

ТЕМА 3: Основно уравнение на МКТ. Закон на Далтон. Температура и нейното измерване. Степени на свобода

1. Основно уравнение на МКТ

За да дефинираме параметъра налягане в газови системи, ще разгледаме ударите на молекулите с повърхността на произволно тяло, намиращо се в газа, и в частност със стените на съда.

Извършвайки хаотични движения, молекулите се приближават до стените на съда или до повърхността на други тела на достатъчно малки разстояния. В този случай между молекулите на газа и молекулите на веществото на стените възникват сили на взаимодействие, които много бързо намаляват с разстоянието. Под действие на тези сили молекулите на газа променят посоката си на движение. Този процес се нарича удар. Именно взаимодействието на молекулите на газа със стените на съда определя силата, която изпитва газа от страна на съда. Ясно е, че силата, която изпитват стените на съда от страна на газовите молекули, е толкова по-голяма, колкото по-голяма е площта им. За да не се отчитат случайни фактори, като размерите на стените, е прието действието на газа да се характеризира с налягането p , т.е. силата F , отнесена към единица площ S от повърхността на стените, перпендикулярна към тази сила:

$$p = \frac{F}{S} \quad (3.1)$$

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 главните му характеристики на газа.

Въпреки, че силите на взаимодействие на отделните молекули със стените на съда са неизвестни, законите на механиката позволяват да се определи средната сила, възникваща в резултат на общото действие на всички газови молекули, т.е. да се определи налягането на газа.

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 и средна кинетична енергия на молекулите:

$$v_{\text{кв}}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad (3.2)$$

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \quad (3.3)$$

Може да се покаже, че:

$$pV = \frac{2}{3} E_k = \frac{2}{3} M v_{\text{кв}}^2 \quad (3.4)$$

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

$p = \frac{1}{V} \frac{2}{3} N \bar{\epsilon}_k = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k$	(3.5)
---	-------

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).

Важно е да се отбележи, че налягането на газа се определя от средната кинетична енергия на молекулите му. Това е величина, органически свързана с факта, че системата се състои от голям брой градивни частици. Ето защо няма смисъл да се говори за налягане, създавано от една или няколко молекули. Понятия, които имат смисъл само за системи, изградени от голям брой частици, имат статистически характер.

Мерни единици за налягане.

В система SI за единица за налягане се приема налягането, при което на площ 1 m^2 действа нормална сила 1 N . Тази единица се нарича Pascal:

$$1 \text{ Pa} = \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ m}^2}.$$

Често се използва единицата bar

$$1 \text{ bar} = 1.10^5 \text{ Pa}$$

В техниката широко се използва единицата „техническа атмосфера:

$$1_{am} = 98066,5 \text{ Pa} \approx 0,98 \text{ bar}$$

Понякога се използва и единицата „физическа атмосфера”, равна на налягането на живачен стълб с височина 76 cm.

$$1_{атм} = 101325 \text{ Pa} \approx 1,01 \text{ bar}$$

При измерване на ниски налягания се използва мерната единица torr

$$1 \text{ torr} = \frac{1}{760} \text{ атм} = 133,322 \text{ Pa}$$

2. Температура. Измерване на температура

От основното уравнение на молекулно-кинетичната теория следва, че налягането на идеалния газ е пропорционално на плътността му (плътността на газа се определя от броя молекули n на газа в единица обем) и на средната кинетична енергия на постъпателно движение на молекулите. При постоянно n , а това означава при постоянен обем на газа ($n = \frac{N}{V}$, където N е броя на молекулите в съда), налягането зависи само от средната кинетична енергия на молекулите.

От опита е известно, че при постоянен обем налягането на газа може да се измени само по един начин: като газът се нагрява или охлажда. Нагретият или охладен газ, както и всяко тяло, се характеризира с температура. Следователно между температурата и средната кинетична енергия на молекулите трябва да съществува връзка.

