



Основни положения на молекулно-кинетичната теория за строежа на веществата. Уравнение на Клапейрон-Менделеев. Основно уравнение на молекулно-кинетичната теория на идеалните газове

1. Основни положения на молекулно-кинетичната теория за строежа на веществата
2. Изопроцеси
3. Уравнение на Клапейрон-Менделеев
4. Основно уравнение на молекулно-кинетичната теория на идеалните газове
5. Връзка между средната кинетична енергия на една молекула и температурата



1. Основни положения на молекулно-кинетичната теория за строежа на веществата

Молекулно-кинетичната теория на газовете е построена на базата на три основни положения. Те са формулирани вследствие на многогодишния опит и на огромен брой експериментални данни на изследователите:

- 1). Всички вещества са изградени от голям брой частици – атоми и молекули.
- 2). Тези частици се намират в непрекъснато хаотично движение
- 3). Между частиците съществуват сили на взаимодействие – сили на привличане или сили на отблъскване в зависимост от разстоянието между тях или свойствата им



1) Всички вещества са изградени от голям брой частици – атоми и молекули.

Демокрит още в V век пр.н.е. изказва предположението, че всички тела се състоят от неделими частици, наречени атоми. Това е гениална идея, но след време се именува неправилно така определена частица – тази, която запазва химическите свойства на веществото, т.е. частица, която е неделима по химичен път. Молекулата е частица, изградена от един или няколко атома от един и същ или различен вид.

Размерите на атомите и молекулите са много малки и за изразяването на масата им се използва атомна единица маса (а.е.м.) - $1 \text{ u} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. Атомната единица маса е равна на 1/12 част от масата на атома в изотопа ^{12}C . Когато масите на атомите и молекулите се изразяват в а.е.м. се образува т.н. въглеродна скала на атомните маси.



За количество вещество в SI се използва единицата mol, която е една от 7-те основни единици. Определението ѝ е:

Един mol е равен на количество вещество в система, съдържаща толкова структурни елемента (атоми, молекули, йони или комбинации от тях), колкото атома се съдържат в 0,012 kg ^{12}C .

От дефиницията се подразбира, че броят на частиците в 1 mol от всяко вещество е един и същ и се нарича число на Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.



2) Тези частици се намират в непрекъснато хаотично движение

Всички посоки на движение на молекулите на газа са равновероятни, затова и налягането върху стените на съда е едно и също. Доказателство за хаотичното топлинно движение на молекулите е брауновото движение и явлението дифузия.

Ако в една капка вода се поставят много малки частици и се наблюдава поведението на една от тях, тя ще се движи по произволна, начупена на малки отсечки, траектория. Движението се нарича брауново. Причината за това движение са ударите на молекулите на водата в частицата, които ѝ придават резултантен импулс в определена посока и тя изминава някаква отсечка.



Явлението дифузия също е пример за хаотично движение на молекулите. При смесване на две течности в началото има граница между тях, която твърде скоро се размива без да има външно въздействие. Молекулите на двете течности, движейки се като браунови частици, проникват от едната област в другата и двете течности се смесват. При газовете дифузията протича по-бързо, т.е. скоростите на молекулите и дължината на изминатия път са по-големи.

3) Между частиците съществуват сили на взаимодействие – сили на привличане или сили на отблъскване в зависимост от разстоянието между тях или свойствата им



В молекулно-кинетичната теория съществуват два модела газове – идеален газ и реален газ. Идеалният газ се характеризира с големи разстояния между молекулите и се пренебрегва тяхното взаимодействие и размерите им.

Сумарното изменение на импулса на всички молекули, които се удрят за единица време в единица площ от стените, е налягането на идеалния газ. Мерната единица за налягане в SI е паскал (Pa).

Когато се увеличи налягането, намалява и средното разстояние между молекулите и силите на привличане между тях не могат да се пренебрегнат. Отчитат се както силите на взаимодействие между молекулите, така и обемът, който те заемат. Такива газове са реални.



При хаотично движение от удар до удар молекулите изминават различни разстояния. Ако не се променят условията в газа и се разгледа по-дълъг интервал от време, то за всички молекули на разглеждания газ може да се въведе величината средна дължина на свободния пробег. Определя се с изрази

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_{eff}^2 n}$$

където d_{eff} е ефективен диаметър на молекулите – разстоянието, до което могат да се доближат две молекули, n - концентрацията им.

Средната дължина на свободния пробег на молекулите е обратнопропорционална на концентрацията на молекулите. Колкото концентрацията е по-голяма, толкова по-чести са ударите между молекулите, следователно по-малка ще е средната дължина на свободния пробег.

2. Изопроцеси



Съвкупността от разглеждан обем или газова смес образуват термодинамична система. Всяка система може да се намира в различни състояния, отличаващи се по обем, налягане, температура, плътност и др. Подобни величини се наричат параметри на състоянието. Ако някой от тях няма определена стойност, казваме че системата е в неравновесно състояние. Ако температурата на идеалния газ не е еднаква във всички точки от заемания обем, не може да се определи стойността на параметъра на системата. Когато системата се постави достатъчно дълго време изолирана, се получава преход от неравновесно в равновесно състояние, наречен процес на релаксация. Времето, необходимо за този преход се нарича време на релаксация.



Равновесно състояние на системата е това, при което всички параметри на състоянието имат определена стойност и не се променят, ако външните условия остават същите.

Ако един процес е непрекъснатата последователност от равновесни състояния, той е равновесен. Равновесният процес може да протече и в обратна посока като преминава през същите състояния, но в обратна последователност. Затова се нарича още обратим. Процес, при който системата преминава през ред състояния и се връща в първоначалното, се нарича кръгов или цикличен.

Състоянието на дадено количество газ може да се определи по три параметъра: налягане p , обем V и температура T . Тези параметри са свързани един със друг, като изменението на един от тях в общия случай води до изменение на другите два. В много случаи тази връзка може да се запише аналитично. Функционална връзка от вида $f(p, V, T) = 0$ се нарича уравнение на състоянието.

