

# ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

## Лекция 9 Химические реакции.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

## План лекции:

## План лекции:

- Закон действующих масс

## План лекции:

- Закон действующих масс
- Теплота реакции

## План лекции:

- Закон действующих масс
- Теплота реакции
- Ионизация

## План лекции:

- Закон действующих масс
- Теплота реакции
- Ионизация
- Диссоциация

# Химические реакции.

## Закон действующих масс

Рассмотрим химическую реакцию, уравнение которой символически можно записать так:  $\sum \nu_i A_i = 0$ , где  $\nu_i$  - *стехиометрические коэффициенты*. Например, для реакции  $2H_2 + O_2 - 2H_2O = 0$  коэффициенты  $\nu_{H_2} = 2$ ,  $\nu_{O_2} = 1$ ,  $\nu_{H_2O} = -2$ . Для  $\delta N_0$  актов реакции количества участвующих в ней молекул изменяются на  $\delta N_i = -\nu_i \delta N_0$ . Если процесс идет при постоянных значениях давления и температуры, то потенциал Гиббса смеси  $\Phi = \Phi(T, P, N_1, N_2, \dots)$  изменяется при этом на

$$\delta \Phi = \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \delta N_i = -\delta N_0 \sum \nu_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = -\delta N_0 \sum \nu_i \mu_i. \quad (528)$$

Здесь  $\mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial N_i}$  — химический потенциал вещества  $A_i$ .

Условие равновесия  $\delta \Phi = 0$  сводится к равенству

$$\sum \nu_i \mu_i = 0. \quad (529)$$

# Химические реакции.

Если о компонентах реакции можно говорить как об идеальных газах, то  $\Phi = \sum_i \Phi_i(T, P, N_i)$ . Тогда

$$\mu_i = T \ln P_i + \chi_i(T). \quad (530)$$

Например, для одноатомного газа

$$\mu = T \ln P_i + T \ln \left[ \frac{1}{T^{5/2}} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right]. \quad (531)$$

Условие равновесия в таком случае принимает вид

$$T \sum_i \nu_i \left( \ln P_i + \frac{\chi_i}{T} \right) = 0, \quad \text{или} \quad \prod_i (P_i)^{\nu_i} = K_P(T), \quad (532)$$

где  $K_P(T) = e^{-\sum_i \nu_i \chi_i / T}$  — константа химического равновесия.

Полученное уравнение называется законом действующих масс.



# Химические реакции.

Запишем, наконец, условие равновесия через концентрации  $c_i = N_i/N = P_i/P$ , где  $N = \sum N_i$ .

$$\prod_i (c_i)^{\nu_i} = K_c(T), \quad \text{где} \quad K_c(T) = P^{-\sum \nu_i} e^{-\sum_i \nu_i \chi_i / T}. \quad (533)$$

Зависимость условия равновесия от давления возникает, если полное число частиц в левой части уравнения реакции не равно числу частиц в правой.

Вспомним реакцию ионизации. Для ионизации атома достаточно столкновения двух частиц, а для рекомбинации необходимо тройное столкновение (третья частица унесет энергию, выделяемую при образовании атома). Чем меньше концентрация смеси, тем меньше возможность тройных столкновений. Зависимость константы реакции от давления легко получается приравниванием *скоростей реакций* — чисел образующихся в единицу времени молекул — для реакций, идущих, согласно уравнению, “направо” и “налево”.

# Химические реакции.

Подход к изучению реакций с помощью уравнений, выражающих скорости реакций, позволяет не только получить равновесное состояние, но и изучать процесс приближения к нему. Как правило, в процессе изменения веществ имеется “узкое место”, связанное с необходимостью преодоления некоторого потенциального барьера  $\Delta U$ , перейти через который удастся лишь частицам из “хвоста” распределения по энергиям. В итоге скорость реакции зависит от температуры как  $\exp(-\Delta U/T)$  (закон Аррениуса). Иной оказывается зависимость от температуры скорости реакции термоядерного синтеза, в процессе которой дейтоны проходят под кулоновским барьером благодаря туннельному эффекту.

Важную роль играют также реакции, происходящие с постоянным добавлением и удалением веществ. (Так протекают реакции в живых организмах.) Мы этот очень интересный, но очень обширный вопрос оставляем в стороне.

