

Über das Dissoziationsgleichgewicht realer Gase

H. KOPPE * und G. SPIES **

Institut für Theoretische Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. 21 a, 252—255 [1966]; eingegangen am 14. Oktober 1965)

The quantum mechanical cluster expansion, when applied to the partition function of a gas consisting of atoms whose bound states are the rotational and vibrational states of diatomic molecules, provides an exact expression for the degree of dissociation. The approximation containing only the second cluster integral is shown to be identical with the law of mass action involving the binary collision approximation for the activity coefficient of the dissociated constituent. This coefficient can be calculated from the phase shifts and thus from the cross sections of the elastic atom-atom-scattering.

Der schon lange bekannten quantenmechanischen Verallgemeinerung¹ der Theorie der realen Gase² schien bisher keine große praktische Bedeutung zukommen. Der Anwendungsbereich der cluster-Entwicklung liegt nämlich in dem Zustandsgebiet, in welchem Quanteneffekte keine Rolle spielen sollten. Es gibt aber einen Quanteneffekt, der gerade bei hohen Temperaturen interessant wird, nämlich die Molekülbildung bzw. -dissoziation.

Natürlich läßt sich die Molekülbildung, wenn man, wie wir es tun, die Atome vereinfachend als Massenpunkte mit einer Wechselwirkung $V(r)$ betrachtet, qualitativ auch klassisch verstehen. Quantitativ wäre dies jedoch nicht richtig, weil die klassische Mechanik nicht unterscheiden kann, ob zwei Atome ein Molekül bilden, oder sich nur zufällig einmal nahe kommen. Im ersten Fall liegt ein diskreter Zustand vor, der nur durch die Quantenmechanik richtig beschrieben wird. Bei der üblichen klassischen Begründung des Massenwirkungsgesetzes umgeht man dies, indem man die Moleküle von vornherein als besondere Teilchen mit diskreten inneren Energietufen einführt. Da man die Wechselwirkung auf diese Weise schon berücksichtigt hat, muß man die Komponenten des Reaktionsgemisches dann als ideale Gase behandeln, kann also nicht ohne weiteres zu einer Berechnung von Aktivitätskoeffizienten gelangen. Zur Behandlung von Reaktionsgleichgewichten in realen Gasen benötigt man also die Quantentheorie.

In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir die erste nichttriviale Näherung einer quantenmechanischen cluster-Entwicklung und gelangen so zu einer

Theorie des Dissoziationsgleichgewichtes unter Einschluß der ersten Näherung für den Aktivitätskoeffizienten der Atome. Eine Weiterführung der Rechnung wäre prinzipiell möglich, würde aber sehr schwierig werden, weil man dabei auf quantenmechanische Mehrkörperprobleme mit Mehrkörperkräften stößt.

1. Das Modell eines dissozierten realen Gases

Wir legen ein System von N gleichen Teilchen der Masse m in einem Volumen Ω mit dem HAMILTON-Operator

$$H_N = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_1, \dots, r_N) = H_N^0 + V_N \quad (1)$$

zugrunde. Diese Teilchen entsprechen den Atomen im Grundzustand bezüglich ihrer Hüllenelektronen, während die Moleküle gebundenen Zweiteilchenzuständen entsprechen. Da wir die Atome als Massenpunkte betrachten, müssen wir die Effekte der Hüllenelektronen durch geeignete Wahl des N -Teilchen-Potentials V_N berücksichtigen. Dieses setzt sich nicht additiv aus allen Zweiteilchen-Potentialen zusammen, sondern muß so beschaffen sein, daß sich mehr als zwei Teilchen nie sehr nahe kommen können, daß also keine gebundenen Mehrteilchenzustände, d. h. Moleküle aus mehr als zwei Atomen, existieren.

Dieses Modell ist identisch mit der adiabatischen Näherung für die Elektronen im Grundzustand. Die Existenz angeregter Atome wird also nicht beachtet. Die sich hieraus ergebende Einschränkung auf nicht

* Jetzt: Institut für Theoretische Physik der Universität Kiel.

** Jetzt: Institut für Plasmaphysik, Garching bei München.

¹ B. KAHN u. G. E. UHLENBECK, *Physica* 5, 399 [1938].

² J. E. MAYER u. M. G. MAYER, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, New York 1940, S. 277 ff.



zu hohe Temperaturen ist für das Problem des Dissoziationsgleichgewichtes unerheblich, weil angeregte Atome bei den hier interessierenden Temperaturen nur wenig zur Zustandssumme des Gesamtsystems beitragen würden, d. h. weil die Ionisation der Atome erst dann eintritt, wenn schon fast alle Moleküle dissoziert sind.

