(T_2, V_2) - U(T_1, V_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V_1} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_2} dV. \quad (7)$$

Der Zustand  $(T_1, V_1)$  soll mit  $V_1 = \infty$  dem des idealen Gases entsprechen. Damit ergibt sich das erste Integral bei beliebiger unterer Grenze  $\lim_{V_1 \rightarrow \infty} U(T, V) = \int C_V dT + U_0$  den Anteil des idealen Gases  $U_{id}$ .

Für Gl. (7) erhält man mit  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$

$$U(T, V) - U_{id}(T) = - \int \left\{ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right\} dV. \quad (8)$$

Einsetzen der Zustandsgleichung (1) führt zu

$$U(T, V) - U_{id}(T) = - NkT^2 \left\{ B'(T) V^{-1} + \frac{1}{2} C'(T) V^{-2} + \dots \right\}. \quad (9)$$

Um möglichst allgemeine Aussagen machen zu können, werden reduzierte Größen eingeführt

$$V = \frac{2\pi N\sigma^3}{3} V^*, \quad B = \frac{2\pi N\sigma^3}{3} B^*, \\ T^* = \frac{kT}{\varepsilon}, \quad C = \left(\frac{2\pi N\sigma^3}{3}\right)^2 C^*.$$

Mit den Abkürzungen

$$\left. \begin{aligned} B^{1*} &= T^* \frac{dB^*}{dT^*}, & C^{1*} &= T^* \frac{dC^*}{dT^*}, \\ B^{2*} &= T^{*2} \frac{d^2 B^*}{dT^{*2}} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

wird

$$U - U_{id} = N\varepsilon T^* \left\{ B^{1*} V^{*-1} + \frac{1}{2} C^{1*} V^{*-2} + \dots \right\} \quad (11)$$

Ähnlich verfährt man bei der Berechnung der Entropie  $S$ , für die sich

$$S - S_{id} = - Nk \left[ \ln P + V^{*-1} B^{1*} + \frac{1}{2} V^{*-2} \times \{(B^*)^2 - C^* + C^{1*}\} \right] \quad (12)$$

ergibt.

Mit Benutzung thermodynamischer Relationen bzw. Definitionsgleichungen ergeben sich die weiteren thermodynamischen Größen. Zum Beispiel ist

$$F - F_{id} = N\varepsilon T^* \left[ \ln P + 2V^{*-1} B^{1*} + \frac{1}{2} V^{*-2} \times \{(B^*)^2 - C^* + 2C^{1*}\} \right], \quad (13)$$

$$C_V - C_{V,id} = - Nk \left[ V^{*-1} (2B^{1*} + B^{2*}) + \frac{1}{2} V^{*-2} \times (2C^{1*} + C^{2*}) \right] \quad (14)$$

und

$$C_P - C_{P,id} = - Nk \left[ V^{*-1} B^{2*} - V^{*-2} \times \{(B^{1*} - B^*)^2 - C^* + C^{1*} - \frac{1}{2} C^{2*}\} \right]. \quad (15)$$

Für den *Joule-Thomson*-Koeffizienten erhält man

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{J-Th} = \frac{1}{C_P} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] = B^{1*} - B^* + V^{*-1} \times \left\{ 2(B^*)^2 - 2B^* B^{1*} - 2C^* + \frac{Nk}{C_{P,id}} B^{2*} (B^{1*} - B^*) \right\} \times \frac{2\pi N\sigma^3}{3C_{P,id}}. \quad (16)$$

Zur Berechnung der thermodynamischen Funktionen werden die erste und die zweite Ableitung des zweiten Virialkoeffizienten nach der Temperatur benötigt, die als  $B^{1*}, B^{2*}$  und  $B^{1*} - B^*$  in den Gleichungen (11–16) auftreten und sich durch Differentiation aus Gl. (5) ergeben.  $B^{1*}, B^{2*}$  und  $(B^{1*} - B^*)$  werden für das *Lennard-Jones*-( $m$ - $n$ )-Potential ( $m = 6; n = 12, 9, 8$ ) berechnet und im Anhang auszugswise – vgl. [7] – angegeben. Weitere Tabellen entnimmt man [2, 10].

### 3. Isotopieeffekte

Die Isotopieeffekte, d. h. die Veränderung von thermodynamischen Eigenschaften bei Isotopensubstitutionen, sind Quanteneffekte [3]. Für den zweiten Virialkoeffizienten Gl. (5) und für seine Ableitungen nach der Temperatur wurden Reihenentwicklungen nach fortschreitenden Potenzen von  $A^{*2}$  berechnet. Diese Reihenentwicklungen sind zur Berechnung der Isotopieeffekte besonders gut geeignet, da die Masse  $M$  nur in  $A^*$  enthalten ist. Die Isotopieeffekte ergeben sich durch Bildung der Differenzen für die betrachteten Isotope.

Für isotopenreine Gase erhält man die Veränderung des zweiten Virialkoeffizienten zu

$$\Delta B = B - B^1 = \frac{2\pi N\sigma^3}{3} \sum_r A^{*2r} B_r^*(T^*) - \frac{2\pi N\sigma^{13}}{3} \sum_r A^{*2r} B_r^{*1}(T^{*1}). \quad (17)$$

Im allgemeinen darf man in erster Näherung annehmen, daß das Wechselwirkungspotential sich bei Isotopensubstitution nicht verändert. (Wegen der Veränderung des Potentials bei Wasserstoff und Deuterium vgl. Abschn. 4.)

Daher kann man für Gl. (17)

$$\begin{aligned} \Delta B &= \frac{2\pi N\sigma^3}{3} \sum_{\nu} (A^{*2\nu} - A^{*i^{2\nu}}) B_{\nu}^* \\ &= \frac{2\pi N\sigma^3}{3} \sum_{\nu} A^{*2\nu} \left(1 - \frac{M^{\nu}}{M_i^{\nu}}\right) \cdot B_{\nu}^* \end{aligned} \quad (18)$$

schreiben (der Index  $i$  kennzeichnet die durch Isotopen-substitution veränderten Größen). Hierzu muß noch der Beitrag addiert werden, der durch die Berücksichtigung der Symmetrisierung auftritt [7]

$$B_{id}^s = \pm \frac{1}{2s+1} \frac{N}{2^{5/2}} \left(\frac{\hbar^2}{2\pi M k}\right)^{3/2} T^{-3/2} \quad (19)$$

$s = \text{Spin}$ . Das obere Vorzeichen gilt für Teilchen der *Bose-Einstein*-Statistik, das untere für *Fermi-Dirac*-Statistik.

Für ein Gasgemisch läßt sich der zweite Virialkoeffizient in folgender Form angeben:

$$B = \sum_i \sum_j B(ij) \quad (20)$$

$B(ij)$  sind die Komponenten des zweiten Virialkoeffizienten der Mischung ( $i = j$  berücksichtigt die an der Mischung beteiligten reinen Stoffe;  $i \neq j$  die Werte, die durch die Mischung entstehen).  $x_i, x_j$  sind die Konzentrationen der Komponenten  $i, j$  in der Mischung. Es gilt  $\sum x_i^2 = 1$ .

Berücksichtigt man die quantenmechanischen Korrekturen, indem man Gl. (5) in Gl. (20) einsetzt, so erhält man für den reduzierten Virialkoeffizienten der Mischung

$$B^* = \sum_i \sum_j \sum_{\nu} x_i x_j A_{ij}^{*2\nu} B_{\nu}^*(ij) \quad (21)$$

mit

$$A_{ij}^{*2} = \frac{\hbar^2}{\sigma^2 \epsilon M_{ij}}, \quad M_{ij} = \frac{2M_i M_j}{M_i + M_j} \quad (22)$$

Nimmt man hier für Isotope wieder gleiche Werte von  $\epsilon$  und  $\sigma$  an, so sind alle  $B_{\nu}^*(ij)$  für konstantes  $\nu$  gleich, so daß man

$$B^* = \sum_{\nu} B_{\nu}^* \sum_i \sum_j x_i x_j A_{ij}^{*2\nu} \quad (23)$$

schreiben kann.