Историческо развитие на представите за температура. *Първоначално температурата е била дефинирана като физична величина, характеризираща топлинното състояние на телата, степента им на нагряност.* Мнението за степента на нагряност на телата, основаващо се на възприятията, е винаги ограничено и неточно. То

зависи от условията, при които до този момент са се намирали нашите органи за възприятие.

Строго и научно обосновано определение на температурата като физична величина е получено въз основа на закона за топлинното (или термодинамичното) равновесие, съгласно който произволна изолирана система с течение на времето достига до състояние, при което температурата на всички тела, участващи в системата, е еднаква. Опитът показва, че в затворена система топлина се придава винаги от по-топлите тела към по-студените тела. След като температурата във всички части на системата се уравни, топлообменът се прекратява и настъпва състояние на топлинно равновесие. По такъв начин *температурата се явява количествен показател, определящ посоката на преноса на топлина*. Равенството на температурата на всички части на системата е условие за топлинното равновесие. За оценка на степента на отклонение на макроскопичните тела от топлинното равновесие, се въвежда понятието температурна разлика. Ако едно от състоянията считаме за нулево, то може да се говори не за температурна разлика, а само за температура. В този случай *температурата е физична величина, която е мярка за отклонението на дадено тяло от топлинното равновесие с другите тела, състоянието на които условно е прието за нулево*.

Молекулно-кинетичен смисъл на температурата

Молекулно-кинетичният смисъл на абсолютната температура може да се разкрие с помощта на основното уравнение на молекулно-кинетичната теория (3.5) - $p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k$. Да заместим последния израз в уравнението за състоянието на 1mol идеален газ $pV = RT$.

$$\frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k V = RT$$

Като отчетем, че $n = \frac{N_A}{V}$ и въведем една нова константа, наречена константа на

Болцман - $k = \frac{R}{N_A} \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}$, получаваме

$\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} kT$	(3.6)
-------------------------------------	-------

Следователно средната кинетична енергия на една частица зависи само от температурата на газа и не зависи от масата на частицата. Този резултат разкрива смисъла на абсолютната температура T на газа като **количествена мярка за средната кинетична енергия на хаотично движение на една частица** ($T \sim \bar{\epsilon}_k$).

Измерване на температурата

За измерване на температурата се използва факта, че при изменение на температурата на едно тяло се изменят и неговите свойства. Изменят се следователно и величините, характеризиращи тези свойства. Ето защо при създаването на прибор, измерващ температурата, т.е. термометър, се избира произволно вещество (*термометрично вещество*) и определена величина, характеризираща свойство на веществото (*термометрична величина*). Например в битовите термометри за термометрично тяло се избира живак, а за термометрична величина – дължината на живачния стълб. За да може на величината температура да се съпостави определена числена стойност, е необходимо да се зададе зависимост на термометричната величина от температурата. В случая на живачен термометър например се избира линейна зависимост между дължината на живачния стълб и температурата.

Остава още да се установи единицата за температура – градус. Стойността на градуса се избира също произволно. Размерът на градуса се установява по следния начин: за построяване на термометрична скала се избира произволен, лесно възпроизводим

температурен интервал между две топлинни състояния (*реперни точки*), на които може да се присвоят определени числени стойности. Например в температурните скали на Целзий, такива реперни точки се явяват температурите на топене на леда и на кипене на водата при атмосферно налягане. Полученият температурен интервал се дели на произволен брой равни части – градуси. В скалата на Целзий този интервал е разделен на 100 части, а реперните точки са обозначени с цифрите 0 и 100. По този начин се получава температурната скала.