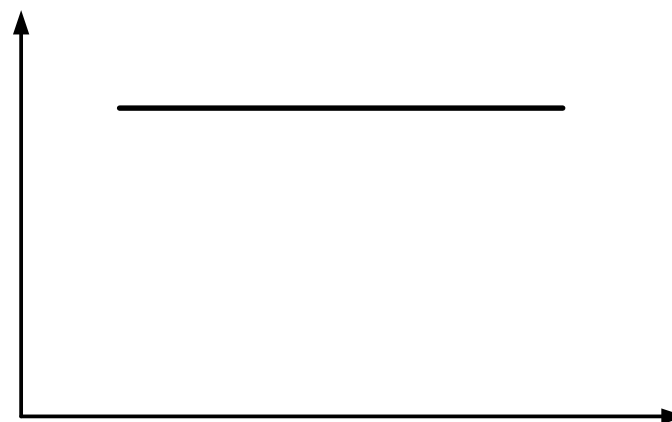
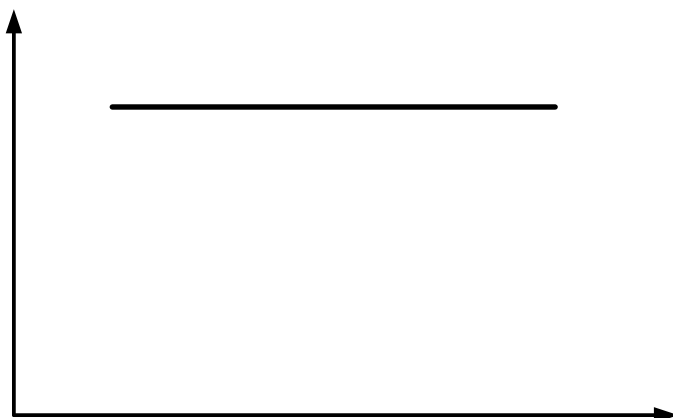
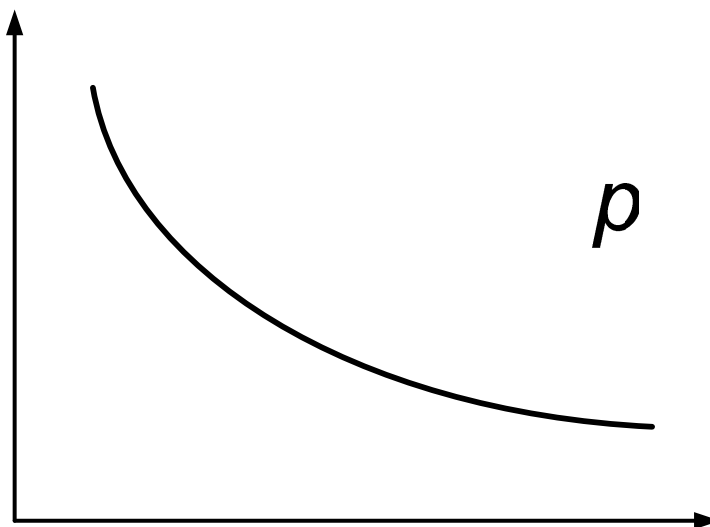


Термодинамичен процес, който протича така, че един от параметрите остава постоянен се нарича изопроцес. Основните изопроцеси са следните:

- Изотермичен процес

Изотермичен процес е този, при който температурата на термодинамичната система не се променя. Бойл и Мариот откриват следния закон: При постоянна температура на идеалния газ произведението от налягането и обемът му е постоянна величина

$$pV = \text{const}$$



O



Изобарен процес

При него налягането на термодинамичната система остава постоянно. Отношението на обема към температурата за изобарен процес е постоянна величина

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

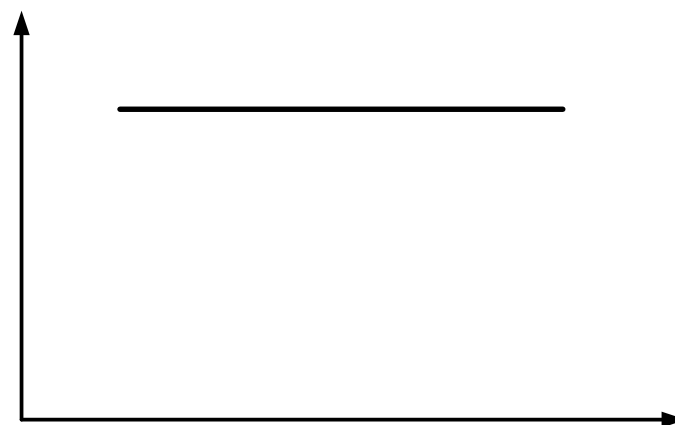
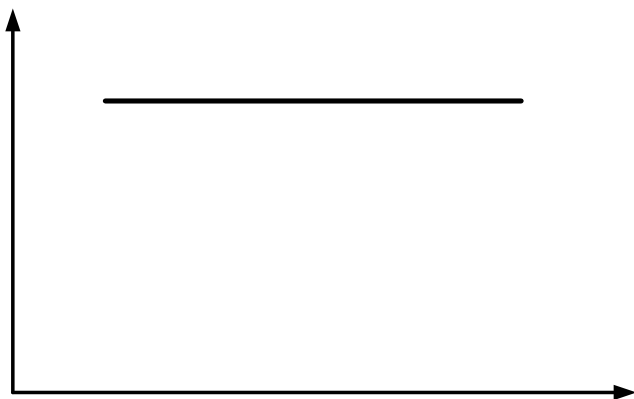
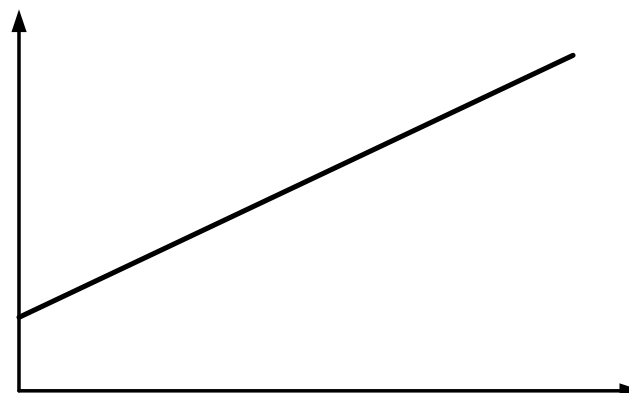
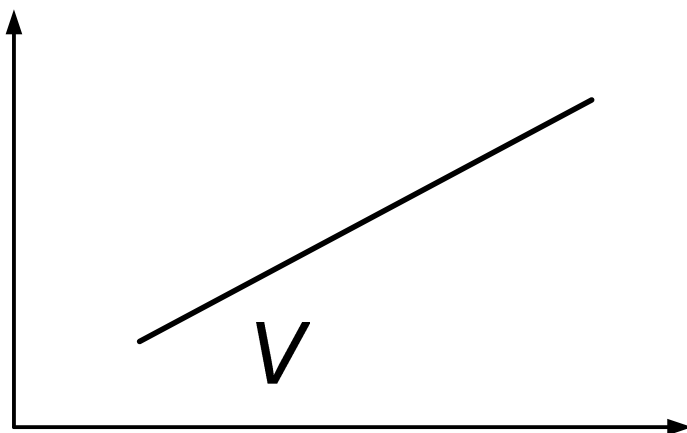
Това е закона на Гей-Люсак.

Той може да се запише във вида

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

където V_0 е обемът на газа при температура $t_0 = 0$ °C, V - обемът на газа при температура t , α - коефициент на обемно разширение.

При постоянно налягане обемът на газа расте линейно с нарастване на температурата.



10/10/2018

O

T

Изохорен процес



При протичането на този процес обемът на термодинамичната система остава постоянен. За него е в сила законът на Шарл:

Отношението на налягането на газа към температурата му при изохорен процес е постоянна величина