Nimmt man an,  $A^{*2}$  gehöre zu einem reinen (z. B. dem häufigsten) Isotop der Mischung, so ergibt sich

$$B^* = \sum_{\nu} B_{\nu}^* A^{*2\nu} \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{M}{M_{ij}}\right)^{\nu} = \sum_{\nu} B_{\nu}^* A^{*2\nu} f_{\nu} \quad (24)$$

mit

$$f_{\nu} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{M}{M_{ij}}\right)^{\nu} \quad (25)$$

Mit Gl. (24) ist die Bestimmung des zweiten Virialkoeffizienten von Isotopengemischen eines Stoffes auf die Bestimmung des zweiten Virialkoeffizienten eines Isotops dieses Stoffes reduziert. Die Isotopieeffekte erhält man einfach durch

$$\Delta B = \frac{2\pi N\sigma^3}{3} \sum_{\nu} (A^{*2\nu} - A^{*i^{2\nu}}) B_{\nu}^* f_{\nu} \quad (26)$$

Falls das Mischungsverhältnis der Isotope, z. B. durch Anreicherung, geändert wird, gilt

$$\Delta B = \frac{2\pi N\sigma^3}{3} \sum_{\nu} (A^{*2\nu} f_{\nu} - A^{*i^{2\nu}} f_{\nu}^i) B_{\nu}^* \quad (27)$$

Zur Berücksichtigung des Symmetrieeffektes geht man wieder von Gl. (19) aus, beachtet aber, daß alle Glieder für  $i \neq j$  verschwinden, da zwei verschiedene Moleküle unterscheidbar sind und daher keinen Anteil zum Symmetrieeffekt liefern können.

Gl. (27) wird im Abschnitt 4 dieser Arbeit verwendet.

Die Isotopieeffekte für die thermodynamischen Funktionen können berechnet werden, indem man Gl. (17) in die Formeln für die betreffende thermodynamische Größe einsetzt. Für Gemische von Isotopen eines Stoffes kann Gl. (17) durch Gl. (27) ersetzt werden. Einsetzen von Gl. (27) und der entsprechenden Ableitungen in die Gleichungen (11–16) liefert die gewünschten Isotopieeffekte. Sie sind durch die Quanteneffekte des zweiten Virialkoeffizienten bedingt. Die Quanteneffekte des dritten Virialkoeffizienten können in erster Näherung vernachlässigt werden und wurden nicht berechnet. Durch den Index *id* werden die Isotopieeffekte für verschwindende Wechselwirkung ( $U = 0$ ) gekennzeichnet.

Man erhält:

$$\Delta U = \Delta U_{id} + N\epsilon T^* \sum_{\nu} (A^{*2\nu} f_{\nu} - A^{*i^{2\nu}} f_{\nu}^i) B_{\nu}^{1*} V^{*-1}, \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{id} - Nk \left\{ \ln \frac{P}{P^i} + \sum_{\nu} (A^{*2\nu} f_{\nu} - A^{*i^{2\nu}} f_{\nu}^i) \right. \\ &\quad \times B_{\nu}^{1*} V^{*-1} + \frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{\mu} (A^{*2\nu} f_{\nu} - A^{*i^{2\nu}} f_{\nu}^i) \\ &\quad \times (A^{*2\mu} f_{\mu} - A^{*i^{2\mu}} f_{\mu}^i) B_{\nu}^* B_{\mu}^* V^{*-2} \left. \right\}, \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta F_{id} + N\epsilon T^* \left\{ \sum_{\nu} (A^{*2\nu} f_{\nu} - A^{*i^{2\nu}} f_{\nu}^i) B_{\nu}^{1*} V^{*-1} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{\mu} (A^{*2\nu} f_{\nu} - A^{*i^{2\nu}} f_{\nu}^i) \right. \\ &\quad \left. \times (A^{*2\mu} f_{\mu} - A^{*i^{2\mu}} f_{\mu}^i) B_{\nu}^* B_{\mu}^* V^{*-2} \right\}, \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \Delta C_V &= \Delta C_{V,id} - Nk \sum_{\nu} (A^{*2\nu} f_{\nu} - A^{*i^{2\nu}} f_{\nu}^i) \\ &\quad \times (2B_{\nu}^{1*} - B_{\nu}^*) V^{*-1}, \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \Delta C_P &= \Delta C_{P,id} - Nk \sum_{\nu} (A^{*2\nu} f_{\nu} - A^{*i^{2\nu}} f_{\nu}^i) B_{\nu}^{2*} V^{*-1} \\ &\quad + Nk \sum_{\nu} \sum_{\mu} (A^{*2\nu} f_{\nu} - A^{*i^{2\nu}} f_{\nu}^i) \\ &\quad \times (A^{*2\mu} f_{\mu} - A^{*i^{2\mu}} f_{\mu}^i) (B_{\nu}^{1*} - B_{\nu}^*) \\ &\quad \times (B_{\mu}^{1*} - B_{\mu}^*), \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{J-Th} &= \frac{2\pi N\sigma^3}{3C_{P,id}} \left[ \sum_{\nu} (A^{*2\nu} f_{\nu} - A^{*i^{2\nu}} f_{\nu}^i) (B_{\nu}^{1*} - B_{\nu}^*) \right. \\ &\quad \left. + V^{*-1} \sum_{\nu} \sum_{\mu} (A^{*2\nu} f_{\nu} - A^{*i^{2\nu}} f_{\nu}^i) \right. \\ &\quad \times (A^{*2\mu} f_{\mu} - A^{*i^{2\mu}} f_{\mu}^i) \\ &\quad \times (2B_{\nu}^* B_{\mu}^* - 2B_{\nu}^{1*} B_{\mu}^{1*} \\ &\quad \left. \left. + \frac{Nk}{C_{P,id}} B_{\nu}^{2*} (B_{\mu}^{1*} - B_{\mu}^*)) \right] \end{aligned} \quad (34)$$

#### 4. Anwendungen

Zur Berechnung der Isotopieeffekte spezieller Moleküle wird nun als Ausgangspunkt ein spezielles Potential (Gl. 3) gewählt, wobei  $m = 6$  gewählt und für  $n = 8, 9$  oder  $12$  angesetzt wird. — Auf die Problematik der analytischen Form des Potentials soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, vgl. [7–9, 11]. Die Potentialparameter  $\sigma$  und  $\epsilon$  werden mit

Hilfe zweier kombinierter Methoden, nämlich der Methode der kleinsten Quadrate und dem im folgenden beschriebenen Verfahren so angepaßt, daß die experimentellen Werte möglichst gut wiedergegeben werden.

Es soll ein Verfahren dargestellt werden, das es gestattet, die Werte der adjustierbaren Parameter  $\sigma$  und  $\epsilon$  eines zweiparametrischen Potentials aus dem zweiten Virialkoeffizienten zu bestimmen. Die Quantenkorrekturen des zweiten Virialkoeffizienten werden berücksichtigt.

