

МОЛЕКУЛНА ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Дотук в механиката изучавахме единични тела или системи със сравнително малък брой частици. Сега ще се занимаваме със системи с огромен брой частици. Например броят на молекулите в няколко грама въздух е от порядъка на 10^{23} . При изучаването на такива системи се прилагат два подхода

- *Молекулно-кинетичен.* Използва се също така понятието *статистически*. Свойствата на цялата система се определят от свойствата на отделните частици. Със статистически методи се определят средните стойности на различни величини, като средна енергия на частиците, средна скорост и други. Намира се връзката между тези средни стойности и величини характеризиращи системата като цяло, например температура, налягане и т.н.
- *Термодинамичен.* Не се интересуваме от отделни частици. Изгражда се на основата на принципи, установени въз основа на обобщаване на експериментални данни.

Двата подхода взаимно се допълват. Молекулно-кинетичният по-добре изяснява същността на явленията, а термодинамичният е по-удобен за решаване на практически задачи. Ние ще изучаваме и двата подхода, като ще започнем с термодинамичния.

ТЕРМОДИНАМИКА

Основни понятия

Термодинамична (макроскопична) система наричаме тяло или система от тела, съставени от голям брой частици. Телата взаимодействат и обменят енергия както помежду си, така и с външната среда.

Величините, които характеризират една частица (например скорост на частицата) се наричат *микроскопични*. Величините (параметрите), които характеризират системата като цяло (например температура) се наричат *макроскопични*.

Макроскопичните параметри се делят на две групи. Величините, които зависят от движението на частиците (например температура, налягане) се наричат вътрешни параметри. Величините, които зависят от външни тела (например обема на съда, в който е затворен газ) се наричат външни параметри.

Съвкупността на външните и вътрешните параметри определят състоянието на системата. Величините, които еднозначно се определят от състоянието на системата се наричат *функции на състоянието*.

Една термодинамична система се намира в състояние на *термодинамично равновесие*, ако параметрите не променят стойностите си и в системата няма потоци. След известно време всяка изолирана система достига до състояние на *термодинамично равновесие*.

Молекулите в един газ си взаимодействат по сложен начин. Затова се използва моделът *идеален газ*, който отговаря на следните условия:

- Собственият обем на молекулите се пренебрегва.
- Между молекулите няма сили на взаимодействие.

Законите за идеалния газ могат в повечето случаи да се използват и за реални газове. Колкото по-ниско е налягане и по-висока температурата, толкова повече реалните газове се доближават до идеалния газ.

Нека газ въздейства върху повърхност с площ S със сила F . Величината $p = \frac{F}{S}$ се нарича налягане. Мерната единица е Паскал Pa. $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$.



Пример. Газ с налягане $p = 500 \text{ kPa}$ се намира в цилиндър, затворен с бутало с площ $S = 4 \text{ cm}^2$. Каква сила действа на буталото?

$$p = 500 \text{ kPa} = 500\,000 \text{ Pa} \text{ и } S = 4 \text{ cm}^2 = 0,0004 \text{ m}^2$$

$$F = pS = 500\,000 \cdot 0,0004 = 200 \text{ N}$$

Температурата се измерва в градуси Целзий и в Келвин. Когато измерваме температурата в градуси Целзий, ще я означаваме с t , а когато я измерваме в Келвин – с T . Връзката между двете температурни скали е $T = t + 273,15$.

Мерната единица за обем V е кубичен метър m^3 .

Когато в една термодинамична система се променя някой от параметрите, казваме, че протича *термодинамичен процес*. Ако някой от параметрите остава постоянен, процесът се нарича *изопроец*. Най-важни са следните процеси:

1. Изотермен – температурата не се променя по време на процеса.
2. Изобарен – налягането не се променя.
3. Изохорен – обемът не се променя.
4. Адиабатен – протича без топлообмен с околната среда.

Опитни закони

Тук ще разгледаме някои закони, които са били установени експериментално много преди създаването на молекулно кинетичната теория.

1. Закон на Бойл-Мариот: При постоянна температура произведението от налягането и обема на дадена маса газ е константа.

$$p \cdot V = \text{const.} \text{ при } T = \text{const.}$$

2. Закони на Гей-Люсак (в някои учебници на Шарл)

При постоянно налягане обемът нараства линейно с температурата.

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad \text{при } p = \text{const.}$$

Тук V_0 е обемът при температура $t = 0^\circ\text{C}$, а коефициента $\alpha = \frac{1}{273,15} \text{ K}^{-1}$. Ако

измерваме температурата в Келвини $V = V_0 \alpha T$.

При постоянен обем налягането нараства линейно с температурата.

$$p = p_0(1 + \alpha t) \quad \text{при } V = \text{const.}$$

Тук p_0 е налягането при температура $t = 0^\circ\text{C}$, а коефициента $\alpha = \frac{1}{273,15} \text{ K}^{-1}$. Ако

измерваме температурата в Келвини $p = p_0 \alpha T$.

Пример. Известно количество газ е затворено в съд с някакъв обем. При температура $t_1 = 20^\circ\text{C}$ налягането на газа е $p_1 = 100\,000 \text{ Pa}$. Какво ще бъде налягането при температура $t_2 = 100^\circ\text{C}$?

Първо намираме p_0 от $p_1 = p_0(1 + \alpha t_1)$:

$$p_0 = \frac{p_1}{(1 + \alpha t_1)} = \frac{100\,000}{1 + \frac{20}{273}} = 93174 \text{ Pa}$$

$$\text{И } p_2 = p_0(1 + \alpha t_2) = 93174 \left(1 + \frac{100}{273}\right) = 127\,304 \text{ Pa}$$

Втори начин:

$$T_1 = t_1 + 273 = 20 + 273 = 293 \text{ K} \text{ и } T_2 = t_2 + 273 = 100 + 273 = 373 \text{ K}$$

$$p_2 = p_0 \alpha T_2 \text{ и } p_1 = p_0 \alpha T_1. \text{ Делим двете уравнения и получаваме: } \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_0 \alpha T_2}{p_0 \alpha T_1}$$

$$\text{или } \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \text{ и } p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} = 100\,000 \frac{373}{293} = 127\,304 \text{ Pa}$$

3. Число на Авогадро

В термодинамиката много важна роля играе мерната единица за количество вещество mol. Масата на един mol от дадено вещество се нарича моларна маса M . Моларната маса за даден химичен елемент в грамове е равна на относителната атомна маса на елемента, която може да се намери например в таблицата на Менделеев. Например за Хелий от таблицата на Менделеев намираме относителната атомна маса приблизително 4,003. Следователно моларната маса е $M = 4,003 \text{ g/mol} = 0,004003 \text{ kg/mol}$.

