

I. dio

PREDMET IZUČAVANJA

1. Mnogočestični sustavi

1.1. Atomi

Sva materija nastala je od nevelikog broja tvari koje nazivamo kemijski elementi. Najmanji dio svakog kemijskog elementa, koji ima ista kemijska svojstva kao i bilo koji makroskopski uzorak, njegov je atom. Zbog svoje sićušnosti masa atoma se ne mjeri u gramima već posebnim jedinicama. Prirodno bi bilo uzeti masu najlakšeg atoma, atoma vodika. Ipak radi točnosti etalona mase kao jedinice koristi se 1/12 mase atoma ugljika. Masa atoma bilo kojeg elementa izmjerena u ovim jedinicama naziva se relativna atomska masa elementa i obično se označava A_r . Na primjer relativna atomska masa vodika je 1,008. Ako uzmemo onoliko grama kemijskog elementa kolika je njegova relativna atomska masa, tada u svakoj količini materije postoji jednak broj atoma. Taj broj naziva se Avogadrov broj i iznosi

$$N_0 = 6,02 \cdot 10^{23} \quad (1.1)$$

Količina materije koja sadrži N_0 čestica naziva se mol. Masa atoma s relativnom atomskom masom A_r jednaka je

$$m_A = \frac{A_r}{N_0} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} A_r \text{ kg.} \quad (1.2)$$

Dimenzije atoma su reda veličine 10^{-10} m, dok se njihove mase kreću od 10^{-27} do 10^{-25} kg. Udaljenosti koje se mogu razlučiti optičkim mikroskopom reda su veličine valnih dužina vidljive svjetlosti ($\lambda \approx 5 \cdot 10^{-5}$ m). Najosjetljivije suvremene vage mjere mase do reda veličine μg . Jasno je da se ovim uređajima ne mogu detektirati atomi.

Sudare molekula i atoma još uvijek dobro opisuje klasična mehanika ako kinetička energija relativnog gibanja nije prevelika, tako da ne dolazi do unutar-molekulskih ili unutaratomske pobuđenja. Pobuđenja ovise o strukturi mole-

kule ili atoma i mogu se uspješno opisati samo s pomoću kvantne mehanike. Kinetička teorija plinova polazi od klasične mehanike i dobro opisuje njihova termodinamička svojstva ako unutarmolekulski procesi ne doprinose pobuđenjima. Takav je slučaj s plinovima plemenitih atoma (jednoatomni plinovi) na sobnoj temperaturi ($t \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$). No kod plinova dvoatomnih molekula (dvoatomni plinovi) doprinosi unutarmolekulskih procesa makroskopskim svojstvima plinova na sobnoj temperaturi jednako su važni kao i doprinosi međumolekulskih procesa. U potpunjem slučaju rezultati kinetičke teorije proširuju se rezultatima kvantne mehanike primijenjene na unutarmolekulske procese kao što su rotacija i titranje molekula.

Prema kvantnoj slici atoma, premda se riječ slika ne smije tumačiti u klasičnom smislu, atom se sastoji od električki pozitivno nabijene jezgre i negativno nabijenih elektrona koji se nalaze u blizini jezgre. Uobičajeno se kaže da elektroni tvore elektronski oblak. Suprotno nabijena jezgra drži elektrone na okupu u ograničenom prostoru, dok se elektroni zbog istoimenog naboja odbijaju formirajući na taj način oblak. Važno je napomenuti da i u vodikovu atomu jedan jedini elektron formira elektronski oblak. Masa elektrona je mnogo manja od mase jezgre pa se može kazati da je sva masa atoma praktički sadržana u jezgri.

Najlakšu jezgru, jezgru vodikova atoma, nazivamo proton. Mase protona i elektrona su

$$m_p = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad (1.3)$$

$$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}. \quad (1.4)$$

Njihov omjer je

$$\frac{m_p}{m_e} = 1836. \quad (1.5)$$

Istodobno jezgra zauzima mali dio atomskog prostora. Polumjer protežnosti elektronskog oblaka je reda veličine 10^{-10} m , a jezgre 10^{-14} m . Atom je uglavnom prazan prostor. Naboj protona jednak je elementarnom naboju

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}, \quad (1.6)$$

dok je naboj elektrona $-e$. Svi naboji su višekratnici elementarnog naboja. To je jedno od najdubljih fizičkih svojstava materije. Električki, atom je neutralan. Naboj jezgre je višekratnik elementarnog naboja i točno kompenzira naboj elektrona.