Aus Gl. (5) und Gl. (19) erhält man

$$B(T) = \frac{2\pi N \sigma^3}{3} \{ B_0^* + B_{id}^{s*} + \{ A^{*2} B_1^* + A^{*4} B_2^* + A^{*6} B_3^* \} \} \quad (35)$$

$$B(T) = \frac{2\pi N \sigma^3}{3} [f_1(T^*) + f_2(\sigma, \epsilon, T^*)] \quad (36)$$

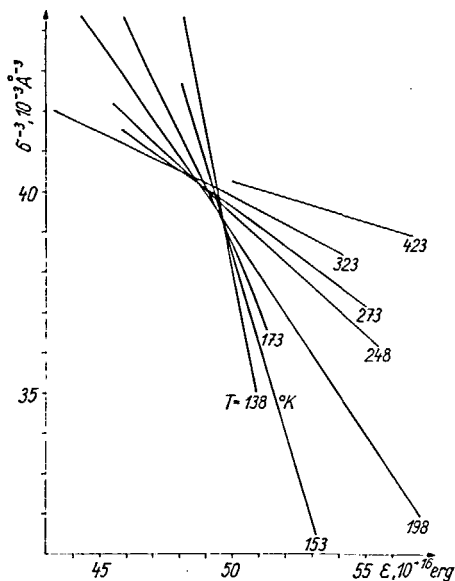


Abb. 1. Zur Bestimmung der Parameter des Lennard-Jones-(6-12)-Potentials für Deuterium

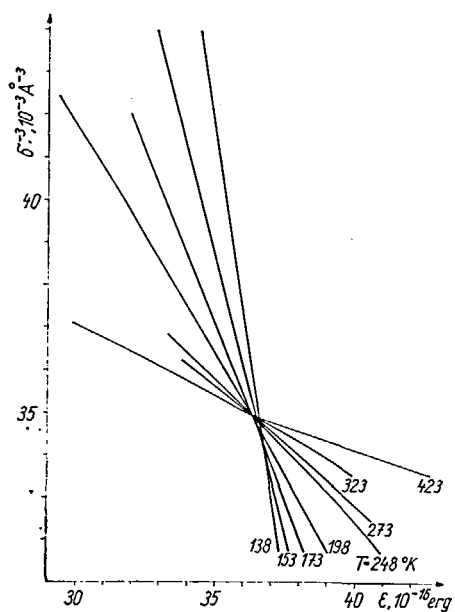


Abb. 2. Zur Bestimmung der Parameter des Lennard-Jones-(6-9)-Potentials für Deuterium

Hier tritt, abgesehen von der Temperaturabhängigkeit der reduzierten  $B_p^*$ , nur noch in  $f_2$  eine Abhängigkeit von  $\sigma$  und  $\epsilon$  auf.

$\sigma$  soll als Funktion von  $\epsilon$  mit der Temperatur als Parameter dargestellt werden.

$$B_{ex}(T_p) = \frac{2\pi N \sigma^3}{3} [f_1(T_p^*) + f_2(\sigma, \epsilon, T_p^*)] \quad (37)$$

$$\sigma^{-3} = \frac{2\pi N}{3 B_{ex}(T_p)} [f_1(\epsilon) + f_2(\sigma, \epsilon, \epsilon)] \quad (38)$$

Die Kurven liefern, falls  $\sigma$  und  $\epsilon$  über das Temperaturintervall konstant sind und  $B(T)$  exakt durch Gl. (35) beschrieben werden kann, für alle Werte des Parameters  $T_p$  einen Schnittpunkt mit den Koordinaten  $\sigma$  und  $\epsilon$ .

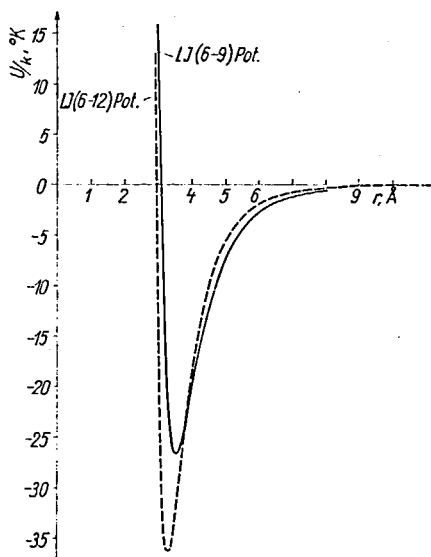


Abb. 3. Lennard-Jones-(6-9)- und -(6-12)-Potential für D<sub>2</sub>

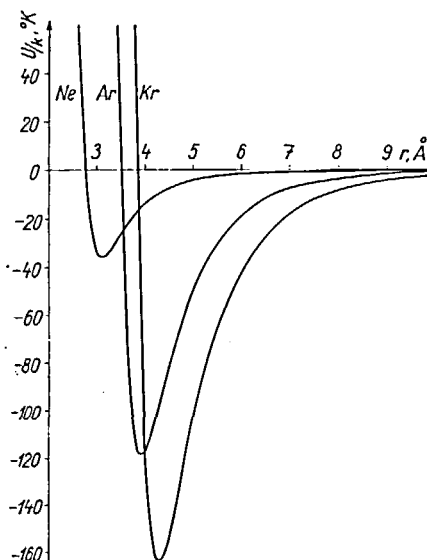


Abb. 4. Lennard-Jones-(6-12)-Potential für Ne, Ar, Kr

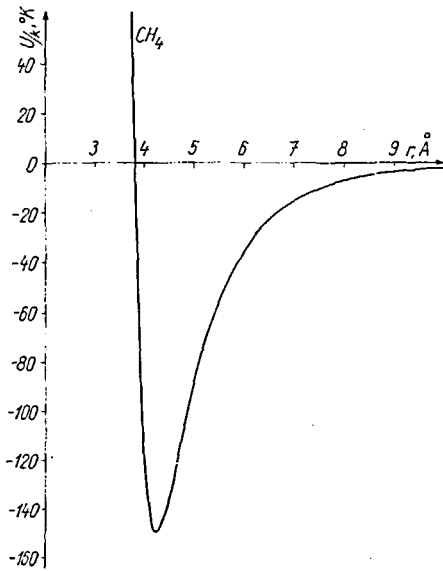


Abb. 5. Lennard-Jones-(6-12)-Potential für CH<sub>4</sub>

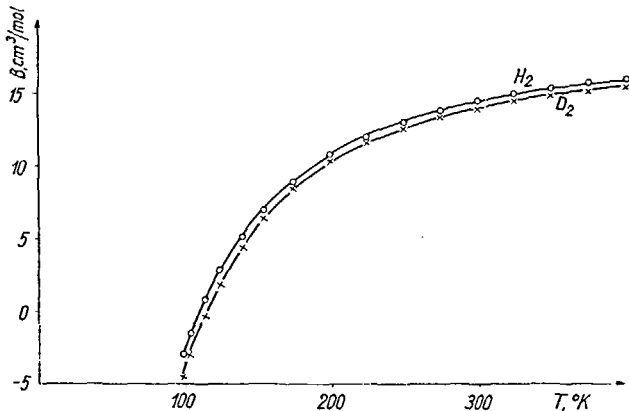


Abb. 6. Zweiter Virialkoeffizient von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> für das Lennard-Jones-(6-9)-Potential in Abhängigkeit von der Temperatur

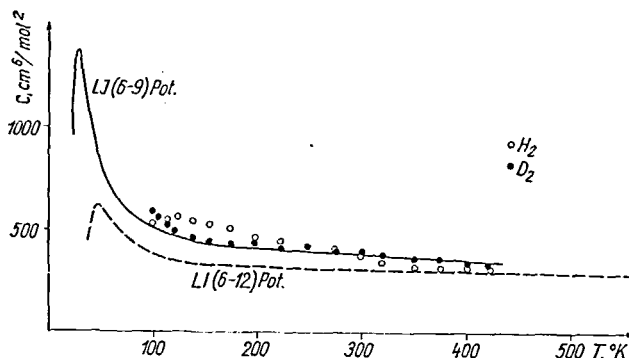


Abb. 7. Dritter Virialkoeffizient von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>

Bitte beachten: Statt LI (untere Kurve) lies LJ

Im klassischen Fall verschwindet  $f_2$ . Bei geeignetem Potential haben die Kurven  $\sigma^{-3} = g(\epsilon)$  bei verschiedenen  $T_p$  einen Schnittpunkt bzw. schneiden sich — entsprechend der Ungenauigkeit der experimentellen Werte  $B_{ex}$  und der Ungenauigkeit des Potentials — in einem mehr oder weniger kleinen Bereich.