Относителната атомна маса на един атом е приблизително равна на сумата от протоните и неутроните в ядрото на атома. Хелият има ядро с два протона и два неутрона и относителната атомна маса приблизително 4. Относителната атомна маса обикновено не е цяло число поради масовия дефект и поради наличието на изотопи – ядра на един и същ елемент с различен брой неутрони.

Когато работим с молекули относителната маса се получава като сума от масите на отделните атоми. Например за вода H_2O имаме относителна атомна маса на Н 1 и относителна атомна маса на О 16. Относителната маса на водната молекула се получава $2 \cdot 1 + 16 = 18$. Следователно моларната маса на водата е $M = 18 \text{ g/mol} = 0,018 \text{ kg/mol}$.

Един mol от всяко вещество съдържа еднакъв брой атоми или молекули. *Броят на атомите или молекулите в един mol се нарича число на Авогадро N_A .*

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

4. Закон на Далтон

Когато имаме смес от няколко газа, общото налягане е сума от парциалните налягания: $p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_N$. Парциално се нарича налягане, което би заемал даден газ при същата температура, ако сам заемаше целия обем, предоставен на сместа.

Уравнение за състоянието на идеалния газ (Уравнение на Клапейрон – Менделеев)

Разглеждаме 1 mol идеален газ в състояние 1, характеризирано със дадени налягане, обем и температура. Газът преминава в състояние 2 чрез изотермен процес, при който температурата остава същата, променят се само налягането и обема. След това газът преминава в състояние 3 с изохорен процес, при който обемът не се променя.

$$\text{състояние 1} \quad p_1, V_1, T_1$$

$$\text{състояние 2} \quad p_2, V_2 = V_3, T_1$$

$$\text{състояние 3} \quad p_3, V_3, T_3$$

При изотермния процес 1-2 е в сила законът на Бойл-Мариот:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

При изохорния процес 2-3 е в сила законът на Гей-Люсак (виж примера към закона):

$$r, m \quad \frac{p_2}{p_3} = \frac{T_1}{T_3} \text{ и } p_2 = p_3 \frac{T_1}{T_3}. \text{ Заместваме този израз в горното уравнение: } p_1 V_1 = p_3 \frac{T_1}{T_3} V_3$$

или $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_3 V_3}{T_3}$. Тъй като началното състояние беше избрано произволно, оттук може

да се направи извода, че изразът $\frac{pV}{T} = const.$ Тази константа е прието да се нарича *универсална газова константа* $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. Горният резултат е прието да се записва във вида

$$pV = RT.$$

Когато количеството на газа не е един mol: Нека m е масата на газа, а M - моларната маса. Броят на молекулите е $\nu = \frac{m}{M}$. В този случай уравнението се записва във вида:

$$pV = \nu RT \quad \text{или} \quad pV = \frac{m}{M} RT$$

Това уравнение се нарича уравнение за състоянието на идеален газ.

Пример. Какъв обем заема $m = 1 \text{ kg}$ въздух при нормално атмосферно налягане $p = 100\,000 \text{ Pa}$ и температура $t = 27^\circ\text{C}$? Моларната маса на въздуха е $M = 0,029 \text{ kg/mol}$.

$$T = t + 273 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$\text{Брой молекули } \nu = \frac{m}{M} = \frac{1}{0,029} = 34,5 \text{ mol}$$

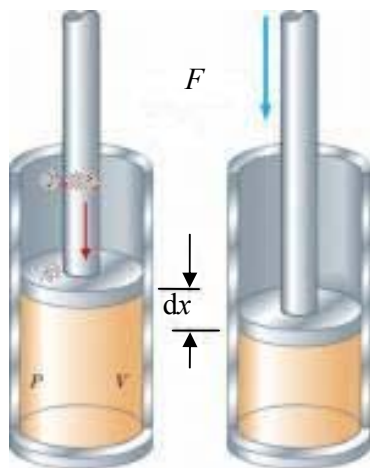
$$pV = \nu RT$$

$$V = \frac{\nu RT}{p} = \frac{34,5 \cdot 8,31 \cdot 300}{100\,000} = 0,86 \text{ m}^3$$

Първи принцип на термодинамиката

Енергията, която една термодинамична система получава или отдава на околната среда се нарича *количество топлина*. Означение: Q . При безкрайно малко количество топлина се използва означението δQ . (Тук не се използва обичайното означение dQ за да се подчертае, че количеството топлина не е функция на състоянието, т.е. тя зависи от вида на процеса, а не само от началното и крайното състояние.) Тъй като количеството топлина е вид енергия тя се измерва в джаули J.

Вътрешна енергия U на една термодинамична система наричаме сумата от кинетичната енергия на хаотичното движение на частиците, потенциалната енергия на взаимодействие между тях и вътрешно молекулната енергия. Във вътрешната енергия не влизат кинетичната и потенциалната енергия на системата като цяло. Вътрешната енергия се измерва в джаули J.