Съвременната термометрия се основава на скалата на идеален газ, установена с помощта на газов термометър. От реалните термометрични вещества най-добре се приближава до идеален газ водородът. Неговият обем при постоянно налягане, или налягане при постоянен обем се изменят линейно с промяна на температурата. Ето защо при установяването на емпирична температурна скала международният комитет по мерки и теглилки в 1877 г. е постановил в качеството на термометрично вещество да се използва водород, термометричната величина да бъде налягането, а термометричната единица – градус Целзий. Във водородния термометър, предназначен за установяване на температурна скала, обемът, зает от водорода, се поддържа постоянен, а плътността на газа – такава, че при температурата на топене на леда 0°C налягането в термометъра да бъде равно на 133,322 Pa.

Международният комитет по мерките и теглилките предложил зависимостта между налягането на водорода и температурата да се счита линейна. Това допускане позволява да се запише равенство между отношенията на наляганята при температурите кипене на водата (p_k) и на топене на леда (p_0) и самите температури:

$$\frac{p_k}{p_0} = \frac{T_k}{T_0}, \text{ където } T_k \text{ и } T_0 \text{ са съответно температурите на кипене на водата и топене}$$

на леда.

По опитен път е установено, че

$$\frac{p_k}{p_0} = \frac{T_k}{T_0} = 1,3661$$

За определяне размера на градуса разликата $T_k - T_0$ се разделя на 100 равни части:

$$T_k - T_0 = 100$$

$$T_k = 1,3661 T_0$$

Така се намира, че

$$T_0 = \frac{100}{0,3661} \approx 273,15, \text{ а } T_k = 373,15$$

От тук следва, че при $T = 0$, $p = 0$.

Температурата, съответстваща на нулево налягане на водорода, нарекли абсолютна нула, а температурата, отчитана от абсолютната нула – абсолютна температура.

Въпреки че изказаното предположение не съответства на истината, тъй като при -273 °C водородът се втечнява, положението на абсолютната нула чисто случайно се оказва установено правилно. Английският физик Уилям Томсън (лорд Келвин) показал, че температурна скала може да се установи и теоретично. Оказало се, че теоретичната скала е много близка до скалата на водородния термометър и абсолютната нула съответства на -273,15 °C.

Термодинамичната (или абсолютната скала) Келвин построява теоретично въз основа на втория принцип на термодинамиката. Тя не зависи от термометричното вещество и има универсален характер. Долната граница на скалата на Келвин считаме точката на абсолютната нула, а единствената експериментално определена точка е *тройната точка на водата*, на която е преписана числена стойност 273,16 K или

0,0100 °C. В тройната точка едновременно съществуват и се намират в температурно равновесие три фази – твърда (лед), течна (вода) и газообразна (водна пара).

Термодинамичната температура се означава със символа **T** и се измерва в Келвин (K) – 1/273,16 част от термодинамичната температура на тройната точка на водата.

$$t^{\circ}\text{C} = (T - 273,15)\text{K}$$

Видове термометри и тяхното използване. Процесът на измерване на температурата на произволно тяло се свежда до установяване на топлинно равновесие между термометъра и тялото. Когато е достигнато такова равновесие, може да се счита, че температурата на тялото е равна на температурата, отчитана от термометъра.