Berücksichtigt man jedoch die Quantenkorrekturen (d. h. die Existenz von  $f_2$ ) und deren Abhängigkeit von  $\sigma$  und  $\epsilon$ ,

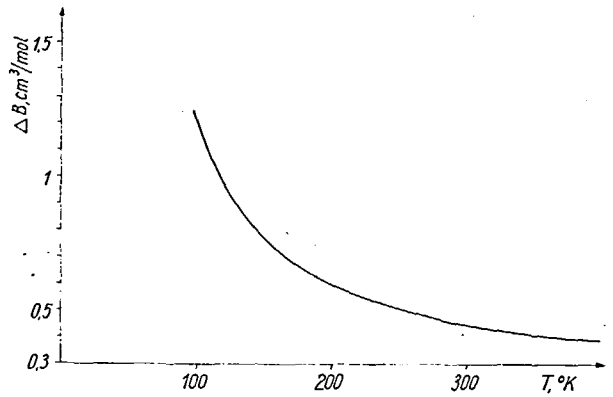


Abb. 8. Differenzen der 2. Virialkoeffizienten von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>

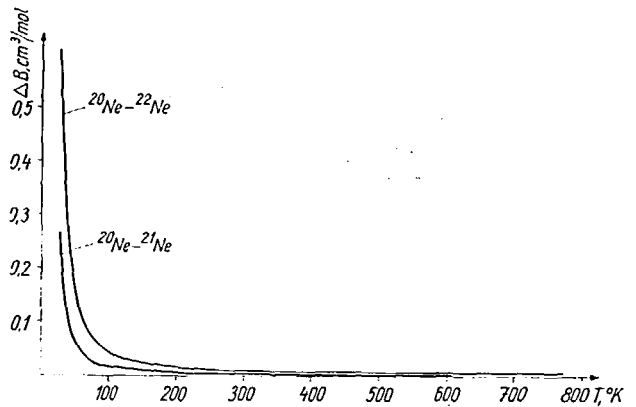


Abb. 9. Differenzen der 2. Virialkoeffizienten für Neon-Isotope

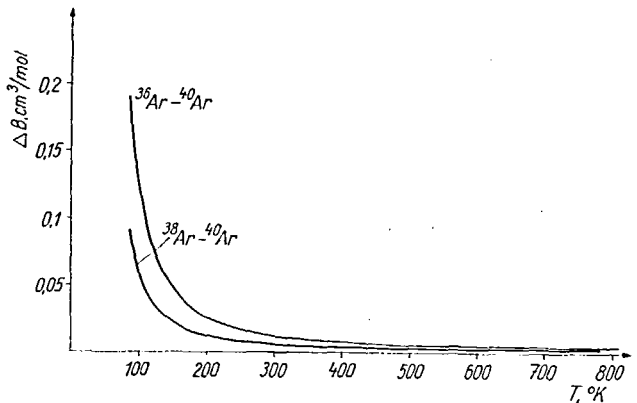


Abb. 10. Differenzen der 2. Virialkoeffizienten für Argon-Isotope

die entgegen der Annahme in [12] beachtet werden muß, so kann man ein Iterationsverfahren aufstellen. Man wählt Ausgangswerte  $(\sigma_0, \epsilon_0)$ , führt das Verfahren durch und wiederholt es solange mit den Koordinaten des erhaltenen Schnittpunktes  $((\sigma_1, \epsilon_1), (\sigma_2, \epsilon_2), \dots)$  bis Konvergenz auftritt. Diese graphische Methode liefert dann das gesuchte Wertepaar  $(\sigma, \epsilon)$ .

Mit diesem Verfahren wurden He, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> (jeweils wird kugelsymmetrisches Potential angenommen) sowie Ne, Ar, Kr und CH<sub>4</sub> untersucht (vgl. [7]). Die experimentellen Daten zur Bestimmung der Potentialparameter finden sich in [13-19], vgl. auch [20, 21]. Es zeigt sich, daß für H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> — sowie für He [7] — das Lennard-Jones-(6, 9)-Potential geeigneter zu sein scheint.

Die Abb. 1 und 2 zeigen die Ergebnisse des graphischen Verfahrens am Beispiel von Deuterium, für das das Lennard-Jones-(6, 9)-Potential einen besseren Schnittpunkt liefert. Für die übrigen untersuchten Gase erweist sich das Lennard-Jones-(6, 12)-Potential als geeigneter.

Die ermittelten Potentiale für H<sub>2</sub>, Ne, Ar, Kr und CH<sub>4</sub> werden graphisch in den Abb. 3, 4 und 5 dargestellt. Abb. 6

Tab. 1 Ermittelte Potentialparameter und de Broglie-Wellenlängen für die untersuchten Gase

Potential	$\epsilon/k, ^\circ\text{K}$	$\sigma, \text{Å}$	$\lambda^*$
H <sub>2</sub> LJ (6,9)	27,04	3,079	1,925
D <sub>2</sub> LJ (6,9)	26,66	3,068	1,376
Ne LJ (6,12)	36,13	2,764	<sup>20</sup> Ne 0,589
			<sup>21</sup> Ne 0,575
			<sup>22</sup> Ne 0,562
			<sup>36</sup> Ar 0,192
Ar LJ (6,12)	117,81	3,511	<sup>38</sup> Ar 0,186
			<sup>40</sup> Ar 0,182
			<sup>78</sup> Kr 0,101
			<sup>80</sup> Kr 0,100
Kr LJ (6,12)	162,90	3,847	<sup>82</sup> Kr 0,099
			<sup>83</sup> Kr 0,098
			<sup>81</sup> Kr 0,097
			<sup>86</sup> Kr 0,096
			<sup>12</sup> CH <sub>4</sub> 0,235
			<sup>13</sup> CH <sub>4</sub> 0,228
CH <sub>4</sub> LJ (6,12)	149,37	3,803	<sup>12</sup> CD <sub>4</sub> 0,210
			<sup>13</sup> CD <sub>4</sub> 0,205

Tab. 2. Berechnung des 2. Virialkoeffizienten für <sup>20</sup>Ne, <sup>40</sup>Ar, <sup>64</sup>Kr, <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>, cm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup> (Lennard-Jones-(6-12)-Potential)

T °K	B( <sup>20</sup> Ne)	B( <sup>40</sup> Ar)	B( <sup>64</sup> Kr)	B( <sup>12</sup> CH <sub>4</sub> )
30,00	-87,65	—	—	—
50,00	-35,68	—	—	—
73,16	-15,31	—	—	—
88,35	—	-226,47	—	—
95,07	—	-199,56	—	—
108,16	-2,66	-159,82	—	—
123,16	0,32	-127,53	-293,40	-244,90
148,16	3,79	-91,54	-214,70	-178,13
173,16	6,14	-67,96	-163,65	-135,34
198,16	7,82	-51,36	-128,54	-105,67
223,16	9,06	-39,08	-102,96	-83,93
248,16	9,90	-29,64	-83,54	-66,31
273,16	10,74	-22,18	-68,30	-54,30
298,16	11,33	-16,14	-56,05	-43,78
323,16	11,80	-11,16	-45,99	-35,13
348,16	12,19	-6,99	-37,60	-27,90
373,16	12,51	-3,46	-30,50	-21,78
398,16	12,77	-0,43	-24,42	-16,53
423,16	12,99	2,20	-19,15	-11,98
473,16	13,34	6,51	-10,52	-4,52
573,16	13,76	12,58	1,69	6,03
673,16	13,97	16,61	9,84	13,06
773,16	14,07	19,43	15,60	18,03
873,16	14,11	21,48	19,86	21,70
973,16	14,10	23,03	23,11	24,48

zeigt am Beispiel von H<sub>2</sub> bzw. D<sub>2</sub>, daß die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten wegen der Anpassung naturgemäß sehr gut ist. Der gegenüber der Wahl der Potentiale empfindlichere dritte Virialkoeffizient [13] wurde ebenfalls zur Entscheidung mit herangezogen. Auch aus Abb. 7 erkennt man, daß für H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> das Lennard-Jones-(6, 9)-Potential geeigneter ist. Im übrigen ergeben sich (vgl. Tab. 1) für Wasserstoff und Deuterium verschiedene Werte für die Potentialparameter, was wegen der Unterschiede in Nullpunktenergie und Polarisierbarkeit zu erwarten war [22]. Genauere Aussagen zum Potential, die die Nichtsphärizität und die Berücksichtigung von Rotationsfreiheitsgraden [8, 9, 23, 24] sowie die Beschreibbarkeit anderer Eigenschaften einschließen müßte, sollen hier nicht angestrebt werden, da es nur um die Berechnung von Isotopieeffekten gehen soll.