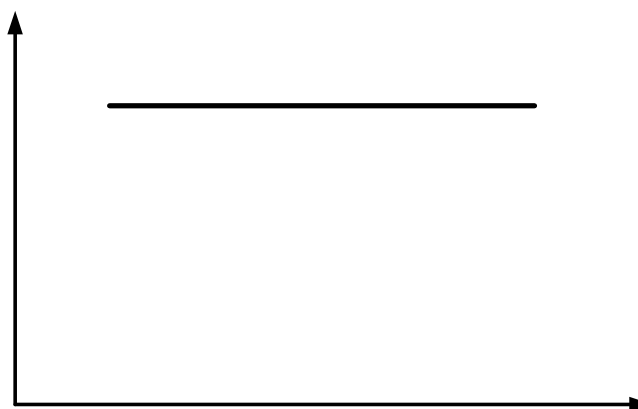
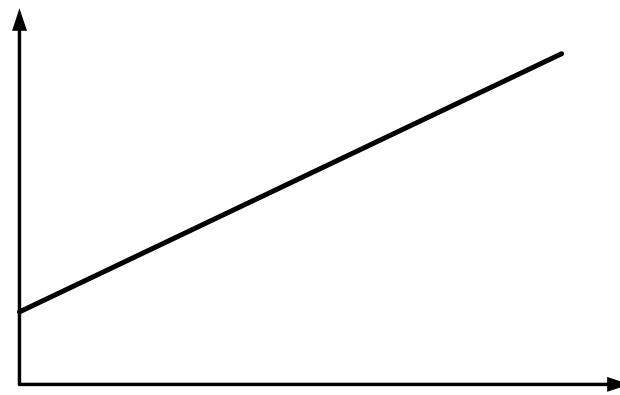
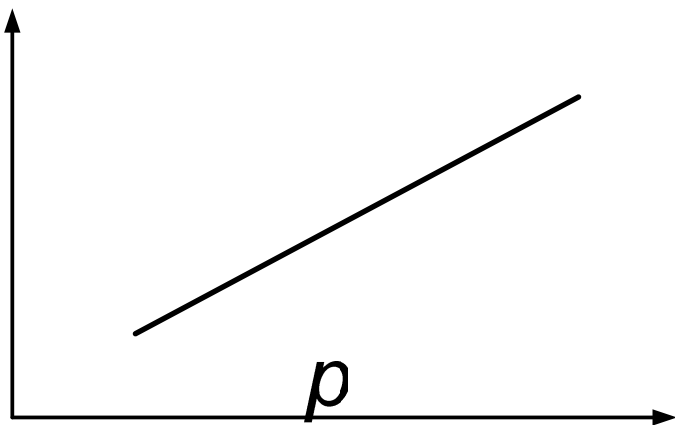
$$\frac{p}{T} = \text{const} .$$

Друг вид на закона е

$$p = p_0(1 + \alpha t)$$

където p_0 е налягането на газа при температура $t_0 = 0$ °C.

При постоянен обем на газа налягането расте линейно с нарастване на температурата.



10/10/2018

O

T



През 1811 г. Авогадро открива, че 1 mol идеален газ при нормални условия ($p = 101\,325\text{ Pa}$ и $T = 273,15\text{ K}$) винаги заема един и същ обем, наречен моларен обем $V_{\mu} = 22,41\text{ dm}^3/\text{mol}$.

Когато термодинамичната система е смес от газове се използва законът на Далтон: Налягането е смес на газове е сума от парциалните налягания на отделните газове, влизащи в състава на сместа

$$p = \sum_{i=1}^n p_i$$

Уравнение на Клапейрон-Менделеев



При изопроцесите един от параметрите на състоянието на термодинамичната система остава постоянен, но съществуват много процеси, при които и трите параметъра на състоянието p , V и T се променят.

Уравнението на състоянието на 1 mol идеален газ има вида

$$pV_{\mu} = RT$$

където R е универсална газова константа, V_{μ} - моларен обем.

Това е уравнението на Клапейрон-Менделеев и важи за произволен термодинамичен процес.

Универсалната газова константа числено е равна на работата, необходима за изобарно разширение на 1 mol от даден газ при повишаване на температурата му с 1 K.



От уравнението на Клапейрон-Менделеев може да се получи връзка между налягането p и концентрацията n и температурата T на газа.

$$p = \frac{RT}{V_{\mu}}$$

Универсалната газова константа R може да се изрази чрез константата на Болцман k и числото на Авогадро N_a

$$R = kN_a .$$

След заместване в се получава

$$p = \frac{kN_a T}{V_{\mu}}$$

Отчита се, че

$$n = \frac{N_a}{V_{\mu}}$$



$$p = nkT$$

Налягането p на идеален газ е пропорционално на концентрацията n на молекулите и температурата T .

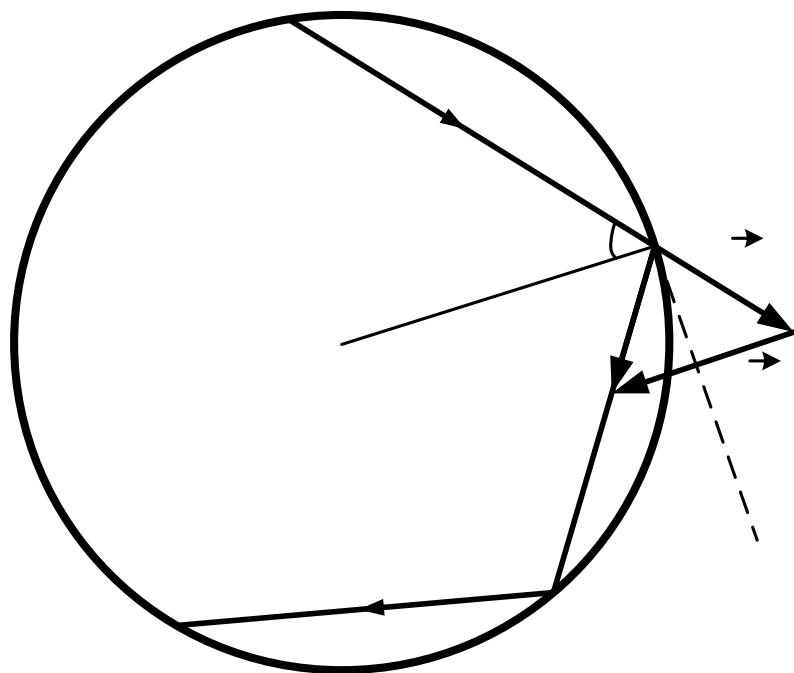
Уравнението на състоянието на идеален газ може да се запише и за произволно количество газ. Като се отчете, че $V = \frac{m}{\mu} V_{\mu}$ от уравнението на

Клапейрон-Менделеев се получава

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



4. Основно уравнение на молекулно-кинетичната теория на идеалните газове



Разглежда се сферичен съд с радиус R , в който е затворен идеален газ, съдържащ молекули, които извършват брауново движение. Масата на една молекула е m_0 , а скоростите на молекулите са

$$v_1, v_2, v_3, \dots, v_i, \dots, v_N$$

R

φ_i

v_i



При всеки удар на молекулите със стените на съда те отдават част от своя импулс, в резултат на което се получава налягане p върху стените на съда. То зависи от броя и силата на отделните удари със стените на съда. Те са еластични, от което следва, че под какъвто ъгъл пада молекулата спрямо нормалата към сферата в в точката на съприкосновение, под такъв ъгъл се отразява. Скоростта и импулсът на молекулите се променят само по посока.

Да разглеждаме движението на i -тата молекула. Тя има скорост v_i , а броят на ударите ѝ със стената за 1 s означаваме със z_i . Между два удара тя изминава разстояние BC

$$BC = 2R \cos \varphi_i$$

$$z_i = \frac{v_i}{2R \cos \varphi_i}$$



При всеки еластичен удар импулсът
й се променя с $m_0 \Delta \vec{v}_i$. От
равнобедрения триъгълник се получава

$$\Delta v_i = 2v_i \sin(90 - \varphi_i) = 2v_i \cos \varphi_i$$

Тогава за изменението на импулса на i -
тата молекула за време 1 s се получава

$$z_i \Delta v_i m_0 = \frac{v_i}{2R \cos \varphi_i} 2v_i \cos \varphi_i m_0 = \frac{m_0 v_i^2}{R}$$

Изменението на импулса за 1 s на
останалите молекули може да се
намери по аналогичен начин

$$\frac{m_0 v_1^2}{R}, \frac{m_0 v_2^2}{R}, \frac{m_0 v_3^2}{R}, \dots, \frac{m_0 v_i^2}{R}, \dots, \frac{m_0 v_N^2}{R}$$



Сумата от изменението на импулса на всички молекули за 1 s ще бъде равна на силата, с която газът действа върху стените на съда

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{m_0 v_i^2}{R} = \frac{m_0 N}{R} \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_i^2 + \dots + v_N^2}{N}$$

$$F = \frac{m N v_{\text{кв}}^2}{R}$$

$$v_{\text{кв}}^2 = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_2^2 + \dots + v_i^2 + \dots + v_n^2}{N}}$$

където

се нарича средноквадратична скорост на молекулите.