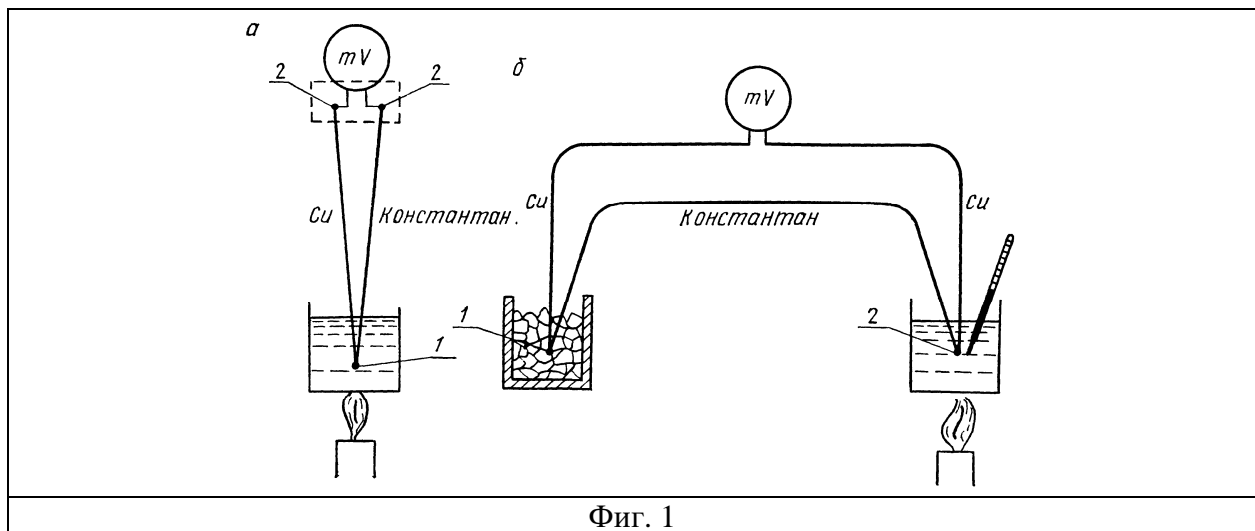
➤ Газови термометри. С помощта на вече разгледания водороден термометър се измерват температури от -250 до +500 °C. Освен водорода, в газовите термометри се използва хелий (при измерване на ниски температури) и азот (при високи температури). В газовите термометри за изменението на температурата се съди или по изменението на обема при постоянно налягане, или по изменението на налягането при постоянен обем. Точността на измерването на температурата се определя от точността на измерването на обема или налягането и степента на приближения на газа до идеален. Газовите термометри не се използват за технически цели. Рядко се използват в научни лаборатории за измерване на ниски температури. Основното им предназначение се свежда до установяване на температурни скали и градуирането на вторични термометри, в които се използват други термометрични вещества и величини. От вторичните термометри най-широко приложение намират течните термометри, термоелементите и термосъпротивленията.

➤ Течни термометри. Течните термометри представляват тънки стъклени тръбички, завършващи в долния край с неголеми резервоари, в които се поставя течността. Областта на използване на течните термометри е ограничена от страна на ниските температури поради замръзване на течността, а от страна на високите температури – поради размекване на стъклото. Използват се при изменение на температурата от -200 до +600 °C. използват се следните течности: пентан, живак, толуол, етилов спирт.

Възможностите на газовите и течните термометри са ограничени: те са настроени само за определен температурен интервал, не позволяват наблюдение от разстояние, чувствителността им не е голяма, инертни са, поради което не дават възможност да се следят бързи температурни изменения. За да се избегнат тези недостатъци, за измерване на температурата се използват устройства, в които измервания параметър се преобразува в електрически сигнал. Такива сигнали могат да се придават на произволни разстояния, усилват, преобразуват, резултатът може да се представя в удобен вид – в цифри на светлинен индикатор, на екран на осцилограф и т.н.

За измерване на температурата може да се използва зависимостта на съпротивлението от температурата, възникването на термоелектродвижещи сили и др. На базата на тези явления са създадени термосъпротивления, термодвойки, пирометри и др.

➤ Термоелементи (термодвойки). Работата на термодвойките се основава на т.нар. ефект на Зеебек – във ел. верига, състояща се от два различни проводника, възниква термоелектродвижещо напрежение, ако спойките между проводниците се намират при различни температури – фиг.1.



Фиг. 1

➤ **Термосъпротивления.** За измерване и регулиране на температури широко се използват термосъпротивления, в основата на които е приложен принципа за изменение на съпротивлението на проводници и полупроводници при изменение на температурата. Особено точни се явяват полупроводниковите термометри съпротивление –термистор. Известно е, че при полупроводниците броя на токовите носители значително нараства с повишаване на температурата. Затова и съпротивлението на типичните полупроводници рязко намалява при увеличаване на температурата. Поради този факт полупроводниковите термосъпротивления притежават висока температурна чувствителност. Неголемите размери на термосъпротивленията обезпечават малка топлинна инерция на температурния датчик и ползването му за измерване на температурата в трудно достъпни места.