Mit Hilfe der ermittelten Potentiale werden nun unter Verwendung der Gleichungen (26, 27) die Veränderungen des zweiten Virialkoeffizienten bei Isotopensubstitution berechnet und in den Abb. 8 bis 12 dargestellt. Die benötigten Ausgangsdaten entnimmt man Tab. 1. Der zweite Virialkoeffizient für die am häufigsten vorkommenden Isotope <sup>20</sup>Ne, <sup>40</sup>Ar, <sup>64</sup>Kr, <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> ist Tab. 2 zu entnehmen.

Die Kenntnis dieser Veränderungen bietet die Möglichkeit, die thermodynamischen Isotopieeffekte gemäß der Gleichungen 29 bis 34 zu berechnen.

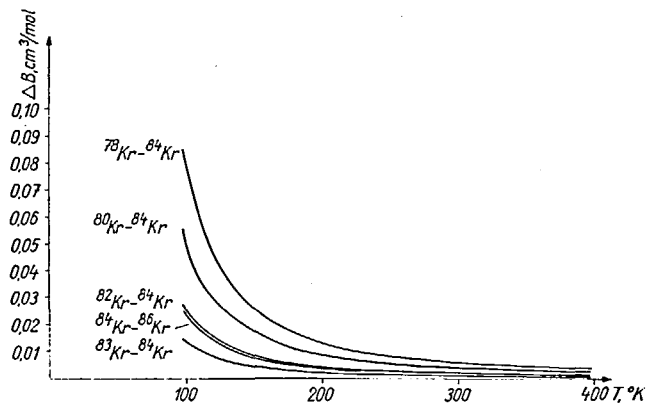


Abb. 11. Differenzen der 2. Virialkoeffizienten für Krypton-Isotope

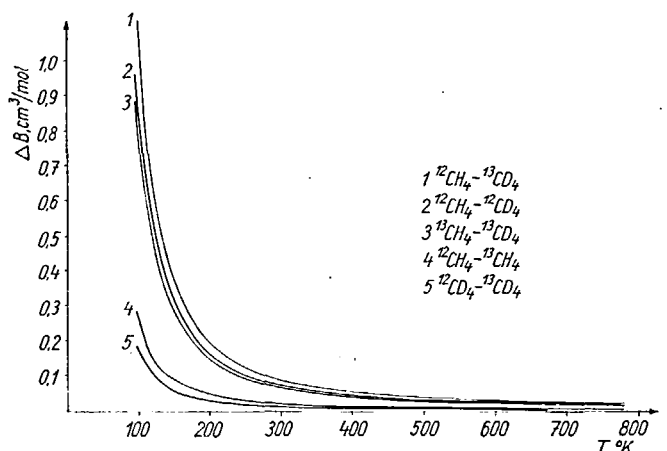


Abb. 12. Differenzen der 2. Virialkoeffizienten für isotopensubstituierte Methane

Der Autor dankt Herrn Professor *Vojta* für die Anregung zu dieser Arbeit und für die stete Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Eingegangen am 22. 5. 1975

Literatur

[1] *E. Wigner*, Phys. Rev. 40 (1932) 749  
 [2] *R. Haberlandt*, Z. phys. Chem. (Leipzig) 255 (1974) 1136 (weitere Zitate)  
 [3] *G. Vojta*, Theorie der thermodynamischen Isotopieeffekte in: *G. Hertz*, Kernphysik III, Leipzig 1962  
 [4] *G. Vojta*, Habilitationsschrift, Leipzig 1960; Ann. Phys. 9 (1962) 337, Z. phys. Chem. 220 (1962) 379  
 [5] *J. Bigeleisen*, *M. Goepfert-Mayer*, J. Chem. Phys. 15 (1947) 261  
 [6] *R. Haberlandt*, *G. Vojta*, Kernenergie 5 (1962) 321  
 [7] *R. Haberlandt*, Dissertation, Leipzig 1965, Physics Letters 8 (1964) 172; 14 (1965) 197  
 [8] *J. O. Hirschfelder*, *C. F. Curtiss*, *R. B. Bird*, Theory of Gases and Liquids, New York 1954 (weitere Zitate)  
 [9] *E. A. Mason*, *T. H. Spurling*, The Virial Equation of State, Moskau 1972 (Übers. aus dem Englischen) (weitere Zitate)  
 [10] *M. E. Boyd*, J. of Research NBS 75A (1971) 57  
 [11] *E. A. Mason*, Determination of Intermolecular Forces, in Proceedings of the International Seminar of the Transport Properties of Gases (*J. Kestin*, *J. Ross*), Providence, Rhode Island 1964, 249  
 [12] *A. Michels*, Virial Coefficients, Experimental Methods and Results, *ibid*, 169  
 [13] *A. Michels*, *W. De Graaff*, *C. A. Ten Seldam*, Physica 26 (1960) 393  
 [14] *G. A. Nicholson*, *W. G. Schneider*, Can. J. Chem. 33 (1955) 589  
 [15] *A. Michels*, *T. Wassenaar*, *P. Louwerse*, Physica 26 (1960) 539  
 [16] *A. E. Sherwood*, *J. M. Prausnitz*, J. Chem. Phys. 41 (1964) 413  
 [17] *B. E. F. Fender*, *G. D. Halsey*, J. Chem. Phys. 36 (1962) 1881  
 [18] *W. G. Schneider*, *E. Whalley*, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1664  
 [19] *T. Kihara*, J. Phys. Soc. Japan 3 (1948) 265; 6 (1951), 184  
 [20] *J. H. Dymond*, J. Chem. Phys. 51 (1971) 3675  
 [21] *C. T. Chen*, *R. D. Present*, J. Chem. Phys. 57 (1972) 757  
 [22] *H. F. P. Knaap*, *J. J. M. Beenakker*, Physica 27 (1961) 523  
 [23] *D. E. Diller*, *E. A. Mason*, J. Chem. Phys. 44 (1966) 2604  
 [24] *F. Singh*, *K. K. Datta*, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1184

Tabellenanhang

Die erste Ableitung des 2. Virialkoeffizienten für das *Lennard-Jones*-(6-12)-Potential (einschließlich Quantenkorrekturen)

