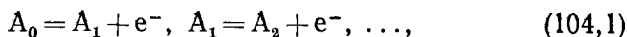


Таким образом, изменение объема при реакции связано с зависимостью константы равновесия от давления. Аналогично сказанному выше по поводу зависимости от температуры легко заключить, что увеличение давления способствует реакциям, протекающим с уменьшением объема (т. е. сдвигает в соответствующую сторону положение равновесия), а уменьшение давления — реакциям, приводящим к увеличению объема, — снова в полном согласии с принципом Ле-Шателье.

§ 104. Ионизационное равновесие

При достаточно высоких температурах столкновения частиц газа могут сопровождаться их ионизацией. Наличие этой *тепловой ионизации* приводит к установлению равновесия, при котором определенные доли полного числа частиц газа находятся на различных ступенях ионизации. Рассмотрим тепловую ионизацию одноатомного газа; этот случай представляет наибольший интерес, так как к моменту наступления тепловой ионизации химические соединения обычно уже полностью диссоциированы.

С термодинамической точки зрения ионизационное равновесие есть частный случай химического равновесия, соответствующий одновременно происходящим «реакциям ионизации», которые можно записать в виде



где символ A_0 обозначает нейтральный атом, A_1, A_2, \dots — одно-, двух- и т. д. кратно ионизованные атомы, e^- — электрон. В применении к этим реакциям закон действующих масс приводит к системе уравнений

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = PK_p^{(n)}(T) \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (104,2)$$

где c_0 — концентрация нейтральных атомов, c_1, c_2, \dots — концентрации ионов различной кратности, c — концентрация электронов (каждая из этих концентраций определяется как отношение числа частиц данного рода к полному числу частиц, в том числе электронов). К этим уравнениям должно быть присоединено уравнение, выражающее электрическую нейтральность газа в целом:

$$c = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \dots \quad (104,3)$$

Система уравнений (104,2—3) определяет концентрации различных ионов при ионизационном равновесии.

Константы равновесия $K_p^{(n)}$ могут быть без труда вычислены. Все газы, участвующие в реакциях (газы нейтральных атомов,

ионов, электронов), одноатомны и обладают постоянными теплоемкостями $c_p = 5/2$, а их химические постоянные равны

$$\zeta = \ln \left[g \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right],$$

где m — масса частицы данного газа, g — статистический вес ее нормального состояния; для электронов $g = 2$, а для атомов и ионов $g = (2L + 1)(2S + 1)$ (L, S — орбитальный момент и спин атома или иона)¹⁾. Подставляя эти значения в формулу (102,6), получим следующее выражение для искоемых констант равновесия:

$$K_p^{(n)}(T) = \frac{g_{n-1}}{2g_n} \left(\frac{2\pi}{m} \right)^{3/2} \frac{\hbar^3}{T^{5/2}} \exp \frac{I_n}{T} \quad (104,4)$$

(*M. Saha*, 1921). Здесь m — масса электрона, а $I_n = \epsilon_{0n} - \epsilon_{0, n-1}$ — энергия n -й ионизации (n -й ионизационный потенциал) атома.

Степень n -кратной ионизации газа становится порядка единицы, когда по мере увеличения температуры константа равновесия $K_c^{(n)} = PK_p^{(n)}$, уменьшаясь, достигает величины порядка единицы. Весьма существенно, что, несмотря на экспоненциальный характер температурной зависимости константы равновесия, это происходит не при $T \sim I_n$, а уже при значительно более низких температурах. Причина этого заключается в малости коэффициента при экспоненциальном множителе $\exp(I_n/T)$; действительно, величина

$$\frac{P}{T} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} = \frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2},$$

вообще говоря, очень мала — при $T \sim I$ она порядка величины отношения атомного объема к объему V/N , приходящемуся в газе на один атом.

Таким образом, газ будет существенным образом ионизован уже при температурах, малых по сравнению с энергией ионизации. В то же время число возбужденных атомов в газе будет еще крайне мало, так как энергия возбуждения атома, вообще говоря, того же порядка величины, что и энергия ионизации. Когда же T сравнивается с энергией ионизации, то газ уже практически полностью ионизован. При температурах порядка величины энергии отрыва последнего электрона атома газ можно считать состоящим из одних только электронов и голых ядер.

Энергия I_1 отрыва первого электрона обычно заметно меньше следующих энергий I_n ; поэтому существует такая область тем-

¹⁾ По указанным ниже причинам можно считать, что даже в существенно ионизованном газе все атомы и ионы находятся в нормальном состоянии.

Если нормальное состояние атомов (или ионов) обладает тонкой структурой, то мы предполагаем, что T велико по сравнению с интервалами этой структуры.

ператур, в которой можно считать, что наряду с нейтральными атомами в газе имеются лишь однократно заряженные ионы. Вводя *степень ионизации* газа α как отношение числа ионизованных атомов к полному числу атомов, будем иметь

$$c = c_1 = \frac{\alpha}{1+\alpha}, \quad c_0 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha},$$

и уравнение (104,2) даст: $(1-\alpha^2)/\alpha^2 = PK_p^{(1)}$, откуда

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1+PK_p^{(1)}}}, \quad (104,5)$$

чем полностью определяется зависимость степени ионизации от давления и температуры (в рассматриваемой области температур).

§ 105. Равновесие по отношению к образованию пар

При чрезвычайно высоких температурах, сравнимых с энергией покоя электрона mc^2 ¹⁾, столкновения частиц в веществе могут сопровождаться образованием электронных пар (электронов и позитронов); в результате само число частиц становится величиной не заданной, а определяющейся условиями теплового равновесия.

Образование пар (и их аннигиляция) может рассматриваться с термодинамической точки зрения как «химическая реакция» $e^+ + e^- = \gamma$, где символы e^+ и e^- обозначают позитрон и электрон, а символ γ — один или несколько фотонов. Химический потенциал газа фотонов равен нулю (§ 63). Поэтому условие равновесия по отношению к образованию пар будет иметь вид

$$\mu^- + \mu^+ = 0, \quad (105,1)$$

где μ^- и μ^+ — химические потенциалы электронного и позитронного газов. Подчеркнем, что под μ подразумевается здесь релятивистское выражение для химического потенциала, включающее энергию покоя частиц (ср. § 27), которая существенным образом участвует в процессе образования пар.

Уже при температурах $T \sim mc^2$ число образовавшихся (в единице объема) электронных пар очень велико по сравнению с атомной электронной плотностью (см. примечание на следующей странице). Поэтому можно с достаточной точностью считать, что число электронов равно числу позитронов. Тогда $\mu^- = \mu^+$, и условие (105,1) дает: $\mu^- = \mu^+ = 0$, т. е. в равновесии химические потенциалы электронов и позитронов должны быть равны нулю.

¹⁾ Энергия $mc^2 = 0,51 \cdot 10^6$ эв, так что температура $mc^2/k = 6 \cdot 10^9$ град.