

МОЛЕКУЛНА
(СТАТИСТИЧЕСКА)
ФИЗИКА.

ОСНОВНО УРАВНЕНИЕ НА
МОЛЕКУЛНО-
КИНЕТИЧНАТА ТЕОРИЯ

I. ПРИНЦИПИ НА МОЛЕКУЛНАТА ФИЗИКА

1. Предмет на молекулната физика: **Изследва свойствата на макротела и полета на базата на техния микростроеж като се интересува от вида на частиците, които ги изграждат и взаимодействията между тях.** Молекулната физика предполага дискретна структура на телата и полетата. Всяка една от градивните частици се характеризира със скорост, импулс, маса, кинетична енергия на движение, потенциална енергия на частицата в полето на външни и вътрешни консервативни сили и др. ($v_i; p_i; m_i; \varepsilon_{ki}; \varepsilon_{pi}$). Тези величини определят микроскопичните характеристики на телата. **Молекулната теория се опитва да представи макроскопичните (експериментално измеряеми) величини, които характеризират телата и полетата като функции на микроскопичните такива.** Телата са съставени от огромен брой частици и такава връзка с характеристиката на всяка частица е невъзможна. Затова като микроскопични характеристики на средата се определят средните стойности на $v_i; p_i; m_i; \varepsilon_{ki}; \varepsilon_{pi}$.

2. Основни принципи на молекулно-кинетичната теория:

- телата и полетата са съставени от огромен брой частици $\sim 10^{23}$ наречени молекули. Масите на частиците са $\sim 10^{-27}$ kg. Затова се въвеждат нови величини за количество вещество μ ; моларна маса m и моларен обем V_μ .
- гравитните частици извършват непрестанно хаотично движение независимо от агрегатното състояние на веществото което се нарича **ТОПЛИННО ДВИЖЕНИЕ.**
- частиците изграждащи средата си взаимодействат (дефинират се сили на взаимодействие)

Атоми и молекули. Основни величини

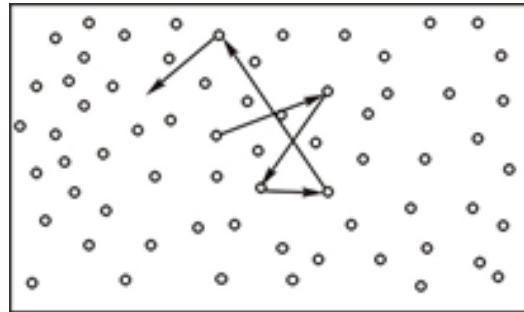
- **Молекула.** Най-малката частица от веществото, която запазва основните му химични свойства, се нарича молекула.
- **Атоми.** Всяка молекула е изградена от по-малки частици, наречени атоми. Най-малката частица от химичния елемент, която запазва химичните му свойства, се нарича атом.
- **Елементарни частици.** Атомът също не е най-малката градивна частица на веществото, а има вътрешна структура. Централната част на атома, наречена атомно ядро, е изградена от два вида частици, наречени елементарни: това са протони (p^+) и неутрони (n). Протонът има положителен електричен заряд, (виж част III), а неутронът е електронеутрален. Около ядрото обикалят трети вид елементарни частици, наречени електрони (e^-).

3. Топлинно движение на молекулите

Дефиниция. Непрекъснатото и хаотично движение на молекулите в едно тяло се нарича топлинно движение на молекулите.

Характеристики:

- Хаотичност



фиг. 3. 1

- Непрекъснатост

Непрекъснатото хаотично движение на градусните частици на телата наричаме топлинно движение. То е характерно за всички тела и не зависи от агрегатното състояние на телата.

а/ особености:

- интензивността на това движение зависи от температурата. Колкото по висока е температурата толкова по интензивно е то.
- посоката и големината на скоростта при това движение се мени непрекъснато. Траекторията на всяка частица е начупена линия.
- това движение никога не спира

б/ видове топлинно движение:

- постъпателно –при едноатомни газове
- ротационно –при молекулите в газове
- вибрационно-частиците на тялото трептят около определени равновесни състояния-твърди тела и течности.