Разглеждаме цилиндър с газ. Върху буталото действа със сила F и то се премества на разстояние dx . Работата по определение е $dA = Fdx$. От дефиницията на налягане $F = pS$ и след заместване $dA = pSdx = pdV$. Тук сме използвали, че изменението на обема на цилиндъра dV е равно на площта на буталото S по изменението на височината на цилиндъра dx . Пълната работа се намира чрез интегриране: $A = \int pdV$. (работата също не е функция на състоянието и затова по-нататък ще пишем δA , а не dA)

Първият принцип на термодинамиката гласи, че ако на една термодинамична система предадем определено количество топлина Q то се изразходва за изменение на вътрешната енергия ΔU и за извършване на работа A .

$$Q = \Delta U + A$$

Ако разглеждаме безкрайно малки изменения:

$$\delta Q = dU + \delta A$$

$$\text{или } \delta Q = dU + pdV$$

Пример. При работа на двигател за определено време поради изгаряне на горивото се отделя количество топлина $Q = 1000$ J и се извършва работа $A = 400$ J. Намерете изменението на вътрешната енергия на газа в цилиндрите на двигателя.

$$Q = \Delta U + A \text{ следователно } \Delta U = Q - A = 1000 - 400 = 600 \text{ J}$$

Топлинни капацитети

Количеството топлина Q , необходимо да се повиши температурата на тяло с маса $m = 1$ kg с един градус ($\Delta T = 1$ K) се нарича *специфичен топлинен капацитет C* .

$$C = \frac{Q}{m\Delta T}$$

Пример. Електрически бойлер с мощност 3 kW трябва да загрее 100 литра вода от 20°C до 100°C. Какво количество електрическа енергия е необходимо? За колко време ще се загрее водата?

Масата на 100 литра вода е $m = 100 \text{ kg}$. $\Delta T = 100 - 20 = 80 \text{ K}$. За вода специфичният топлинен капацитет е $C = 4200 \text{ J/(kg.K)}$.

$$Q = Cm\Delta T = 4200 \cdot 100 \cdot 80 = 3,36 \cdot 10^7 \text{ J}$$

$$P = \frac{Q}{t} \quad t = \frac{Q}{P} = \frac{3,36 \cdot 10^7}{3000} = 11200 \text{ s} = \frac{11200}{3600} \approx 3,1 \text{ h}$$

С това задачата е решена. Тъй като обикновено електроенергията се измерва в киловатчас, ще преобразуваме мерните единици

$$1 \text{ kWh} = 1000 \text{ W} \cdot 3600 \text{ s} = 3\,600\,000 \text{ J} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$Q = 3,36 \cdot 10^7 \text{ J} = \frac{3,36 \cdot 10^7 \text{ J}}{3,6 \cdot 10^6 \text{ J}} = 9,3 \text{ kWh} \quad t = \frac{Q}{P} = \frac{9,3 \text{ kWh}}{3 \text{ kW}} \approx 3,1 \text{ h}$$

Количеството топлина Q , необходимо да се повиши температурата на 1 mol количество вещество с един градус ($\Delta T = 1 \text{ K}$) се нарича *моларен топлинен капацитет* C_m .

$$C_m = \frac{Q}{\nu \Delta T}$$

Стойността на моларния топлинен капацитет зависи от вида на процеса. Ние ще разглеждаме два моларни топлинни капацитети – при процес при постоянен обем (изохорен процес) C_V и при процес при постоянно налягане (изобарен процес) C_p .

За един мол ($\nu = 1$) и безкрайно малко изменение на температурата $C_m = \frac{\delta Q}{dT}$. От първия принцип на термодинамиката $\delta Q = dU + pdV$ и $C_m = \frac{dU + pdV}{dT}$.

При постоянен обем: $dV = 0$ и $C_V = \frac{dU}{dT}$

При постоянно налягане: $C_p = \frac{dU + pdV}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} = C_V + p \frac{dV}{dT}$

Диференцираме уравнението за състоянието на идеален газ $pV = RT$ по температурата и получаваме $p \frac{dV}{dT} = R$. Тук сме взели предвид, че p е константа. Последно

$$C_p = C_V + R$$

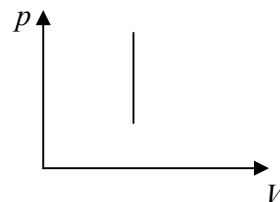
Това равенство е известно като *уравнение на Майер*. Смисъл: $C_p > C_V$ защото освен за нагриване на газа топлина се изразходва и за извършване на работа.

Изопроекти и работа при тях

При тези процеси един от параметрите остава постоянен.

1. Изохорен

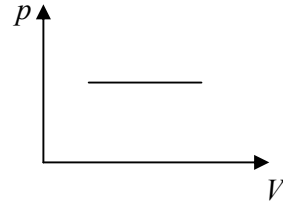
При този процес обемът не се променя $V = \text{const}$. Следователно работата $\delta A = pdV = 0$. От първия принцип на термодинамиката $\delta Q = dU + \delta A$, но $\delta A = 0$ и $\delta Q = dU$.



Изобарен

При този процес налягането е постоянно. От $\delta A = p dV$

след интегриране намираме $A = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1)$



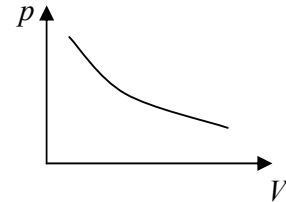
2. Изотермен

Температурата е постоянна. От $dU = C_V dT = 0$ е ясно, че вътрешната енергия не се променя ($\Delta U = 0$) и $Q = A$.

От $pV = \nu RT$ изразяваме $p = \frac{\nu RT}{V}$ и го заместваем в израза за

работата $\delta A = p dV = \frac{\nu RT}{V} dV$. Интегрираме

$$A = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \int_1^2 \frac{dV}{V} = \nu RT (\ln V_2 - \ln V_1) = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



3. Адиабатен

Този процес протича без топлообмен с околната среда. Обикновено това са бързи процеси. В $\delta Q = dU + \delta A$ отчитаме, че $\delta Q = 0$ и $dU = -\delta A$. Заместваем $C_V = \frac{dU}{dT}$ и $\delta A = p dV$ и получаваме $C_V dT = -p dV$.

$$\text{От } pV = RT \quad T = \frac{pV}{R} \quad \text{и } dT = \frac{pdV}{R} + \frac{Vdp}{R}$$

Заместваем в $C_V dT = -p dV$ и $C_V \left(\frac{pdV}{R} + \frac{Vdp}{R} \right) = -p dV$

$$C_V p dV + C_V V dp = -R p dV$$

$$(C_V + R) p dV + C_V V dp = 0$$

$$\text{но } C_p = C_V + R \quad \text{и} \quad C_p p dV + C_V V dp = 0$$

означаваме $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ и

$$\gamma p dV + V dp = 0 \quad \gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p}$$

