

Лекция XIV

1. Химическое равновесие.

Уравнение химической реакции общего вида можно представить в форме

$$\sum_{a=0}^I \nu_a A_a \equiv \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_I A_I = 0, \quad (\text{XIV.1.1})$$

где A_a - химические символы реагирующих веществ, $a = 1, \dots, I$, ν_a - целые числа, отвечающие данной реакции. Например, в случае превращения гремучего газа в воду имеем

$$2H_2 + O_2 - 2H_2O = 0 \quad (\text{XIV.1.2})$$
$$A_1 = H_2, \quad \nu_1 = 2; \quad A_2 = O_2, \quad \nu_2 = 1; \quad A_3 = H_2O, \quad \nu_3 = -2$$

Химическое равновесие обычно достигается в химических реакциях, протекающих при постоянных давлении и температуре (в автоклавах). В этих условиях при равновесии минимален термодинамический потенциал Гиббса G :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_a \mu_a dN_a, \quad (\text{XIV.1.3})$$

где μ_a - химический потенциал a -ого вещества, N_a - средние числа частиц различных веществ, участвующих в реакции.

Рассмотрим любое вещество, например A_1 . Условие минимума G при $P = const$ и $T = const$ дает

$$\frac{dG}{dN_1} \equiv \frac{\partial G}{\partial N_1} + \frac{\partial G}{\partial N_2} \frac{dN_2}{dN_1} + \dots + \frac{\partial G}{\partial N_l} \frac{dN_l}{dN_1} = 0 \quad (\text{XIV.1.4})$$

Изменение числа частиц различных сортов связано уравнением реакции (XIV.1.1): если N_1 изменяется на v_1 , то N_a изменяется на v_a , т.е.

$$\frac{dN_a}{dN_1} = \frac{v_a}{v_1}, \quad a = 1, 2, \dots, l \quad (\text{XIV.1.5})$$

Подставляя это соотношение в уравнение (XIV.1.4) и учитывая равенство $\mu_a = (\partial G / \partial N_a)_{T,P}$, получаем условие химического равновесия

$$\sum_a v_a \mu_a \equiv v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 + \dots + v_l \mu_l = 0. \quad (\text{XIV.1.6})$$

2. Закон действующих масс.

Если реагирующие вещества – идеальные газы или разреженные растворы, то условие равновесия (XIV.1.6) принимает простой вид. В этом случае

$$e^{\frac{\mu_a}{T}} = c_a V_Q^{(a)} e^{\frac{F_j^{(a)}}{T}}, \quad e^{-\frac{F_j^{(a)}}{T}} = z_i^{(a)} = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i^{(a)}}{T}}, \quad (\text{XIV.2.1})$$

где c_a – концентрация, $V_Q^{(a)}$ – квантовый объем и $z_i^{(a)}$ – статистическая сумма по внутренним степеням свободы a – го вещества (см. Лекцию IX). Логарифмируя (XIV.2.1) и подставляя в условие (XIV.1.6), имеем

$$\sum_a \nu_a \ln c_a = -\sum_a \nu_a \left[\ln V_Q^{(a)} + \frac{F_i^{(a)}}{T} \right]. \quad (\text{XIV.2.2})$$

Отсюда окончательно получаем

$$\prod_a c_a^{\nu_a} = K_c(T), \quad K_c(T) = \exp \left\{ -\sum_a \nu_a \left[\ln V_Q^{(a)} + \frac{F_i^{(a)}}{T} \right] \right\}, \quad (\text{XIV.2.3})$$

– закон действующих масс (для концентраций), где $K_c(T)$ – функция только температуры.