Налягането p се дефинира като отношението на силата F към лицето на повърхността S :

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

Лицето на повърхността на сфера е $S = 4\pi r^2$



$$p = \frac{mNv_{кв}^2 \cdot 1/3}{R \cdot 4\pi R^2 \cdot 1/3} = \frac{1}{3} \frac{m_0 N v_{кв}^2}{(4/3)\pi R^3} = \frac{1}{3} \frac{m_0 N v_{кв}^2}{V_{сф}}$$

Отчита се връзката

$$n = \frac{N}{V_{сф}}$$

$$p = \frac{1}{3} n m_0 v_{кв}^2$$

Това е основно уравнение на молекулно-кинетичната теория на идеален газ.

Налягането на газа е 1/3 от произведението от концентрацията на молекулите, масата на една молекула и средноквадратичната им скорост на квадрат.



4. Връзка между средната кинетична енергия на една молекула и температурата

Средната кинетична енергия на една молекула е

$$\bar{\varepsilon} = \frac{m_0 v_{\text{кв}}^2}{2}$$

Уравнението на Бернули може да се представи във вида

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}$$

Налягането е равно на $2/3$ от произведението от концентрацията на молекулите и средната кинетична енергия на една молекула. От уравнението на Клапейрон-Менделеев може да се напише

$$p = \frac{RT}{V_{\mu}}$$



Левите части на двете уравнения са равни. От приравняването на десните страни следва

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3 RT}{2 V_{\mu} n} = \frac{3 RT}{2 N_A} \qquad \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

Средната кинетична енергия на една молекула за идеален газ е пропорционална на температурата му.

Поради преобладаващото постъпателно движение на едноатомните молекули на идеалните газове, те имат три степени на свобода ($i = 3$) в декартова координатна система. Всички посоки на движението на молекулите са равновероятни и средната кинетична енергия на хаотично движещите се молекули се разпределя равномерно между трите степени на свобода.

На всяка степен на свобода при постъпателно движение на молекулите на едноатомен газ се пада средна стойност на кинетичната енергия $\frac{1}{2} kT$.

При двуатомните молекули се отчитат постъпателното и въртеливото движение на молекулите и степените на свобода са $i = 5$.



Първи принцип на термодинамиката. Топлинни капацитети. Работа при изопроцесите. Втори принцип на термодинамиката

1. Първи принцип на термодинамиката
2. Работа на газа при изменение на обема му
3. Топлинни капацитети
4. Работа при изопроцесите
5. Втори принцип на термодинамиката

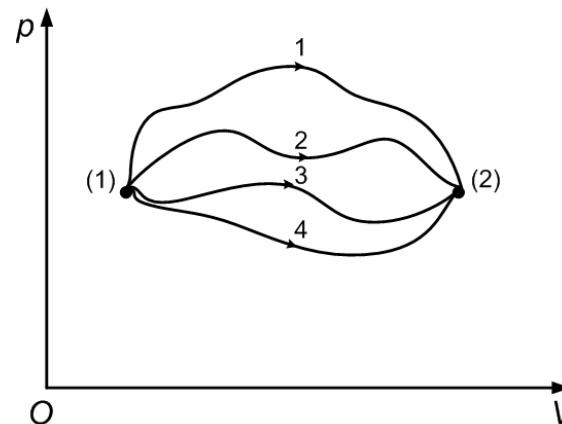
1. Първи принцип на термодинамиката



Вътрешната енергия на една термодинамична система се определя от енергията на движение на частиците (атоми, молекули и йони) и от взаимодействието между тях. Тя е функция на състоянието – изменението ѝ зависи от нейната стойност в началното и крайното състояние

$$dU = U_2 - U_1$$

Стойността ѝ в дадено състояние не зависи от начина, по който е преминала в него. Така например термодинамичната система преминава от състояние (1) в състояние (2) чрез 4 различни термодинамични процеса, но вътрешната енергия на термодинамичната система в състояние (2) е една и съща и за четирите процеса.





Изменението на вътрешната енергия на една термодинамична система може да стане чрез топлообмен и извършване на работа върху системата

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

Работата $\delta A'$ е равна на работата δA , която върши системата срещу външните сили с обратен знак, съгласно законът за запазване на енергията

$$\delta A' = -\delta A$$



След заместване се получава

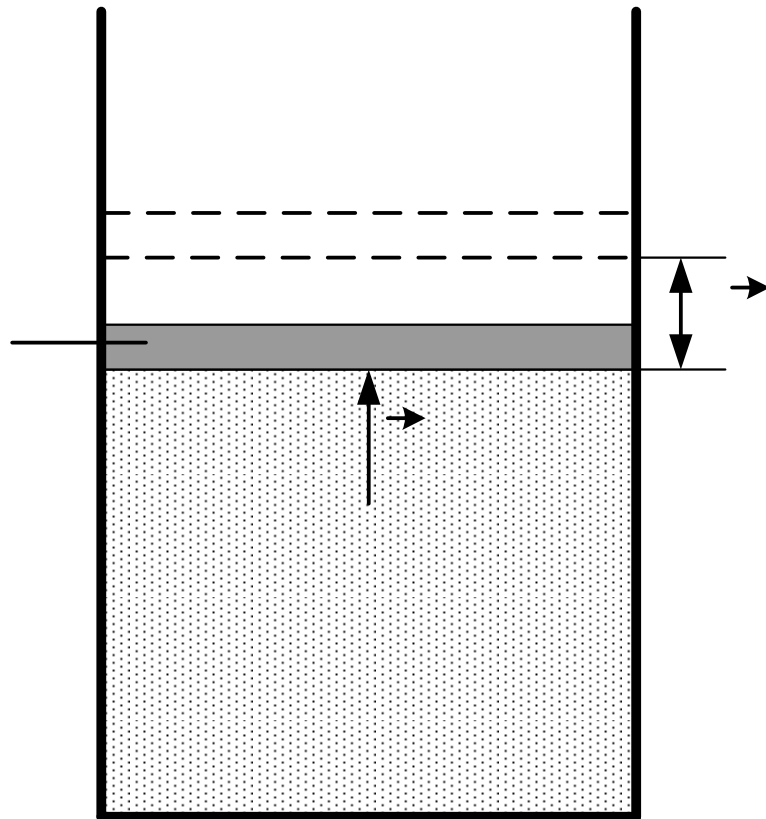
$$\delta Q = dU + \delta A \quad (2.1)$$

(2.1) е първи принцип на термодинамиката.

Количеството топлина, което получава една термодинамична система отива за увеличаване на вътрешната ѝ енергия и за извършване на работа на системата срещу външните сили.

От това, че вътрешната енергия е функция на състоянието следва, че $\oint dU = 0$.

2. Работа на газа при изменение на обема му



Да определим работата, която извършва газа срещу външните сили при разширяване или свиване на газа, намиращ се в цилиндър с подвижно бутало.