Интегрираме $\int \gamma \frac{dV}{V} = -\int \frac{dp}{p}$ и

$$\gamma \ln V = -\ln p + const \quad \ln V^\gamma = -\ln p + const \quad \ln p + \ln V^\gamma = const$$

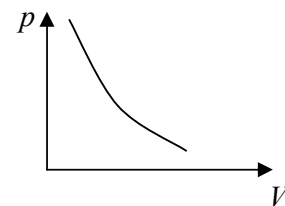
$\ln p V^\gamma = const$ Щом логаритъма от един израз е константа и самият израз е константа:

$$p V^\gamma = const$$

Това уравнение се нарича *уравнение на Поасон*, а константата γ -константа на Поасон.

От $dU = -\delta A$ и $dU = C_V dT$ получаваме $\delta A = -C_V dT$ и след интегриране

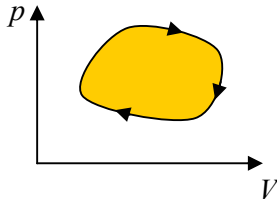
$$A = \int_1^2 -C_V dT = C_V (T_1 - T_2).$$



Видове процеси

Равновесен процес се нарича процес, при който термодинамичната система преминава през последователност от равновесни състояния. Този процес е идеализация. Само безкрайно бавни процеси могат да се разглеждат като равновесни. Всички реални процеси са неравновесни.

Обратим е този процес който протича в права и обратна посока през едни и същи междинни положения.



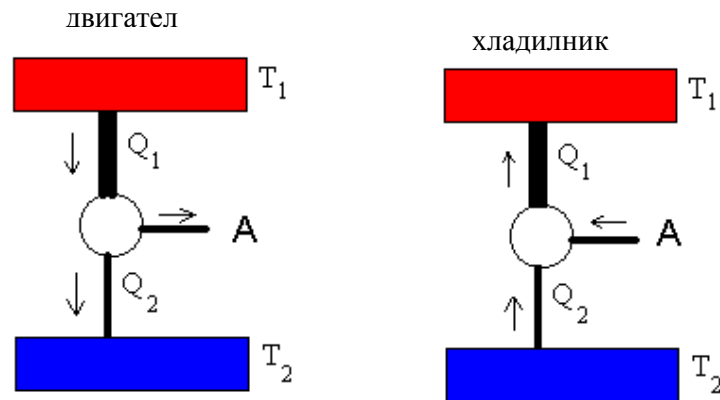
Кръгов процес (цикъл) наричаме процес, при който термодинамичната система се връща в началното си положение. Всички топлинни машини (двигатели, хладилници) работят по някакъв цикъл. Тъй като крайното и началното състояние съвпадат изменението на вътрешната енергия ΔU е нула и от $Q = \Delta U + A$ получаваме $Q = A$. Ако топлинната машина е получила количество топлина Q_1 , а е отдала количество топлина Q_2 , то $Q = Q_1 - Q_2$. На pV

диаграмите извършената работа е равна на площта на фигурата.

Коефициент на полезно действие на топлинна машина се нарича отношението на извършената от машината работа към вложеното количество топлина.

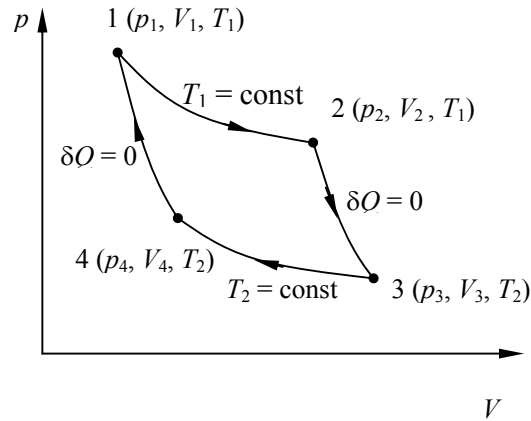
$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Всяка топлинна машина се състои от работно тяло (например за парна машина това е парата) – на фигурата това е кръгчето в средата, нагревател с температура T_1 и охладител с температура $T_2 < T_1$. При двигателите работното тяло получава топлина, извършва работа и отдава топлина на охладителя, при което се връща в изходно положение. При хладилника върху работното тяло се извършва работа (от компресора на хладилника) при което топлина се пренася от охладителя към нагревателя (от студената камера на хладилника към по-топлия въздух в стаята).



Цикъл на Карно.

През 1824г. С. Карно предлага *обратим* кръгов процес (наречен *цикъл на Карно*), при който топлинната машина може да има максимален коефициент на полезно действие η . Цикълът на Карно се състои от два изотермни и два адиабатни процеса.



Обратимият цикъл на Карно може да се извърши *мислено* по следния начин:

(1) Цилиндърът с бутало, в който се намира идеален газ (*работното тяло*), се поставя в нагревател с температура $T_1 = \text{const}$. Газът поглъща количество топлина Q_1 , разширява се до обем V_2 и извършва работа

$$A_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1$$

Тук A_{12} е равна на Q_1 , защото за идеален газ при постоянна температура ($T_1 = \text{const}$) неговата вътрешна енергия не зависи от обема (или налягането).

(2) Цилиндърът се изважда от нагревателя и се изолира топлинно. Газът се разширява адиабатно ($\delta Q = 0$) до обем V_3 , температурата му се понижава до T_2 и за сметка на вътрешната си енергия извършва работа

$$A_{23} = C_V (T_1 - T_2)$$

(3) Цилиндърът се отстранява от топлинната изолация и се поставя в охладител с температура $T_2 = \text{const}$. Газът се свива изотермно, обемът му намалява до V_4 и извършва отрицателна работа

$$A_{34} = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = -Q_2$$

където Q_2 е отдаденото количество топлина.