В качестве примера найдем степень диссоциации молекулярного водорода на атомарный,

$$H_2 - 2H = 0. \quad (\text{XIV.2.4})$$

Определяющим обстоятельством в теории молекул является малость отношения массы электрона к массе молекулы: $m/M \sim 10^{-4}$. При этом отношение энергии электронного возбуждения ε_0 к колебательной ε_v и вращательной ε_r энергиям равно

$$\varepsilon_0 : \varepsilon_v : \varepsilon_r = 1 : (m/M)^{1/2} : (m/M) \quad (\text{XIV.2.5})$$

Для водорода имеем

$$\varepsilon_0 \approx 10^5 \text{ K}, \quad \varepsilon_v \approx 10^3 \text{ K}, \quad \varepsilon_r \approx 100 \text{ K} \quad (\text{XIV.2.6})$$

При низких температурах $T \ll \varepsilon_r$ ни вращательные, ни колебательные степени свободы не возбуждаются, так что внутренние статистические суммы связаны только со спиновыми степенями свободы и отсчетом энергии

$$z_i^{(H_2)} = 4e^{-\frac{\varepsilon_{H_2}}{T}}, \quad z_i^{(H)} = 2e^{-\frac{\varepsilon_H}{T}} \quad (\text{XIV.2.7})$$

Если энергию отсчитывать от энергии молекулы, то

$$\varepsilon_{H_2} = 0, \quad \varepsilon_H = \varepsilon_0/2, \quad 2\varepsilon_H - \varepsilon_{H_2} = \varepsilon_0 \quad (\text{XIV.2.8})$$

- энергия диссоциации. Тогда закон действующих масс (XIV.2.3) дает

$$\frac{c_{H_2}}{c_H^2} = \exp \left\{ - \left[\ln \left(\frac{2\pi \hbar^2}{2MT} \right)^{3/2} - 2 \ln \left(\frac{2\pi \hbar^2}{MT} \right)^{3/2} - 2 \frac{\varepsilon_0}{2T} \right] \right\} = \left(\frac{4\pi \hbar^2}{M} \right)^{3/2} e^{\frac{\varepsilon_0}{T}} \quad (\text{XIV.2.9})$$

При высоких температурах необходимо учитывать колебание и вращение молекулы H_2 .

3. Ионизационное равновесие.

При достаточно высоких температурах столкновения частиц могут сопровождаться ионизацией. Рассмотрим тепловую ионизацию одноатомного газа. Пусть A_0 – символ нейтрального атома, A_n – n -кратно ионизованного, а e – электрона. Тогда процессы последовательных ионизаций можно считать частным случаем химических реакций, см. (XIV.1.1):

$$A_0 - A_1 - e = 0, \quad A_1 - A_2 - e = 0, \quad \dots \quad (\text{XIV.3.1})$$

В простейшем случае первой ионизации имеем

$$\begin{aligned} v_0 = 1, \quad z_0 = g_0 e^{\frac{l}{T}}, \quad v_0^{(0)} &= \left(\frac{2\pi\hbar^2}{MT} \right)^{3/2}, \\ v_1 = -1, \quad z_1 = g_1, \quad v_0^{(1)} &= \left(\frac{2\pi\hbar^2}{MT} \right)^{3/2}, \\ v_e = -1, \quad z_e = g_e, \quad v_0^{(e)} &= \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2}, \end{aligned} \quad (\text{XIV.3.2})$$

где M – масса нейтрального атома, m – масса электрона, $g_e = 2$, а l – первый ионизационный потенциал. Поскольку $m \ll M$, то масса иона практически равна M . Подставляя (XIV.3.2) в закон действующих масс (XIV.2.3), приходим к соотношению

$$\frac{c_1 c_e}{c_0} = \frac{g_1 g_e}{g_0} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{l}{T}}, \quad (\text{XIV.3.3})$$

которое называется уравнением Саха.

Для числа частиц в объеме V получаем

$$\frac{N_1 N_e}{N_0} = \frac{g_1 g_e}{g_0} \frac{V}{V_0^{(e)}} e^{-\frac{I}{T}} \quad (\text{XIV.3.4})$$

При $T \sim I$ квантовый объем порядка борковского объема, $V_0^{(e)} \sim a_B^3$, предэкспоненциальный фактор в (XIV.3.4) велик, так что процесс ионизации становится заметным при температурах много меньше потенциала ионизации, $T \ll I$.