Фиг. 1
 S



При преминаване на системата от състояние (1) в състояние (2) тя извършва работа

$$A_{12} = \int_1^2 \delta A, \text{ където } \delta A \text{ е}$$

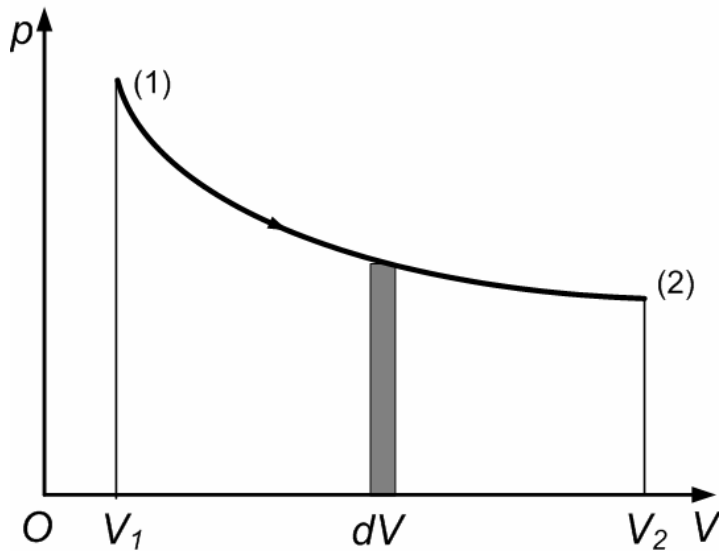
елементарната работа, която извършва системата при много малък преход. При разширяване на газа елементарната работа

$$\delta A = Fd\ell = pSd\ell = pdV$$

където F е силата, действаща на буталото, а dV е изменението на обема на газа.

Работата на термодинамичната система в разглеждания случай е

$$A_{12} = \int_1^2 pdV = p(V_2 - V_1)$$



Фиг. 2

Работата може да се определи графично. На фиг. 2 е представена pV -диаграма на равновесен термодинамичен процес (1) \rightarrow (2).

Елементарната работа dA , която извършва системата числено е равна на площта на щрихования правоъгълник. Работата числено е равна на лицето на фигурата, образувана от графиката $p = p(V)$, перпендикулярите от положения (1) и (2) към абцисната ос и самата абцисна ос.



3. Топлинни капацитети

Топлинен капацитет на тяло е физична величина, която числено е равна на количеството топлина, необходимо за повишаване на температурата на тялото с 1 К

$$C_T = \frac{\delta Q}{dT}$$

Топлинният капацитет на телата зависи от масата и вида на веществото. Затова по-често се използва величината специфичен топлинен капацитет

$$c = \frac{\delta Q}{mdT}$$

Специфичният топлинен капацитет числено е равен на количеството топлина, необходима за повишаване на температурата с 1 К на 1 kg от дадено вещество.

Използва се и моларен топлинен капацитет

$$C = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{\mu}$$



Той е физична величина, която числено е равна на количеството топлина, необходима за повишаване на температурата с 1 К на 1 mol от дадено вещество.

Връзката между C и c съгласно дефинициите им е

$$C = \mu c$$

Топлинният капацитет зависи не само от вида на веществото, но и от вида на процеса, т.е. от начина, по който става нагряването на газа. Особено голямо значение имат величините моларен топлинен капацитет при постоянен обем C_V и моларен топлинен капацитет при постоянно налягане C_p .



Количество 1 mol идеален газ се намира в съд с твърди стени и му се предава количество топлина като температурата му се повишава с dT . Процесът е изохорен.

$$\delta A = pdV = 0 \qquad C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

$$U_\mu = C_V T \qquad U = \frac{m}{\mu} C_V T$$

вътрешна енергия на
1 mol идеален газ

вътрешна енергия на
произволно количество
идеален газ

Уравнение на Майер



Нека 1 mol идеален газ е затворен в цилиндър с бутало, което може да се движи без триене. Газът получава количество топлина и температурата му се повишава с dT , а процесът е изобарен.

Записваме уравнението на състоянието на 1 mol идеален газ

$$pV = RT$$

и го диференцираме

$$pdV + Vdp = RdT .$$



За изобарен процес $Vdp = 0$.

По дефиниция $C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p$

Съгласно първият принцип на термодинамиката $\delta Q = dU + \delta A$

и след заместване

$$\delta Q = C_V dT + R dT$$

$$C_p - C_V = R .$$

уравнение на Майер.

$$R = 8,31 \frac{J}{mol.K}$$



Съгласно молекулно-кинетичната теория на газовете C_V и C_p зависят от броя на степените на свобода на молекулите на газа

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

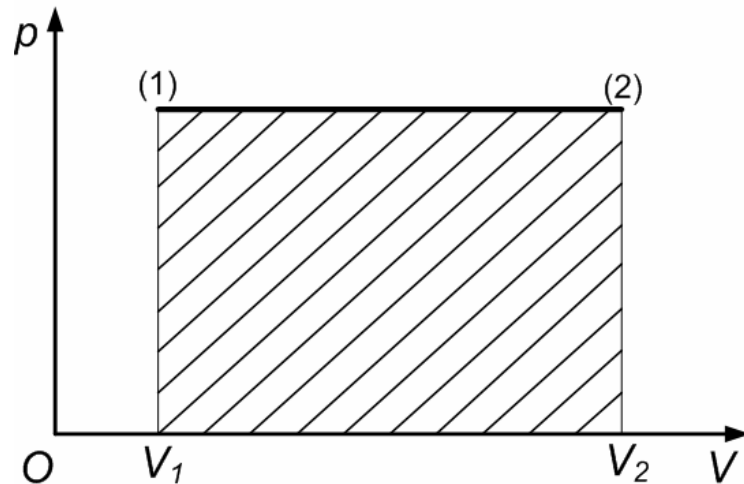
Отношението $\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}$ се нарича

степенен показател на адиабатата. За едноатомен газ $i = 3$ и $\kappa = \frac{5}{3}$,

а за двуатомен газ $i = 5$ и $\kappa = \frac{7}{5}$.



4. Работа при изопроцесите



Както е известно, изопроцесите са такива термодинамични процеси, при които един от параметрите на състоянието е постоянен.

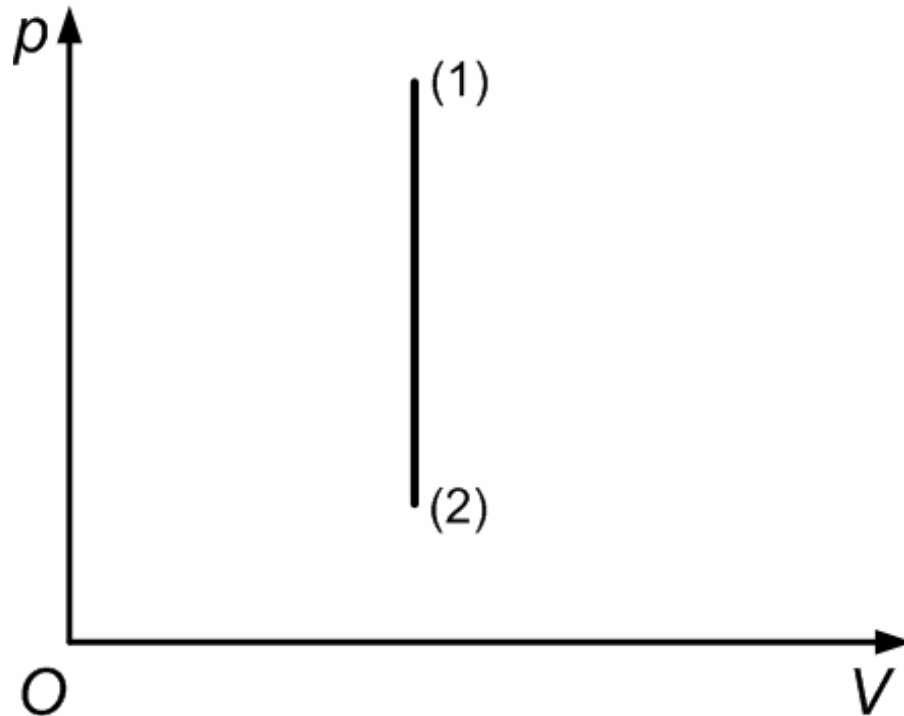
- Изобарен процес
$$\delta A = p dV$$

При $p = \text{const}$.

$$A_{12} = p(V_2 - V_1)$$

Работата числено е равна на лицето на шрихования правоъгълник от pV -диаграмата.