(4) Цилиндърът се изважда от охладителя и се изолира топлинно. Газът се свива адиабатно ($\delta Q = 0$), обемът му намалява до началната стойност V_1 , температурата – до T_1 и той се връща в изходното си състояние, извършвайки работа

$$A_{41} = C_V (T_2 - T_1)$$

Извършената работа при един обратим цикъл на Карно е:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

За коефициента на полезно действие на топлинна машина, работеща по обратимия цикъл на Карно, се получава:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{A}{A_{12}} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Основни изводи:

(1) η на топлинна машина, работеща по цикъла на Карно, не зависи от вида на работното тяло; η зависи единствено от термодинамичната температура на нагревателя T_1 и на охладителя T_2 (**първа теорема на Карно**).

(2) η за всяка машина е по-малък от η за обратимия цикъл на Карно (**втора теорема на Карно**).

(3) При $T_2 = T_1$, т.е. когато няма охладител, $\eta = 0$; това означава, че без охладител не може да се построи периодично действаща машина.

(4) Понеже $T_2 \neq 0$, винаги $\eta < 1$.

Полезно е да се отбележи, че к.п.д. η на реалните топлинни машини е по-малък от този на цикъла на Карно. Основна причина за това е, че термодинамичните процеси в природата са необратими.

Пример. Да се намери коефициента на полезно действие на топлинна машина, работеща по обратимия цикъл на Карно с температура на нагревателя $t_1 = 97^\circ\text{C}$ и температура на охладителя $t_2 = 27^\circ\text{C}$.

$$T_1 = t_1 + 273 = 97 + 273 = 370 \text{ K}$$

$$T_2 = t_2 + 273 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300}{370} = 0,19 = 19\%$$

Пример. Да се намери коефициента на полезно действие на топлинна машина, която за един цикъл получава 1000 J топлина и извършва 400 J работа.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{400}{1000} = 0,4 = 40\%$$

Формулировки на втория принцип на термодинамиката

Има три равностойни формулировки на този принцип. Те са следните:

I *Формулировка на Клаузиус* (1850г.): **Не е възможен термодинамичен процес, единственият краен резултат от който да е предаване на количество топлина от ТДС с по-ниска температура на ТДС с по-висока температура.**

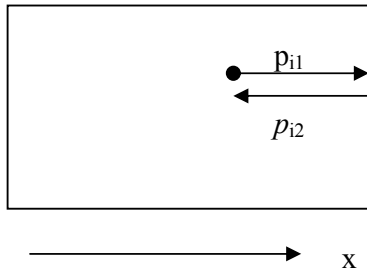
II *Формулировка на Келвин* (1851г.): **Не е възможен кръгов процес, единственият краен резултат от който е извършване на работа за сметка на охлаждане на една ТДС.**

III **Не може да се построи перпетум мобиле от втори род, т.е. периодично действаща машина с коефициент на полезно действие $\eta = 1$.**

Необратими (спонтанно протичащи само в една посока) са процесите, свързани: с топлообмен при крайна температурна разлика, с триене, с дифузия и др. Например: 1) при топлообмен количество топлина преминава от тяло с по-висока температура към тяло с по-ниска температура, но никога спонтанно не преминава в обратна посока; 2) при триене кинетичната енергия се превръща във вътрешна енергия, но никога не протича спонтанно обратният процес; 3) газовете спонтанно се разширяват, но никога

не се свиват спонтанно; 4) при дифузия газовете спонтанно се смесват, но никога спонтанно не се разделят и т.н.

МОЛЕКУЛНА ФИЗИКА



Разглеждаме газ затворен в съд. Една молекула (условно ѝ слагаме индекс i) с маса m се движи към стената със скорост v_i . Импулсът ѝ е $p_{i1} = mv_i$. Молекулата се отразява от стената еластично и се връща към газа със скорост $-v_i$ и импулс $p_{i2} = -mv_i$. Изменението на импулса на молекулата е $\Delta p_i = p_{i2} - p_{i1} = -2mv_i$. От закона за запазване на импулса стената на съда ще получи импулс $\Delta p_i = 2mv_i$.

За някакъв малък интервал от време Δt в стената ще се ударят много молекули, които са в близост до нея. Ще намерим техния брой.

За време Δt до стената ще достигнат само частици, които са на разстояние $L \leq v_i \Delta t$. Ако лицето на стената е S , обемът от който идват частиците, удрящи се в стената е $V = LS$. Ако концентрацията на частиците (броят на частиците в единица обем) е n , то в обем V ще се намират $nV = nLS$ частици. Само $1/6$ от частиците се движат в посока на оста x . (другите се движат по осите y и z . Всяка ос има положителна и отрицателна посока). Така е броят на частиците, удрящи се в стената е $N = \frac{1}{6} nV = \frac{1}{6} nLS$. Заместваме $L = v_i \Delta t$ и поучаваме $N = \frac{1}{6} n v_i \Delta t S$. Пълният импулс,

който получава стената е $\Delta p = \Delta p_i N = 2m v_i N = 2m \frac{1}{6} n v_i^2 \Delta t S = \frac{1}{3} m n v_i^2 \Delta t S$. От втория

принцип на Нютон $F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{1}{3} m n v_i^2 S$. От дефиницията за налягане $p = \frac{F}{S} = \frac{1}{3} m n v_i^2$.

В действителност молекулите се движат с различни скорости. Затова е по-правилно в

последния израз да използваме осреднената скорост $\overline{v_i^2} = \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}$. Величината $\sqrt{\overline{v_i^2}}$ се

нарича средна квадратична скорост и $p = \frac{1}{3} m n \overline{v_i^2}$. Тъй като $n = \frac{N}{V}$ - брой частици,

разделени на обема - $p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \overline{v_i^2}$. Оттук можем да запишем:

$$pV = \frac{1}{3} N m \overline{v_i^2}$$

Това равенство се нарича *основно уравнение на молекулно-кинетичната теория на идеалния газ*. Като имаме предвид, че средната кинетична енергия на молекулите е

$\overline{E_k} = \frac{m \overline{v_i^2}}{2}$ можем да запишем и друга форма:

$$pV = \frac{2}{3} N \overline{E_k}$$

Ако разглеждаме 1 mol, броят на молекулите в един мол е равен на числото на Авогадро N_A . За 1 mol:

$$pV = \frac{2}{3} N_A \overline{E_k}$$

От уравнението за състоянието на идеален газ

$$pV = RT$$

Като сравним двата израза получаваме $\overline{E_k} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$. Константата

$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ се нарича константа на Болцман. Получаваме

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} kT$$

Оттук се вижда физическият смисъл на величината температура. **Температурата е мярка за средната кинетична енергия на молекулите.** Съгласно този резултат, ако намалим температурата на газа, ще намалее и кинетичната енергия на частиците и тяхната скорост. При абсолютната нула $T = 0 \text{ K}$ според класическата теория молекулите ще спрат да се движат.

