

01;02;03

## Поступательные статистические суммы и константы равновесия для атомных и молекулярных частиц

© С.И. Иголкин

Балтийский государственный технический университет, С.-Петербург  
E-mail: kaf\_m4@bstu.spb.su

Поступило в Редакцию 20 ноября 2000 г.

Рассмотрены особенности вычисления статистических сумм для объектов, имеющих конечные размеры. Показано, что для атомных, молекулярных и более протяженных кластерных объектов имеют место пространственные ограничения исходных допущений статистического подхода. Значения, вычисленные для материальной точки или объектов типа электрона, применительно к атомным частицам являются завышенными.

Сравниваются классические выражения кинетических и статистических констант равновесия реакций образования и распада двухатомных молекул. Обнаруженные расхождения устраняются корректировкой формул для поступательных статистических сумм.

**1. Классическая формула и ее особенности.** Задача проведения детальных кинетических расчетов реакций диссоциации и реакций с участием многоатомных кластерных частиц приводит к необходимости проведения строгого анализа стандартных методов определения величин, входящих в кинетические уравнения и константы равновесия. В этой связи заслуживает внимания множитель, выражающий поступательную статистическую сумму элементарной неделимой частицы, атома или молекулы.

Изложенный в классических монографиях [1,2] вывод значения статистической поступательной суммы основан на выражении для элементарного фазового объема, содержащего частицу массой  $M$  и имеющего геометрические размеры, связанные с импульсом частицы соотношением неопределенностей Гейзенберга:

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta x \Delta y \Delta z = \left( \frac{h}{2\pi} \right)^3. \quad (1)$$

В результате определения числа независимых и не повторяющихся энергетических состояний системы путем интегрирования по рассматриваемому объему газа  $V$  выводится известное выражение для статистической суммы поступательного движения:

$$Z_m = \left( \frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V. \quad (2)$$

Из внешнего вида данной конечной формы ясно, что статистическая сумма никак не связана с геометрическими размерами частиц. Это вполне естественно, поскольку исходная зависимость величины фазового объема написана для материальной точки или объекта типа электрона, с ярко выраженными волновыми свойствами или большой длиной волны де Бройля.

Базовое допущение о том, что (1) и (2) выведены для идеального совершенного газа, не оправдывает применения этих формул для атомно-молекулярных объектов, поскольку и фазовый объем частицы, и размер сосуда  $V$  входят в расчетные зависимости в явном, конечном виде.

При аккуратном рассмотрении вопроса нетрудно видеть, что частицы, имеющие конечные размеры порядка атомных, т. е. атомы, молекулы, и, тем более, кластеры, несмотря на их малость, нельзя считать материальными точками или простыми волновыми объектами.

Сказанное, в частности, означает, что внутри физического объема пространства, занятого одним атомом, может поместиться много разных частиц, удовлетворяющих соотношению (1) — ядро, электроны этого же атома и т. д. Однако этот объем может занимать только один (!) целый атом.

Обнаруженное противоречие представляется достаточно существенным и очевидным, поскольку, если повторить классические вычисления числа независимых энергетических состояний поступательного движения изолированного атома в физическом объеме  $V$ , соизмеримом с объемом атома, то результат никак не может быть выражен формулой (2).

**2. Кинетические формулы реакции диссоциации и константы равновесия.** Возможны два подхода к определению скоростей реакций ассоциации атомов, диссоциации димеров и соответственно к вычислению константы равновесия прямой и обратной реакции.

Приведем выражение для константы равновесия реакции образования димеров из метода статистических сумм [2]:

$$K_S = \frac{P_1^2}{P_2} = \sqrt{kT} \cdot \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \cdot M^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\nu_{vib}}{I_2} \cdot \frac{g_1^2}{g_2} \cdot e^{-\frac{\varphi_d}{kT}}. \quad (3)$$

Здесь  $M$  — масса атома;  $\nu_{vib}$  — собственная частота колебаний димера;  $I_2$  — его момент инерции вращения;  $g_{1,2}$  — электронные статистические веса атома и димера;  $\varphi_d$  — энергия диссоциации.