Так, например, для атома водорода

$$H - p - e = 0, \quad (\text{XIV.3.5})$$

потенциал ионизации – энергия электрона на первой боровской орбите – $I = me^4/2\hbar^2$, $g_p = 2$, $g_e = 2$, $g_H = 2 \cdot 2 = 4$. В силу электронейтральности $c_p = c_e$, и уравнение Саха принимает вид

$$\frac{c_H(T)}{[c_p(T)]^2} = (4\pi)^{3/2} \left(\frac{I}{T}\right)^{3/2} e^{\frac{I}{T}} \cdot a_B^3, \quad a_B = \hbar^2/me^2. \quad (\text{XIV.3.6})$$

Согласно теории горячей Вселенной через $\sim 4 \cdot 10^5$ лет после Большого взрыва она остыла примерно до 4000К. При таких температурах протоны и электроны, образующие горячую плазму, рекомбинируют в водород.

Определим температуру рекомбинации T_R из условия, что половина протонов, подхватив электроны, превратилась в атомы водорода

$$c_H(T_R) = c_p(T_R) \quad (\text{XIV.3.7})$$

Хотя в настоящее время концентрация протонов во Вселенной равна

$$c_{p0} = 0.259 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{см}^3} \approx 0.26 \frac{1}{\text{м}^3}, \quad (\text{XIV.3.8})$$

т.е. в четырех кубометрах содержится в среднем примерно один протон, при температуре $T \sim T_R$ их концентрация была значительно выше

$$c_H(T) = c_{p0} \left(\frac{T}{T_r} \right)^3, \quad T_r = 2.726, \quad (\text{XIV.3.9})$$

поскольку с тех пор Вселенная расширилась в T/T_r раз.

Уравнение Саха с условием (XIV.3.7) дает для температуры рекомбинации значение

$$T_R = 3830\text{K}, \quad (\text{XIV.3.10})$$

причем концентрации равны

$$c_H(T_R) = c_p(T_R) = 718 \frac{1}{\text{см}^3}. \quad (\text{XIV.3.11})$$

С учетом равенств (XIV.3.8)-(XIV.3.10) уравнение Саха дает

$$c_H(T) = 9.02 \cdot 10^{-16} \left(\frac{T_R}{T} \right)^{-9/2} e^{41219 \frac{T_R}{T}} \frac{1}{\text{см}^3}. \quad (\text{XIV.3.12})$$

Нетрудно проверить, что при $T = T_R$ приходим к значению (XIV.3.11), поскольку $\exp(41.219) = 7.96 \cdot 10^{17}$. С возрастанием температуры водород диссоциирует на протоны и электроны:

$$c_H(T) = 102, 0.15 \text{ и } 3.2 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{см}^3} \quad \text{при}$$

$T = 4000, 5000 \text{ и } 6000\text{K}$, соответственно. Наоборот, при остывании Вселенной, т.е. при ее расширении, процесс рекомбинации растет экспоненциально:

$$c_H(T) = 2.6 \cdot 10^3, 7.6 \cdot 10^3 \text{ и } 2.1 \cdot 10^7 \frac{1}{\text{см}^3} \quad \text{при } T = 3700, 3600 \text{ и } 3000\text{K}, \text{ соответственно.}$$

Вещество становится практически прозрачным для фотонов ($a_B^3 \approx 1.5 \cdot 10^{-25} \text{см}^3$), и они выходят из термодинамического равновесия с ним. При дальнейшем расширении Вселенной эти реликтовые фотоны “остывают” в соответствии с распределением Планка (XIII.3.5). В настоящее время их температура надежно измерена

$$T_r = 2.726 \pm 0.005\text{K} \quad (\text{XIV.3.13})$$

(с момента рекомбинации водорода Вселенная расширилась в $T_R/T_r = 1405 \approx 1400$ раз).

