

ТЕМА 11. ОСНОВНО УРАВНЕНИЕ НА МКТ. УРАВНЕНИЕ НА СЪСТОЯНИЕТО НА ИДЕАЛЕН ГАЗ. ГАЗОВИ ЗАКОНИ.

1. Състояние на веществото, параметри на състоянието

Всяка система може да се разглежда от *макроскопична* и *микроскопична* гледна точка. *Макроскопичните състояния* на системата се характеризират със свойства, които непосредствено могат да бъдат измерени (налягане, обем, температура, плътност, химичен състав и др.), а *микроскопичните състояния* се определят от скоростите на молекулите, техните координати и др. Разглеждането на микроскопичните свойства се основава на определени представи за строежа на материята и процесите, протичащи на молекулно ниво. Тези представи се използват в статистическата механика и кинетичните теории за да обяснят макроскопичните свойства на веществата.

Опитът показва, че едно и също вещество в зависимост от състоянието притежава различни свойства. *Величините, с помощта на които се характеризират свойствата на системата, се наричат параметри. Система, състоянието на която се характеризира от макроскопични параметри, се нарича термодинамична.* В случая на най-прости системи, при отсъствия на силови полета в качеството на макроскопични параметри се избират *специфичния обем* ($V_{\text{сп}} = \frac{m}{V}$), *температурата* T и *налягането* p . Тези параметри не са независими – ако един от тях се измени, изменя се и състоянието на системата като цяло. Така например специфичният обем на веществата при постоянен физичен и химичен строеж и зададени температура и налягане остава постоянен. Изменението на налягането или температурата довежда до изменение и на специфичния обем. Следователно специфичният обем е функция на температурата и налягането $V_{\text{сп}} = f(p, T)$. Аналогично налягането зависи от температурата и специфичния обем $p = f(T, V_{\text{сп}})$.

Така за пълно описание на състоянието на газа е необходимо да са зададени налягане и температура, или температура и обем, или налягане и обем. *Връзката между налягане, специфичен обем и температура за дадената система се нарича уравнение на състоянието.*

$$F(p, T, V_{\text{сп}}) = 0 \quad 11.1$$

Уравнението на състоянието се определя или експериментално или чрез методите на статистическата механика въз основа на представите за строежа на веществото. Засега са известни уравненията на състоянието за най-прости системи, каквито са газовете.

2. Налягане на газа. Основно уравнение на МКТ

Като макроскопичен параметър налягането p на газовете може да се определи по следния начин: *нормалната сила* F , с която газът действа върху единица площ S от *повърхността на стените*.

$$p = \frac{F}{S} \quad 11.2$$

Свойството на газовете да оказват налягане върху стените на съда е основно тяхно свойство. Именно чрез налягането газът най-често показва присъствието си. Ето защо величината налягане е една от основните характеристики на газовете.

Да разгледаме газ, който е затворен в съд и се намира в състояние на равновесие.

Приемаме, че:

- Всички молекули имат еднаква маса m ;
- Броят на молекулите в съда е N (следователно масата на газа в обема е $M = Nm$);
- Концентрацията на молекулите е $n = \frac{N}{V}$;
- Ударите на молекулите по между си и със стените на съда са напълно еластични;
- Движението на молекулите е напълно хаотично.

Въвеждаме величините средна квадратична скорост средна кинетична енергия на молекулите:

$$v_{\text{кв}}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad 11.1$$

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \quad 11.4$$

Може да се покаже, че:

$$pV = \frac{2}{3} E_k = \frac{2}{3} M v_{\text{кв}}^2 \quad 11.5$$

Имайки предвид връзката между кинетичната енергия на системата E_k и средната кинетична енергия на една молекула – $E_k = N\bar{\epsilon}_k$, следва, че

$$p = \frac{1}{V} \frac{2}{3} N\bar{\epsilon}_k = \frac{2}{3} n\bar{\epsilon}_k \quad 11.6$$

Следователно налягането на газа е равно на две трети от средната кинетична енергия на молекулите, съдържащи се в единица обем на газа. Тази зависимост се нарича основно уравнение на молекулно кинетичната теория. Тя дава връзка между молекулни величини (т.е. величини, отнасящи се към отделна молекула) и величината налягане, характеризираща системата като цяло (макроскопична величина, непосредствено измервана в експеримента).