Naboj jezgre izražen u jedinicama elementarnog naboja naziva se atomski ili redni broj elementa i označava se slovom Z . Očito, broj elektrona u elektronskom oblaku je također Z . Električna, optička i kemijska svojstva materije praktički određuju elektroni koji su najudaljeniji od jezgre. Ovi elektroni nazivaju se valentni elektroni. Srednje udaljenosti valentnih elektrona od jezgre ovise o atomskom broju elementa. Stoga atomski broj u dobroj mjeri određuje svojstva atoma. U Mendeljejevu sustavu kemijskih elemenata oni su poslagani tako da im je mjesto određeno rednim brojem.

Dominantne sile u atomu su Coulombova električna sila i disperzivne električne sile koje potječu od lokaliziranog sustava naboja. Primjer disperzivnih sila su dipolno-dipolno međudjelovanje dviju molekula vode preko svojih permanentnih dipola i van der Waalsova sila između atoma plemenitih plinova, koja potječe od fluktuirajućih električnih dipola u atomima. Magnetske sile u strukturi molekula imaju drugorazrednu ulogu dok su gravitacijske sile sasvim zanemarive. Omjer gravitacijske i električne sile dvaju elektrona je

$$\frac{4\pi\epsilon_0 Gm^2}{e^2} = 2,3 \cdot 10^{-43}. \quad (1.7)$$

Energija atomskih procesa mjeri se u elektronvoltima, eV-ima. Tu energiju dobije elektron kad u polju električne sile prijeđe put na kome postoji razlika potencijala 1 V

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}. \quad (1.8)$$

Ako otrgnemo atomu jedan elektron, dobijemo pozitivno nabijenu česticu: ion. Pozitivno nabijeni ioni zovu se anioni. Najmanji rad koji treba izvršiti za udaljavanje valentnog elektrona iz atoma ili molekule naziva se energija ionizacije ili ionizacijski potencijal. Energija ionizacije elemenata nalazi se između 3,18 eV za cezij i 24,6 eV za helij. Za ioniziranje atoma preko elektrona koji su najbliži jezgri potreban je rad od 10^4 do 10^5 eV. Zbog disperzivnih sila neutralni atom može privući elektron i pripojiti ga elektronskom oblaku. Tako nastaju negativni ioni, kationi. Energija koja se oslobodi pri spajanju elektrona i atoma u negativan ion naziva se energija afiniteta. Negativne ione mogu formirati samo halogeni elementi (F, Cl, Br, I) uključujući vodik i elementi grupe kisika (O, S, Se, Te). Pozitivno, odnosno negativno nabijene ione označavamo znakovima + i – na mjestu eksponenta, kao na primjer H^+ i Cl^- .

1.2. Izotopi

Jezgru atoma čine protoni, pozitivno nabijene čestice i neutroni, električki neutralne čestice. Zajednički naziv za protone i neutrone je nukleon. Broj nukleona u jezgri naziva se maseni broj i označava se slovom A . Jezgra atoma označava se kemijskim simbolom elementa, atomskim brojem kao donjim i masenim brojem kao gornjim indeksom. Izrazi



kažu da jezgre atoma helija četiri (He^4) i helija tri (He^3) imaju po dva protona te dva, odnosno jedan neutron u jezgri. Jezgra He_2^4 obično se naziva α -čestica.

Neutroni imaju malo veću masu od protona. Kod kemijskih reakcija ova razlika nema nikakav praktičan značaj pa često kažemo da neutroni i protoni imaju jednake mase. Nukleoni su vezani jakim nuklearnim silama. Energija veze nuklearnih sila je reda veličine 10^5 eV-a. Energija po atomu ili molekuli kod kemijskih reakcija je reda veličine jednog eV-a, pa kemijske reakcije nemaju značajniji utjecaj na strukturu jezgre. Ipak, moderne eksperimentalne tehnike s pomoću jakih magnetskih polja mogu otkriti promjene u strukturi jezgre zbog promjena u elektronskom oblaku uslijed kemijskih reakcija. Najpoznatija od ovih metoda je nuklearna magnetska rezonancija NMR, koja omogućava identifikaciju molekula na temelju odziva jezgre na magnetsko i radiofrekventno polje. Od posebnog interesa su biološke molekule, pa je NMR postala standardna metoda detekcije strukture organa u medicini. Ukratko, niskoenergijska svojstva elemenata: kemijske reakcije, fazni prijelazi, međudjelovanje čvrstih tijela i kapljevina s raznim probama kao što su svjetlost, x-zrake, električna i magnetska polja, neutroni, elektroni bitno su ovisna o atomskom broju Z . Maseni broj A praktički ne utječe na ova svojstva. Izuzetak su He^3 i He^4 kod kojih se jezgre razlikuju za jedan neutron. Svojstva He^3 bitno se razlikuju od svojstava He^4 . Tako na primjer He^4 postaje superfluidan (gibanje bez trenja) kod 1,7 K dok He^3 tek kod 1 mK. Dva atoma s istim brojem protona i različitim brojem neutrona u jezgri nazivaju se izotopi. Najveći broj izotopa, deset, ima olovo. Elementi se u prirodi pojavljuju kao smjesa izotopa. Kisik se javlja u tri izotopa