Da wir den Grenzübergang $N \rightarrow \infty$ vornehmen werden, ist V_N natürlich nicht genau bekannt. Aus der cluster-Entwicklung wird sich aber ergeben, daß dies gar nicht nötig ist, sondern daß es genügt, die l -Teilchen-Potentiale V_l für kleine l zu kennen. Diese sind einerseits auf Grund der kurzen Reichweite der interatomaren Kräfte durch V_N vollkommen bestimmt, lassen sich aber andererseits direkt berechnen³. Für unsere Näherung benötigen wir nur das Zweiteilchen-Potential V_2 , oder genauer gesagt, sogar nur dessen diskrete Eigenwerte sowie die Streuphasen.

2. Die quantenmechanische cluster-Entwicklung

Die großkanonische Zustandssumme

$$\mathcal{Z}(z, \Omega, \beta) = \sum_{N=1}^{\infty} z^N \text{Spur}_N^{(S)} e^{-\beta H_N} \quad (2)$$

liefert alle sich auf den thermisch-chemischen Gleichgewichtszustand beziehenden makroskopischen Größen des Systems. z ist die Fugazität, β die inverse Temperatur. Der untere Index N am Spur-Symbol deutet die Spur-Bildung im N -Teilchen-Konfigurationsraum an, der obere Index (S) die quantenstatistische Spur-Bildung. Die Auswertung von (2) mittels der cluster-Entwicklung⁴ liefert

$$\mathcal{Z} \cong \exp \left(\frac{\Omega}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \right) \text{ für } \Omega \rightarrow \infty. \quad (3)$$

λ ist die thermische Wellenlänge, und die nur von der Temperatur abhängenden „cluster-Integrale“ b_l sind definiert durch

$$b_1 = 1,$$

$$b_2 = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{\lambda^3}{\Omega} \{ \text{Spur}_2^{(S)} e^{-\beta H_2} - \frac{1}{2} \text{Spur}_2 e^{-\beta H_2^0} \},$$

$$b_3 = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{\lambda^3}{\Omega} \{ \text{Spur}_3^{(S)} e^{-\beta H_3} - \text{Spur}_2^{(S)} e^{-\beta H_2} \cdot \text{Spur}_1 e^{-\beta H_1} + \frac{1}{3} \text{Spur}_3 e^{-\beta H_3^0} \} \text{ etc.}$$

³ Beispiele bei H. HELLMANN, Einführung in die Quantenchemie, Verlag Deuticke, Leipzig 1937, S. 308.

⁴ Siehe z. B. K. HUANG, Statistical Mechanics, John Wiley & Sons, New York 1963, S. 303 ff.

In letzteren stecken alle Eigenschaften des speziellen Systems.

Aus (3) erhält man unmittelbar die Zustandsgleichung in Form der Parameterdarstellung

$$\lambda^3 \beta p = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{\lambda^3}{\Omega} \log \mathcal{Z} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l, \quad (5a)$$

$$\lambda^3 \varrho = z \frac{\partial}{\partial z} \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{\lambda^3}{\Omega} \log \mathcal{Z} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l, \quad (5b)$$

oder, nach Elimination von z , in Form der Virialentwicklung

$$\beta p/\varrho = 1 - b_2 \lambda^3 \varrho + (4 b_2^2 - 2 b_3) (\lambda^3 \varrho)^2 + \dots \quad (6)$$

ϱ ist die Teilchendichte, p der Druck. Die Brauchbarkeit der Virialentwicklung wächst mit steigender Temperatur und sinkender Dichte. In dem uns interessierenden Zustandsgebiet ist der Entwicklungspараметer $\lambda^3 \varrho$ von der Größenordnung 10^{-3} . Da die höheren cluster-Integrale nur in höheren Gliedern vorkommen, rechtfertigt dies die Vernachlässigung von Mehrteilchen-Wechselwirkungen, die zu machen man bei praktischen Rechnungen gezwungen ist, weil eine Berechnung der b_l für $l > 2$ zu schwierig wäre⁵.

3. Der Dissoziationsgrad

Das l -te cluster-Integral b_l beschreibt Situationen, in denen l Teilchen miteinander, aber mit keinem anderen wechselwirken. Nach MAYER² läßt sich dies in folgender Weise quantitativ fassen: Jeder Summand $(\lambda^3 \varrho)^{-1} l b_l z^l$ in (5b) ist gleich dem mittleren Bruchteil der Materie, der sich in l -Teilchen-Wechselwirkung befindet. Dies bezieht sich jedoch auf die klassische cluster-Entwicklung, die nur auf chemisch abgesättigte Teilchen angewendet werden kann, in der man also unter „ l -Teilchen-Wechselwirkung“ nur elastische l -Teilchen-Stöße zu verstehen hat. In unserem Fall von bindungsfähigen Atomen ist die physikalische Bedeutung der cluster-Integrale differenzierter: b_2 z. B. beschreibt sowohl elastische Zweierstöße von Atomen, als auch freie zweiatomige Moleküle. b_3 beschreibt Dreierstöße von Atomen, sowie Stöße zwischen einem Atom und einem Molekül, b_4 Viererstöße von Atomen, Stöße zwischen