Установлено также, что это космическое фоновое излучение в высокой степени однородно и изотропно. Это служит подтверждением космологического принципа, согласно которому Вселенная на сверхгалактических масштабах однородна и изотропна.

4. Равновесие по отношению к образованию e^+e^- - пар.

Для равновесных концентраций электронов c_- и позитронов c_+ распределение Ферми-Дирака, см. (IX.2.3) и (X.2.4), дает

$$c_{\pm} = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} \frac{4\pi p^2 dp}{e^{\frac{\varepsilon(p) - \mu_{\pm}}{T}} + 1}, \quad \varepsilon(p) = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}. \quad (\text{XIV.4.1})$$

С термодинамической точки зрения рождение и аннигиляция электрон-позитронных пар

$$e^+ + e^- \rightleftharpoons 2\gamma \quad (\text{XIV.4.2})$$

– химические реакции. В соответствии с (XIV.1.6) имеем

$$\mu_+ + \mu_- - 2\mu_{\gamma} = 0 \quad (\text{XIV.4.3})$$

Поскольку химический потенциал фотонов $\mu_{\gamma} = 0$, то

$$\mu_+ + \mu_- = 0, \quad \mu_- = -\mu_+ \equiv \mu \quad (\text{XIV.4.4})$$

и для определения концентраций получаем уравнения

$$c_{\pm} = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} \frac{4\pi p^2 dp}{e^{\frac{\varepsilon(p) \mp \mu}{T}} + 1}, \quad c_- - c_+ = c_p. \quad (\text{XIV.4.5})$$

Последнее равенство следует из электронейтральности системы (для электрон-протонной плазмы). Рассмотрим предельные случаи этих уравнений.

а) *Нерелятивистский невырожденный газ электронов и позитронов.*

В этом случае $\varepsilon(p) = mc^2 + p^2/2m$. Полагая

$$\mu = mc^2 + \tilde{\mu}, \quad \tilde{\mu} < 0, \quad |\tilde{\mu}|/T \gg 1 \quad (\text{XIV.4.6})$$

для электронов получаем как обычно

$$\varepsilon(p) - \mu = \frac{p^2}{2m} - \tilde{\mu}, \quad (\text{XIV.4.7})$$

а для позитронов соответственно имеем

$$\varepsilon(p) + \mu = 2mc^2 + \frac{p^2}{2m} + \tilde{\mu} \approx 2mc^2 \gg T. \quad (\text{XIV.4.8})$$

С учетом этих условий интегралы в (XIV.4.5) дают

$$c_- = \frac{2}{V_Q} e^{\frac{\tilde{\mu}}{T}}, \quad c_+ = \frac{2}{V_Q} e^{-\frac{2mc^2 + \tilde{\mu}}{T}}, \quad V_Q = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2}. \quad (\text{XIV.4.9})$$

Отсюда для определения концентраций следуют уравнения

$$c_- c_+ = \frac{4}{V_Q} e^{-\frac{2mc^2}{T}}, \quad c_- - c_+ = c_p, \quad (\text{XIV.4.10})$$

т.е. условие равновесия в виде закона действующих масс.

б) Релятивистский газ электронов и позитронов.

При температурах $T \gg mc^2$ количество e^+e^- – пар велико по сравнению с числом протонов и можно считать, что $c_+ = c_-$. Это условие зарядовой симметрии приводит к равенству

$$\int_0^{\infty} \frac{4\pi p^2 dp}{e^{\frac{\varepsilon(p)-\mu}{T}} + 1} = \int_0^{\infty} \frac{4\pi p^2 dp}{e^{\frac{\varepsilon(p)+\mu}{T}} + 1}, \quad (\text{XIV.4.11})$$

которое дает $\mu = 0$, т.е. $\mu_+ = \mu_- = 0$. Таким образом, в релятивистском случае, когда частицы эффективно становятся безмассовыми, их химические потенциалы равны нулю, как и для фотонов. Для тех и других это связано с механизмом установления термодинамического равновесия.