Postotak O^{17} i O^{18} u odnosu na ukupnu količinu kisika u prirodi iznosi svega oko 0,2 %.

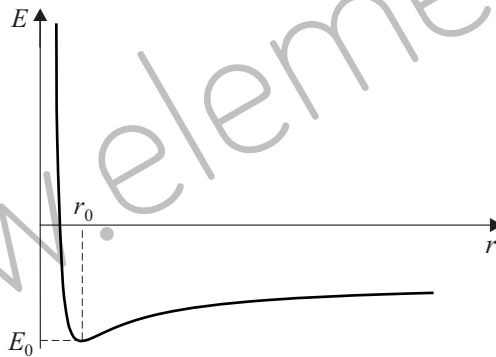
1.3. Molekule

Atomi različitih elemenata mogu se spojiti u molekulu. Kao i u atomu, električna sila je dominantna sila koja određuje strukturu molekule. Struktura molekula kao i atoma može se opisati tek u okvirima kvantne mehanike. Ovdje ćemo opisati samo neka svojstva molekula ne ulazeći u njihovu strukturu.

Molekula	H_2	O_2	Cl_2	N_2
$r_0(\text{Å})$	0,75	1,2	2,0	1,1
$E_0(\text{eV})$	4,5	5,1	2,5	7,4

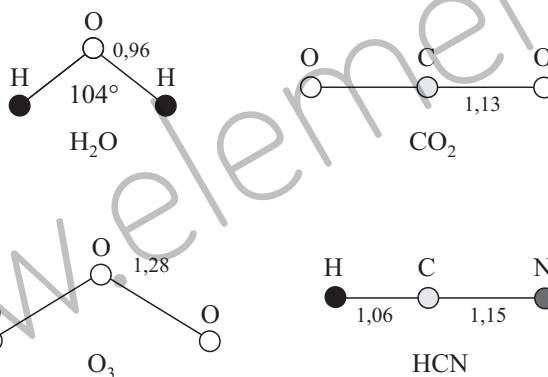
Tablica 1.1. Energija veze i ravnotežna udaljenost jezgara dvoatomih molekula

Najjednostavnije molekule su dvoatomne molekule istih atoma. Ovisnost energije molekule o udaljenosti jezgara prikazana je na slici 1.1. Energija poprima najmanju vrijednost E_0 za r_0 . E_0 je energija veze molekule i jednaka je radu koji je potrebno izvršiti da bi se jezgre međusobno beskonačno udaljile s konačnom brzinom nula. Udaljenost među jezgrama u molekuli je reda veličine dimenzije slobodnog atoma. Vrijednosti E_0 i r_0 za neke dvoatomne molekule dane su u tablici 1.1. Ako se energija elektronskog oblaka atoma pri približavanju bitno ne mijenja ($r > r_0$), graf energije sa slike 1.1 može se promatrati kao graf potencijalne energije atoma u molekuli.



Slika 1.1. Energija dvoatomne molekule kao funkcija udaljenosti jezgara

Nešto složenije molekule su troatomne molekule. Geometrije nekih troatomnih molekula prikazane su na slici 1.2.



Slika 1.2. Shematski prikaz strukture troatomnih molekula

U molekuli nije moguće razgraničiti elektronski oblak pojedinih atoma. Vanjski elektroni su delokalizirani. U nekim molekulama vanjski dio elektronskog

oblaka nalazi se više na jednom od atoma (Na^+Cl^-), a negdje je simetrično podijeljen ($\text{H}_2, \text{O}_2, \text{HCl}$). Karakteristično svojstvo kemijskih spojeva je zasićenost. Atomi koji se kemijski spajaju u molekulu gube sposobnost daljnjeg spajanja s drugim atomima.