Пример. Да се намери средната енергия и средната квадратична скорост на атоми на аргон при стайна температура ($T = 300 \text{ K}$). Масата на аргония атом е $m = 6,7 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$.

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 = 6,21 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$\overline{E_k} = \frac{m \overline{v_i^2}}{2} \quad \overline{v_i} = \sqrt{\frac{2 \overline{E_k}}{m}} = 430 \text{ m/s}$$

Вътрешната енергия на идеален газ е равна на сумата от кинетичните енергии на

всички молекули: $U = \sum_{i=1}^N E_{ki} = N \overline{E_k}$

Пример. При условията на предния пример да се намери вътрешната енергия на 2 mol газ.

От предния пример $\overline{E_k} = 6,21 \cdot 10^{-21} \text{ J}$. Броят на частиците в един мол е равен на числото на Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

$$U = \sum_{i=1}^N E_{ki} = N \overline{E_k} = 2 N_A \overline{E_k} = 2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,21 \cdot 10^{-21} \approx 7500 \text{ J}$$

Ако бяхме разглеждали движение само в едно направление (например само по оста x) за средната енергия щяхме да получим $\overline{E_k} = \frac{1}{2} kT$. Най-общо изразът за средната

енергия може да се запише във вида $\overline{E_k} = \frac{i}{2} kT$, като i е броят на степените на свобода.

За едноатомни молекули броят на степените на свобода е равен на броя на

направленията, по които молекулата може да се движи. При многоатомни молекули се появяват допълнителни степени на свобода, свързани с трептения на молекулата и въртеливи движения.

В статистическата физика се доказва следната теорема за частиците в равновесна термодинамична система: *На всяка степен на свобода на една частица съответства една и съща средна кинетична енергия $\frac{1}{2}kT$.*

От израза $p = \frac{1}{3}mn\overline{v_i^2}$, който получихме по-горе, като заместим $m\overline{v_i^2} = 2\overline{E_k}$ получаваме $p = \frac{2}{3}n\overline{E_k}$ и като заместим $\overline{E_k} = \frac{3}{2}kT$ се получава:

$$p = nkT$$

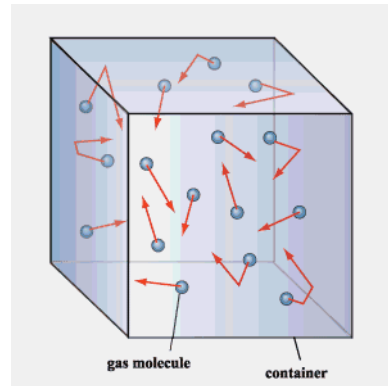
Пример. Да се намери концентрацията на частиците на газ при атмосферно налягане ($p = 100\,000\text{ Pa}$) и стайна температура ($T = 300\text{ K}$).

$$p = nkT \quad n = \frac{p}{kT} = \frac{100000}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 2,4 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Функция на разпределение

Молекулите в газовете се движат хаотично във всички посоки с различни скорости. При удари между молекулите скоростите на частиците се променят. Понякога се налага да знаем каква част от молекулите се движат с дадена скорост. Например за някои процеси (като йонизация) са необходими частици, имащи голяма скорост.

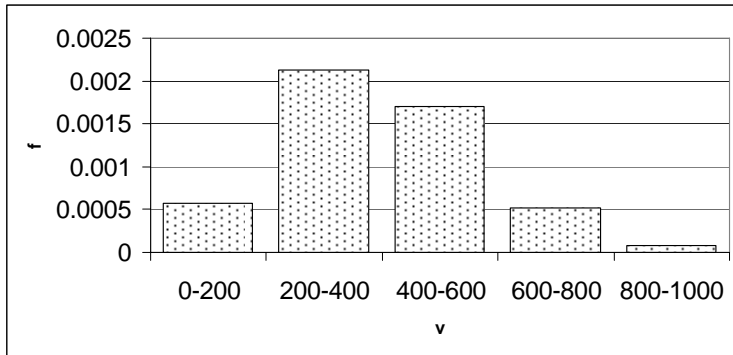
Нека наблюдаваме $N = 10\,000$ частици в даден газ при стайна температура. В таблицата е показан броят на частиците ΔN , които се движат в даден интервал от скорости Δv . Например със скорост между 0 и 200 m/s се движат $\Delta N = 1145$ частици.