Степен на свобода. Видът на възможното топлинно движение на молекули-те се определя от техните степени на свобода. Броят i на степените на свобода за една молекула се определя като сума от степените на свобода n_n за постъпателното движение ($n_n = 3$), за ротационното движение n_p и удвоения брой степени на свобода за вибрационното движение n_v :

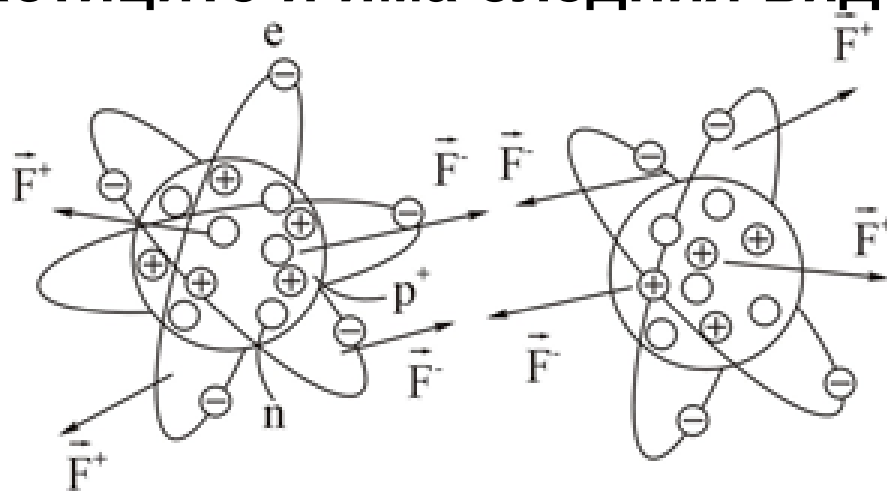
$$i = n_n + n_p + 2n_v$$

Броят на степените на свобода зависи от вида на молекулите и връзката между атомите им. За някои молекули i е дадено в следната таблица:

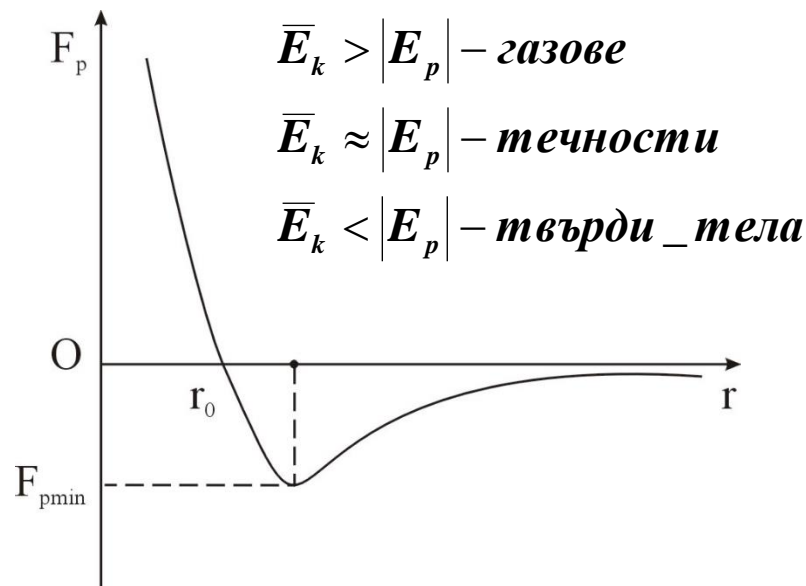
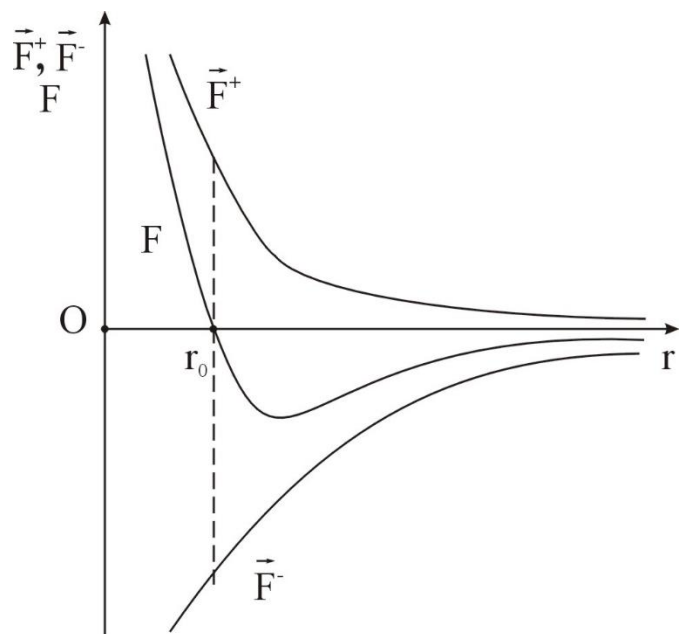
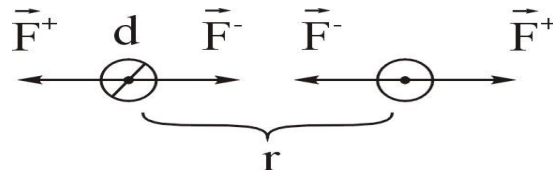
Молекула	Връзка между атомите	n_{π}	n_{ρ}	n_{ν}	i
Едноатомна	-	3	-	-	3
Двуатомна	Твърда	3	2	-	5
Двуатомна	Еластична	3	2	1	7
Три и повече атомна	Твърда	3	3	-	6

4. Взаимодействие между градивните частици.

a/ между частиците съществуват сили на привличане и отблъскване. От техния баланс се определят равновесните положения на частиците. Тези сили са консервативни и като такива допускат потенциал. Т.е. градивните частици се намират в потенциалното поле на тези сили. Потенциалът е функция на разстоянието между частиците и има следния вид



Опростена схема на взаимодействие между две градивни частици:



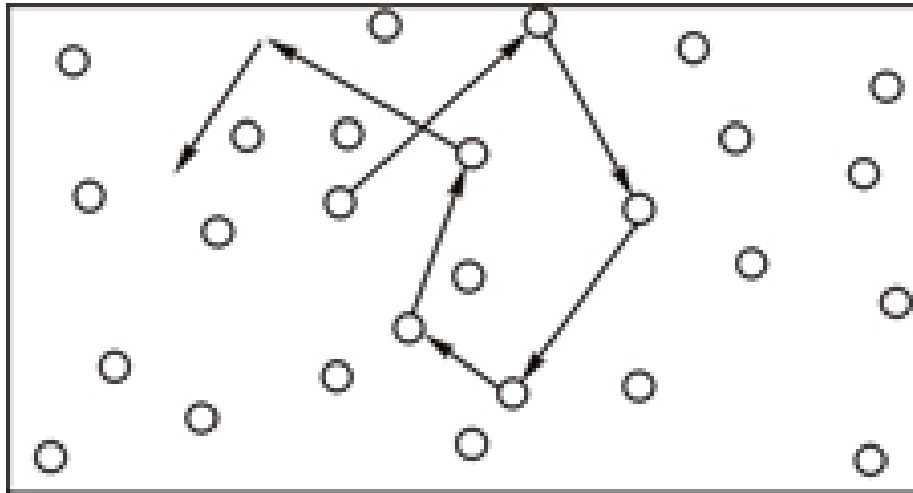
- 1/Ако разстоянието между частиците $r \gg d$ където d с диаметъра на градивната частица то силите на отблъскване и привличане са пренебрежимо малки и могат да се смятат за нула – идеален газ.
- 2/ако $r > d$ силите на привличане преобладават над силите на отблъскване
- 3/ако $r = d$ двете сили се компенсират и това съответства на равновесното разстояние r_0 между градивните частици.
- 4/ако $r < d$ преобладават силите на отблъскване.