Отметим также, что известны относительно простые реакции, в которых приближение к равновесию происходит путем колебаний.

**Тепловой эффект реакции** В процессе химической реакции выделяется или поглощается тепло. Как его рассчитать? Количество тепла (для определенности рассматриваем процесс, протекающий при постоянном давлении и заданном значении температуры) равно изменению энтальпии смеси <sup>3</sup>  $\delta Q_P = \delta H$  и может быть выражено через изменение потенциала Гиббса, а в конечном счете — через “константу” химической реакции. Учитывая, что  $H = -T^2 \frac{\partial \Phi}{\partial T} \frac{1}{T}$ , запишем

$$\delta Q_P = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta \Phi}{T}. \quad (534)$$

Для изменения потенциала Гиббса имеем

$$\delta \Phi = -\delta N_0 \sum \nu_i \mu_i = -\delta N_0 \sum \nu_i (T \ln P_i + \chi_i), \quad (535)$$

---

<sup>3</sup> Реакция - это неравновесный процесс. Изменение энтропии смеси при указанных условиях  $dS \geq \delta Q/T$ .

$$\delta Q_P = -T^2 \delta N_0 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_P. \quad (536)$$

Изменение условий равновесия с температурой различно для тех реакций, в которых тепло выделяется, и тех, в которых поглощается. В случае если можно считать постоянными теплоемкости газов, задача о выделении тепла решается еще проще: энтальпия выражается как

$$H = \sum N_i (c_{Pi} T + \varepsilon_{0i}), \quad (537)$$

так что

$$\delta Q = -\delta N_0 \sum \nu_i (c_{Pi} T + \varepsilon_{0i}). \quad (538)$$

Если реакция происходит не при постоянном давлении, а при постоянном объеме, то выделяемое тепло определяется приростом энергии.

## Пример 1: Ионизация

В качестве примера найдем степень ионизации частично ионизованной плазмы  $\alpha(T)$  при постоянном давлении.



Пусть при очень низких температурах было  $N_0$  атомов. При повышении температуры часть атомов ионизируется, так что останется  $N_A$  атомов и  $N_I = N_e = N_0 - N_A$  ионов  $I$  и равное число электронов  $e$ . Введем степень ионизации  $\alpha \equiv N_e/N_0$ , которая меняется в пределах  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Число электронов, ионов и атомов выражаются через степень ионизации следующим образом  $N_e = N_I = \alpha N_0$ ,  $N_A = (1 - \alpha)N_0$ . Если газ достаточно разрежен, то температуры, при которых уже будет заметная степень ионизации, заметно меньше потенциала ионизации  $I$  и вклад в химический потенциал сводится к члену  $\exp(I/T)$ .

# Химические реакции.

Условие равновесия  $\mu_A = \mu_I + \mu_e$  записывается в виде

$$\begin{aligned} -T \ln \left[ \frac{T^{5/2}}{P_e} g_e \left( \frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-I/T} \right] - T \ln \left[ \frac{T^{5/2}}{P_I} g_I \left( \frac{M_I}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] = \\ = -T \ln \left[ \frac{T^{5/2}}{P_A} g_A \left( \frac{M_A}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \end{aligned} \quad (540)$$

где  $g$  – статистический вес нормального состояния. Для электронов  $g = 2$ , для атомов и ионов  $g = (2S + 1)(2L + 1)$  ( $L, S$  – орбитальный момент и спин атома или иона). Тогда

$$\frac{P_e P_I}{P_A} = T^{5/2} \frac{g_e g_I}{g_A} \left( \frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-I/T} = K_p^{-1}(T). \quad (541)$$

Выражая парциальные давления через степень ионизации, получим

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{T^{5/2}}{P} \frac{g_e g_I}{g_A} \left( \frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-I/T} \equiv \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} e^{-I/T}. \quad (542)$$

# Химические реакции.

Найдем температуру  $T_{\text{ион}}$ , при которой степень ионизации  $\alpha = 1/2$ , решая это уравнение методом последовательных приближений для разреженного газа, для которого  $T_0 \ll I$ :

$$T_{\text{ион}} \approx \frac{2I}{5 \ln(I/T_0)} \quad (543)$$

Оценка  $T/T_0$  для  $T \sim Ry \sim m_e e^4 / \hbar^2$

$$\left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} = \frac{T^{5/2}}{P} \left( \frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sim \quad (544)$$

$$\sim \frac{V}{N} \left( \frac{m_e T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sim \frac{V}{N} \left( \frac{m_e Ry}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sim \frac{V}{Na_B^3} \gg 1, \quad (545)$$

где  $a_B = \hbar^2 / m_e e^2$  – боровский радиус.