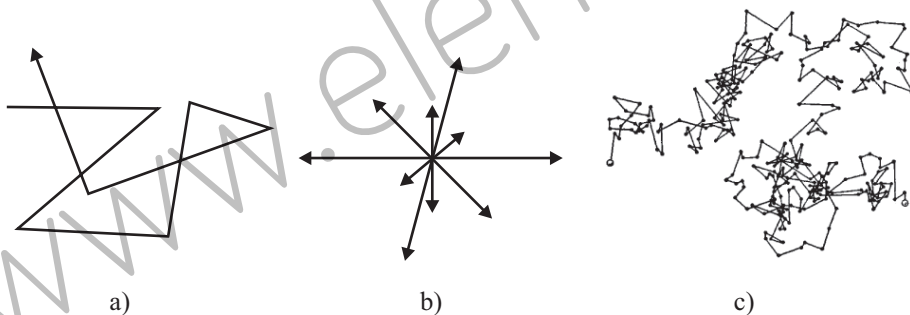
Zbog jednostavnosti u daljnjem tekstu pod molekulom podrazumijevamo i atome i molekule, ako atomi nisu posebno istaknuti.

1.4. Agregatna stanja

Molekule na udaljenostima većim od r_0 privlače se i van der Waalsovima (VdW) silama. Ove sile su posljedica korelacije fluktuirajućih molekulskih dipola i opadaju kao $1/r^6$, gdje je r udaljenost između molekula. Oblik potencijalne energije VdW sile je kvalitativno slična onoj na slici 1.1 za $r > r_0$. Za razliku od kemijskih spojeva VdW sila nema svojstvo zasićenosti, što znači da nema ograničenja na gornji broj atoma ili molekula u kristalima u kojima su molekule povezane ovim silama. Ona je kohezijska sila kristala atoma plemenitih plinova.

Razmotrimo sustav molekula u nekoj kutiji. Potencijalna energija, zbog privlačenja molekula, nastoji prostorno regularno poredati molekule, dok kinetička energija teži narušiti ovaj red. Ako je kinetička energija sustava čestica mnogo veća od njihove potencijalne energije, sustav će biti u plinovitom stanju. U suprotnom slučaju molekule će se regularno poredati u prostoru tvoreći kristal. U ukapljenom stanju ove dvije energije su istog reda veličine.

Tvar u plinovitom stanju ne pokazuje koheziju pa plinovi ne zadržavaju ni oblik ni obujam. Molekule u plinovitom stanju gibaju se pravocrtno dok se ne sudare s drugim česticama. Putanja molekule je izlomljena ravna crta i prikazana je na slici 1.3a.



Slika 1.3. Putanja čestice u a) plinu, b) kristalu i c) kapljevinu

U čvrstom stanju molekule tvore regularnu strukturu, kristal, zadržavajući i oblik i obujam. Molekule u kristalu titraju oko točaka koje nazivamo čvorišta kristalne rešetke. Zbog složenog međudjelovanja molekule s ostalim molekulama kristala, smjer i amplituda njenog titranja nasumično se mijenjaju u vremenu. Trajektorija molekule u čvrstom tijelu je shematski prikazana na slici 1.3b. Čvrsta tijela za razliku od molekula ne pokazuju svojstvo zasićenosti. Ako led koji se nalazi na temperaturi nižoj od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ uronimo, pri normiranom atmosferskom tlaku ($p_0 = 1,013 \cdot 10^5\text{ Pa}$), u vodu koja se nalazi na $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, molekule vode u blizini leda vezat će se na led.

U ukapljenom stanju tvar zadržava obujam ali ne i oblik. Molekule su u ukapljenom stanju stalno u dodiru tako da ne možemo govoriti o sudarima. Gibanje čestice možemo približno opisati Brownovim gibanjem malih makroskopskih čestica u kapljevine. Odgovarajuća putanja prikazana je na slici 1.3c. Čestica može zauzeti bilo koji položaj unutar granica kapljevine.

Danas postoje zadovoljavajuće teorije plinova i kristala. Znatno slabije je razvijena teorija kapljevine.

