

Молекулно-кинетична теория за строежа на веществата. Методи на изследване в молекулната физика и термодинамиката. Агрегатни състояния на веществата. Основни макроскопични параметри – налягане, обем, температура. Топлинно равновесие. Нулев принцип на термодинамиката.

Молекулно-кинетична теория за строежа на веществата. Методи на изследване в молекулната физика и термодинамиката

Топлинните явления са известни на хората от дълбока древност. Тяхното систематично изучаване и описание обаче, е започнало през 17-18 век. Така се е развил този дял от физиката, който сега наричаме термодинамика. При термодинамичното разглеждане на процесите ние основно изучаваме топлинните свойства на телата и предаването на топлина между тях, без да се интересуваме от строежа на телата или от причините, поради които те са по-топли или по-студени. В началото на 19 век е установено експериментално, че всички тела са изградени от голям брой малки частици, наречени молекули. Техните размери са много малки (около 10^{-10} m) и се намират в непрекъснато движение. Така, наред с термодинамиката, се оформил нов дял на физиката – молекулната физика. Основата на молекулната физика е молекулно-кинетичната теория за строежа на веществата. Нейните основни положения са:

- Всички вещества имат прекъснат (дискретен) строеж. Те са съставени от малки, неделими в химично отношение частици, наречени атоми. Съединенията на атомите се наричат молекули. Молекулите могат да бъдат прости – съдържащи еднакви атоми, и сложни – съставени от два или повече различни атома.
- Атомите и молекулите, изграждащи всички вещества, се намират в състояние на непрекъснато хаотично движение независимо от агрегатното състояние, в което се намират. Това движение се нарича топлинно.
- Между отделните молекули на дадено вещество действат сили на привличане и отблъскване, които се наричат междумолекулни сили. Тези сили имат електромагнитен произход.

Оказало се, че хаотичното движение на молекулите определя температурата на телата, която е една от основните величини в термодинамиката. Така, за изясняване на причините за топлинните явления, се оказало важно да се опише механичното движение на градивните частици на телата.

В механиката разглеждахме поведението на системи, които се състоят от сравнително малък брой тела. За описанието на такава система е достатъчно да напишем уравненията на движение на всички тела и от тях да получим уравненията на движение на системата. Ако телата в системата са много обаче, ние не сме в състояние (математически) да решим система от толкова много уравнения. Затова съществуват два метода за изучаване свойствата на макросистемите: статистически и термодинамичен. Двата метода са тясно свързани помежду си и взаимно се допълват. В молекулната физика се използва статистическият метод на изследване. При този метод се изучават физичните закони в една макроскопична система, като се използват средните стойности на физичните величини, характеризиращи поведението на отделните частици в системата. Така например във всеки момент от време молекулите се движат с различни скорости и е невъзможно да се определи скоростта на всяка молекула поотделно. Средната стойност на скоростта на топлинното движение на молекулите обаче, определя температурата на тялото. Средните физични величини, използвани при статистическия метод, се подчиняват на законите на теорията на вероятностите и математическата статистика, затова и методът се нарича статистически. С други думи, използвайки средните стойности на микроскопичните величини (напр. скоростта на отделната молекула), получаваме стойността на макроскопичните, описващи цялата система, величини (напр. температурата на тялото).

Статистическият метод е приложим с достатъчна достоверност само за системи, съдържащи много голям брой частици т.е. за макроскопични системи. Размерите на молекулите на всички вещества независимо от агрегатното им състояние са много малки и следователно броят им е огромен. Например в 1 m^3 газ при нормални условия се съдържат приблизително 10^{25} молекули, а в твърдите тела и течностите – 10^{28} . Ето защо всяко тяло или определено количество от него (независимо от агрегатното му състояние) от гледна точка на молекулната физика и термодинамиката може да се разглежда като макроскопична система.

Виждаме, че в молекулната физика се акцентира основно върху броя частици, които съдържа една система. Затова се налага да въведем и величина, която да е свързана с този брой – количество вещество. В система SI за единица количество вещество е приета единицата мол [mol]. Един мол е количеството вещество на система, съдържаща толкова структурни единици (атоми, молекули, йони), колкото атоми се съдържат в $0,012 \text{ kg}$ от химичния елемент въглерод-12 (C^{12}). Масата на един мол вещество се нарича

молярна маса и се означава с μ . Следователно в **1 mol** от кое да е вещество се съдържат един и същ брой атоми или молекули, наречен число на Авогадро, $N_A=6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

С помощта на молекулно-кинетичната теория се обясняват редица явления, свързани с топлинните свойства на телата, като дифузия, топлопроводност, топене, изпарение, кристализация и др.