Оценим производную  $d\alpha/dT$  при  $T = T_{\text{ион}}$  где  $\alpha = 1/2$ . Из

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} e^{-I/T} \quad (546)$$

имеем

$$\left. \frac{d\alpha}{dT} \right|_{\alpha=1/2} \sim \frac{I}{T_{\text{ион}}^2} \sim \frac{\ln^2(I/T_0)}{I}. \quad (547)$$



# Химические реакции.

Найдем зависимость теплоемкости смеси от температуры при постоянном давлении. Энтальпия равна

$$H = \frac{5}{2}N_I T + \left(1 + \frac{5}{2}T\right) N_e + \frac{5}{2}N_A T = \left(1 + \frac{5}{2}T\right) \alpha N_0 + \frac{5}{2}N_0 T. \quad (548)$$

Значит

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{5}{2}(1 + \alpha)N_0 + \left(1 + \frac{5}{2}T\right) \frac{d\alpha}{dT} N_0. \quad (549)$$

При  $T \ll T_{\text{ион}}$  получим  $C_p/N_0 = 5/2$ , при  $T \approx T_{\text{ион}}$  получим

$$C_p \sim N_0 \ln^2 \frac{I}{T_0}. \quad (550)$$

При  $T \gg T_{\text{ион}}$  получим  $C_p/N_0 = 5$

# Химические реакции.

Количество тепла, поглощенное в результате  $\delta N_e$  актов ионизации, равно

$$Q_P = (\delta W)_P = \delta \left( \frac{5}{2} N_I T + \left( I + \frac{5}{2} T \right) N_e + \frac{5}{2} N_A T \right)_P = \delta N_e \left( I + \frac{5}{2} T \right). \quad (551)$$

Другой способ:

$$K_P(T) = \left( \frac{T_0}{T} \right)^{5/2} e^{I/T}, \quad (552)$$

отсюда

$$\ln K_P(T) = -\frac{5}{2} \ln T + \frac{I}{T} + \text{Const}, \quad (553)$$

значит

$$\delta Q_P = -T^2 \delta N_e \frac{\partial}{\partial T} \ln K_P = \delta N_e \left( I + \frac{5}{2} T \right). \quad (554)$$

## Пример 2: Диссоциация

Найдем теплоемкость,  $C_p$ , газа двухатомных молекул типа  $AB$  как функцию температуры, которая изменяется от комнатной до очень высокой, когда возможен процесс развала молекул на составляющие ее атомы  $A$  и  $B$  – диссоциация.

Пусть при очень низких температурах было  $N_0$  молекул. При повышении температуры часть молекул диссоциирует, так что останется  $N_m$  молекул и  $N_A = N_B = N_0 - N_m$  атомов типа  $A$  и  $B$ . Введем степень диссоциации  $\alpha \equiv N_A/N_0$ , которая меняется в пределах  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Число атомов и молекул выражаются через степень диссоциации следующим образом  $N_A = N_B = \alpha N_0$ ,  $N_m = (1 - \alpha)N_0$ .