⁵ Im einfachsten Fall von additiven Zweiteilchen-Potentialen gibt es Methoden hierfür: T. D. LEE u. C. N. YANG, Phys. Rev. **113**, 1165 [1959]. — A. PAIS u. G. E. UHLENBECK, Phys. Rev. **116**, 250 [1959].

zwei Atomen und einem Molekül, sowie Stöße zwischen zwei Molekülen. Dementsprechend verallgemeinern wir die Interpretation der einzelnen Terme in (5 b): Schreiben wir nämlich

$$b_l = \sum_n b_{ln}, \quad (7)$$

wo b_{ln} der Anteil von b_l ist, der von Zuständen herrührt, in denen n Moleküle mit $l-2n$ Atomen wechselwirken, so ist die Größe $(\lambda^3 \varrho)^{-1} l b_{ln} z^l$ gleich dem entsprechenden Bruchteil der Materie.

Für den Dissoziationsgrad α folgt hieraus nach einer einfachen kombinatorischen Überlegung

$$\alpha = 1 - \frac{2}{\lambda^3 \varrho} \sum_l z^l \sum_n n b_{ln}. \quad (8)$$

Im Rahmen der adiabatischen Näherung ist dieser Ausdruck exakt. Zusammen mit (5) gestattet er, die Kenntnis aller b_{ln} vorausgesetzt, die Berechnung von α als Funktion von p oder ϱ . Man erhält so z. B.

$$\alpha = 1 - 2 b_{21} \lambda^3 \varrho + (8 b_2 b_{21} - 2 b_{31}) (\lambda^3 \varrho)^2 + \dots \quad (9)$$

Für praktische Rechnungen hat dies allerdings wenig Sinn, weil die b_{ln} eben nicht bekannt sind. Man kann aber sehen, mit welcher Ordnung sie in den Dissoziationsgrad eingehen, d. h. von welcher Ordnung die Fehler von Näherungen sind.

4. Die erste nichttriviale Näherung

Wir wollen nur das zweite cluster-Integral berücksichtigen. Zunächst zeigen wir, wie dessen Anteile berechnet werden können. Nach Transformation auf Schwerpunkts- und Relativkoordinaten ergibt sich⁴

$$b_2 = 2^{3/2} \lim_{\varrho \rightarrow \infty} \text{Spur}_1^{(S)} \{ e^{-\beta \tilde{H}_2} - e^{-\beta \tilde{H}_2^0} \} \pm 2^{-5/2}. \quad (10)$$

\tilde{H}_2 bzw. \tilde{H}_2^0 ist der HAMILTON-Operator zweier Teilchen bzw. zweier freier Teilchen in deren Schwerpunktssystem. Da nur \tilde{H}_2 diskrete Eigenwerte besitzt, kann man schreiben

$$b_2 = 2^{3/2} \sum_j e^{-\beta E_j} + 2^{3/2} \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \delta(E) \pm 2^{-5/2}. \quad (11)$$

Die E_j sind die diskreten (negativen) Eigenwerte von \tilde{H}_2 , und $\delta(E)$ ist die Differenz der Dichten der positiven Eigenwerte von \tilde{H}_2 und \tilde{H}_2^0 im Limes $\varrho \rightarrow \infty$. (11) ist die Aufspaltung von b_2 in b_{21} und b_{20} . b_{21} ist proportional der inneren Zustands-

summe eines Moleküls

$$b_{21} = 2^{3/2} Z_{\text{int}}, \quad (12)$$

und b_{20} kann über die Beziehung⁶

$$b_{20} = \frac{2^{3/2}}{\pi} \sum_l (2l+1) \int_0^\infty dk e^{-\beta \hbar^2 k^2 / m} \frac{d}{dk} \eta_l(k) \pm 2^{-5/2} \quad (13)$$

aus den Streuphasen η_l berechnet werden. Somit besteht eine Möglichkeit, b_{21} bzw. b_{20} semiempirisch aus spektroskopischen Daten bzw. aus den Wirkungsquerschnitten der elastischen Atom-Atom-Streuung zu berechnen.