Изохорен процес



$$V = \text{const} \quad dV = 0$$

$$\delta A = 0 \quad A_{12} = 0$$

От pV -диаграмата на се вижда, че $A_{12} = 0$.



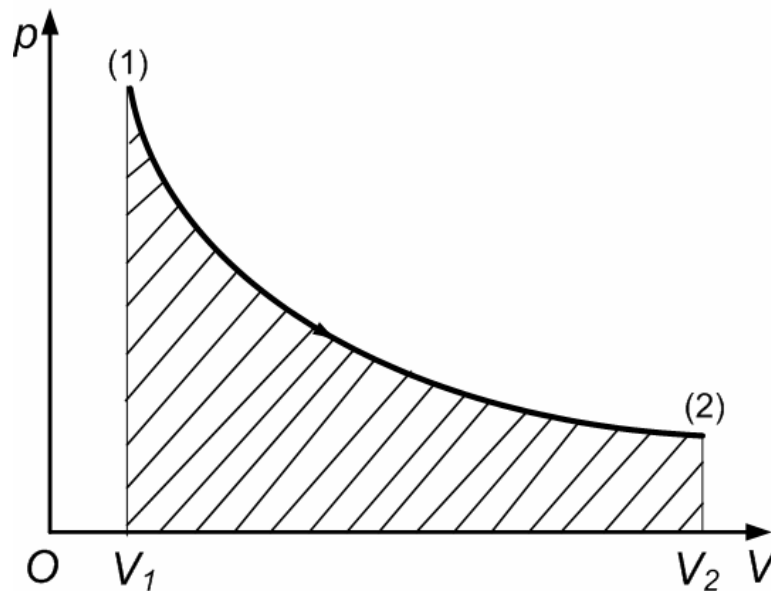
Изотермичен процес

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$



На pV -диаграмата на е представен изотермичен процес. Работата числено е равна на лицето на щрихованата фигура.



Адиабатен процес

При него термодинамичната система не обменя количество топлина с околната среда, т.е. е топлинно изолирана.

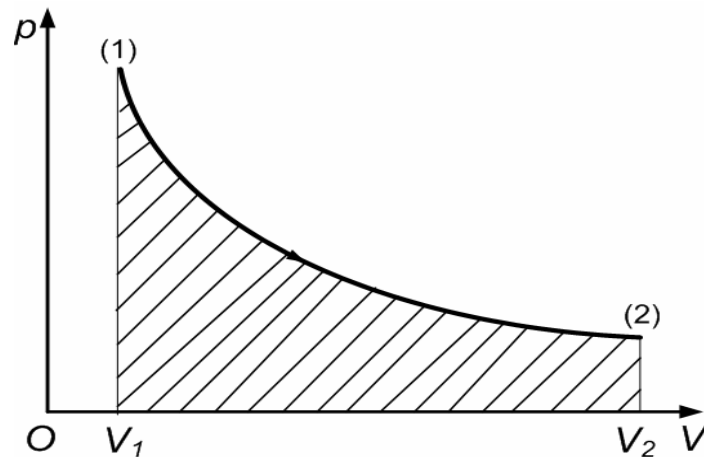
$$\delta Q = dU + \delta A = 0$$

$$\delta A = -\frac{m}{\mu} C_V dT$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2)$$

$$\delta A = -dU$$

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = -\frac{m}{\mu} C_V \int_{V_1}^{V_2} dT$$

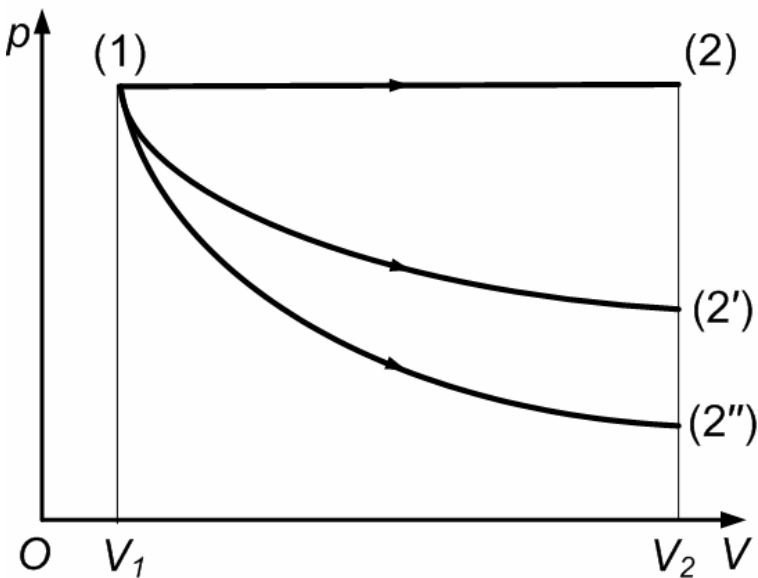


Работата при адиабатен процес числено е равна на лицето на фигурата, заградена от графиката $p = p(V)$, перпендикулярите от състояния (1) и (2) към абцисната ос и самата абцисна ос.



На фиг. 7 са представени три термодинамични процеса, за които системата си увеличава обема от V_1 до V_2 : (1) \rightarrow (2) – изобарен; (1) \rightarrow (2') – изотермичен; (1) \rightarrow (2'') – адиабатен. Кривата при адиабатен процес е по-стръмна от тази при изотермичен процес. За работите на термодинамичната система за трите процеса е изпълнено съотношението