Формула (3) получена раскрытием выражений для частных статистических сумм  $Z$  свободных атомов и двухатомных молекул в объеме газа  $V$ :

$$K_S = \frac{Z_1^2}{Z_2} = \frac{Z_{m1}^2 \cdot Z_{e1}^2}{V \cdot Z_{m2} \cdot Z_{vib} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{e2}}. \quad (4)$$

Весьма часто используется иной, кинетический подход к определению константы равновесия [2,3].

В соответствии с кинетическими законами уравнение образования двухатомной молекулы записывается в виде баланса скорости реакции ассоциации при трехчастичном соударении одиночных атомов и скорости развала димера при ударах атомов высокоэнергетичного "хвоста" максвелловского распределения:

$$\frac{dn_2}{dt} = \alpha \cdot 2n_1^3 \sigma_a^2 \bar{v}^2 \overline{\Delta v_L} \tau_c \left(1 - e^{-\frac{E_L}{kT}}\right)^s - \beta \cdot n_2 n_1 \sigma_d \bar{v} \overline{\Delta v_H} e^{-\frac{E_H}{kT}}, \quad (5)$$

где  $\sigma$  — сечение столкновения;  $\bar{v}$  — средняя скорость движения частицы;  $\overline{\Delta v_L}$ ,  $\overline{\Delta v_H}$  — поправки к средней скорости реагирующих медленных и быстрых частиц максвелловского распределения;  $\tau_c$  — характерное время столкновения двух атомов, обычно принимаемое как  $\tau_c = \frac{\sqrt{\sigma}}{v}$ ;  $E_H$ ,  $E_L$  — верхний и нижний энергетические пороги реакции;  $n_2$  — концентрация основного состояния димера;  $n_1$  — концентрация свободных атомов;  $\alpha$  и  $\beta$  — поправочные коэффициенты, учитывающие вероятность перехода.

Первый член уравнения (5) отвечает за скорость образования димера. Второй член выражает скорость распада в результате ударов с частицами, имеющими энергию выше пороговой.

Для стационарного состояния, когда левая часть (5) равна нулю, имеет место кинетическая константа равновесия:

$$K_k = \frac{P_n^2}{P_{n2}} = kT \cdot \frac{\beta}{\alpha} 2\sigma^{-\frac{3}{2}} \frac{\overline{\Delta v_H}}{\overline{\Delta v_L}} \frac{e^{-\frac{E_H}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{E_L}{kT}}\right)^S}.$$

В упрощенном виде эта константа может быть записана как

$$K_k \approx kT \cdot 2\sigma^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_H}{kT}}. \quad (6)$$

Принципиальным отличием выражений (3) и (6) является использование либо сечения столкновения  $\sigma$ , либо массы  $M$  в качестве постоянных множителей перед экспонентой, отвечающей за энергетику реакции. Причиной расхождений, достигающих для разных рабочих тел порядков величины, является особенность определения поступательных статистических сумм тяжелых частиц, к которым относятся атомы и молекулы.

**3. Поступательная статистическая сумма для тяжелых частиц.** В силу неопределенности величины "характерного размера" атома или молекулы, а также особенностей выбора  $V$  получение строгой формулы для статистической суммы не вполне очевидно. Проясняют ситуацию следующие оценки и рассуждения.

Выражение для элементарного фазового объема, занимаемого любой частицей, согласно (2), содержит произведение  $\Delta p \Delta x$ . В частицах, обладающих ярко выраженными волновыми свойствами, характерным размером является длина волны де Бройля, связанная с импульсом соотношением неопределенности (2). Для наглядности можно упрощенно представить, что фазовый объем частицы в среднем равен кубу математического ожидания длины волны де Бройля. Статистическая поступательная сумма формально оказывается равной числу таких объемов в сосуде  $V$  при температуре  $T$ .