5. Строеж на газове, течности и твърди тела

Газове. Основните свойства на газовете са:

а) Няма определена форма, а заемат формата на съда, в който се намират. При това те винаги изпълват целия обем на съда.

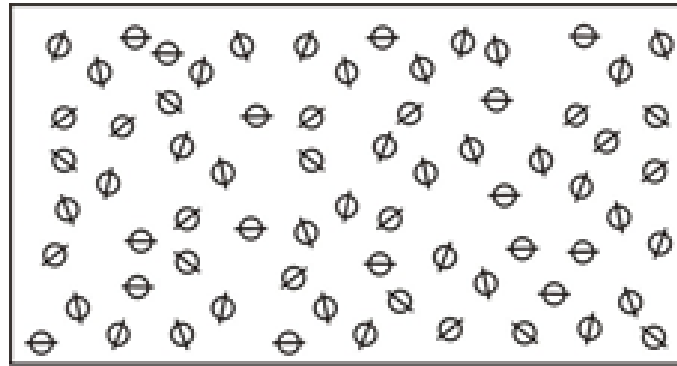
б) Газовете могат лесно да се свиват под действие на външни сили на натиск.



Твърди тела. Основните свойства на твърдите тела са:

а) Те имат определена форма, която не се изменя с времето.

б) Практически не могат да се свиват под действие на външни сили на натиск.



фиг. 5. 2

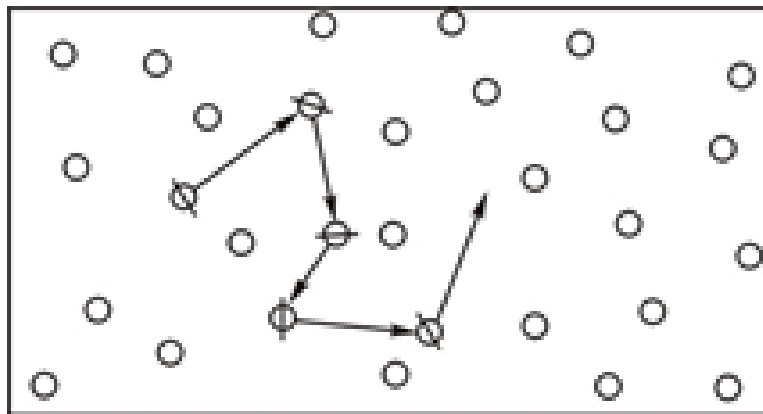
Средните разстояния между частиците (атоми, молекули, йони) в твърдите тела са от порядъка на техните размери: $r \approx r_0 \sim 10^{-10}\text{m}$ и силите на взаимодействие между тях са големи.

Течности. Основните свойства на течностите са:

а) Няма определена форма, а заемат формата на съда, в който се намират. При това те могат да заемат само част от обема на съда и да имат свободна повърхност.

б) Течностите трудно се свиват под действие на външни сили на натиск.

в) Течностите могат да текат.



фиг. 5. 3

5. Статистически подход и статистическо описание:

а/ Формулировка на задачата: Имаме макроскопична система която се характеризира с някаква микроскопична величината x която може да заема набор от дискретни стойности $x_1; x_2; \dots; x_k$. Да се определи средната стойност на тази величина \bar{x} .