3. Газови закони

Ще разгледаме най-простата термодинамична система – идеален газ. *Идеалният газ представлява съвкупност от еднакви, хаотично движещи се и невзаимодействащи от разстояние молекули, размерите на които се пренебрегват.*

3.1. Предварителни понятия

Маса на атомите и молекулите. В молекулната физика е прието масата на атомите и молекулите да се представя не в абсолютни стойности (в kg), а в относителни безразмерни величини, наричани се *относителна атомна маса* A_r и *относителна молекулна маса* M_r . В качеството на единица за атомна маса m_u се приема 1/12 от масата на изотопа на въглерода ^{12}C :

$$m_u = \frac{\text{масата на } ^{12}\text{C}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad 11.7$$

Относителната атомна маса и относителната молекулна маса се определят съответно по формулите:

$$A_r = \frac{m_{ат}}{m_u} \quad 11.8$$

$$M_r = \frac{m_{мол}}{m_u} \quad 11.9$$

където $m_{ат}$ и $m_{мол}$ са абсолютните стойности съответно на масата на атома и масата на молекулата.

Количество вещество. *Количеството вещество v е физична величина, характеризираща броя на градивните частици на веществото. Измерва се в mol. 1 mol е равен на количеството вещество на разглежданата система, съдържащо толкова структурни елемента, колкото структурни елемента се съдържат в 12 g ^{12}C .*

N.B.!!! 1 mol от кое да е вещество съдържа един и същ брой структурни елементи.

Броят на структурните елементи, съдържащи се в 1 mol количество вещество, се нарича число на Авогадро – N_A .

$$N_A = \frac{0,012 \text{ kg}}{12 m_u} \text{ mol}^{-1} = \frac{10^{-3} \text{ kg}}{m_u} \text{ mol}^{-1} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad 11.10$$

Понятието *mol* се отнася за броя на структурните елементи на веществото. Ето защо те трябва винаги да бъдат указани.

Моларна маса. *Под моларна маса μ се разбира масата на 1 mol количество вещество.*

Измерва се в $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$. Може да се определи по формулата:

$$\mu = m_{мол} N_A \quad 11.11$$

$$\mu = M_r m_u N_A = M_r \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \quad 11.12$$

Броят молекул е свързан с броя N на структурните елементи (молекули) на дадено количество вещество посредством формулата.

$$v = \frac{N}{N_A} \quad 11.13$$

$$v = \frac{N m_{мол}}{N_A m_{мол}} = \frac{m}{\mu} \quad 11.14$$

3.2. Закон на Боил-Мариот

В 1662 г. Боил, измервайки обема на газ при различни налягания, установил, *че при постоянна температура обемът на газ с постоянна маса се изменя обратно пропорционално на приложеното налягане.* Независимо от Боил, същото съотношение било установено в 1676 г. от френския учен Мариот. То получило наименованието *закон на Боил-Мариот.*

Ако p_1 и p_2 са наляганията на газа съответно при обеми V_1 и V_2 , съгласно закона на Боил-Мариот

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}, \quad 11.15$$

откъдето

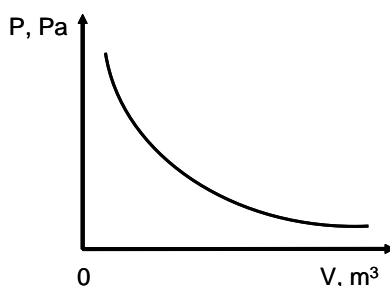
$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \quad 11.16$$

или

$$pV = \text{const}, T = \text{const}, m = \text{const} \quad 11.17$$

Следователно законът на Боил-Мариот може да се формулира по следния начин: *произведението от налягането на дадена маса идеален газ и обема му остава постоянна величина, ако температурата на газа не се изменя.*

Законът на Боил-Мариот може да се представи графично във pV -диаграма - фиг. 11.1. Различните състояния на газа образуват геометрично място от точки, което представлява равнораменна хипербола. Тя може да се разглежда като графика на т.нар. *изотермичен процес* и се нарича *изотерма*.



