

стей прямых и обратных реакций — может быть выражено в виде действующих масс закона, записанного для каждой из независимых реакций:

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T), \quad i=1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

где p_i — парциальные давления компонентов, ν_i — их стехиометрич. коэф., K_p — константа хим. равновесия (константа диссоциации), зависящая только от температуры T . Величина K_p определяется изменением энергии Гиббса в результате реакции:

$$RT \ln K_p = - \sum_i \nu_i G_i^\circ, \quad (2)$$

где G_i° — энергия Гиббса i -го компонента, R — универсальная газовая постоянная. Значок $^\circ$ означает, что соответствующая величина определена для вещества в стандартном состоянии. Стандартным состоянием для газообразного вещества при данной темп-ре T является состояние гипотетич. идеального газа с темп-рой T при давлении $p=1$ атм. Поскольку $G_i^\circ = H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T)$, где H_i° — энтальпия i -го компонента, S_i° — его энтропия, то:

$$R \ln K_p = \sum_i \nu_i \Phi_i^\circ(T) - \sum_i \nu_i H_i^\circ(0)/T, \quad (3)$$

где $\Phi_i^\circ(T) = -[G_i^\circ(T) - H_i^\circ(0)]/T$ — т. н. приведённая энергия Гиббса, к-рая может быть вычислена, если известна полная статистич. сумма Q_i для соответствующего компонента $\Phi_i^\circ(T) = R \ln Q_i/N$, где N — число Авогадро. Величины $\Phi_i^\circ(T)$ рассчитаны для мн. веществ. Для вычисления $\sum_i \nu_i H_i^\circ(0)$ используются приводимые в справочниках величины $\Delta_f H_i^\circ(0)$ — энтальпии образования веществ из элементов в стандартных состояниях при $T=0$ К; в соответствии с законом Гесса: $\sum_i \nu_i H_i^\circ(0) = \sum_i \Delta_f H_i^\circ(0)$.

Существует неск. способов отыскания равновесного хим. состава газа с помощью констант диссоциации независимых реакций. Часто используется метод, в к-ром сначала определяют парциальные давления свободных атомов. Для этого составляется m ур-ний баланса массы:

$$\sum_i a_{ij} p_i = \bar{p}_j = b_j RT, \quad (4)$$

где a_{ij} — число атомов элемента j в молекуле сорта i , p_i — парциальное давление этих молекул, b_j — полное число молей элемента j в смеси, \bar{p}_j — «фиктивное» давление элемента j , т. е. то парциальное давление соответствующих свободных атомов, к-рое имело бы место при полной диссоциации всех содержащих данный элемент молекул. С помощью соответствующих констант диссоциации давление p_i в ур-ниях (4) может быть выражено через парциальные давления p_j составляющих элементов, находящихся в свободноатомном состоянии. В результате из (4) получим систему нелинейных алгебраич. ур-ний для p_j . Определив из этой системы все p_j , можно вычислить p_i для любого интересующего нас сорта молекул, составляя соответствующие ур-ния диссоциации (1). При расчётах Д. р. качественный состав газовой смеси должен быть задан заранее, и от исследователя требуется определ. интуиция, чтобы не упустить важных соединений, к-рые могут связать существ. часть атомов того или иного элемента и тем самым повлиять на равновесное содержание др. соединений.

Более общий метод нахождения равновесного состава газовой смеси основан на том факте, что при равновесии в заданных условиях достигает экстремума некая термодинамич. ф-ция. В особенно часто встречающемся случае, когда равновесие осуществляется при

постоянных T и p , минимизируется энергия Гиббса газовой смеси:

$$U(x_1, x_2, \dots, x_i) = \sum_i x_i \left(-\frac{\Phi^\circ(T)}{R} + \frac{\Delta_f H^\circ(0)}{RT} + \ln \frac{x_i}{\sum_i x_i} + \ln p \right), \quad (5)$$

где n — число компонентов, x_i — число молей i -го компонента в смеси. Для определения равновесных значений x_i необходимо найти минимум ф-ции (5) при условии баланса массы (4). Для решения этой задачи разработаны эффективные вычислит. методы.

Методы, аналогичные изложенным, позволяют исследовать и более общие случаи хим. равновесия, напр. определять концентрации не только нейтральных, но и заряж. газов и кол-ва веществ в конденсиров. фазах.

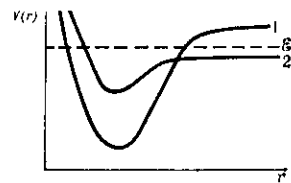
Расчёты Д. р. звёздных атмосфер, выполняемые с кон. 20-х гг., позволили объяснить осн. характеристики спектров холодных звёзд, в частности разделение спектральной последовательности в области холодных звёзд на «кислородную» и «углеродную» ветви (см. *Спектральные классы*), особенности изменения интенсивности молекулярных полос вдоль спектральной последовательности, различия молекулярных спектров звёзд гигантов и карликов и др.

Лит.: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, ч. 1, 3 изд., М., 1976; Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. П. Глушко, 3 изд., т. 1-4, М., 1978-82; White W. B., Johnson S. M., Dantzig G. B., Chemical equilibrium in complex mixtures, «J. Chem. Phys.», 1958, v. 28, p. 751. В. С. Стрельницкий.

ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ (от лат. dissociatio — разделение, разъединение) — распад молекулы на две или неск. частей — свободные радикалы, ионы или др. молекулы. Д. м. возникает под воздействием тепла, света, электрич. поля и т. д., в соответствии с этим различают тепловую (термич.), фотохим. Д. м. и т. д. При тепловой Д. м. молекулы распадутся либо на свободные радикалы, имеющие неспаренные электроны (напр., $\text{CH}_3-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{OH}^\cdot$), либо на разные молекулы или атомы (напр., $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$). Продуктами фотохим. Д. м. являются атомы или свободные радикалы в основном или возбуждённом электронном состоянии (напр., $\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}$; ν — частота внеш. излучения). Д. м. в полярных растворителях наз. электролитической диссоциацией.

Д. м. чаще всего — процесс обратимый, характеризуемый константой равновесия диссоциации K_D . Отношение числа диссоциировавших молекул к общему числу молекул наз. степенью диссоциации. Энергия, требуемая для диссоциации одной молекулы в свободном состоянии (в идеальном газе) при 0К, наз. энергией диссоциации. Энергия диссоциации характеризует прочность химической связи

Условия возникновения преддиссоциации. Кривые потенциальной энергии, соответствующие электронным состояниям 1 и 2, пересекаются. В состоянии 2 энергия попадает в область непрерывного спектра. ξ — энергия некого колебательного уровня устойчивой молекулы в электронном состоянии 1. При переходе 1→2 происходит преддиссоциация молекулы.



и измеряется методом электронного удара, калориметрически, из исследования термодинамич. равновесия, а также с помощью спектроскопич. и кинетич. методов.

Энергия Д. м. определяется видом потенциальной поверхности молекулы. В случае двухатомной молекулы зависимость потенц. энергии U от межъядерного расстояния r для осн. электронного состояния молекулы обычно удовлетворительно описывается кривой Морзе:

$$U(r) = D \{1 - \exp[-a(r-r_0)]\}^2,$$

где r_0 — равновесное межъядерное расстояние, D — **655**