Термодинамиката е раздел от физиката, в който се изследват макроскопичните параметри, свързани главно с топлообмена, на дадено тяло или съвкупност от тела. Всяка макроскопична система, разглеждана във такъв аспект, се нарича термодинамична система. Предмет на термодинамиката е изучаването на закономерностите при различните преобразувания на енергията в дадена термодинамична система.

Една термодинамична система може да съдържа съвкупност от тела или само едно тяло. Когато се говори за едно тяло в термодинамичен смисъл, обикновено се има предвид определено количество от дадено вещество, което се характеризира с физичните величини обем, плътност, температура, налягане и др. Тези величини определят вътрешното състояние на системата като цяло. Наричат се термодинамични (макроскопични) параметри. На всяка съвкупност от стойности на термодинамичните параметри съответства определено състояние на системата, наречено термодинамично състояние. При промяна на някой от параметрите се променя и съответното състояние на системата.

Термодинамичните състояния и свързаните с тях процеси могат да се разделят на две основни групи: равновесни и неравновесни. Състоянието на една термодинамична система, в което тя може да остане неопределено дълго време, се нарича равновесно (или топлинно равновесие). За да се изведе системата от това състояние, е необходимо външно въздействие. Преходът от едно равновесно състояние в друго се нарича термодинамичен процес. Ако този преход се извършва за някакво крайно време, процесът е неравновесен. Следователно, всички реални термодинамични процеси са неравновесни тъй като протичат с крайна скорост. В много случаи обаче, тяхната неравновесност може да се пренебрегне и всеки реален процес може да се представи като непрекъсната последователност от равновесни състояния.

Особено значение в термодинамиката имат равновесните процеси, които протичат в системи с постоянна маса и при постоянна стойност на един от макроскопичните параметри. Това са т.нар. изотермодинамични процеси, или изопроцеси: напр. ако температурата е постоянна имаме изотермен процес, ако обемът не се променя – изохорен.

Агрегатни състояния на веществата

Знаем, че веществата могат да съществуват основно в три агрегатни състояния – твърдо, течно и газообразно. В зависимост от стойностите на термодинамичните параметри на системата и процесите, които протичат в нея, тя може да преминава от едно агрегатно състояние в друго. Напр. ако повишаваме температурата на едно тяло, то може да премине от твърдо в течно, а след това и в газообразно състояние. Обратно – ако понижаваме температурата можем да имаме обратните процеси. Ако повишаваме налягането на един газ, той може да се втечни, а при по-голямо налягане – и да се втвърди. Има обаче вещества (напр. хелий), които не можем така просто да втечим или втвърдим. Следователно, не макроскопичните параметри са определящи за това, в какво агрегатно състояние ще се намира дадено вещество. Оказва се, че основният критерий за агрегатното състояние на дадено вещество е съотношението на кинетичната и потенциалната енергия на молекулите му. Според основните положения на молекулно-кинетичната теория, молекулите се намират в непрекъснато движение (т.е. притежават кинетична енергия E_k) и взаимодействат помежду си (следователно притежават потенциална енергия на взаимодействие E_p). В зависимост от съотношението на тези енергии можем да дефинираме трите основни агрегатни състояния:

- **твърдо (кристално)** – кинетичната енергия на молекулите е много по-малка от потенциалната енергия на взаимодействие помежду им ($E_k \ll E_p$). Градивните частици не могат да се движат свободно, те само трептят около равновесните си положения в кристалната решетка. Тялото има собствена форма и обем, които много трудно променят. (Ако изобщо пренебрегнем кинетичната енергия спрямо потенциалната, ще стигнем до модела на идеално твърдо тяло.)
- **газообразно** – кинетичната енергия на молекулите е много по-голяма от потенциалната енергия на взаимодействие помежду им ($E_k \gg E_p$). Частиците на газа са почти свободни, тъй като почти не взаимодействат помежду си, поради което заемат целия обем, който им е предоставен. Тялото няма собствена форма и обем – приема формата и обема на съда, в който е поставено. (Ако изобщо пренебрегнем потенциалната енергия спрямо кинетичната, ще стигнем до модела на идеален газ, с който ще се запознаем по-късно.)