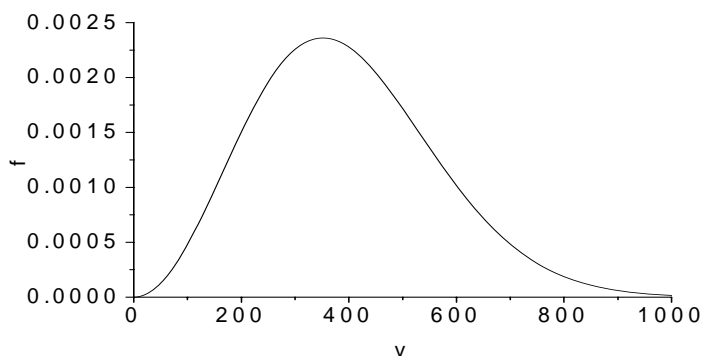
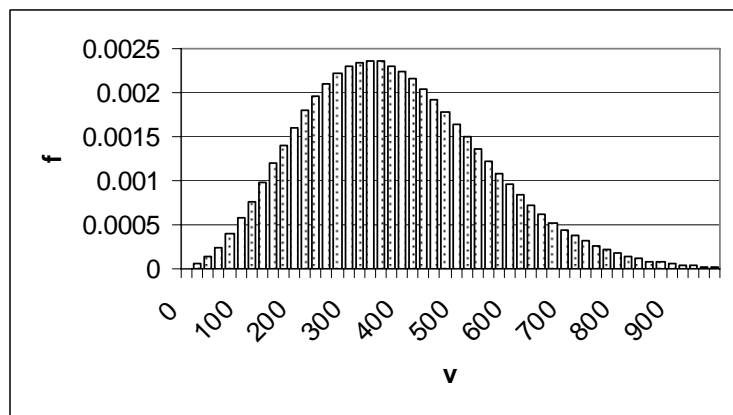
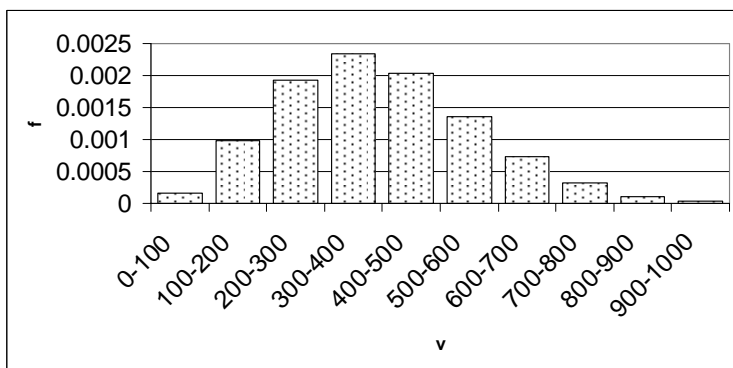
Това е 11 % от всичките частици ($\frac{\Delta N}{N} = 0,11$). Функцията на разпределение $f = \frac{\Delta N}{N \cdot \Delta v}$ (в последната графа) се дефинира, като разделим $\frac{\Delta N}{N}$ на интервала скорости Δv ($\Delta v = 200\text{ m/s}$ в този пример).

интервал от скорости, m/s	брой частици ΔN	$\frac{\Delta N}{N}$	$f = \frac{\Delta N}{N \cdot \Delta v}$
0-200	1145	0.11	0.000573
200-400	4262	0.43	0.002133
400-600	3390	0.34	0.001697
600-800	1046	0.10	0.000524
800-1000	147	0.01	7.36E-05

На графиката е показана зависимостта на функцията на разпределение от скоростта.



Ако разглеждаме по-малки интервали Δv , можем да получим по-точно функцията на разпределение. На долните графики интервалите от скорости са $\Delta v = 100$ m/s и $\Delta v = 20$ m/s.



В идеалния случай, когато $\Delta v \rightarrow 0$, функцията на разпределение е гладка крива.

$$f(v) = \frac{dN}{N \cdot dv}$$

Каква информация ни носи функцията на разпределение?

От функцията на разпределение можем да определим каква част от частиците се движат в даден интервал от скорости. Например искаме да определим каква част от частиците се движат със скорост по-малка от 600 m/s в примера с таблицата. Това са първите три интервала

$$\frac{\Delta N_1}{N} + \frac{\Delta N_2}{N} + \frac{\Delta N_3}{N} = f_1 \Delta v + f_2 \Delta v + f_3 \Delta v = 0,11 + 0,43 + 0,34 = 0,88 = 88\%$$

Горното равенство можем да запишем като:

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\Delta N_i}{N} = \sum_{i=1}^3 f_i \Delta v$$

За случая на непрекъснатата функция на разпределение сумата минава в интеграл: $\int_0^{600} f dv$.

Тъй като всички частици се движат с някаква скорост, в сила е следното условие за нормировка на функцията на разпределение: $\int_0^{\infty} f dv = 1$

Функцията на разпределение ни позволява да намерим средната стойност на дадена величина A : $\bar{A} = \int_0^{\infty} A f dv$

Например средната стойност на скоростта е $\bar{v} = \int_0^{\infty} v f dv$. (за примера, който разглеждаме

$\bar{v} \approx 400$ m/s, което е нормална стойност и за въздух при стайна температура). Можем да намерим и средната квадратична скорост, с която се занимавахме по-рано:

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f dv.$$

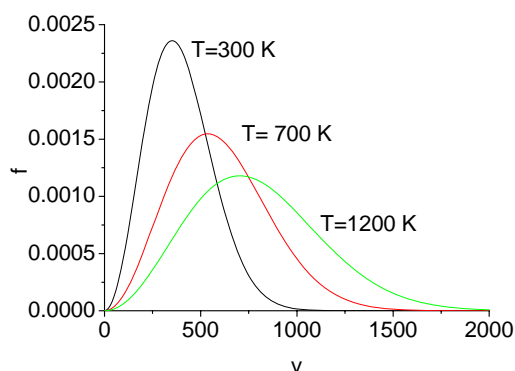
За случая на термодинамично равновесие, функцията на разпределение е била теоретично получена от английския физик **Максуел**. Тя има вида:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

В израза m е масата на молекулите, k е константа на Болцман, T е температурата, $\pi = 3,14$, а \exp е означение за експоненциална функция $\exp(x) = e^x$.

(за изпита не е необходимо формулата да се знае наизуст).

Като се вижда от горния израз, функцията на разпределение зависи от температурата на газа. На фигурата е показана функцията на разпределение за три температури.



С увеличаване на температурата, максимумът на функцията се измества към по-високите температури. Този резултат е в съответствие с направения по-рано извод, че температурата е мярка за средната кинетична енергия на частиците. (по-висока температура води до по-голяма средна енергия, а оттам до по-високи скорости на молекулите.