Фиг. 11.1

3.3. Закон на Гей-Люсак

В 1802 г. френският учен Гей-Люсак публикува съобщение за откритието на още един газов закон, установяващ зависимост между обема на газа и температурата при постоянно налягане. Според този закон *относителното изменение на обема на дадена постоянна маса газ при постоянно налягане е пропорционално на изменението на температурата.*

$$\frac{V_t - V_0}{V_0} = \alpha \Delta t \quad 11.18$$

$$V_t = V_0(1 + \alpha \Delta t) \quad 11.19$$

където V_t и V_0 са обемите на газа съответно при температури t °C и 0 °C; α - *температурен коефициент на обемно разширение при $p = \text{const}$.*

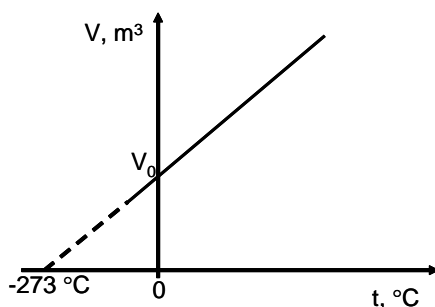
За различните газове стойностите на α слабо се различават, но при много ниски налягания са практически еднакви. Опитът показва, че $\alpha \approx \frac{1}{273} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\Delta t = t \text{ } ^\circ\text{C} - 0 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Следователно ако температурата се измерва в целзиевата скала, уравнение (11.19) може да се запише във вида:

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) \quad 11.20$$

От тук следва, че при $t = -273 \text{ }^\circ\text{C} = -\frac{1}{\alpha}$, обемът на газа трябва да стане нула. За реалните газове това условие е невъзможно, тъй като преди достигането на тази температура газът ще се втечни.

Във Vt -диаграма зависимост (11.20) се представя графично с права линия, наречена *изобара*, а процесът, протичащ при постоянно налягане – *изобарен*.



Фиг. 11.2

Ако температурата се измерва в келвинова скала, уравнение (11.19) може да се запише във вида:

$$V_T = V_0 \frac{T}{T_0} \Rightarrow \frac{V_T}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \text{const} \quad 11.21$$

Така законът за изобарния процес може да се изкаже във вида: *отношението между обема на дадена постоянна маса идеален газ и абсолютната му температура остава постоянно ако налягането на газа не се изменя.*

3.4. Закон на Шарл

В 1787 г. френският физик Шарл установил, че *за дадена постоянна маса газ при запазване на постоянен обем налягането се изменя с температурата по линейна зависимост.* В математическа форма този закон може да се запише във вида:

$$p_t = p_0(1 + \beta t); V = \text{const} \quad 11.22$$

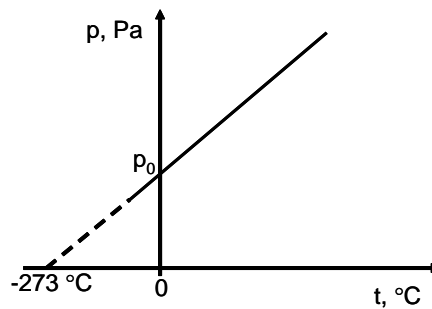
където p_t и p_0 са наляганията на газа съответно при температури $t \text{ }^\circ\text{C}$ и $0 \text{ }^\circ\text{C}$; $\beta \approx \frac{1}{273} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ е *термичен коефициент на налягането на газа.*

В pT -диаграма зависимостта (11.22) се представя графично с права линия, наречена *изохора*, а процесът, протичащ при постоянен обем, се нарича *изохорен* – фиг. 11.3.

Премайнавайки към абсолютна температурна скала, законът на Шарл има вида:

$$p_T = \beta p_0 T = \frac{p_0 T}{T_0} \Rightarrow \frac{p_T}{T} = \frac{p_0}{T_0} = \text{const} \quad 11.23$$

Следователно за дадена постоянна маса идеален газ при постоянен обем налягането е *право пропорционално на абсолютната температура.*



Фиг. 11.3

4. Закон на Авогадро

В 1805 г. Гей-Люсак провел изследване за определяне процентното съдържание на кислород във въздуха. На базата на тези експерименти той формулирал следния закон за свързващите се обеми: *обемите на газове, които реагират по между си, се намират в отношения, изразяващи се чрез неголеми цели числа.* За обяснение на този емпиричен закон в 1811 г. Авогадро издига хипотезата, съгласно която *равни обеми от различни газове при еднакви температури и налягания съдържат еднакъв брой молекули.* Тази хипотеза била потвърдена опитно и понастоящем носи наименованието „закон на Авогадро”, представляващ един от основните закони на идеалните газове.

От закона на Авогадро следва, че 1 mol произволен идеален газ при еднаква температура и налягане заема един и същи обем. При нормални условия ($p_0=101325$ Pa и $T_0=273,15$ K) този обем е $V_{0m}=22,414$ l/mol.

