

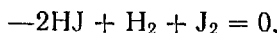
Закон действующих масс чаще всего выражают не через парциальные давления, а через так называемые молярные доли:

$$c_i = \frac{p_i}{p}.$$

Подставляя c_i в (68,6), получаем

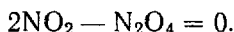
$$\frac{c_1^{v_1} c_2^{v_2}}{c_3^{v_3}} = p^{-\sum v_i} K(T). \quad (68,9)$$

Из формулы (68,9) следует, что если реакция происходит без изменения числа молей, так что $v_3 = v_1 + v_2$, равновесие не зависит от общего давления в системе p . Примером таких реакций может служить реакция диссоциации йодистого водорода:



для которой $v_1 = 1$, $v_2 = 1$, $v_3 = -2$.

Если реакция происходит с изменением числа молей, так что $v_3 \neq (v_1 + v_2)$, то изменение общего давления сдвигает равновесие. Это значит, что при изменении общего давления отношение между молярными долями исходного вещества и продукта реакции изменяется. Пусть, например, происходит диссоциация молекулы двуокиси азота N_2O_4 на две молекулы NO_2 . Записываем реакцию в виде



Коэффициентами реакции будут $v_{\text{NO}_2} = 2$, $v_{\text{N}_2\text{O}_4} = -1$, так что реакция идет с увеличением числа молей. Закон действующих масс гласит:

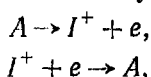
$$\frac{c_{\text{NO}_2}^2}{c_{\text{N}_2\text{O}_4}} = p^{-1} K(T).$$

При уменьшении общего давления число молекул NO_2 увеличивается, т. е. увеличивается процент распавшихся молекул N_2O_4 в равновесной смеси. Таким образом, если реакция идет с увеличением числа молей, $|v_3| > v_1 + v_2$, то понижение общего давления ей благоприятствует, а повышение давления — препятствует. В случае реакций, идущих с уменьшением числа молей, $|v_3| < v_1 + v_2$, изменение общего давления действует в обратном направлении.

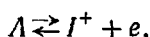
§ 69. Тепловая диссоциация атомов

Мы упоминали ранее о происходящей при очень высоких температурах тепловой диссоциации атомов. Когда температура достигает таких высоких значений, что тепловая энергия kT оказывается сравнимой с энергией, которую нужно затратить

на вырывание электрона из электронной оболочки атома (энергии ионизации), то происходит тепловая ионизация атомов. Атомы диссоциируют на положительно заряженный ион и электроны, которые образуют соответствующие идеальные газы. Наряду с процессом ионизации происходит и обратный процесс — рекомбинация, — в ходе которого ион и электрон соединяются в нейтральный атом. Таким образом, при очень высокой температуре в веществе идут две реакции:



где A означает атом и I^+ — ион (для простоты мы ограничиваемся случаем однократной ионизации). Если в системе поддерживаются постоянные условия, температура и давление, то в ней установится равновесное состояние, при котором число ионизаций равно числу рекомбинаций. Система, в которой происходит равновесная реакция



в принципе ничем не отличается от системы, в которой идет равновесная химическая реакция. Для нее может быть написан закон действующих масс в виде

$$\frac{c_{I^+} c_e}{c_A} = \rho^{(\nu_A - \nu_{I^+} - \nu_e)} K(T) = \frac{K(T)}{\rho}, \quad (69,1)$$

где c_e , c_{I^+} , c_A — молярные доли электронного, ионного и атомного газов. Константа $K(T)$ равна

$$\ln K(T) = \frac{5}{2} \ln kT + j_e - \frac{\Delta \epsilon_0}{kT}. \quad (69,2)$$

В формуле (69,2) все величины, относящиеся к иону и атому, сократились, поскольку различием в массе иона и атома можно пренебречь. Химическая постоянная электронного газа равна

$$j_e = \ln \left[\left(\frac{2\pi m_e}{h^2} \right)^{3/2} \right].$$

Величина $\Delta \epsilon_0$ представляет энергию ионизации атома.

Таким образом,

$$\frac{c_{I^+} c_e}{c_A} = \frac{1}{\rho} e^{\left(\frac{5}{2} \ln kT + j_e - \frac{\Delta \epsilon_0}{kT} \right)} = \frac{K(T)}{\rho}. \quad (69,3)$$

Вместо молярных долей удобнее ввести другую, более наглядную величину, именуемую степенью диссоциации. Пусть α -я часть атомов испытывает диссоциацию, так что из N атомов возникает $N(1 + \alpha)$ частиц. Величина α , характеризующая

долю ионизовавшихся атомов, называется степенью диссоциации. Очевидно, имеем

$$c_{I+} = \frac{\alpha}{1+\alpha}, \quad c_e = \frac{\alpha}{1+\alpha}, \quad c_A = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}.$$

Подставляя молярные доли, выраженные через степень диссоциации в (69,3), находим

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{K}{p},$$

откуда

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{p}{K}}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{p}{(kT)^{3/2}} \cdot \left(\frac{h^2}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp \frac{\Delta \epsilon_0}{kT}}}. \quad (69,4)$$

Из последней формулы видно, что степень диссоциации быстро растет с температурой. Оценки числовых значений величин, входящих в предэкспоненциальный множитель в знаменателе, показывают, что последний весьма мал.

Поэтому, если только $\Delta \epsilon_0/kT$ не очень велико, все подкоренное выражение, а с ним и α — порядка единицы. Это означает, что при kT , сравнимых с энергией ионизации, газ оказывается практически нацело ионизованным:

$$\alpha \approx 1; \quad c_{I+} \approx \frac{1}{2}; \quad c_e \approx \frac{1}{2}; \quad c_A \approx 0.$$

Степень ионизации растет также с понижением общего давления. Последнее находится в полном соответствии со сказанным в конце § 68 для реакции, идущей с увеличением числа молей.

Известным приложением формулы (69,4) является применение ее к разъяснению на первый взгляд весьма страшной особенности спектра солнечной атмосферы. В астрофизике был разработан метод исследования спектров, исходящих из различных слоев солнечной атмосферы (хромосферы). Исследования показали, что в более глубоких областях атмосферы, в которых температура выше, степень диссоциации паров кальция ниже, чем степень их диссоциации во внешних, более холодных слоях. В случае кальция потенциал ионизации составляет 6 эв. Степень ионизации α при 6000°K и давлении $p = 1 \text{ атм}$ составляет всего 8%, тогда как при той же температуре и давлении 10^{-2} атм она достигла 65%. Объяснение заключается в том, что благодаря влиянию предэкспоненциального члена, содержащего p в формуле (69,4), увеличение степени диссоциации с уменьшением давления идет быстрее, чем уменьшение ее с понижением температуры при переходе от более глубоких к поверхностным слоям солнечной атмосферы.