$T^*$	$B_0^{1*}$	$B_1^{1*}$	$B_2^{1*}$	$B_3^{1*}$				
0,30	-76607262	2	-12112363	3	22199934	3	-49584692	3
0,50	16923691	2	-10622641	2	90929380	1	-10188744	2
0,75	72540131	1	-23968555	1	11545773	1	-77631066	0
1,00	44282615	1	-99004690	0	32071818	0	-15274416	0
1,25	31404073	1	-53927164	0	12903215	0	-47451652	-1
1,50	24141402	1	-34265410	0	64180009	-1	-19208877	-1
1,75	19505276	1	-23974137	0	36572122	-1	-92280356	-2
2,00	16297207	1	-17902141	0	22891984	-1	-49939563	-2
2,50	12155319	1	-11341839	0	10831588	-1	-18613026	-2
3,00	96000320	0	-80140820	-1	60475483	-2	-85845069	-3
3,50	78671448	0	-60684496	-1	37611324	-2	-45538106	-3
4,00	66148301	0	-48180323	-1	25226098	-2	-26657215	-3
4,50	56675447	0	-39584940	-1	17886733	-2	-16784722	-3
5,00	49259507	0	-33372657	-1	13233948	-2	-11177319	-3
7,00	30825656	0	-19888277	-1	52397437	-3	-31787717	-4
10,00	17586701	0	-11922685	-1	20646454	-3	-88906674	-5
15,00	76649726	-1	-68970557	-2	75416536	-4	-22181480	-5
20,00	28663765	-1	-47561351	-2	37934316	-4	-85525273	-6
30,00	-17492863	-1	-28669444	-2	14863610	-4	-23165703	-6
40,00	-39311539	-1	-20215183	-2	77906094	-5	-93754207	-7
50,00	-51647761	-1	-15484675	-2	47633259	-5	-46983710	-7
60,00	-59362058	-1	-12484230	-2	32033374	-5	-26883343	-7
70,00	-64503940	-1	-10421329	-2	22980485	-5	-16834323	-7
80,00	-68081877	-1	-89208691	-3	17273969	-5	-11253040	-7
90,00	-70647006	-1	-77831686	-3	13450876	-5	-79034224	-8
100,00	-72524428	-1	-68924969	-3	10766974	-5	-57699707	-8
200,00	-77539993	-1	-31292637	-3	25516203	-6	-74977871	-9
300,00	-76524526	-1	-19839144	-3	11168875	-6	-23166911	-9
400,00	-74753386	-1	-14387777	-3	62499556	-7	-10137155	-9

Es ist  $-76607262 \cdot 2 = -153214524$  usw.



Die zweite Ableitung des 2. Virialkoeffizienten für das Lennard-Jones-(6-12)-Potential (einschließlich Quantenkorrekturen)

$T^*$	$B_0^*$		$B_1^*$		$B_2^*$		$B_3^*$	
0,30	-35687682	3	79299948	3	-17950836	4	47059453	4
0,50	-57339522	2	54054801	2	-59419381	2	79804648	2
0,75	-20613105	2	10298677	2	-65694670	1	53664545	1
1,00	-11539854	2	38267496	1	-16778693	1	97865210	0
1,25	-77921707	1	19346171	1	-63702205	0	28847061	0
1,50	-58122472	1	11621334	1	-30346449	0	11228997	0
1,75	-46058659	1	77798969	0	-16717951	0	52314064	-1
2,00	-37997156	1	56053496	0	-10181586	0	27614346	-1
2,50	-27961389	1	33622353	0	-46184114	-1	99043313	-2
3,00	-21991954	1	22824420	0	-24988134	-1	44390729	-2
3,50	-18044671	1	16760077	0	-15163312	-1	23025829	-2
4,00	-15244046	1	12985951	0	-99693594	-2	13235955	-2
4,50	-13154791	1	10459289	0	-69524931	-2	82086990	-3
5,00	-11536704	1	86732463	-1	-50719495	-2	53963940	-3
7,00	-75792983	0	49384129	-1	-19280636	-2	14786386	-3
10,00	-47877861	0	28502639	-1	-73232950	-3	39987256	-4
15,00	-27116454	0	15955815	-1	-25831811	-3	96614218	-5
20,00	-17040274	0	10805732	-1	-12722952	-3	36537239	-5
30,00	-72011793	-1	63851966	-2	-48613716	-4	96695178	-6
40,00	-24109137	-1	44528829	-2	-25098600	-4	38590564	-6
50,00	39270951	-2	33865304	-2	-15187774	-4	19154435	-6
60,00	22146848	-1	27164524	-2	-10135815	-4	10882133	-6
70,00	34816999	-1	22588804	-2	-72280763	-5	67766529	-7
80,00	44055447	-1	19278026	-2	-54070721	-5	45096229	-7
90,00	51031074	-1	16778153	-2	-41935703	-5	31554928	-7
100,00	56440727	-1	14827781	-2	-33454614	-5	22964328	-7
200,00	77295667	-1	66615227	-3	-77836847	-6	29331895	-8
300,00	81396610	-1	42049419	-3	-33792673	-6	89937215	-9
400,00	82054871	-1	30418597	-3	-18817674	-6	39173411	-9

Joule-Thomson Koeffizient ( $p = 0$ ) für das Lennard-Jones-(6-12)-Potential (einschließlich Quantenkorrekturen)

$T^*$	$B_0^{1*} - B_0^*$		$B_1^{1*} - B_1^*$		$B_2^{1*} - B_2^*$		$B_3^{1*} - B_3^*$	
0,30	10448784	3	-14608194	3	25592068	2	-55767971	3
0,50	25643897	2	-13674247	2	10878730	2	-11768650	2
0,75	11429941	2	-32655191	1	14220444	1	-91519298	0
1,00	69663428	1	-14056293	1	40290747	0	-18256566	0
1,25	48441858	1	-79013501	0	16449704	0	-57295095	-1
1,50	36150234	1	-51470477	0	82767319	-1	-23378283	-1
1,75	28164704	1	-36745820	0	47607524	-1	-11303542	-1
2,00	22573460	1	-27901147	0	30033623	-1	-61500904	-2
2,50	15281453	1	-18143424	0	14389077	-1	-23118633	-2
3,00	10752372	1	-13071772	0	81114281	-2	-10732859	-2
3,50	76775759	0	-10048858	0	50838550	-2	-57235654	-3
4,00	54606609	0	-80753401	-1	34316498	-2	-33651316	-3
4,50	37913673	0	-67008635	-1	24464475	-2	-21266964	-3
5,00	24925157	0	-56963692	-1	18185309	-2	-14207272	-3
7,00	-67831899	-1	-34742053	-1	73001946	-3	-40786704	-4
10,00	-28500827	0	-21239180	-1	29138242	-3	-11508267	-4
15,00	-43393944	0	-12500319	-1	10778733	-3	-28960987	-5
20,00	-49671044	0	-87038665	-2	54639893	-4	-11226119	-5
30,00	-54441832	0	-53036837	-2	21612753	-4	-30605802	-6
40,00	-55788655	0	-37625702	-2	11393807	-4	-12435841	-6
50,00	-56000919	0	-28936676	-2	69942860	-5	-62492634	-7
60,00	-55757466	0	-23396803	-2	47176938	-5	-35830979	-7
70,00	-55315463	0	-19573421	-2	33923405	-5	-22473560	-7
80,00	-54787197	0	-16784255	-2	25547823	-5	-15042322	-7
90,00	-54226205	0	-14664402	-2	19924895	-5	-10576308	-7
100,00	-53659390	0	-13001593	-2	15970548	-5	-77285012	-8
200,00	-48897167	0	-59392262	-3	38126161	-6	-10094077	-8
300,00	-45665241	0	-37751632	-3	16743468	-6	-31260689	-9
400,00	-43310457	0	-27419566	-3	93879436	-7	-13697644	-9

Die erste Ableitung des 2. Virialkoeffizienten für das *Lennard-Jones-(6-9)*-Potential (einschließlich Quantenkorrekturen)

