

# Раздел: «Физика»

Лекция №2

Тема № 4 «Основы термодинамики»





# ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

**Молекулярная физика** – раздел физики, который изучает физические свойства тел на основе рассмотрения их молекулярного строения.

Молекулярная физика *основана на молекулярно-кинетической теории*, согласно которой строение и свойства тел объясняются хаотичным движением и взаимодействием молекул, атомов и ионов (т.е. частиц).

**Основными положениями молекулярно-кинетической теории являются:**

1. Любое вещество состоит из частиц - молекул и атомов, а те из более маленьких частиц;
2. Молекулы, атомы и другие частицы находятся в непрерывном хаотичном движении;
3. Между частицами имеется сила притяжения и сила отталкивания.

**Молекулярной физикой рассматриваются:** строение газов, твёрдых тел и жидкостей, их изменение под внешним воздействием (давления, температуры, магнитного и электрического полей), явления переноса (внутреннее трение, теплопроводность, диффузия), процессы фазовых переходов (испарение и конденсация, кристаллизация и плавление и т.п.), фазовое равновесие, критическое состояние веществ.

***Физические свойства веществ:***

- 1) агрегатное состояние (твёрдое тело, газ, жидкость);
- 2) запах;
- 3) цвет;
- 4) плотность;
- 5) растворимость;
- 6) электро- и теплопроводность;
- 7) температура плавления и кипения.

# Состав веществ

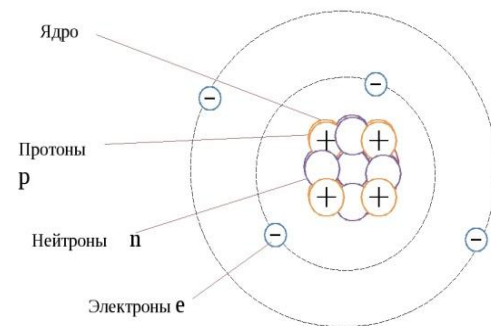
Любые вещества состоят из атомов, молекул и ионов.

**Атом** представляет собой мельчайшую частицу вещества, состоящую из заряженного положительно ядра и заряженной отрицательно электронной оболочки.

Положительный заряд несет **протон**.

Также в состав ядра входят нейтральные элементарные частицы – **нейтроны**.

Единица отрицательного заряда – **электрон**.



**Относительная атомная масса вещества** – это отношение массы молекулы (или атома) данного вещества к  $1/12$  массы атома углерода.

**Количество вещества** – это число молекул (атомов) в теле. 1 моль = количеству вещества, в котором содержится столько же молекул или атомов, сколько содержится в углероде массой 0,012 кг. Это постоянная величина, называемая **постоянной Авогадро** ( $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>).

Беспорядочное (хаотическое) движение микрочастиц, из которых состоят все тела, носит название **теплового движения**.

**Тепловое равновесие** – это такое состояние системы тел, находящихся в тепловом контакте, при котором не происходит теплопередачи от одного тела к другому, и все макроскопические параметры тел остаются неизменными.

**Температура** – это физическая величина, характеризующая тепловое состояние тел. Она одинаковая для всех тел, находящихся в тепловом равновесии.

# ШКАЛЫ ТЕМПЕРАТУР

## Шкала Кельвина

В термодинамике используется шкала Кельвина, в которой температура отсчитывается от абсолютного нуля (*состояние, соответствующее минимальной теоретически возможной внутренней энергии тела*), а один **кельвин равен 1/273**. Расстояния от абсолютного нуля до тройной точки воды (состояния, при котором лёд, вода и водяной пар находятся в равновесии). Для пересчета кельвинов в энергетические единицы служит постоянная Больцмана. Используются также производные единицы: килокельвин, мегакельвин, милликельвин и т.д.  $T=t^{\circ}\text{C}+273$ ;  $t=T-273$

## Шкала Цельсия

В быту используется шкала Цельсия, в которой за 0 принимают точку замерзания воды, а за 100° точку кипения воды при атмосферном давлении. Поскольку температура замерзания и кипения воды недостаточно хорошо определена, в настоящее время шкалу Цельсия определяют через шкалу Кельвина: градус Цельсия равен кельвину, абсолютный ноль принимается за  $-273,15^{\circ}\text{C}$ .

