

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. Емпирични закони за изопроцеси в газове. Идеален газ. Основно уравнение на молекулно-кинетичната теория за идеалния газ

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 (наричат се просто средни физични 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.

Брой молекули ...

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 (това е една от основните единици) е приета единицата мол [**mol**]. Един мол е количеството вещество на система, съдържаща точно $6,02214076 \times 10^{23}$ структурни единици (атоми, молекули, йони). Масата на един мол вещество се нарича моларна 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 и обикновено се използва приблизителната стойност $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

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. (Формата на тялото и движението му не представляват интерес за термодинамичния метод.) 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 системи могат да се разделят на няколко вида, в зависимост от начина им на взаимодействие с други системи или околната среда. Ако дадена термодинамична система няма ограничения при такива взаимодействия се нарича отворена. Такава система може да обменя частици и енергия с други системи. Когато системата не взаимодейства по никакъв начин с околната среда се нарича изолирана. За практическо използване в бита и техниката най-голям интерес представляват т.нар. затворени системи – те могат да обменят енергия с други системи и околната среда, но могат да обменят частици, т.е. това са термодинамични системи с постоянна маса и постоянен брой частици.

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 (затворени системи) 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:

Сух лед ...

- 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.)
- течно – 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.

Форма на течностите ...

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.

Аморфни твърди тела – температура на топене? ...

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 К**, а температурата $T=0$ К се нарича абсолютна нула, следователно $T[\text{K}]=t[^\circ\text{C}]+273,15$. Във всекидневието 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 (когато се използва моделът на идеален газ) е геометричният обем в пространството, който заема системата. Мерната единица за обем е кубичен метър [m^3].

Като макроскопичен параметър налягането най-общо може да се определи като нормалната (перпендикулярната) 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].

Емпирични закони за изопроцеси в газове. Идеален газ

За описание на термодинамичните процеси е удобно да се използва някакъв модел, също както в механиката (материална точка, идеално твърдо тяло). Оказва се, че по-голямата част от реалните газове имат почти еднакво поведение в широк температурен интервал. В периода 17÷19 в. били установени експериментално няколко закона, описващи поведението на газове с постоянна маса m при нормални условия (не много високо налягане и не много ниска температура). Някои от тях се отнасят за изопроцеси (процеси, които протичат при постоянна стойност на един от макроскопичните параметри – налягане, обем или температура).

За изотермен процес ($T = \text{const}$): произведението от налягането и обема на определена маса газ при постоянна температура е постоянна величина: $PV = \text{const}$.

За изохорен процес ($V = \text{const}$): отношението на налягането към температурата на определена маса газ при постоянен обем е постоянна величина: $\frac{P}{T} = \text{const}$.

За изобарен процес ($P = \text{const}$): отношението на обема към температурата на определена маса газ при постоянно налягане е постоянна величина: $\frac{V}{T} = \text{const}$.

Експериментално е установена и зависимост между основните термодинамични параметри, валидна за повечето газове:

$$(1) \frac{PV}{T} = \text{const}.$$

Експериментално е установен и фактът, че **1 mol** от всеки газ заема един и същ обем и като се запише (1) за **1 mol** газ, с обем V_μ , константата е една и съща за всички газове – наречена е универсална газова константа **$R=8.31 \text{ J/(mol.K)}$** :

$$(2) \frac{PV_\mu}{T} = R, \\ P = \frac{R}{V_\mu} T,$$

т.е. налягането на **1 mol** от всеки газ е пропорционално на температурата му (R и V_μ са константи). Тъй като масата m на газа е свързана с обема V чрез плътността ρ ($m=\rho V$), а от друга страна може да се изрази чрез броя N на молекулите и масата на една молекула m_i ($m=Nm_i$), получаваме:

$$(3) m = \rho V = Nm_i.$$

От същите съображения може да се получи подобна зависимост и за моларната маса (масата на **1 mol** газ) μ :

$$(4) \mu = \rho V_\mu = N_A m_i,$$

тъй като броят на молекулите в **1 mol** газ е N_A . Ако разделим (3) на (4) можем да изразим моларния обем V_μ и като го заместим в (2) ще получим зависимостта за произволен обем газ:

$$\frac{\rho V}{\rho V_\mu} = \frac{Nm_i}{N_A m_i}$$

$$V_\mu = \frac{N_A}{N} V$$

$$P = \frac{R}{N_A} \frac{N}{V} T = \frac{N}{V} kT$$

$$(5) PV = NkT,$$

където с **k** сме означили една нова константа, наречена константа на Болцман ($k=R/N_A=1.38 \times 10^{-23}$ J/K). Следователно, термодинамичните параметри на произволен газ са свързани само чрез броя на молекулите и константата на Болцман, т.е. действително, всички газове се държат по един и същ начин. Затова в молекулната физика и термодинамиката се използва моделът на идеалния газ. Това е такъв газ, за който сме пренебрегнали потенциалната енергия на взаимодействие между молекулите и размерите на самите молекули. Следователно, едноатомния идеален газ представлява система от материални точки, между които няма сили на взаимодействие, т.е. те могат да променят скоростта си само при удар с друга молекула, а във времето между два удара се движат равномерно и праволинейно.

От основното уравнение на молекулно-кинетичната теория във вида (5) могат да се изведат всички експериментално установени газови закони. Те са установени за газ с постоянна маса, т.е. с постоянен брой частици ($N=\text{const}$). За изотермен процес ($T=\text{const}$) получаваме:

$$PV = NkT = \text{const}.$$

Това е законът на Бойл – Мариот за изотермен процес.

Ако разглеждаме изохорен процес ($V=\text{const}$), ще получим законът на Шарл:

$$PV = NkT$$

$$\frac{P}{T} = \frac{Nk}{V} = \text{const},$$

а за изобарен процес ($P=\text{const}$) – законът на Гей-Люсак:

$$PV = NkT$$

$$\frac{V}{T} = \frac{Nk}{P} = \text{const}.$$

Уравнението за състоянието на идеалния газ (законът на Клапейрон – Менделеев) се получава от (5) като заместим константата на Болцман и използваме (3) и (4):

$$PV = NkT = \frac{N}{N_A} RT = \frac{m}{\mu} RT.$$

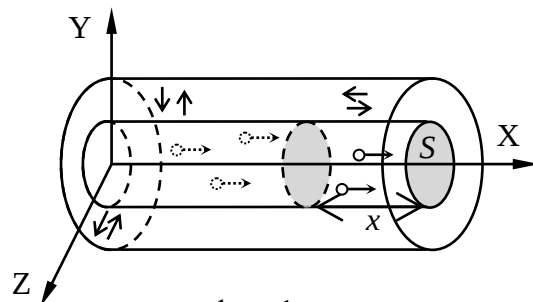
Този закон е всъщност друг израз на основното уравнение за идеалния газ. Отношението m/μ ни дава броят на моловете (количеството вещество) на газа.

Установените емпирични закони намират голяма приложение и в реалните процеси, при това не само за газове.

Термометър, тенджерa под налягане, парен котел ...

Основно уравнение на молекулно-кинетичната теория за идеалния газ

Експерименталният резултат (5) ни дава връзка между трите основни макроскопични параметъра на произволен газ (а значи и на идеалния газ). Уравнението (5) е един израз на основното уравнение на молекулно-кинетичната теория за идеалния газ. Можем да определим връзката между основните параметри на идеалния газ и от общи физични съображения и тяхната връзка с енергията му (в случая само кинетична). Ще пресметнем налягането, което упражнява определено количество идеален едноатомен газ върху стените на съда, в който се намира (фиг. 1). За опростяване на пресмятането ще направим още няколко допускания. Ще предполагаме, че ударите на молекулите със стените на съда са също идеално еластични, както между молекулите т.е. молекулата не отдава енергия на стената при удара, а само променя скоростта си. Молекулите се движат хаотично във всички посоки, но ние ще приемем, че те се движат само по осите **X**, **Y** и **Z**, като по всяка ос се движат $1/3$ от всички