$$A_{12}'' < A_{12}' < A_{12} .$$



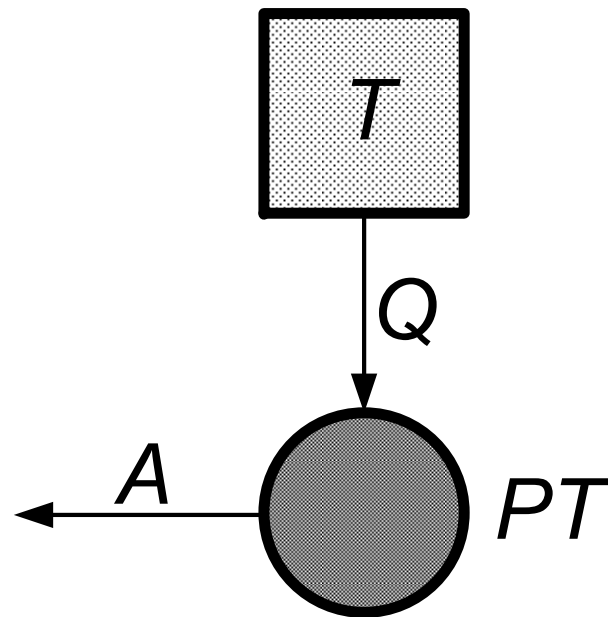
5. Втори принцип на термодинамиката



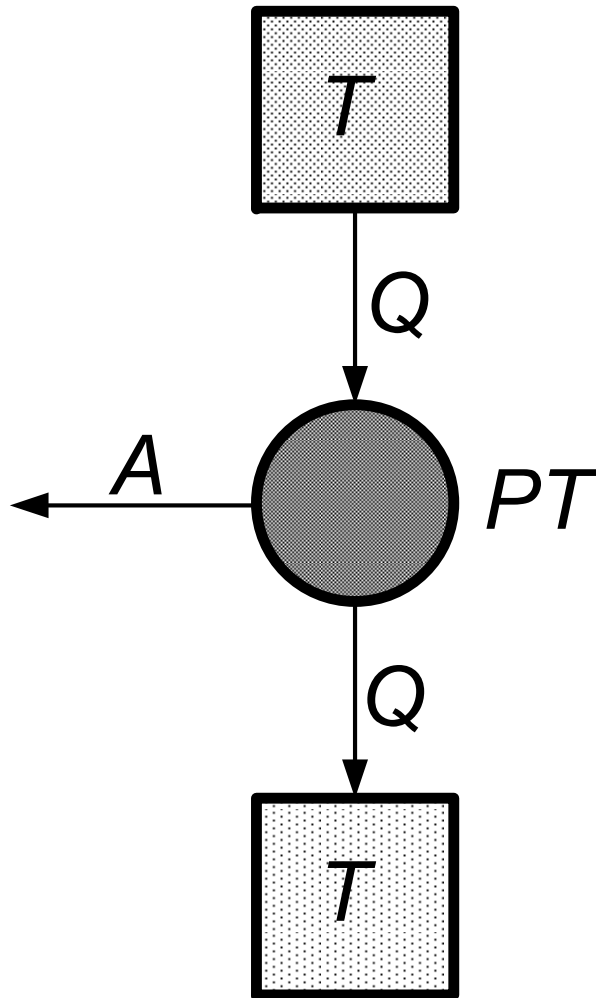
Отнася се за посоката, в която протичат термодинамичните процеси.

- Не е възможен такъв периодичен процес, при който единственият резултат би бил превръщането на топлината в работа.
- Не е възможно създаването на вечен двигател от втори род (друга формулировка на втория принцип на термодинамиката).

Да поясним това с топлинна машина.



На фиг. 8 е представена топлинна машина, съставена от резервоар с температура T и работно тяло. Работното тяло получава от резервоара количество топлина Q и я превръща в работа A . Според втория принцип на термодинамиката не е възможен периодичен процес, при който полученото количество топлина изцяло да се превръща в работа.



Може да се реализира топлинната машина на фиг. 9.

Нагревателят отдава количество топлина Q_1 на работното тяло. С част от нея се извършва работа A , а другата Q_2 се отдава на охладителя

$$A = Q_1 - Q_2 \quad \uparrow$$



Следователно коефициентът на полезно действие на идеалната топлинна машина е по-малък от единица

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1$$

Коефициентът на полезно действие на идеална топлинна машина зависи единствено от температурата на нагревателя и охладителя.



Реални газове. Уравнение на Ван-дер-Ваалс. Вътрешна енергия на реален газ. Ефект на Джаул – Томсън

1. Реални газове. Уравнение на Ван-дер-Ваалс
2. Вътрешна енергия на реален газ
3. Ефект на Джаул – Томсън

1. Реални газове. Уравнение на Ван-дер-Ваалс



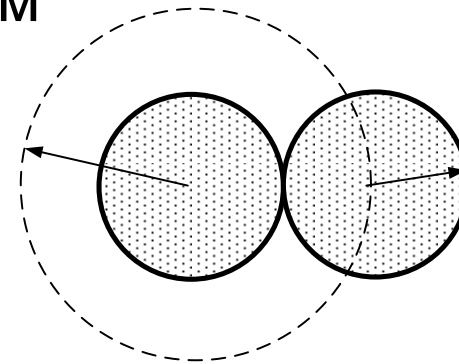
Реалните газове се различават от идеалните по това, че не могат да се пренебрегнат размерите на молекулите и взаимодействието между тях. Така при движението на молекулите достъпният обем винаги е по-малък от обема на съда, в който се намират. От този обем трябва да се извади една поправка b , която отчита собствения обем на молекулите. Да я намерим.



Нека ефективният радиус на молекулите на газа е r_{eff} . При хаотично движение на молекулите на газа най-често ударите са между две молекули.

Едновременните сблъсъци между три молекули, четири молекули и т.н. са малко вероятни и могат да се пренебрегнат. От фиг. 1 се вижда, че радиусът на действие на всеки такъв удар е $r = r_{eff}$ или областта на осъществяване на удара има обем

$$V' = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (2r_{eff})^3 = 8 \cdot \frac{4}{3} \pi r_{eff}^3 = 8V$$



Фиг. 1

където V е собственият обем на отделната молекула. На отделната молекула се пада само половината от този обем или $4V$.



Ако се разгледа 1 mol от даден газ, то за поправката b се получава

$$b = N_A \cdot 4V = \frac{16}{3} \pi r_{eff}^3 N_A$$

Следователно достъпният обем за движение на молекулите е $(V_\mu - b)$.

При по-високи налягания молекулите на газа се намират под действие на значителни сили на привличане помежду си. Има и сили на отблъскване, но те възникват само при удари за съвсем кратко време, когато молекулите се приближат на много малки разстояния.



Това дава основание да се смята, преобладават сили на привличане между молекулите, които помагат на стените да удържат газа вътре в обема на съда. Действието на тези сили е еквивалентно на някакво външно налягане p_i . То е насочено към вътрешността на газа. Пропорционално е на концентрацията n на слоя до стените и концентрацията n на притеглящите молекули от вътрешността на газа

$$p_i = cn^2 = c\left(\frac{N_A}{V_\mu}\right)^2 = \frac{cN_A^2}{V_\mu^2} = \frac{a}{V_\mu^2}$$



Следователно уравнението на състоянието на 1 mol реален газ има вида

$$\left(p + \frac{a}{V_{\mu}^2}\right)(V_{\mu} - b) = RT$$

Нарича се уравнение на Ван дер Ваалс, а реален газ, подчиняващ се на това уравнение – вандерваалсовски газ.

Има и други уравнения на състоянието на реален газ – на Клаузиус, на Бертло, на Камерлинг-Онес. Те не внасят нищо принципино ново във физичната интерпретация на газовете. Описват само по-добри или по-лоши приближения на реалните газове в разглеждания диапазон на налягането и обема.



2. Вътрешна енергия на реален газ

Вътрешната енергия на реален газ е сума от кинетичната енергия на хаотично движение на молекулите и потенциалната енергия на взаимодействие между тях

$$U = E_k + E_p$$

За 1 mol идеален газ вътрешната енергия е сума от кинетичната енергия на молекулите му

$$E_k = C_V T$$

Потенциалната енергия на взаимодействие на молекулите зависи от средното разстояние между тях, а последното зависи от обема V на газа, следователно .

$$E_p = E_p(V)$$



Когато реалният газ увеличава обема си, той извършва работа против силите на междумолекулно привличане. Тя отива за увеличаване на потенциалната енергия на газа. Работата против силите на вътрешномолекулно привличане е $\delta A = p_i dV$

където p_i е вътрешното налягане на газа.