Если газ достаточно разрежен, то температуры, при которых уже будет заметная степень диссоциации  $\leq \hbar\omega$ , и вклад в свободную энергию молекулы от колебательных степеней свободы сводится к члену  $\exp(W/T)$ . С учетом всех степеней свободы потенциал Гиббса молекулы записывается в виде

$$\Phi_m = -N_m T \ln \left[ \frac{T}{P_m} \left( \frac{MT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2IT}{\hbar^2} e^{W/T} \right] \quad (555)$$

# Химические реакции.

Для атомов типа  $A$  и  $B$  потенциал Гиббса определяется только вкладом поступательных степеней свободы

$$\Phi_A = -N_A T \ln \left[ \frac{T}{P_A} \left( \frac{m_A T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad \Phi_B = \Phi_A(A \rightarrow B) \quad (556)$$

Равновесная степень диссоциации находится из условия минимума потенциала Гиббса всей смеси, например, по числу атомов типа  $A$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_A} = \frac{\partial \Phi_A}{\partial N_A} + \frac{\partial \Phi_B}{\partial N_B} \frac{\partial N_B}{\partial N_A} + \frac{\partial \Phi_m}{\partial N_m} \frac{\partial N_m}{\partial N_A} = \mu_A + \mu_B - \mu_m = 0, \quad (557)$$

где мы ввели химпотенциал  $\mu \equiv (\partial \Phi / \partial N)_{T,P}$  и использовали, что  $\frac{\partial N_B}{\partial N_A} = 1$ ,  $\frac{\partial N_m}{\partial N_A} = -1$ .

# Химические реакции.

Вычисляя химпотенциалы и подставляя в условие минимума, получим

$$\frac{P_A^2}{P_m} = \frac{T^{3/2}}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} \left( \frac{M}{m_A m_B} \right)^{3/2} \frac{\hbar^2}{2I} e^{-W/T} \quad (558)$$

Осталось выразить парциальные давления через степень диссоциации и полное давление  $P = P_A + P_B + P_m$

$$P_A = P_B = \frac{\alpha}{1 + \alpha} P, \quad P_m = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P, \quad (559)$$

и подставить в условие равновесия

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{T^{3/2}}{P(2\pi\hbar^2)^{3/2}} \left( \frac{M}{m_A m_B} \right)^{3/2} \frac{\hbar^2}{2I} e^{-W/T} \equiv \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} e^{-W/T}, \quad (560)$$

где

$$T_0^{-3/2} \equiv \frac{1}{P(2\pi\hbar^2)^{3/2}} \left( \frac{M}{m_A m_B} \right)^{3/2} \frac{\hbar^2}{2I} \quad (561)$$

Найдем температуру  $T_{\text{дис}}$ , при которой степень диссоциации  $\alpha = 1/2$ , решая это уравнение методом последовательных приближений для разреженного газа, для которого  $T_0 \ll W$ . Имеем

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \Big|_{\alpha=1/2} = \frac{1}{3} = \left( \frac{T_{\text{дис}}}{T_0} \right)^{3/2} e^{-W/T_{\text{дис}}}. \quad (562)$$

Отсюда

$$T_{\text{дис}} = \frac{W}{(3/2) \ln(T_{\text{дис}}/T_0) + \ln 3} \approx \frac{2W}{3 \ln(W/T_0)}. \quad (563)$$

Энтальпия системы есть

$$H = \alpha N_0 W + 5N_0 T \alpha + \frac{7}{2} N_0 (1 - \alpha) T = \alpha \left( W + \frac{3T}{2} \right) N_0 + \frac{7}{2} N_0 T \quad (564)$$

Тогда теплоемкость при постоянном давлении равна

$$C_p = \frac{d\alpha}{dT} \left( W + \frac{3T}{2} \right) N_0 + \frac{3\alpha}{2} N_0 + \frac{7}{2} N_0 \quad (565)$$

При низких температурах  $T \ll T_{\text{дис}}$ , где  $\alpha \ll 1$ ,  $d\alpha/dT \rightarrow 0$  когда имеются только молекулы, теплоемкость стремится к  $7/2$ .