## Шкала Фаренгейта

В Англии и, в особенности, в США используется шкала Фаренгейта. Предложена Г. Фаренгейтом в 1724. В этой шкале на 100 градусов разделен интервал от температуры самой холодной зимы в городе, где жил Фаренгейт, до температуры человеческого тела. Ноль градусов Цельсия — это 32 градуса Фаренгейта, а градус Фаренгейта равен 5/9 градуса Цельсия.  $t_{\text{тела человека}} = 96^{\circ}$

## Шкала Реомюра

Предложена в 1730 году Р. А. Реомюром, который описал изобретённый им спиртовой термометр.  $1^{\circ}\text{R} = 1,25^{\circ}\text{C}$ .

В настоящее время шкала вышла из употребления, дольше всего она сохранялась во Франции, на родине автора.

## **«РАЗВИТИЕ И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ МКТ»**

*Подтверждением основных положений молекулярно-кинетической теории являются: диффузия, броуновское движение и изменение агрегатных состояний веществ.*

- 1. В процессе движения молекулы и атомы одного вещества проникают между молекулами и атомами другого вещества, соприкасающегося с ним. Точно так же ведут себя молекулы и атомы второго вещества по отношению к первому. И через некоторое время молекулы обоих веществ равномерно распределяются по всему объёму.**
- 2. Процесс проникновения молекул одного вещества между молекул другого называется диффузией.** С явлением диффузии мы сталкиваемся дома каждый день, когда опускаем пакетик чая в стакан с кипятком. Мы наблюдаем, как бесцветный кипяток меняет свой цвет. Бросив в пробирку с водой несколько кристалликов марганца, можно увидеть, что вода окрасится в розовый цвет. Это также диффузия.
- 3. Число частиц в единице объёма называют концентрацией вещества.** При диффузии молекулы перемещаются из тех частей вещества, где концентрация выше, в те части, где она меньше. **Перемещение молекул называют диффузионным потоком.** В результате диффузии концентрации в различных частях веществ выравниваются.

# Диффузия

Диффузию можно наблюдать в газах, жидкостях и твёрдых телах. В газах она происходит с большей скоростью, чем в жидкостях. Быстрее распространяются запахи в воздухе.

Скорость диффузии *зависит от площади поперечного сечения потока, разности концентраций веществ, разности их температур или зарядов*. Через стержень диаметром в 2 см тепло распространяется в 4 раза быстрее, чем через стержень диаметром в 1 см. *Чем выше разность температур веществ, тем выше скорость диффузии*. При тепловой диффузии её скорость зависит от теплопроводности материала, а в случае потока электрических зарядов – от электропроводности.

## «ПЕРВОЕ УРАВНЕНИЕ ФИКА»

В 1855 г. немецкий физиолог Адольф Евгений Фик сделал первое количественное описание процессов диффузии:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

«-»-показывает что диффузия происходит из области с большей концентрацией в область меньших концентраций (т.е. против градиента концентраций).

Где  $J$  - плотность диффузионного потока вещества (моль/м<sup>2</sup>с),

$D$  - коэффициент диффузии(м<sup>2</sup>/с),

$C$  - концентрация вещества,  $x$ -толщина мембраны.

Диффузия, в результате которой концентрации веществ выравниваются, называется *нестационарной диффузией*. При такой диффузии градиент концентрации изменяется со временем. А в случае *стационарной диффузии* этот градиент остаётся постоянным.

# «БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ»

- Открыл это явление шотландский ботаник Роберт Броун в 1827 г. Изучая под микроскопом взвешенные в воде цитоплазматические зёрна, выделенные из клеток пыльцы североамериканского растения *Clarkia pulchella*, он обратил внимание на мельчайшие твёрдые крупинки.
  - **Броуновским движением** называется беспорядочное движение частиц, вызванное тепловым движением молекул или атомов. Броуновская частица непрерывно подвергается ударам со стороны молекул и атомов, из которых состоят жидкости и газы. И это движение не прекращается.
  - В броуновском движении могут ***участвовать частицы размером до 5 мкм*** (микрометров). Если их размер больше, они неподвижны. Чем меньше размер броуновской частицы, тем быстрее она движется. Частицы менее 3 мкм двигаются поступательно по всем сложным траекториям или вращаются.
- Сам Броун не смог объяснить открытое им явление. И лишь в XIX веке учёные нашли ответ на этот вопрос: ***движение броуновских частиц вызвано воздействием на них теплового движения молекул и атомов.***

# ТРИ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

*Три состояния: твёрдое, жидкое или газообразное.* Они называются **агрегатными**.