- точно – кинетичната енергия на молекулите и потенциалната енергия на взаимодействие помежду им са приблизително равни ($E_k \approx E_p$). Атомите и молекулите на течностите през повечето време трептят около равновесното си положение, както при кристалите, но имат възможност да сменят местоположението си (да се движат в течността) както в газовете. Течностите, също както и твърдите кристални тела имат собствен обем и собствена форма (сферична за всички течности), но много лесно променят формата си при външно въздействие, затова изглежда, че заемат формата на съда.

Съществуват и други състояния на веществата, които могат да се разглеждат като отделни агреганти състояния, но всъщност се явяват междинни състояния между основните. Напр. аморфните твърди тела могат да се разглеждат като течности с много голям вискозитет – при тях кинетичната енергия на молекулите е по-малка от потенциалната енергия на взаимодействие помежду им, но не толкова много по-малка, както при кристалите. При плазмата пък кинетичната енергия на йоните е по-голяма от потенциалната енергия на взаимодействие помежду им, но не много по-голяма, както при газовете, поради допълнителното електрично взаимодействие между йоните.

Основни макроскопични параметри – налягане, обем, температура

При термодинамичния метод не се интересуваме от вътрешния строеж и характера на движението на отделните частици в една макросистема. Чрез този метод се изучават различните превръщания на енергията, които се осъществяват в дадена макросистема като цяло. При него се използват физични величини като налягане, обем, температура, маса, които могат да се измерват опитно и характеризират свойствата на системата като цяло.

В най-простия случай, когато една термодинамична система представлява определено количество газ, нейното състояние се определя напълно от трите основни макроскопични параметъра – налягане, обем и температура. Зависимостта между тези параметри се нарича уравнение на състоянието на газа и се записва в най-общ вид по следния начин:

$$f(P, V, T) = 0.$$

Ще разгледаме по-подробно основните термодинамични параметри.

Температурата е количествена мярка за нагряването на телата. Опитно установен факт е, че температурата е свързана с хаотичното движение на молекулите. Тя може да се дефинира и като количествена мярка за интензивността на топлинното движение. Колкото температурата на дадено тяло е по-висока, толкова по-интензивно е движението на неговите градивни частици.

За практическо измерване на температурата се използват главно две скали – международна температурна и термодинамична температурна. В международната температурна скала (скала на Целзий) температурата се изразява в градуси Целзий [$^{\circ}\text{C}$] и се означава с t . По тази скала температурата на топене на леда при нормални условия се приема за 0°C , а температурата на кипене на водата е 100°C . В термодинамичната температурна скала (скала на Келвин) температурата се изразява в келвини [K] и се означава с T . Тази скала се отличава от скалата на Целзий само по положението на нулата. При нея температурата на леда при нормални условия се приема за $273,15 \text{ K}$, а температурата $T = 0 \text{ K}$ се нарича абсолютна нула, следователно $T[\text{K}] = t[^{\circ}\text{C}] + 273,15$. Във всекидневното обикновено си служим с температурната скала на Целзий, а във физиката е прието температурата да се измерва в келвини. Келвинът [K] е една от основните мерни единици в Международната система SI.

Обемът V на една термодинамична система е геометричният обем в пространството, който заема системата. Мерната единица за обем е кубичен метър [m^3]. Много често се използва и величината специфичен обем. Това е обемът на единица маса от дадено вещество:

$$v = \frac{V}{m},$$

а мерната единица е кубичен метър за килограм [m^3/kg]. Специфичният обем е величина, обратно пропорционална на плътността ρ ($v=1/\rho$), тъй като връзката между масата и обема е $m = \rho V$. Обемът, както и специфичният обем, също са винаги положителни величини.

Като макроскопичен параметър налягането най-общо може да се определи като нормалната сила, действаща върху единица площ:

$$P = \frac{F_n}{S}.$$

Означава се с P и се измерва в единици нютон на квадратен метър [N/m^2]. В системата SI тази единица се нарича още паскал [Pa].

Топлинно равновесие. Нулев принцип на термодинамиката

Както казахме, топлинното равновесие е състояние, до което достига системата ако я оставим сама на себе си, т.е. прекратим външното въздействие върху нея. В това състояние температурата на всички части от системата е една и съща и всъщност само тогава ние можем да говорим за температура на системата. Всички останали параметри на системата – налягане, плътност и др. също равни за всички части на системата и затова тя може да остане в състояние на топлинно равновесие неопределено дълго време. Тъй като температурата е един от основните термодинамични параметри на системата, ще разгледаме по-подробно състоянието на топлинно равновесие и следствията от неговото нарушаване.