В атомных и молекулярных частицах, если не детализировать их внутреннюю структуру, характерный размер и объем есть величины постоянные, определяемые газокинетическим сечением. Они не зависят от энергии и импульса:

$$r \approx \sqrt{\sigma}, \quad v \approx \sigma^{\frac{3}{2}}.$$

Реальные размеры атомов, как правило, значительно больше соответствующей длины волны де Бройля  $\lambda_D$ . В качестве примера укажем, что при температуре  $T = 0.1$  eV длина волны  $\lambda_D$  атома меди составит  $\lambda_D = 0.16$  Å, для атома азота —  $\lambda_D = 0.34$  Å. Характерные размеры атомов, как известно [4], порядка  $r_a \approx 2.5$  Å. Для сравнения: длина волны де Бройля у электрона с энергией 0.1 eV  $\lambda_D = 5.5$  Å, т.е. при практически интересных температурах, когда протекают реакции ассоциации атомов и диссоциации димеров, характерный реальный размер частиц более чем на порядок величины превосходит размер, предусмотренный для них в выражении поступательной статистической суммы (2).

Поступательная статистическая сумма медленных или неподвижных бесструктурных объектов, обладающих собственным объемом  $v$  и находящихся в объеме  $V$ , определяемая как число независимых состояний частицы в данном объеме, не подчиняется зависимости (2) ввиду достаточной определенности с возможными положениями больших частиц и их скоростями. Вероятности распределения атомов в пространстве импульсов даются распределением Максвелла. Интеграл по всем возможным значениям импульсов в объеме одного атома не зависит от координат или соотношения неопределенностей и равен единице. Интеграл по рассматриваемому объему  $V$  для системы подвижных жестких частиц, имеющих физический объем  $v = \sigma r$ , дает простое значение статистической суммы или числа независимых положений в объеме  $V$ :

$$Z_m = \frac{V}{v} = \frac{V}{\sigma \cdot r} \approx \frac{V}{\sigma^{\frac{3}{2}}}. \quad (7)$$

Вопрос о применении той или иной формулы, очевидно, связан с контекстом решаемой физической задачи. Зная характерную температуру, из сопоставления реальных размеров объекта и соотношения неопределенностей при этой температуре следует выбрать наибольший из собственных фазовых объемов: волны или частицы. Затем интегрированием по объему и импульсам определяется число различающихся разрешенных состояний. Подчеркнем, что приведенные рассуждения справедливы применительно к единым, неделимым атомно-молекулярным объектам, без учета их внутренней структуры.

Подстановка выражения (7) в (4) приводит обе формулы для констант равновесия к единой зависимости типа (6) от характерного газодинамического сечения в степени  $(-3/2)$ . Остающиеся различия

уравнений связаны с особенностями учета влияния внутренних степеней свободы молекул–димеров и выходят за рамки настоящего обсуждения.

Таким образом, если при практически интересных температурах для поступательной статистической суммы электрона однозначно необходимо использовать формулу (2), то статистическую сумму атомных, молекулярных частиц и кластеров следует рассчитывать по формуле (7). Различия в результатах вычислений по (2) и (7) для разных рабочих тел достигают 4–5 порядков величины.

**Заключение.** При расчетах кинетических реакций с использованием статистических сумм необходимо явным образом учитывать характерные геометрические размеры рассматриваемых объектов и их скорости, определяемые условиями задачи. Предлагаемая корректировка равновесных зависимостей устраняет выявленные противоречия. Она отражает возможность вырождения разрешенных, качественно различных состояний объекта и замораживание некоторых степеней свободы системы в соответствии с конкретной физической ситуацией.

## Список литературы

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.
- [2] Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 686 с.
- [3] Бонд Дж., Уотсон К., Уэлч Дж. Физическая теория газовой динамики. М.: Мир, 1968. 556 с.
- [4] Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.