

молярные концентрации  $c_i$  исходных веществ и продуктов реакции удовлетворяют ур-нию

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K_c(P, T),$$

$K_c(P, T)$  — константа хим. равновесия, зависящая от давления  $P$  и темп-ры  $T$ , при к-рых происходит реак-

ция. Константа хим. равновесия  $K_c(P, T) = P^{-\sum \nu_i} \times \exp \left\{ - \sum_i \nu_i \chi_i(T) / kT \right\}$ . Ф-ции  $\chi_i(T)$  определяются связью хим. потенциалов  $\mu_i$  реагирующих веществ с их парциальными давлениями  $P_i = c_i P$ , для идеальных газов  $\mu_i = kT \ln P_i + \chi_i(T)$ . Д.м.з. следует из этого соотношения и условия хим. равновесия  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ .

Константу хим. равновесия можно выразить через молярную энергию Гиббса  $g_i(P, T)$ :

$$K_c(P, T) = \exp \left\{ - \sum_i \nu_i g_i(P, T) / kT \right\}.$$

Отсюда следует, что  $K_c(P, T)$  удовлетворяет ур-ниям

$$\left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta v}{RT}, \quad \left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta h}{RT^2},$$

где  $\Delta v = \sum_i \nu_i \nu_i$  — изменение молярного объёма,  $\Delta h = \sum_i \nu_i h_i$  — изменение молярной энтальпии системы при однократном протекании реакции согласно её ур-нию,  $R$  — газовая постоянная.

Статистич. физика позволяет вычислить константу хим. равновесия. Напр., для одноатомных газов  $\chi_i(T) = \epsilon_{0i} - (3/2) kT \ln kT - kT \zeta_i$ ,  $\epsilon_{0i}$  — энергия на один атом при  $T=0$ ,  $\zeta_i = \ln(2\pi m_i h^{-2})^{3/2}$  — хим. постоянная газа [последняя ф-ла получена О. Сакуром (O. Sackur) и Г. Тетроде (H. Tetrode) в 1912],  $m_i$  — масса атома. Константа  $\sum_i \nu_i \epsilon_{0i}$  определяется экспериментально.

Если число молекул при хим. реакции не меняется ( $\sum_i \nu_i = 0$ ), то  $K_c$  не зависит от давления; если  $\sum_i \nu_i \neq 0$ , то при изменении давления хим. равновесие смещается, Д.м.з. определяет закон этого смещения.

Для хим. реакций в реальных газах и растворах используют модифициров. Д.м.з.: если вместо концентраций  $c_i$  ввести активности  $a_i$ , учитывающие отступление системы от идеальности, для хим. потенциала принять ф-лу  $\mu = \mu_0 + kT \ln a$ , аналогичную ф-ле идеальной системы  $\mu_{ид} = \mu_0 + kT \ln c$ , то можно сформулировать Д.м.з. для активностей.

В хим. кинетике скорость хим. реакции, происходящей в идеальном газе или разбавленном растворе согласно ур-нию  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots$ ,  $\nu_i > 0$ ,  $\nu'_i > 0$ , в соответствии с Д.м.з. равна

$$w = \nu_1^{-1} dc'_1/dt = k \prod_i c_i^{\nu_i} - k' \prod_i c_i^{\nu'_i},$$

где  $c_i$  и  $c'_i$  — концентрации исходных веществ и продуктов реакции,  $\nu_i$  и  $\nu'_i$  — их стехиометрич. коэф.,  $k$  и  $k'$  — константы скоростей прямой и обратной реакций.

Д.м.з. в кинетике связан с тем, что для прямой реакции необходима встреча в малом объёме  $\nu_1, \nu_2, \dots$  молекул веществ  $A_1, A_2, \dots$ , вероятность к-рой для идеального газа или разбавленного раствора пропорциональна (с коэф. пропорциональности  $k$ ) произведению их концентраций  $c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots$ . То же справедливо и для обратной реакции, вероятность к-рой пропорциональна  $c_1^{\nu'_1} c_2^{\nu'_2} \dots$ , но с др. коэф. пропорциональ-

ности  $k'$ . При хим. равновесии суммарная скорость хим. реакции обращается в нуль, и для равновесного отношения концентраций продуктов реакции и исходных веществ получаем Д.м.з. с константой равновесия, равной отношению скоростей обратной и прямой реакций  $K_c(P, T) = k'/k$ . Д.м.з. в кинетике можно получить методами неравновесной термодинамики, а для вычисления  $k$  и  $k'$  требуется привлечение кинетич. теории газов или электролитов.