За вандерваалсов газ $p_i = \frac{a}{V^2}$. Като приравним δA

на нарастването на потенциалната енергия dE_p на молекулите се получава

$$dE_p = p dV = \frac{a}{V^2} dV \quad E_p = -\frac{a}{V} + const$$

Отчита се, че при $V \rightarrow \infty$ $E_p \rightarrow 0$.

Следва, че $const = 0$.

Изразът за потенциалната енергия на вандерваалсовски газ е

$$E_p = -\frac{a}{V}$$



За вътрешната енергия на 1 mol
реален газ се получава

$$U_{\mu} = C_V T - \frac{a}{V_{\mu}}$$

За произволно количество реален газ
изразът е

$$U = \frac{m}{\mu} C_V T - \frac{a'}{V}$$

Вътрешната енергия на реален газ е функция
на температурата и обемът му. При
увеличаване на температурата T и/или обема
 V нараства вътрешната енергия U .



Да предположим, че газ се разширява адиабатно във вакуум.

Съгласно първият принцип на термодинамиката

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

Като се отчете, че за адиабатен процес $\delta Q = 0$ и във вакуум не действат външни сили $\delta A' = 0$ се получава $dU = 0$.

Диференцира се (2.4) и се отчита (2.6)

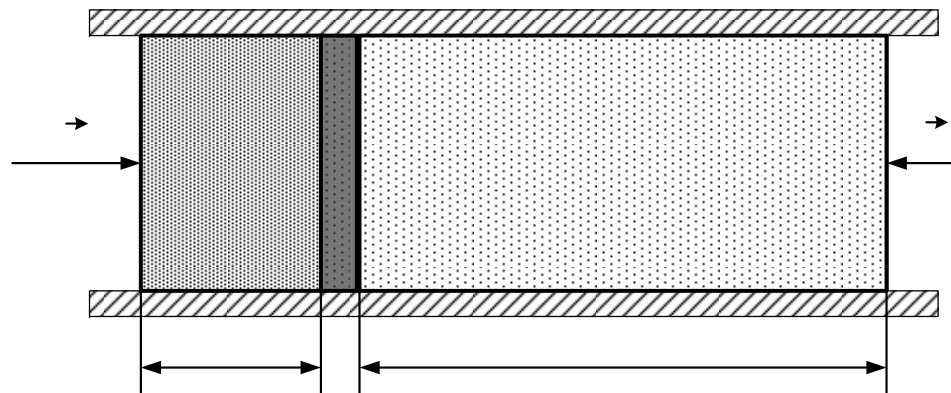
$$U = C_V dT - \frac{a}{V^2} dV = 0$$

Уравнението (2.7) показва, че dT и dV имат противоположни знаци. При адиабатно разширение на реален газ във вакуум газът се охлажда ($dV > 0$, $dT < 0$), а при адиабатно свиване се охлажда ($dV < 0$, $dT > 0$).



3. Ефект на Джаул – Томсън

Ефектът на Джаул-Томсън се състои в изменение на температурата на реален газ при изменение на обема му. Схемата на опитната постановка е дадена на фиг 2.2. В топлинно изолиран цилиндър с налягане p_1 , обем V_1 и температура T_1 се намира 1 mol газ. Буталото 1 се придвижва на разстояние l_1 , като газът преминава през пореста преграда. От дясната страна налягането на газа е p_2 , обемът е V_2 и температурата е T_2 . Когато газът се намира отляво, той е с повишено налягане и се разглежда като реален, а когато се намира отдясно, е със сравнително ниско налягане и се приема за идеален.





Процесът на преминаване на газа през пореста преграда е адиабатен и от първия принцип на термодинамиката

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

т.к. за адиабатен процес $\delta Q = 0$.

След преобразования за елементарната работа на външните сили може да се запише

$$\delta A' = F_1 l_1 - F_2 l_2 = p_1 S l_1 - p_2 S l_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

Величината $H = U + pV$ се нарича енталпия. При адиабатен процес енталпията не се изменя ($H = \text{const}$). Следователно той е изоенталпиен.



Ако изменението на температурата

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

е положително, т.е. в резултат на ефекта на Джаул-Томпсън температурата на газа се повишава, ефектът е отрицателен. Ако изменението на температурата е отрицателно ($\Delta T < 0$) или в резултат на ефекта на Джаул-Томпсън температурата на газа се понижава, ефектът е положителен. След няколко последователни преминавания на газа през разгледаната постановка той може да се охлади достатъчно и да се втечни.



Как да определим изменението на температурата при ефекта на Джаул-Томпсън. В камера 1 газът е реален, а в камера 2 – идеален. Вътрешната

енергия на реалния газ е

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1}$$

$$p_1 V_1 = RT_1 + \frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1}$$

$$U_2 = C_V T_2$$

$$p_2 V_2 = RT_2$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R} \left(\frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right)$$

От (2.9) следва, че знакът на ΔT зависи от естеството на газа (константите a и b) и от началните му параметри (V_1, T_1).

Нулев ефект на Джаул-Томпсън има, ако

$$T_1 = \frac{2a}{bR} \frac{V_1 - b}{V_1}$$

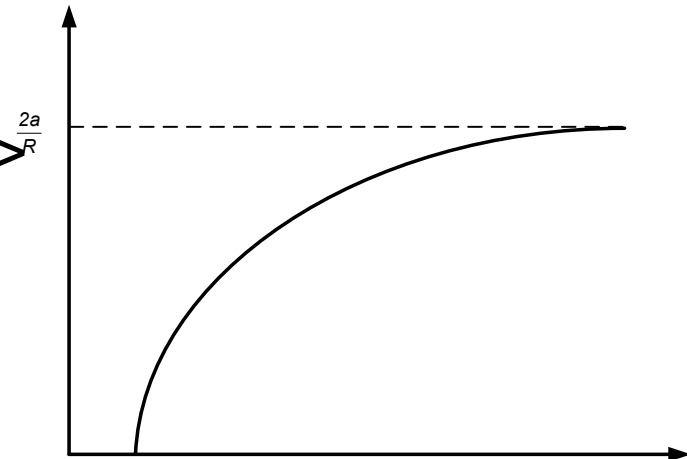


На фиг. 2.3 е дадена графиката $T_1 = T_1(V_1)$. При $V_1 = b$ се получава $T_1 = 0$. Ако разгледаме някакъв обем V_1 и увеличаваме T_1 виждаме, че отначало $\Delta T < 0$ (положителен ефект на Джаул-Томсън), след това при определена стойност на T_1 се получава $\Delta T = 0$ (нулев ефект на Джаул-Томсън) и при по-нататъшно увеличение на T_1 се вижда, че $\Delta T > 0$ (отрицателен ефект на Джаул-Томсън).

Освен това, ако началната температура T_1 е по-голяма от $\frac{2a}{bR}$, при

никакъв обем не може да се охлади газа.

Кривата $T_1 = T_1(V_1)$ се нарича инверсна крива. При пресичането ѝ ΔT сменя знака си.





За идеален газ ефектът на Джаул-Томсън не се наблюдава.

$$C_V T_1 + R T_1 = C_V T_2 + R T_2$$

$$(C_V + R) T_1 = (C_V + R) T_2$$

$$T_1 = T_2$$

$$\Delta T = 0$$