Ако една термодинамична система е поставена в контакт с друга, между двете системи се осъществява някакво взаимодействие. В процеса на взаимодействие се променят макроскопичните параметри на системата – налягане, обем, температура, маса, брой частици и др. Тъй като процесите, при които се променят параметрите на системата се извършват с някаква крайна скорост, а не безкрайно бавно, топлинното равновесие на системата се нарушава. Това означава, че макроскопичните параметри на системата са различни в различните ѝ части за по-малък или по-голям период от време. В този случай ние не можем да припишем на системата като цяло конкретни стойности на налягането, температурата и др., т.е. в тези интервали от време не можем да характеризираме системата с някакво уравнение на състоянието от типа $f(P, V, T) = 0$, което означава, че не можем да представим даденото състояние графично. Както ще видим по-нататък обаче, графичното представяне на състоянията на системата и процесите, които се извършват в нея, е най-лесният начин за определяне на параметрите ѝ. В много случаи ние можем да подбираме моментите на отчитане на състоянието на системата по такъв начин, че параметрите ѝ да са определени с достатъчна точност за дадената конкретна задача. С други думи винаги, когато е възможно, при описание на процесите ще предполагаме, че системата преминава през последователност от равновесни състояния, които могат да се изобразят графично с точка на съответната диаграма.

Нека сега да обсъдим важния въпрос кога две системи се намират в топлинно равновесие. Ако можем да осъществим топлинен контакт между двете системи, въпросът се решава лесно – двете системи образуват единна система и за да бъде тя в топлинно равновесие, всички части на обединената система трябва да имат еднаква температура, т.е. температурите на двете системи трябва да се изравнят. Опитът показва, че когато осъществим контакт между две системи с различна температура, системата с по-висока температура намалява температурата си, а тази с по-ниска температура я увеличава до достигане на еднаква температура от двете системи. Това, както ще поясним по-нататък, се осъществява чрез топлообмен – предаване на топлинна енергия от по-топлата на по-студената система. Следователно, две системи ще се намират в топлинно равновесие, ако температурите им са равни. Това означава, че ако приведем две системи в топлинен контакт, състоянието им няма да се промени, ако те имат еднакви температури.

По-различно стои въпросът, ако не можем да приведем двете системи в директен контакт. Тогава ние не можем да кажем дали системите са в топлинно равновесие. Именно затова възниква необходимостта от измерване на температурата на дадена система. Но самият принцип на измерване на температурата с термометър се основава на един опитно установен факт, който не е задължително да бъде в сила. Нека да разгледаме три системи **A**, **B** и **C** с температури съответно T_A , T_B и T_C . Системите **A** и **B** не могат да бъдат доведени до пряк топлинен контакт, но всяка от тях може да осъществи топлинен контакт с **C**. При това установяваме, че $T_A = T_C$ и $T_B = T_C$, т.е. установяваме, че системата **A** е в топлинно равновесие със системата **C** и системата **B** е в топлинно равновесие със системата **C**. Означава ли това, че системите **A** и **B** са в топлинно равновесие помежду си, т.е. че $T_A = T_B$? Това е известното от математиката транзитивно свойство, но то не е задължително да бъде изпълнено във всички случаи. Напр. ако **A** вижда **C** и **B** вижда **C**, това не означава, че **A** вижда **B**. Опитът показва, че за температурите транзитивното свойство е изпълнено, т.е. от $T_A = T_C$ и $T_B = T_C$ следва, че $T_A = T_B$. Това транзитивно свойство, приложено към термодинамичните системи, се нарича нулев принцип на термодинамиката и ни дава възможност да сравняваме температурите на две системи, дори и тогава, когато те не са в пряк контакт. **Нулевият принцип** може да се формулира и така: **ако две системи поотделно са в топлинно равновесие с трета, те са в топлинно равновесие помежду си**. Ако нулевият принцип не беше изпълнен, нямаше да имаме възможност да сравняваме температурите на две системи и изобщо да измерваме температура, тъй като самият процес на измерване на температурата е процес на сравняване – ние сравняваме температурата на системата с някакъв тип термометър. Термометърът обаче е тяло, чиято температура е предварително сравнена с друго тяло, наречено еталон, т.е. чрез термометъра ние сравняваме температурата на нашата система с някаква еталонна система, която се намира някъде

другаде. В такъв случай, ако нулевият принцип не се изпълнява, ние не можем да извършваме такова сравняване и не можем да определяме температурата на термодинамичната система, т.е. губи смисъла си една от най-важните характеристики на системата в термодинамично отношение – температурата.