Лит.: Эпштейн П. С., Курс термодинамики, пер. с англ., М.—Л., 1948, гл. 9; Зоммерфельд А., Термодинамика и статистическая физика, пер. с нем., М., 1955, § 13—14; де Гроот С., Мазур П., Неравновесная термодинамика, пер. с англ., М., 1964, гл. 10; Румер Ю. В., Рывкин М. Ш., Термодинамика, статистическая физика и кинетика, 2 изд., М., 1977, § 31; Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, ч. 1, 3 изд., М., 1976, § 102.

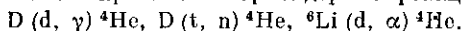
Д. Н. Зубарев.

**ДЕЙТЕРИЙ** (от греч. deuteros—второй; лат. Deuterium),  $D$  или  ${}^2\text{H}$ , — тяжёлый стабильный изотоп водорода с массовым числом 2; содержание в природном водороде 0,0156% (по массе). Масса 2,0141018 а. е. м. Ядро  $D$  — дейтрон — состоит из 1 протона и 1 нейтрона.  $D$  открыт в 1932 Г. Юри (H. Urey) совм. с сотрудниками спектральным методом.

Большое различие масс  $D$  и протия ( ${}^1\text{H}$ ) обуславливает различие их свойств (изотопные эффекты). Так,  $t_{\text{кип}}$  вещества, состоящего из молекул  $D_2$ , — 23,57 К, межъядерное расстояние в молекуле  $D_2$  — 0,07416 нм, энергия диссоциации  $D_2$  (при 0 К) 439,68 кДж/моль (ср. с соответствующими значениями для  $H_2$  в ст. *Водород*). Скорости химических реакций с участием веществ, содержащих  $D$ , могут быть в 5—10 раз выше или ниже, чем с участием таких же веществ, содержащих протий.

$D$  выделяют на основе различий свойств протия и  $D$ . Так, используют особенность изотопного обмена в системе вода — сероводород, применяют ректификацию жидкого водорода, многоступенчатый электролиз водных растворов и т. д.

$D$  служит меченым стабильным индикатором при проведении разл. хим., биохим. и др. исследований. Тяжёлая вода  $D_2O$  представляет собой лучший из известных замедлителей нейтронов. В водородных бомбах используется гидрид лития  ${}^6\text{LiD}$ ; при взрыве водородной бомбы протекают термоядерные реакции:



В будущем  $D$ , возможно, станет основным ядерным топливом.

С. С. Бердоносов.

**ДЕЙТРОН** — связанное состояние протона и нейтрона, ядро одного из изотопов водорода — дейтерия. Обозначается  ${}^2\text{H}$  или  $d$ . Является простейшей и наиб. хорошо изученной составной системой сильно взаимодействующих частиц. Осн. характеристики: масса 2,0135 а. е. м.; спин  $I=1$ ; *изотопический спин*  $T=0$ ; энергия связи  $\epsilon_{св} = 2,24579$  МэВ; магн. момент  $\mu_d = -0,857406$  ядерного магнетона; *квадрупольный электрический момент ядра*  $Q = 2,859 \cdot 10^{-27}$  см<sup>2</sup>; среднеквадратичный радиус (определяемый из упругого рассеяния электронов при небольших передачах импульса)  $r_d = 1,963 \cdot 10^{-13}$  см.

Нуклоны в  $D$ . в осн. находятся в триплетном  ${}^3S_1$ -состоянии (орбитальный момент  $L=0$ ). Однако наличие квадрупольного момента, а также небольшое (2,5%) отличие  $\mu_d$  от суммы магн. моментов протона  $\mu_p$  и нейтрона  $\mu_n$  свидетельствуют о примеси состояния  ${}^3D_1$  ( $L=2$ ). Это означает, что ядерные силы нецентрального, т. е. зависят не только от расстояния между нуклонами, но и от ориентации их спинов относительно соединяющего их радиуса-вектора. В  $D$ . наиб. существенны нецентральные силы, вызванные одноционным обменом (см. *Ядерные силы, Ядро атомное*). Предположение, что магн. момент  $D$ . складывается из магн. моментов протона, нейтрона и магн. момента, связанного с орбитальным движением протона, приводит к соотношению  $\mu_d = \mu_n + \mu_p - 3/2 (\mu_n + \mu_p - 1/2) \rho_D$ ,