б/ Извършваме N на брой измервания на тази величина като всеки път системата е поставена при едни и същи начални условия и контролирана лабораторна среда. (Или взимаме N на брой еднакви системи и едновременно извършваме наблюдението – това наричаме статистически ансамбъл от системи.

$$x_1 \rightarrow N_1; x_2 \rightarrow N_2; \dots$$

N_i – честота на поява на x_i

$\frac{N_i}{N}$ – относителна честота на x_i

Величината P_i дефинирана като: $P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$ наричаме **ВЕРОЯТНОСТ ЗА**

ПОЯВА ПРИ ДАДЕНО ИЗМЕРВАНЕ НА СТОЙНОСТ x_i . P_i е нормирана т.е заема стойности от 0 до 1.

Тогава имаме:

$$\bar{x} = \frac{N_1 x_1 + N_2 x_2 + \dots}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N N_i x_i = \sum_{i=1}^N \frac{N_i}{N} x_i = \sum_{i=1}^N P_i x_i$$

Т.е задачата за намиране на средната стойност на x сведохме до задача за намиране на вероятността за поява на дадена стойност.

6. Функция на разпределение:

а/ имаме величина x която заема непрекъснат набор от стойности в краен интервал. **ВЪПРОСЪТ КАКВА Е ВЕРОЯТНОСТТА x ДА ИМА ТОЧНО ОПРЕДЕЛЕНА СТОЙНОСТ Е БЕЗСМИСЛЕН ТЯ Е НУЛА.**

б/Разделяме интервала на краен брой подинтервали с еднаква ширина a . Започваме N измервания като при всяко измерване записваме в кой интервал попада стойността на измерваната величина.

$$[0;a] \rightarrow \Delta N_1; [a;2a] \rightarrow \Delta N_2 \dots \dots \dots [x;x+a] \rightarrow \Delta N_x \dots \dots \dots$$

$$\Delta P_x = \frac{\Delta N_x}{N} \quad \text{вероятността стойността на измерената величина}$$

да е в интервала от $[x;x+a]$.

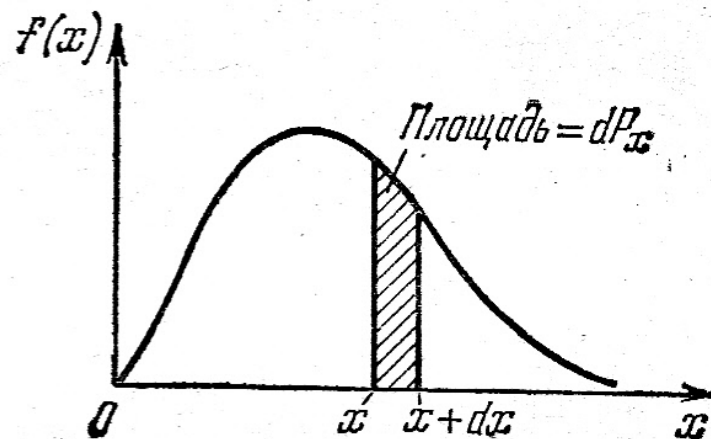
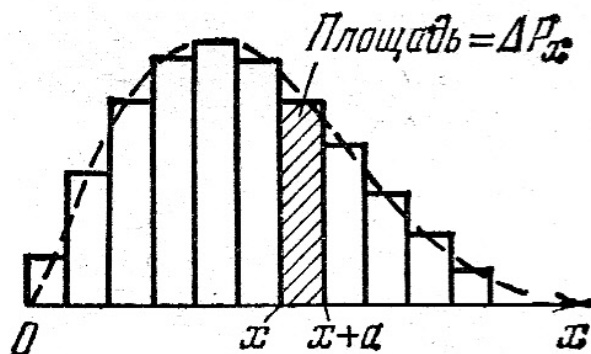
По ос Ox нанасяме последователно подинтервалите на които сме разделили основния интервал Изграждаме множество от правоъгълници с основа ширината на всеки подинтервал и височина дефинирана както следва:

$$\frac{\Delta P_x}{a}$$

Лицето на този правоъгълник е:

$$S_x = \frac{\Delta P_x}{a} * a = \Delta P_x$$

Построяваме множества от правоъгълници с лице пропорционално на вероятността стойността на измерената величина да попадне в даден подинтервал:



Получената фигура наричаме хистограма. Ако започнем да намаляваме ширината на интервала толкова хистограма ще става по подробен и ако устремим ширината към нула ще получим обвиваща на хистограма която наричаме функция на разпределение $f=f(x)$. Като се има пред вид начина на построение на функцията на разпределение, площта на стълба с шинира dx ще даде вероятността стойността на измерената величина да е в интервал с ширина от x до $x+dx$.

$$dP_x = f(x)dx$$

Функцията на разпределение също е нормирана т.е

$$\int dP_x = \int f(x)dx = 1$$

Тогава за средната стойност на измерваната величина ще запишем:

$$\bar{x} = \int x dP_x = \int x f(x) dx$$

Средното стойност на всяка функция $\varphi(x)$ в чиито аргумент се намира измерваната величина x се пресмята по следния начин.

$$\bar{\varphi}(x) = \int \varphi(x) f(x) dx$$

Това е основен подход за намиране на средните стойности на микровеличини описващи системата. Познавайки функцията на разпределение ние можем да определим броя на частицити които се характеризират с стойност на дадена величина в интервала от x до $x+dx$ по формулата.

$$dN = N f(x) dx$$

II. Основно уравнение на молекулно-кинетичната теория

1. Определение за идеален газ от гледна точка на МКТ: Това е газ, в който размерите на градивните частици се пренебрегват (те се определят като материални точки) и не си взаимодействат. Частиците се движат свободно из предоставения обем на газа като променят посоката и големината на скоростта си при удари помежду си и стените на съда.

2. Постановка на задачата: Ще си мислим, че идеален газ изпълва паралелепипед. Поради огромния брой частици и хаотичния характер на тяхното движение ще предположим:

1/ Че всяка частица може равновероятно да се движи по трите основни оси.

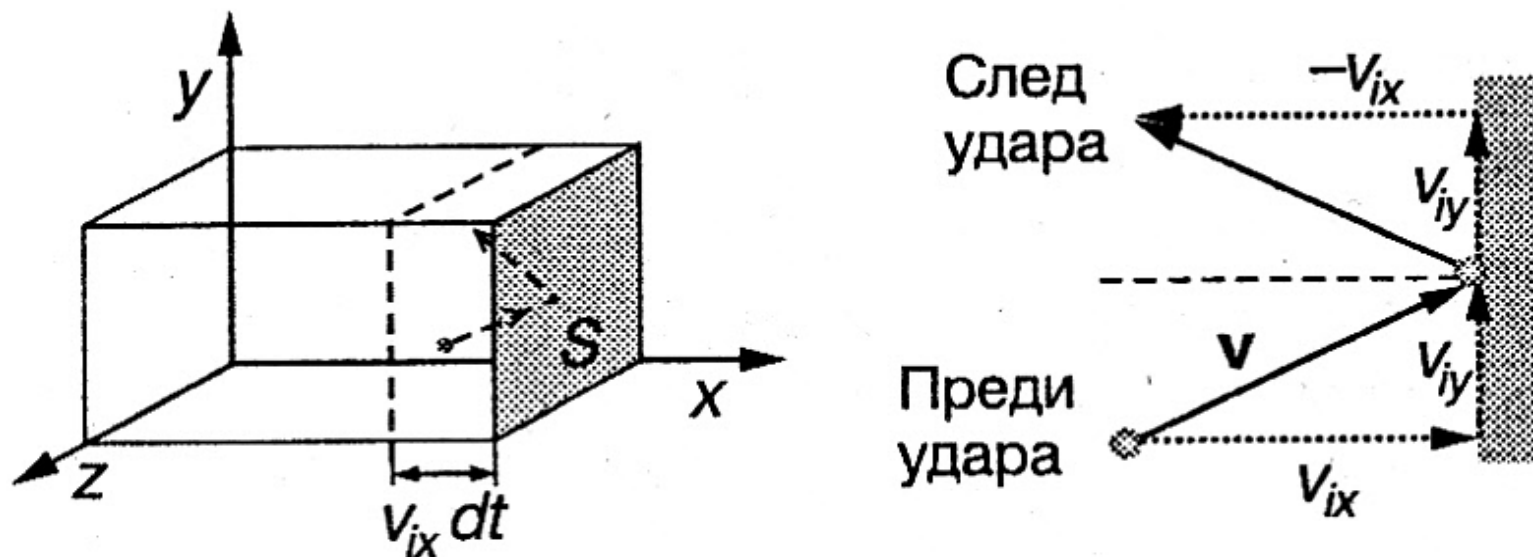
2/ Ще смятаме че на всяка частица която се движи в дадена посока има частица, която се движи в противоположна посока с еднаква по големина скорост.