5. Уравнение на състоянието на идеален газ

Обединявайки законите на Гей-Люсак и Боил-Мариот, френският физик Клапейрон извел уравнението на състоянието на идеалния газ, т.е. съотношението между p , $V_{сп}$ и T .

$$\frac{pV}{T} = \text{const}, \quad m = \text{const} \quad 11.24$$

Уравнение (11.24), установяващо връзката между налягане, обем и температура при постоянна маса, е една от формите на запис на уравнението на състоянието на идеалния газ. То обобщава три опитни газови закона и изразява обединен газов закон, който твърди: *за дадена маса идеален газ произведението от обема и налягането, отнесено към абсолютната температура, е постоянна величина, независеща от състоянието, в което се намира газа.*

Ако означим константата C , отнесена към 1 kg газ, чрез B , уравнение (11.24) може да се запише във вида

$$pV_{сп} = BT \quad 11.25$$

B се нарича *специфична газова константа* – постоянна величина за даден конкретен газ, зависеща от неговата структура. Стойността на B за произволен газ може да се определи от израза:

$$B = \frac{p_0 V_{сп}}{T_0} \quad 11.26$$

където $p_0=101325$ Pa, $V_{сп}$ – специфичния обем на газа при T_0 и p_0 , $T_0=273,15$ K.

В 1874 г. Менделеев записва уравнение (11.25) в по-общ вид, като го отнася към 1 mol и използва закона на Авогадро. Ако количеството газ е равно на 1 mol, константата в уравнение (11.25) ще бъде еднаква за всички газове. Ако означим тази константа с R и моларния обем на газа с V_μ , уравнение (11.25) ще добие вида:

$$pV_\mu = RT \quad 11.27$$

където $R = \frac{p_0 V_{0\mu}}{T_0} = 8,31 \text{ J/mol K}$ - универсална газова константа.

Така за 1 mol идеален газ произведението от обема и налягането, отнесено към абсолютната температура, е постоянна величина.

Ако разгледаме ν mol идеален газ $pV = \nu RT = \frac{m}{\mu} RT$

Така най-общата форма на уравнението на състоянието на идеален газ с произволна маса, което се нарича *уравнение на Клапейрон-Менделеев*, има вида:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT \quad 11.28$$

Уравнението на Клапейрон-Менделеев е в тясна връзка с основното уравнение на МКТ. Сравнявайки израз (11.27) и основното уравнение на молекулно кинетичната теория, записано за 1 mol количество вещество, установяваме, че

$$v_{\text{кв}}^2 = \frac{3RT}{\mu} = \frac{3kT}{m}, \quad 11.29$$

където $k = \frac{R}{N_A}$ е нова константа – *константа на Болцман*.

Така достигаем до един нов запис на основното уравнение на МКТ:

$$p = nkT, \quad 11.30$$

т.е. налягането на идеален газ е правопрпорционално на температурата и концентрацията му.

6. Закон на Далтон

От основното уравнение на МКТ следва, че при дадена температура налягането на газа се определя само от броя молекули в единица обем (обемната концентрация на газа) и не зависи от вида на молекулите.

Да разгледаме газова смес, състояща се от няколко идеални газа А, В, С, ..., заемащи обем V при температура T . *Газова смес се нарича съвкупността от няколко разнородни газове, които се встъпват един с друг в химични реакции.* Такава смес представлява хомогенна термодинамична система. Общият брой молекули в единица обем на сместа е:

$$n = n_A + n_B + n_C + \dots = \sum_{i=1}^N n_i$$

Съгласно основното уравнение на МКТ

$$p_{\text{см}} = nkT = (n_A + n_B + n_C + \dots)kT = n_A kT + n_B kT + n_C kT + \dots = p_A + p_B + p_C + \dots$$

Величините $p_A = n_A kT$, $p_B = n_B kT$, $p_C = n_C kT$... се наричат *парциални налягания*. *Парциалното налягане се определя като налягането, което би оказвал всеки от газовете, ако единствено той запълва обема V , заеман от газовата смес*. Така стигаме до закона за независимост на наляганията в газови смеси – закона на Далтон: *налягането на газова смес $p_{см}$ от химически невзаимодействащи един с друг газове, е равно на сумата от парциалните налягания p_i* .

$$p_{см} = p_A + p_B + p_C + \dots = \sum_{i=1}^N p_i = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{\mu_i} \quad 11.31$$

където m_i и μ_i са съответно масата и моларната маса на i -тия газ, участващ в сместа.

Законът на Далтон е строго изпълнен само за идеални газове.