фиг. 1

молекули, тъй като движението по всички оси е равновероятно. Поради същата причина в положителната посока на оста X (фиг. 1) се движат половината молекули т.е. $1/6$ от общия брой. За време Δt до площта S ще достигнат молекули със скорост v_i , които са се намирали в цилиндъра с основа S и височина $x=v_i\Delta t$. Общият брой на молекулите в този цилиндър N_s се определя от произведението на концентрацията на молекулите $n=N/V$ и обема $V_s=Sx$ на цилиндъра с основа S , т.е. броят на молекулите, които достигат S за време Δt е $N_s/6$. Налягането върху стените на съда се определя от нормалната сила F_n върху единица площ и трябва да е едно и също във всяка точка от стените (закон на Паскал), т.е. няма значение къде ще изберем площта S . Силата, с която всяка молекула с маса m_i действа на стената се определя от промяната на импулса на молекулата Δp_i (която след удара се връща в противоположната посока) разделена на интервала от време Δt , а общата сила върху площта S ще получим като сумираме всички тези сили, т.е. сумата от промените на импулсите на всички молекули Δp разделена на Δt :

$$\Delta p_i = 2m_i v_i$$

$$N_s = nV_s = nSx = nSv_i\Delta t$$

$$\Delta p = \frac{1}{6} N_s \Delta p_i = \frac{1}{6} nSv_i\Delta t 2m_i v_i = \frac{1}{3} nm_i v_i^2 S \Delta t$$

$$F_n = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{1}{3} nm_i v_i^2 S$$

$$(6) \quad P = \frac{F_n}{S} = \frac{1}{3} nm_i v_i^2.$$

Скоростта v_i в (6) е скоростта на една молекула от газа. Казахме, че в молекулната физика се използват средни физични величини, които характеризират поведението на системата като цяло, тъй като не можем да определим характеристиките на всяка молекула (в случая скоростта v_i). Поради това ще въведем понятието средна квадратична скорост, която се определя от следния израз:

$$\langle v_{\text{KB}} \rangle = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}}.$$

За да обобщим уравнение (6) за системата като цяло, трябва да заменим v_i с $\langle v_{\text{KB}} \rangle$:

$$P = \frac{1}{3} nm_i \langle v_{\text{KB}} \rangle^2 = \frac{2}{3} n \frac{1}{2} m_i \langle v_{\text{KB}} \rangle^2 = \frac{2}{3} n \langle E_{ki} \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E_{ki} \rangle$$

$$(7) \quad PV = \frac{2}{3} E_k,$$

където $\langle E_{ki} \rangle = \frac{1}{2} m_i \langle v_{\text{KB}} \rangle^2$ е средната кинетична енергия на една молекула, а $E_k = N \langle E_{ki} \rangle$ е пълната кинетична енергия на всички молекули на системата. [Получената връзка \(7\) е друг израз на основното уравнение на молекулно-кинетичната теория за идеалния газ.](#) Ако сравним (7) с (5) ще получим и връзката между кинетичната енергия на газа (за идеалния газ това е и пълната му енергия $E=E_k$) и температурата му:

$$\frac{2}{3} E_k = NkT$$

$$E = E_k = \frac{3}{2} NkT.$$

Средната кинетична енергия на една молекула можем да получим като разделим на броя на молекулите N :

$$(8) \quad \langle E_{ki} \rangle = \frac{3}{2} kT,$$

т.е. средната кинетична енергия на постъпателното движение на една молекула зависи само от абсолютната (термодинамичната) температура T на газа. Оттук можем да разберем и смисъла на абсолютната нула ($T=0 \text{ K}$) – това е такава температура, при която се прекратява **постъпателното** движение на молекулите на газа. От (8) можем да намерим и връзката на средната квадратична скорост на молекулите с температурата на газа:

$$\langle E_{ki} \rangle = \frac{1}{2} m_i \langle v_{\text{KB}} \rangle^2 = \frac{3}{2} kT$$

$$\langle v_{\text{KB}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_i}}.$$

Освен средноквадратична скорост се използват и други средни скорости – най-вероятна, средноаритметична. Общото за тези осреднени скорости е, че всички те са пропорционални на квадратния корен от термодинамичната температура.

Коефициентът $3/2$ в (8) не е случаен – той е свързан с броя на степените на свобода на молекулите.

Степени на свобода ...

Оказва се, че на всяка степен на свобода (възможност за независимо движение) съответства $\frac{1}{2}kT$ енергия. Тъй като разглеждахме едноатомен идеален газ, степените му на свобода са три – постъпателно движение по трите координатни оси. Ако вземем двуатомен газ, неговите степени на свобода са пет – такава молекула може и да се върти и коефициентът ще бъде $5/2$. Така формула (8) може да се обобщи за произволен идеален газ:

$$\langle E_{ki} \rangle = \frac{j}{2} kT,$$

където j е броят на степените на свобода на молекулите на газа.