3/ Всички частици са еднакви и имат маса m .

Ще разделим частиците на групи в зависимост от големината на скоростта по X-оста. Нека N_i е броят на молекулите от i -тата група като тяхната компонента на скоростта по X-оста е v_{ix} .

Ще смятаме че i -тата молекула от тази група извършва абсолютно еластичен удар в дясната стена на съда:

При този удар се променя посоката на скоростта но не и големината и като ъгъла на падане е равен на ъгъла на отражение.



Това означава че X-компонентите на скоростта ще са равни по големина но противоположни по знак. X-тата компонента на частицата преди удара е $p_{ix} = mv_{ix}$, а след удара $p_{ix} = -mv_{ix}$. Тогава за изменението на импулса имаме:

$$\Delta p_{ix} = mv_{ix} - (-mv_{ix}) = 2mv_{ix}$$

Ще потърсим броя на частиците от i -тата подгрупа които за време Δt ще достигнат до дясната стена която има площ S . Това ще са всички частици които се намират в паралелепипед с основа S и височина $v_{ix}\Delta t$. Предполагайки че във всеки произволен макробем от газа имаме еднакъв брой частици. Разделяйки обема $Sv_{ix}\Delta t$ на обема на съда ще определим вероятността час

тица от i -тата подгрупа да се намира в дефинирания обем $P_i = \frac{Sv_{ix}\Delta t}{V}$

Тогава броя на частиците dN_i които от i -тата подгрупа ще достигнат до дясната стена ще има вида:

$$dN_i = \frac{N_i}{2} \frac{Sv_{ix}\Delta t}{V}$$

За време Δt поради ударите на частиците от i -тата група дясната стена получава импулс:

$$\Delta p_i = \Delta p_{ix} dN_i = 2mv_{ix} \frac{N_i}{2} \frac{Sv_{ix}\Delta t}{V}$$

Съгласно втория принцип на динамиката i -тата група действа на дясната страна със сила F_i .

$$F_i = \frac{\Delta p_i}{\Delta t} = \frac{N_i}{V} mv_{ix}^2 S$$

Сумирайки по i за силата с която действат всички частици от обема:

$$F = \sum_i F_i = \frac{N}{V} mS \frac{1}{N} \sum_i N_i v_{ix}^2$$

Изразът $\bar{v}_x^2 = \frac{1}{N} \sum_i N_i v_{ix}^2$ определя средната стойност на квадрата на Х-тата компонента на ансамбъла от частици.

$$F = \frac{N}{V} m S \bar{v}_x^2 \rightarrow p = \frac{F}{S} = nm \bar{v}_x^2$$

Аналогични разсъждения могат да се направят за останалите стени на съда и като се има пред вид че при хаотично движение всички посоки за равновероятни за средния квадрат на скоростта на молекулите имаме:

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \rightarrow \bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{\bar{v}^2}{3}$$