Wir bekommen also eine praktisch brauchbare Näherung, wenn wir setzen

$$b_{ln} = 0 \quad \text{für } l > 2, \quad (14)$$

was nach (6) und (9) einem Fehler der Ordnung $(\lambda^3 \varrho)^2$ entspricht. Die Zustandsgleichung wird dann

$$\lambda^3 \beta p = z + b_2 z^2, \quad \lambda^3 \varrho = z + 2 b_2 z^2, \quad (15)$$

und für den Dissoziationsgrad ergibt sich

$$\alpha = 1 - 2 b_{21} z^2 / (\lambda^3 \varrho). \quad (16)$$

Durch Elimination von z und ϱ findet man weiter

$$\alpha = b_2^{-1} (b_{20} + b_{21} [1 + 4 b_2 \lambda^3 \beta p]^{-1/2}). \quad (17)$$

Dieser Ausdruck enthält neben der für das Massenwirkungsgesetz idealer Gase charakteristischen inneren Zustandssumme den Term b_{20} , der nach dem früher Gesagten eine Zweierstoß-Korrektur ist. Wie man aus (9) sieht, ist diese Korrektur nur von der Ordnung $(\lambda^3 \varrho)^2$ in Übereinstimmung mit der empirisch bekannten Tatsache, daß das Massenwirkungsgesetz idealer Gase eine sehr gute Näherung für reale Gase ist.

Nach (9) müßte man neben b_{20} konsequenterweise auch b_{31} , d. h. Stöße zwischen einem Atom und einem Molekül, berücksichtigen. Da die Anziehungskräfte zwischen Molekülen und Atomen aber viel schwächer sind als die zwischen Atomen, wäre diese zusätzliche Korrektur unerheblich. Unser Ergebnis erfaßt also den wichtigsten Effekt.

5. Vergleich mit dem üblichen Modell

Um etwaige Zweifel an der Korrektheit unserer statistischen Interpretation der einzelnen Anteile der b_l und damit an der Richtigkeit des exakten Aus-

⁶ E. BETH u. G. E. UHLENBECK, Physica 4, 915 [1937].

drucks (8) für den Dissoziationsgrad zu beseitigen, zeigen wir nun zum Schluß, daß man wenigstens die Näherung (17) auf einem Weg gewinnen kann, der von dieser Interpretation keinen Gebrauch macht. Dieser Weg ist zwar weniger elegant, bringt aber mehr physikalische Vorstellung in den Formalismus, da er von dem üblichen Modell zweier Teilchensorten ausgeht.

Wir legen ein Gemisch zweier Komponenten zu grunde, die wir mit A und M indizieren. Die der Näherung (14) äquivalenten Annahmen sind dann:

1. Zwischen den Komponenten gibt es keine Wechselwirkung, d. h. sie lassen sich unabhängig voneinander beschreiben.

2. Die Molekül-Komponente ist ein klassisches ideales Gas mit inneren Freiheitsgraden, die durch Z_{int} beschrieben werden, d. h. ihre Zustandssumme ist

$$\mathcal{Z}_M = \sum_{N=1}^{\infty} z_M^N \frac{1}{N!} \left(\frac{\Omega}{\lambda_M^3} Z_{\text{int}} \right)^N = \exp \left(\frac{z_M \Omega Z_{\text{int}}}{\lambda_M^3} \right).$$

Hieraus folgt

$$\lambda_M^3 \beta p_M = z_M Z_{\text{int}}, \quad \lambda_M^3 \varrho_M = z_M Z_{\text{int}}. \quad (18)$$

3. Die Atom-Komponente ist ein quantenmechanisches reales Gas, welches mit der im letzten Abschnitt verwendeten Näherung zu behandeln ist, wobei aber zusätzlich $b_{21} = 0$ zu setzen ist, da wir die Moleküle schon auf andere Weise eingeführt haben.

Es gilt also

$$\lambda_A^3 \beta p_A = z_A + b_{20} z_A^2, \quad \lambda_A^3 \varrho_A = z_A + 2 b_{20} z_A^2. \quad (19)$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$z_A^2 = z_M. \quad (20)$$

Für den Fall $b_{20} = 0$ reduziert sie sich auf das Massenwirkungsgesetz idealer Gase.

Berücksichtigt man noch den Zusammenhang mit unserem bisherigen Modell

$$\lambda_A = \sqrt{2} \lambda_M = \lambda, \quad \varrho_A + 2 \varrho_M = \varrho, \\ p_A + p_M = p, \quad Z_{\text{int}} = 2^{-3/2} b_{21}, \quad (21)$$

so lassen sich die Größen z_A , z_M , ϱ_A , ϱ_M , p_A , p_M und ϱ eliminieren. Als Ergebnis der etwas mühsamen Rechnung⁷ findet man genau den Ausdruck (17).

Die Näherung (17) ist die einzige, die sich mit dem soeben verwendeten klassischen Modell reproduzieren läßt. Schon eine Berücksichtigung von b_3 würde Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen einschließen und somit eine getrennte Beschreibung der beiden Komponenten des Reaktionsgemisches unmöglich machen. Zur Berechnung höherer Wechselwirkungskorrekturen müßte man also doch von unserem quantenmechanischen Modell ausgehen.

⁷ Einzelheiten siehe G. SPIES, Diplomarbeit, Institut für Theoretische Physik der Universität München, September 1964.