➤ **Деформационни термометри.** Деформационните термометри са основани на принципа на изменение на линейните размери на твърди тела в зависимост от температурата. В качеството на датчик в такива термометри се използва биметална пластина или пружина, състояща се от два здраво свързани един с друг метални слоеве, които рязко се различават по температурен коефициент на разширение. При нагриване биметалната пластина се изкривява така, че металът с по-голям коефициент на температурно разширение образува изпъкналата страна.

Чувствителността на термометъра при изменение на температурата с 1 К е толкова по-голяма, колкото по-голяма е разликата в температурните коефициенти на металите, дължината на елемента и колкото по-малка е дебелината му. Обикновено се използват металите инвар-стомана, инвар-никел и т.н.

➤ **Измерване на високи и ниски температури.** За измерване на много високи температури (от порядъка на хиляди градуси) се използват оптически и електрически пирометри, градуирани с помощта на законите за топлинно излъчване на телата. За измерване на ниски температури в интервала от 0,25 до 3,2 К, се използва скала, градуирана по налягането на парите на He3, а за температури, по-ниски от 0,25 К, когато контактните термометри с охлаждащото се тяло не довеждат до установяване на топлинно равновесие – скала по магнитна възприемчивост, която има обхват в интервала 0,002 до 2 К.

3. 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 *свкупността 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

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

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 .*

$$p_{см} = p_A + p_B + p_C + \dots = \sum_{i=1}^N p_i = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{\mu_i} \quad (3.7)$$

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.

4. Степени на свобода

В класическата молекулно-кинетична теория атомите се разглеждат като материални точки, а всяко макроскопично тяло – като система от материални точки, чието движение и взаимодействие се описва от законите на класическата механика. **Броят на независимите координати, с помощта на които може еднозначно да се определи положението (а следователно и движението) на всички материални точки от една механична система, се нарича брой на степените на свобода на системата.**

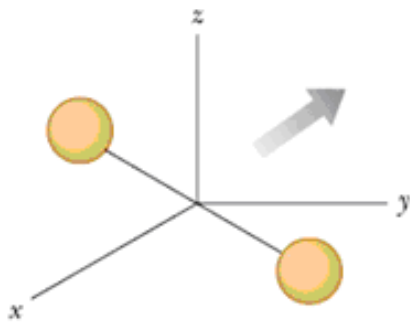
Например положението на свободно движеща се материална точка в пространството се определя чрез дадени три координати – например в декартова система координатите x , y , z , т.е. съгласно с даденото определение тя има три степени на свобода. Система от N материални точки, на чието движение не са наложени допълнителни ограничения (връзки), има $3N$ степени на свобода: по 3 за всяка материална точка.

Нека, използвайки моделните представи за атоми и молекули, да определим броя на степените им на свобода.

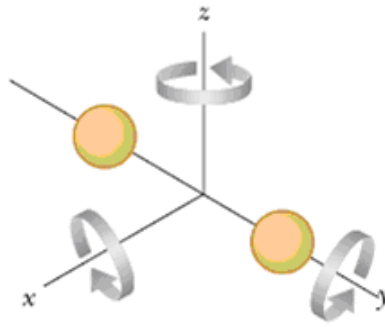
➤ Атом (едноатомна молекула) – атомите могат да се разглеждат като материални точки и следователно притежават три степени на свобода на постъпателно движение;

➤ Двуатомна молекула (фиг. 1)