Тогава за налягането имаме следното:

$$p = \frac{1}{3} nm \bar{v}^2$$

Където: n -е концентрацията на частиците. Дефинирайки средна стойност на кинетичната енергия на молекулите

$$\bar{\mathcal{E}}_k = \frac{m \bar{v}^2}{2}$$

Тогава уравнението на молекулно-кинетичната теория има вида:

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

От уравнението за състоянието на идеален газ имаме:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT \rightarrow p = \frac{m}{\mu} \frac{1}{V} RT = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T \rightarrow p = nk_B T$$

След заместване получаваме:

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} k_B T$$

Енергията на топлинното движение е пропорционална на температурата на тялото.

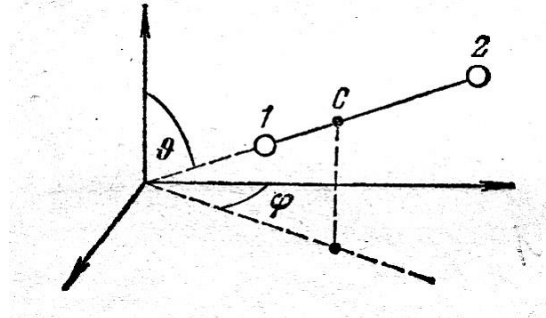
В механиката броя на линейно независимите координати описващи движението на една система наричаме **степени на свобода**. Ние дефинирахме частиците на газа като материални частици които извършват само постъпателно движение и следователни имат 3-степени на свобода. Три степени на свобода имат едноатомните газове. Тогава от горната формула можем да изкажем хипотезата че **всяка степен на свобода има еднакъв запас от енергия**

$$\bar{\epsilon}_{ki} = \frac{1}{2} k_B T$$

Това твърдение може да се докаже за система с произволно количество степени на свобода които ще означаваме с i .

3. ТЕОРЕМА ЗА РАВНОМЕРНОТО РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ НА ЕНЕРГИЯТА ПО СТЕПЕНИТЕ НА СВОБОДА: На всяка степен на свобода на една частица съответства еднаква средна кинетична енергия равна на $1/2k_B T$.

Броя на степените на свобода нарастват при сложни градивни частици. Ако имаме една двуатомна молекула при която двата атома са твърдо свързани помежду си. (форма на гира).



Тази система може да се опише като постъпателно движение на центъра на масите + определяне на направлението на оста на гирата в пространството. Това описание става със 5 линейно-независими координати x, y, z за постъпателното и два ъгъла φ и Θ . Т.е $i=5$ и средната кинетична енергия за тази градивна частица ще бъде

$$\bar{\varepsilon}_k (i = 5) = \frac{5}{2} k_B T$$

Ако атомите в двуатомната молекула трептят около равновесните си положения към средната кинетична енергия трябва да прибавим и вибрационните степени на свобода които заради потенциалната енергия на взаимодействие трябва да умножим по 2.

$$\bar{\varepsilon}_k (i = 7) = \frac{7}{2} k_B T$$

Обобщавайки ако имаме i степени на свобода средната кинетична енергия която има градивната частица е:

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{i}{2} k_B T$$

Където i е сума постъпателните, ротационните и вибрационните степени на свобода и може да се запише така:

$$i = n_{\text{noc}} + n_{\text{рот}} + 2n_{\text{виб}}$$

Ако имаме един mol идеален газ за вътрешната му енергия можем да запишем

$$U = N_A \frac{i}{2} k_B T = \frac{i}{2} RT$$

$$C_V = \frac{dU}{dt} = \frac{i}{2} R$$

$$C_p = C_V + R = \frac{i+2}{2} R$$

$$k = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

т.е. достатъчно е да преброим степените на свобода и можем да определим моларните топлинни капацитети. Като теорията показва че те не зависят от температурата. Това не е в съгласие с експеримента където моларните топлемкости зависят от температурата. Обаче за определени температурни интервали може да се смята че моларните топлемкости са константи