$T^*$	$B_0^{1*}$		$B_1^{1*}$		$B_2^{1*}$		$B_3^{1*}$	
0,30	95035445	2	-10584015	3	13757592	3	-21767293	3
0,50	21130781	2	-92170329	1	55700081	1	-44024192	1
0,75	90979726	1	-20642864	1	69929187	0	-33060495	0
1,00	55690554	1	-84760903	0	19248184	0	-64324579	-1
1,25	39571719	1	-45945881	0	76846859	-1	-19801520	-1
1,50	30468591	1	-29077031	0	37970298	-1	-79542825	-2
1,75	24651931	1	-20274715	0	21510664	-1	-37958793	-2
2,00	20624261	1	-15094970	0	13394174	-1	-20422003	-2
2,50	15421086	1	-95162886	-1	62805287	-2	-75360234	-3
3,00	12209642	1	-66971273	-1	34798715	-2	-34471361	-3
3,50	10031483	1	-50539489	-1	21499469	-2	-18158096	-3
4,00	84574554	0	-40006806	-1	14335910	-2	-10564870	-3
4,50	72670106	0	-32783128	-1	10112108	-2	-66165355	-4
5,00	63352779	0	-27572793	-1	74465310	-3	-43850239	-4
7,00	40209404	0	-16305456	-1	29036295	-3	-12283215	-4
10,00	23618676	0	-96920470	-2	11255104	-3	-33823061	-5
15,00	11223194	0	-55500420	-2	40352056	-4	-82979322	-6
20,00	52518966	-1	-37985329	-2	20033051	-4	-31640215	-6
30,00	-46259459	-2	-22645170	-2	77092822	-5	-84484166	-7
40,00	-31453315	-1	-15837847	-2	39911168	-5	-33884269	-7
50,00	-46522817	-1	-12053421	-2	24176983	-5	-16874056	-7
60,00	-55885851	-1	-96657374	-3	16139763	-5	-96101887	-8
70,00	-62085832	-1	-80315114	-3	11508631	-5	-59963579	-8
80,00	-66370416	-1	-68475113	-3	86066853	-6	-39969663	-8
90,00	-69419445	-1	-59528862	-3	66723961	-6	-28007995	-8
100,00	-71632791	-1	-52547046	-3	53204953	-6	-20409192	-8
200,00	-77229321	-1	-23347279	-3	12320431	-6	-26304250	-9
300,00	-75750261	-1	-14612736	-3	53304030	-7	-81162667	-10
400,00	-73473084	-1	-10500545	-3	29608778	-7	-35533607	-10

Die zweite Ableitung des 2. Virialkoeffizienten für das *Lennard-Jones-(6-9)*-Potential (einschließlich Quantenkorrekturen)

$T^*$	$B_0^{2*}$		$B_1^{2*}$		$B_2^{2*}$		$B_3^{2*}$	
0,30	-44153390	3	69410808	3	-11151706	4	20720204	4
0,50	-71339200	2	47054432	2	-36540832	2	34631125	2
0,75	-25761541	2	89108519	1	-40000440	1	22978505	1
1,00	-14462714	2	32943014	1	-10133987	1	41471479	0
1,25	-97844780	1	16583648	1	-38211958	0	12120424	0
1,50	-73085806	1	99259682	0	-18095131	0	46839350	-1
1,75	-57980034	1	66243081	0	-99160768	-1	21684684	-1
2,00	-47875540	1	47598139	0	-60104535	-1	11382832	-1
2,50	-35283156	1	28420848	0	-27038757	-1	40439848	-2
3,00	-27785310	1	19221706	0	-14526534	-1	17981821	-2
3,50	-22824141	1	14070248	0	-87609109	-2	92642385	-3
4,00	-19302715	1	10872130	0	-57286514	-2	52939249	-3
4,50	-16675096	1	87356452	-1	-39755452	-2	32660171	-3
5,00	-14639785	1	72282474	-1	-28873447	-2	21370052	-3
7,00	-96619631	0	40868411	-1	-10817417	-2	57683610	-4
10,00	-61527458	0	23406345	-1	-40441037	-3	15357267	-4
15,00	-35469750	0	12982262	-1	-14006276	-3	36474124	-5
20,00	-22853496	0	87313343	-2	-68093883	-4	13635269	-5
30,00	-10575068	0	51066807	-2	-25550817	-4	35543833	-6
40,00	-46246320	-1	35341425	-2	-13026493	-4	14047701	-6
50,00	-11569613	-1	26713954	-2	-78077811	-5	69244378	-7
60,00	10873119	-1	21318775	-2	-51710842	-5	39124230	-7
70,00	26417907	-1	17649856	-2	-36644312	-5	24271310	-7
80,00	37708136	-1	15004841	-2	-27266009	-5	16098779	-7
90,00	46199932	-1	13014144	-2	-21049060	-5	11234397	-7
100,00	52759782	-1	11465577	-2	-16723967	-5	81575590	-8
200,00	77614534	-1	50437957	-3	-37959012	-6	10307643	-8
300,00	82183364	-1	31437563	-3	-16271376	-6	31511083	-9
400,00	82697449	-1	22536298	-3	-89869572	-7	13716914	-9

Joule-Thomson Koeffizient ( $p = 0$ ) für das Lennard-Jones-(6-9)-Potential (einschließlich Quantenkorrekturen)

$T^*$	$B_0^{1*} - B_0^*$	$B_1^{1*} - B_1^*$	$B_2^{1*} - B_2^*$	$B_3^{1*} - B_3^*$
0,30	13005925 3	-12757474 3	15852089 3	-24171022 3
0,50	32326719 2	-11847028 2	66573264 1	-50811139 1
0,75	14608636 2	-28053101 1	95994830 0	-38931339 0
1,00	90229124 1	-11993956 1	24131781 0	-76776606 -1
1,25	63608202 1	-67052925 0	97731019 -1	-23871002 -1
1,50	48163374 1	-43481679 0	48831974 -1	-96637050 -2
1,75	38116639 1	-30923301 0	27916217 -1	-46407563 -2
2,00	31075091 1	-23402023 0	17515013 -1	-25098937 -2
2,50	21880838 1	-15133437 0	83124957 -2	-93395574 -3
3,00	16162408 1	-10853846 0	46487603 -2	-42997237 -3
3,50	12275512 1	-83118781 -1	28936527 -2	-22766685 -3
4,00	94699487 0	-66572521 -1	19414678 -2	-13303178 -3
4,50	73551268 0	-55078461 -1	13766437 -2	-83618001 -4
5,00	57078425 0	-46697675 -1	10183451 -2	-55590747 -4
7,00	16762527 0	-28236805 -1	40243206 -3	-15717553 -4
10,00	-11015666 0	-17101123 -1	15796028 -3	-43660859 -5
15,00	-30288256 0	-99543534 -2	57338195 -4	-10805185 -5
20,00	-38583596 0	-68753074 -2	28685972 -4	-41425587 -6
30,00	-45179381 0	-41405661 -2	11144440 -4	-11136346 -6
40,00	-47320646 0	-29124223 -2	58034927 -5	-44853617 -7
50,00	-47949474 0	-22247980 -2	35300830 -5	-22403203 -7
60,00	-47948591 0	-17888684 -2	23638919 -5	-12787931 -7
70,00	-47657468 0	-14894463 -2	16897396 -5	-79934073 -8
80,00	-47227239 0	-12719224 -2	12662045 -5	-53359497 -8
90,00	-46731826 0	-11072031 -2	98328924 -6	-37436832 -8
100,00	-46209691 0	-97842168 -3	78519507 -6	-27308794 -8
200,00	-41533675 0	-47323786 -3	18330713 -6	-35408983 -9
300,00	-38276114 0	-27433583 -3	79611080 -7	-10956849 -9
400,00	-35900030 0	-19742034 -3	44326432 -7	-48055504 -10

Die erste Ableitung des 2. Virialkoeffizienten für das Lennard-Jones-(6-8)-Potential (einschließlich Quantenkorrekturen)