Разпределение на Болцман

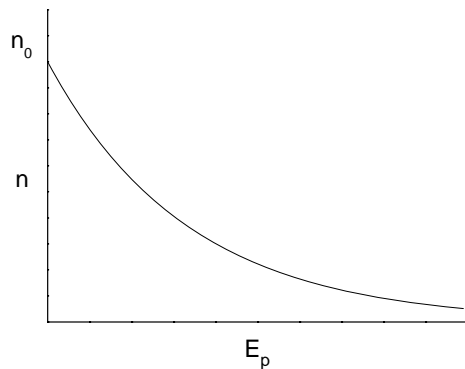
До тук предполагахме, че на газа не действат външни сили. Частиците са разпределени равномерно в целия обем. Ако действа външно поле, то може да доведе до неравномерно разпределение на частиците. Например въздухът около Земята се намира в полето на силата на тежестта. В резултат на това, с увеличаване на надморската височина въздухът е по-разреден.

Болцман е установил, че концентрацията на частиците n (брой частици в единица обем) зависи от потенциалната енергия на частиците E_p по следния начин:

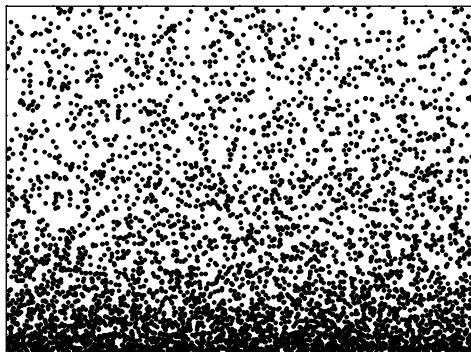
$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)$$

n_0 е концентрацията на частиците при потенциална енергия равна на нула.

На фигурата по-долу е показана зависимостта на концентрацията от потенциалната енергия. С увеличаване на потенциалната енергия концентрацията намалява.



На долната фигура е илюстрирано разпределението на частиците в полето на тежестта. В долната част, на малка височина, потенциалната енергия е малка ($E_p = mgh$) и концентрацията е висока. С увеличаване на височината потенциалната енергия расте и концентрацията намалява.



Явления на пренос

Дотук разглеждахме системи в термодинамично равновесие. При термодинамично равновесие всички параметри имат определени стойности, които не се променят с времето. Приблизителен пример: вода в термос. След известно време температурата на водата навсякъде в термоса се изравнява.

Има обаче и системи, които не са в термодинамично равновесие. Например вода в тенджерата на котлон. Температурата на водата е най-висока в тези части, които се допират до котлона. Оттам топлина се пренася към другите по-студени части на системата. Ние ще разгледаме следните явления на пренос:

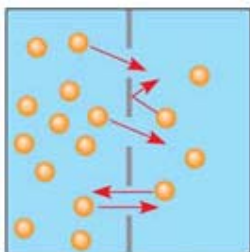
- дифузия – пренос на маса
- вътрешно триене – пренос на импулс
- топлопроводност – пренос на количество топлина

1. Среден свободен пробег

Движението на молекулите се извършва по следния начин. Молекулата се движи почти праволинейно след което се удря с друга молекула. После до следващия удар пак се движи почти праволинейно и т.н. Разстоянието между два удара се нарича свободен пробег. Разстоянието между ударите е различно и затова се работи със среден свободен пробег, който ще означаваме с λ . Може да се покаже, че $\lambda = \frac{1}{n\sigma}$. Тук n е

концентрацията на молекули, а σ се нарича ефективно сечение на молекулата. Ако R е радиусът на молекулата, то $\sigma = \pi R^2$. Смисълът на израза $\lambda = \frac{1}{n\sigma}$ е следния: когато

молекулите са с голяма концентрация n , те са по-нагъсто и ударите са по-често, т.е. разстоянието между два удара намалява. Когато молекулите са по-големи (по-голямо σ) отново ударите са по-чести и λ отново намалява.



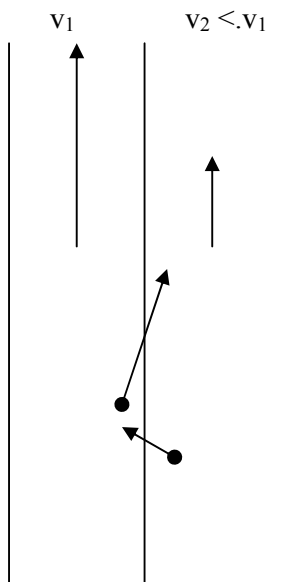
2. Дифузия

При дифузията концентрацията на частиците не е еднаква навсякъде. Разглеждаме граница между две области. В лявата област концентрацията на частиците е по-голяма, отколкото в дясната област. Частиците и от двете области се движат хаотично във всички направления и пресичат границата между двете области и в двете посоки. Но тъй като частиците отляво са повече отколкото отдясно, повече частици пресичат границата отляво надясно отколкото в обратна посока. В резултат на това отляво надясно протича поток от частици. Броят на частиците, преминаващи границата за единица време през единица площ е

$$N = -D \frac{dn}{dx}. \quad D \text{ се нарича коефициент на дифузия.}$$

3. Вътрешно триене

Разглеждаме два слоя течност, които се движат с различна скорост. Частиците от всеки слой се движат хаотично, като преминават от единия слой в другия. Когато частица от по-бързия слой премине в по-бавния слой, средната скорост на частиците в бавния слой нараства, т.е. нараства скоростта на бавния слой. Обратно, когато частици от бавния слой преминат в бързия слой, скоростта на бързия слой намалява. От казаното



дотук става ясно, че на бързия слой действа сила, която намалява скоростта му, а на бавния слой – сила, която увеличава скоростта му. Големината на тази сила е:

$$F = \eta \frac{du}{dy} S. \quad \eta \text{ се нарича коефициент на вътрешно триене или вискозитет. } S \text{ е площта}$$

на повърхнината, разделяща двата слоя.

4. Теплопроводност

Разглеждаме две области. В едната област температурата е по-висока, отколкото в другата. Напомням, че температурата е мярка за енергията на частиците. Поради хаотичното движение на молекулите, молекули от по-топлата област с голяма енергия преминават в по-студената област и повишават средната енергия на частиците там. На макроскопично ниво това означава, че количество топлина преминава от по-горещата към по-студената област. Количеството топлина, което се пренася за единица време през единица площ е: $Q = -k \frac{dT}{dx}$. k се нарича коефициент на теплопроводност.