2. Opis mnogočestičnih sustava

2.1. Dinamička metoda

Razmotrimo sustav koji se sastoji od N molekula smještenih u kutiji. Molekule, osim međusobno, međudjeluju i s molekulama stijenka posude. Stijenka posude praktički predstavlja beskonačno visoku potencijalnu barijeru. U načelu problem bi se mogao riješiti zakonima gibanja klasične mehanike, na primjer korištenjem Lagrangeova formalizma. Broj Lagrangeovih jednadžbi jednak je broju stupnjeva slobode sustava umanjenom za broj konstanta gibanja zbog očuvanja ukupne energije, ukupne količine gibanja i ukupne kutne količine gibanja. Za sustav od N čestica to daje $3N - 7$ diferencijalnih jednadžbi drugog reda. Klasična mehanika je deterministička teorija pa se, u načelu, stanje sustava može odrediti u bilo kojem trenutku kad su poznate sile među česticama i početno stanje sustava. Početno stanje sustava određeno je skupom početnih brzina i položaja molekula. Početna informacija sastoji se od $6N$ podataka. U 1 cm^3 zraka pri standardnim uvjetima ($t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) nalazi se približno 10^{19} molekula. Ako bi čak neki instrument mogao registrirati ove podatke brzinom od 10^6 podataka u 1 sekundi, trebalo bi mu približno $6 \cdot 10^6$ godina da izmjeri početnu informaciju, što je tehnički neizvedivo. Teorijska obrada ove količine podataka također bi iziskivala ogromno vrijeme. Ako se pak brzina jedne molekule malo izmijeni, ubrzo će se znatno izmijeniti stanje sustava u odnosu na ono stanje koje bi se očekivalo da je brzina čestice ostala nepromijenjena. Naime, pri normiranim uvjetima čestice se sudaraju frekvencijom od 10^9 sudara u sekundi pa će 2^n molekula promijeniti svoju brzinu u $n \cdot 10^{-9}$ s. Dakle, promjena brzine jedne molekule ubrzo će izazvati promjenu brzina i položaja svih molekula. S praktične strane gledišta ova metoda je beskorisna za ovako velik broj čestica.

Nadalje, prirodno je očekivati da promjena brzine jedne od 10^{19} čestica neće mnogo izmijeniti stanje sustava (kao što ni bolest nekog bića Zemlje neće utjecati na tijek događanja na njoj) pa ova metoda nije prikladna ni za teorijska razmatranja.

2.2. Statistička metoda

Prethodno razmatranje dinamičkog opisa upućuje na zaključak da je prikladnije opisivati sustav u cjelini nego gibanje pojedinačnih čestica. Od interesa su svojstva sustava kao cjeline, a ne detaljno ponašanje pojedine čestice. Za ovakav pristup koristi se statistička metoda. Važnost statističke metode temelji se na činjenici da se velika većina realnih fizičkih sustava sastoji od velikog broja čestica. Disciplina koja svojstva sustava s mnoštvom čestica tumači s pomoću statističke metode naziva se statistička fizika. Statistička fizika je, poput Newtonove klasične mehanike ili Einsteinove specijalne teorije relativnosti, aksiomatska teorija. Postulati aksiomatskih teorija ne proizlaze izravno iz eksperimenta. Primjer je drugi postulat specijalne teorije relativnosti koji tvrdi da je brzina svjetlosti u vakuumu ista u svim inercijalnim sustavima. Statistička fizika pomaže u mikroskopskom razumijevanju biti problema i čini most između ponašanja čestice i čitavog sustava. Ako je a neka fizička veličina molekule (na primjer kinetička energija, projekcija dipolnog električnog momenta na smjer vanjskog električnog polja ili inducirani magnetski dipolni moment), tada su, zbog vrlo složenog međudjelovanja molekula, iznosi te veličine nasumični. Poznavanjem vjerojatnosti pojave p_i a_i -te mikroskopske vrijednosti, makroskopska vrijednost A te veličine za sustav sa N molekula jednaka je umnošku srednje vrijednosti veličine a jedne molekule i ukupnog broja molekula

$$A = N \sum_i p_i a_i. \quad (2.1)$$

2.3. Termodinamička metoda

Umjesto da se pođe od mikroskopske slike mnogočestičnog sustava, te s pomoću metoda statističke fizike dođe do relevantnih veličina, moguće je definirati makroskopske fizičke veličine i eksperimentalnim putem utvrditi njihovu zavisnost. Ako se početni zakoni izvode iz eksperimentalnih rezultata, govorimo o fenomenološkoj teoriji. Takva teorija je i termodinamika. Poznati primjer takve teorije je elektrodinamika. Maxwellove jednadžbe, na kojima počiva elektrodina-

mika, su elegantan matematički zapis Coulombova, Faradayeva, Amperova zakona i činjenice da magnetski monopoli nisu opaženi u prirodi.

Zbog aksiomatske utemeljenosti statistička fizika sadržava i termodinamičke zakone. To ne umanjuje važnost termodinamičke metode, jer u praksi se pokazalo da kombiniranje statističke i termodinamičke metode vodi prema uspješnom rješavanju znanstvenih problema. Zbog svoje općenitosti termodinamika se može primijeniti na bilo koji mnogočestični sustav, bez obzira na oblik mnogočestične interakcije.

www.element.hr

www.element.hr