# Химические реакции.

При высоких температурах  $T \gg T_{\text{дис}}$  все молекулы диссоциировали и теплоемкость стремится к 5. Вблизи температуры диссоциации теплоемкость имеет максимум. Для его вычисления нам необходимо знать при  $T = T_{\text{дис}}$  значение производной степени диссоциации. Дифференцируя по температуре выражение

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} e^{-W/T}, \quad (566)$$

получим

$$\frac{2\alpha}{(1 - \alpha^2)^2} \frac{d\alpha}{dT} \Big|_{\alpha=1/2} = \left( \frac{3}{2T} + \frac{W}{T^2} \right) \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \Big|_{\alpha=1/2}. \quad (567)$$

# Химические реакции.

Отсюда

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\alpha(1-\alpha^2)}{2T} \left( \frac{3}{2} + \frac{W}{T} \right). \quad (568)$$

Оценим

$$\left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha=1/2} \sim \frac{W}{T_{\text{дис}}^2}. \quad (569)$$

Теплоемкость равна

$$C_p = \frac{\alpha(1-\alpha^2)}{2} \left( \frac{3}{2} + \frac{W}{T} \right)^2 N_0 + \frac{3\alpha}{2} N_0 + \frac{7}{2} N_0 \quad (570)$$

Тогда оценка

$$C_p|_{\alpha=1/2} \sim \ln^2 \frac{W}{T_0} \quad (571)$$

Поскольку  $W \gg T_0$ , то теплоемкость имеет резкий максимум, обусловленный диссоциацией молекул вблизи  $T = T_{\text{дис}}$ .

# Химические реакции.

Какое количество тепла поглотится в реакции диссоциации молекулы  $AB \rightarrow A + B$  при постоянном объеме (давлении).

При  $V = \text{Const}$  количество тепла равно изменению энергии

$$Q_V = \Delta E = 2\frac{3}{2}T - \frac{5}{2}T + W = \frac{1}{2}T + W. \quad (572)$$

При  $P = \text{Const}$  количество тепла равно изменению энтальпии

$$Q_P = \Delta(E + PV) = \frac{1}{2}T + W + P\Delta V. \quad (573)$$

Из уравнения состояния находим

$$P\Delta V = \Delta NT = T. \quad (574)$$

В итоге

$$Q_P = \frac{3}{2}T + W. \quad (575)$$

Другой способ: Из выражения

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} e^{-W/T} = \quad (576)$$

имеем

$$K_P(T) = \left( \frac{T_0}{T} \right)^{3/2} e^{W/T}. \quad (577)$$

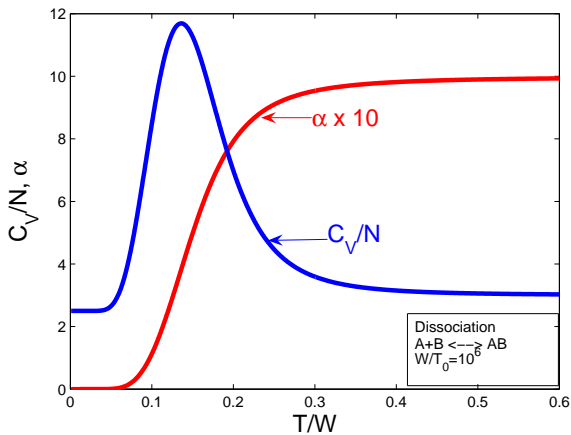
Отсюда

$$\ln K_P(T) = -\frac{3}{2} \ln T + \frac{W}{T} + \text{Const}, \quad (578)$$

значит количество тепла, затрачиваемое на диссоциацию одной молекулы, равно

$$\delta Q_P = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_P = \left( W + \frac{3}{2} T \right). \quad (579)$$

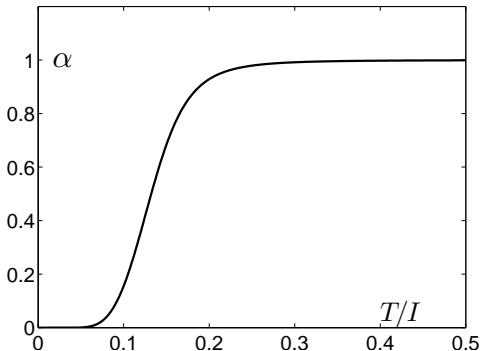
# Химические реакции.



Степень диссоциации  $\alpha$  и теплоемкость  $C_V$  как функции температуры при  $W/T_0 = 10^8$ .

# Химические реакции.

Зависимость степени ионизации плазмы  $\alpha(T)$  от температуры (для  $\frac{2V}{N_0} \left(\frac{mI}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = 10^3$ ).



# Химические реакции.

Зависимость теплоёмкости плазмы от температуры при постоянном объёме