$T^*$	$B_0^{1*}$	$B_1^{1*}$	$B_2^{1*}$	$B_3^{1*}$
0,30	50313884 3	-80441978 3	13091830 4	-24514310 4
0,50	37917299 2	-18356841 2	11623047 2	-93355947 1
0,75	11544009 2	-24133902 1	76264490 0	-33221941 0
1,00	62125648 1	-79790785 0	15732368 0	-45876510 -1
1,25	41216527 1	-38884511 0	53594422 -1	-11636569 -1
1,50	30322671 1	-23236951 0	23999664 -1	-41338219 -2
1,75	23697096 1	-15687208 0	12729428 -1	-18135660 -2
2,00	19259791 1	-11465804 0	75662414 -2	-91827153 -3
2,50	13708914 1	-71158587 -1	33416347 -2	-31261219 -3
3,00	10386795 1	-49955442 -1	17867995 -2	-13600219 -3
3,50	81810883 0	-37811820 -1	10792507 -2	-69281416 -4
4,00	66129168 0	-30089999 -1	70893153 -3	-39374376 -4
4,50	54426080 0	-24808861 -1	49496546 -3	-24242181 -4
5,00	45370522 0	-20998871 -1	36191308 -3	-15863040 -4
7,00	23353416 0	-12710588 -1	13939843 -3	-43224326 -5
10,00	81484285 -1	-77539323 -2	54001482 -4	-11745516 -5
15,00	-26623013 -1	-45646580 -2	19532103 -4	-28755899 -6
20,00	-75587726 -1	-31794744 -2	97929092 -5	-11007617 -6
30,00	-11858239 0	-19368531 -2	38313619 -5	-29689893 -7
40,00	-13613695 0	-13726164 -2	20085655 -5	-12016592 -7
50,00	-14445535 0	-10542139 -2	12287559 -5	-60301906 -8
60,00	-14858344 0	-85115512 -3	82684320 -6	-34566633 -8
70,00	-15055000 0	-71102583 -3	59351830 -6	-21688196 -8
80,00	-15130673 0	-60883347 -3	44637709 -6	-14526502 -8
90,00	-15134885 0	-53119941 -3	34775598 -6	-10222465 -8
100,00	-15095392 0	-47033632 -3	27849216 -6	-74771964 -9
200,00	-14119470 0	-21254001 -3	66197775 -7	-98687790 -10
300,00	-13206058 0	-13405994 -3	29027587 -7	-30839233 -10
400,00	-12488322 0	-96790628 -4	16264697 -7	-13614979 -10

Die zweite Ableitung des 2. Virialkoeffizienten für das Lennard-Jones-(6-8)-Potential (einschließlich Quantenkorrekturen)

$T^*$	$B_0^{2*}$		$B_1^{2*}$		$B_2^{2*}$		$B_3^{2*}$	
0,30	-31743693	4	66282746	4	-12867655	5	27609278	5
0,50	-14551941	3	10442119	3	-83495494	2	79687635	2
0,75	-33746010	2	10831576	2	-45021684	1	23753495	1
1,00	-16079212	2	31070201	1	-82973512	0	29613110	0
1,25	-10023189	2	13742117	1	-26233700	0	70177591	-1
1,50	-71232563	1	76499903	0	-11132778	0	23734962	-1
1,75	-54578020	1	48925008	0	-56679807	-1	10029323	-1
2,00	-43873813	1	34269938	0	-32614453	-1	49290257	-2
2,50	-31019322	1	19983293	0	-13720895	-1	16044974	-2
3,00	-23620328	1	13436012	0	-70839513	-2	67576013	-3
3,50	-18830551	1	98545498	-1	-41659182	-2	33580241	-3
4,00	-15483785	1	76569011	-1	-26790456	-2	18711215	-3
4,50	-13016714	1	61960404	-1	-18383289	-2	11335235	-3
5,00	-11124736	1	51663377	-1	-13248308	-2	73173474	-4
7,00	-65779082	0	30085022	-1	-49001239	-3	19191848	-4
10,00	-34633390	0	17828343	-1	-18331627	-3	50448517	-5
15,00	-12321107	0	10260625	-1	-64240301	-4	11980566	-5
20,00	-19675149	-1	70656225	-2	-31624866	-4	45050946	-6
30,00	75636775	-1	42540080	-2	-12114213	-4	11900536	-6
40,00	11821515	0	29964228	-2	-62731177	-5	47577165	-7
50,00	14099315	0	22926223	-2	-38059791	-5	23676697	-7
60,00	15441969	0	18461729	-2	-25456188	-5	13488861	-7
70,00	16279267	0	15392429	-2	-18187493	-5	84229895	-8
80,00	16818077	0	13160397	-2	-13627321	-5	56199234	-8
90,00	17169146	0	11468500	-2	-10583695	-5	39421900	-8
100,00	17396514	0	10144460	-2	-84535619	-6	28757126	-8
200,00	17415025	0	45617280	-3	-19812526	-6	37398399	-9
300,00	16672322	0	28716964	-3	-86333759	-7	11608946	-9
400,00	15964522	0	20710558	-3	-48192103	-7	51044178	-10

Joule-Thomson Koeffizient ( $p = 0$ ) für das Lennard-Jones-(6-8)-Potential (einschließlich Quantenkorrekturen)

$T^*$	$B_0^{1*} - B_0^{2*}$		$B_1^{1*} - B_1^{2*}$		$B_2^{1*} - B_2^{2*}$		$B_3^{1*} - B_3^{2*}$	
0,30	62459401	3	-92818972	3	14679735	4	-27022621	4
0,50	55657459	2	-22887942	2	13660853	2	-10646951	2
0,75	18532627	2	-32335502	1	93130609	0	-38932174	0
1,00	10190978	2	-11277764	1	19713093	0	-54742953	-1
1,25	67101399	1	-57239017	0	68427407	-1	-14068721	-1
1,50	48253811	1	-35297788	0	31086942	-1	-50483041	-2
1,75	36501271	1	-24427031	0	16679464	-1	-22325891	-2
2,00	28498939	1	-18211941	0	10008344	-1	-11379081	-2
2,50	18345563	1	-11642279	0	44858518	-2	-39138437	-3
3,00	12208963	1	-83451833	-1	24253307	-2	-17159301	-3
3,50	81250241	0	-64142187	-1	14777307	-2	-87945273	-4
4,00	52275509	0	-51645789	-1	97756027	-3	-50229504	-4
4,50	30758842	0	-42977059	-1	68653946	-3	-31053442	-4
5,00	14224963	0	-36649718	-1	50449835	-3	-20391510	-4
7,00	-25136620	0	-22620736	-1	19711981	-3	-56129884	-5
10,00	-50794468	0	-14007110	-1	77343437	-4	-15392341	-5
15,00	-67039513	0	-83448943	-2	28311226	-4	-38011899	-6
20,00	-73036773	0	-58486380	-2	14295506	-4	-14626569	-6
30,00	-76379594	0	-35860103	-2	56399176	-5	-39696548	-7
40,00	-76273919	0	-25501188	-2	29714026	-5	-16126681	-7
50,00	-75217962	0	-19628499	-2	18239375	-5	-81134935	-8
60,00	-73885183	0	-15871906	-2	12304146	-5	-46597328	-8
70,00	-72501946	0	-13273921	-2	88492290	-6	-29280204	-8
80,00	-71151979	0	-11376197	-2	66658189	-6	-19635230	-8
90,00	-69866073	0	-99326743	-3	51998469	-6	-13831432	-8
100,00	-68653555	0	-87998129	-3	41687624	-6	-10125618	-8
200,00	-59832916	0	-39884408	-3	99689830	-7	-13427547	-9
300,00	-54463792	0	-25187862	-3	43832868	-7	-42051105	-10
400,00	-50722132	0	-18198259	-3	24600939	-7	-18589429	-10