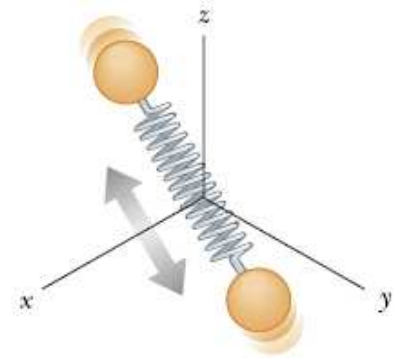
Постъпателното движение на центъра на масите на молекулата е свързано с изменение на координатите x , y , и z (фиг. 2.a). Допълнително молекулата може да извършва въртеливи движения около три взаимно перпендикулярни оси (фиг. 2.б). Въртенето около оста y може да се пренебрегне, тъй като инерционният момент и енергията на въртене около тази ос са пренебрежимо малки в сравнение на тези по осите x и z . Така двуатомната молекула има 5 степени на свобода – три на постъпателно движение и 2 на въртеливо.



Фиг. 2.а)



Фиг. 2.б)



Фиг. 2.в)

Ако връзката между атомите е еластична (двата атома са свързани посредством пружина) (фиг. 2.в), молекулата притежава една допълнителна степен на свобода на трептливо движение.

Закон за равномерно разпределение на енергията по степени на свобода

В статистическата физика се доказва следната теорема за разпределение на кинетичната енергия между частиците на равновесна термодинамична система:

На всяка степен на свобода на една частица съответства еднаква средна кинетична енергия , $\overline{\varepsilon_i} = \frac{1}{2}kT$, *където T е абсолютната температура, а k е константата на Болцман.*

Да означим с i броя на степените на свобода на молекулата. Според закона за равномерно разпределение на енергията средната енергия на една молекула е

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{i}{2}kT$$

За двуатомна молекула с еластична връзка броят на степените на свобода е:

➤ постъпателно движение - $i = 3$; $\overline{\varepsilon_n} = \frac{3}{2}kT$;

➤ въртливо движение - $i = 2$; $\overline{\varepsilon_s} = \frac{2}{2}kT$;

➤ трептливо (колебателно) движение – свързано е с наличие на кинетична и потенциална енергия, поради което на всяка колебателна степен съответства енергия

$$\overline{\varepsilon_m} = 2 \times \frac{1}{2}kT$$

Следователно пълната енергия на молекулата е:

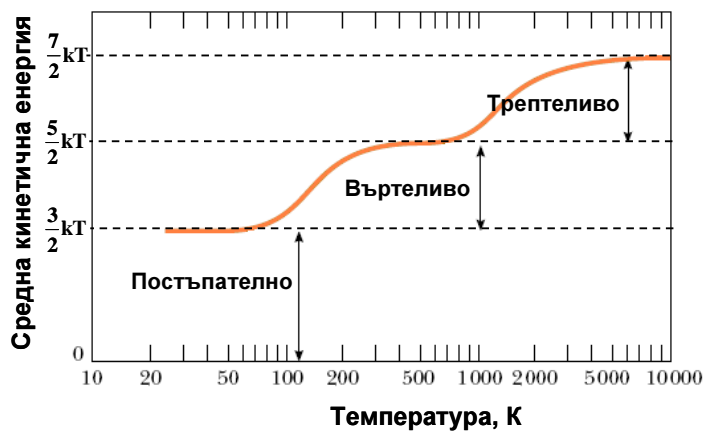
$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}kT + \frac{2}{2}kT + kT = \frac{7}{2}kT$$

Развитие на степените на свобода.

Оказва се, че броят на степените на свобода зависи от температурата (фиг. 3). При ниски температури се реализират само постъпателните степени на свобода и средната кинетична енергия на молекулата е $\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}kT$.

С увеличаване на температурата (например при стайна температура) се реализират и въртеливи движения, при което броят на степените на свобода нарастват на 5, а средната

енергия на молекулата е съответно $\overline{\varepsilon_k} = \frac{5}{2}kT$. При високи температури (над 1000) всички видове движения са „размразени” и за двуатомните молекули броят на степените на свобода става шест, а средната кинетична енергия е максимална – $\overline{\varepsilon_k} = \frac{7}{2}kT$.



Фиг. 3