**В газах расстояние между молекулами велико.** Поэтому силы притяжения между ними настолько слабы, что они совершают хаотическое и практически свободное движение в пространстве. Направление своего движения они меняют, ударяясь друг о друга или о стенки сосудов.

**В жидкостях молекулы расположены ближе одна к другой, чем в газе.** Силы притяжения между ними больше. Молекулы в них движутся уже не свободно, а хаотично колеблются возле положения равновесия. Но они способны перескакивать в направлении действия внешней силы, меняясь местами друг с другом. Результатом этого является течение жидкости.

**В твёрдых телах силы взаимодействия между молекулами очень велики из-за близкого расстояния между ними.** Притяжение соседних молекул они преодолеть не могут, поэтому способны совершать только колебательные движения около фиксированных центров (положений равновесия). Эти центры могут быть расположены в пространстве нерегулярным образом (аморфные тела) или образовывать упорядоченные объёмные структуры (кристаллические тела).

Твёрдые тела *сохраняют объём и форму.* Жидкость *формы не имеет*, она всегда принимает форму сосуда, в котором находится в данный момент. Но её объём при этом сохраняется. **По-другому ведут себя газообразные тела.** Они *легко меняют и форму, и объём*, принимая форму того сосуда, в который их поместили, и занимая весь предоставленный им объём.

Однако существуют и такие тела, которые **имеют структуру жидкости, обладают небольшой текучестью, но при этом способны сохранять форму.** Такие тела называют **аморфными**.

Современная физика выделяет и четвёртое агрегатное состояние вещества – **плазму** (частично или полностью ионизованный газ, образованный из нейтральных атомов (или молекул) и заряженных частиц (ионов и электронов)).

Вещество может находиться в различных физических состояниях или фазах.

**Фаза** – физически однородная часть вещества, отделенная от остальных частей системы границей раздела (лед, вода, пар).

Вещество может находиться в трех агрегатных состояниях – жидком, твердом газообразном. Но понятия фазы вещества и его агрегатного состояния не являются тождественными. В пределах одного и того же агрегатного состояния вещество может находиться в различных фазах. Например: алмаз и графит.

В окружающей нас среде мы часто наблюдаем фазовый переход вещества, например воды, из жидкого состояния в газообразное, т.е. в пар.

**Фазовый переход** – переход из одной фазы в другую, из одного агрегатного состояния в другое.



# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

**Газовое состояние** – одно из тех состояний вещества, описание которого на основе методов молекулярно-кинетической теории уже с самого начала ее развития дало наиболее полные и осязаемые результаты.

**Идеальный газ** – математическая модель газа, в которой предполагается, что потенциальной энергией взаимодействия молекул можно пренебречь по сравнению с кинетической энергией.

**Изопроцессы идеального газа** – процессы, при которых один из параметров остаётся неизменным.

## 1. Изохорический процесс. Закон Шарля. $V = \text{const}$ .

Изохорическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном объёме  $V$ . Поведение газа при этом изохорическом процессе подчиняется закону Шарля: *При постоянном объёме и неизменных значениях массы газа и его молярной массы, отношение давления газа к его абсолютной температуре остаётся постоянным:  $P/T = \text{const}$ .*

График изохорического процесса на диаграмме называется **изохорой**.

## 2. Изобарический процесс. Закон Гей-Люссака. $P = \text{const}$ .

Изобарическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном давлении  $P$ . Поведение газа при изобарическом процессе подчиняется закону Гей-Люссака: *При постоянном давлении и неизменных значениях массы и газа и его молярной массы, отношение объёма газа к его абсолютной температуре остаётся постоянным:  $V/T = \text{const}$ .*

График изобарического процесса на диаграмме называется **изобарой**.

## 3. Изотермический процесс. Закон Бойля – Мариотта. $T = \text{const}$ .

Изотермическим процессом называется процесс, протекающий при постоянной температуре  $T$ . Поведение идеального газа при изотермическом процессе подчиняется закону Бойля – Мариотта: *При постоянной температуре и неизменных значениях массы газа и его молярной массы, произведение объёма газа на его давление остаётся постоянным:  $PV = \text{const}$ .*

График изотермического процесса на диаграмме называется **изотермой**.

## 4. Уравнение Менделеева-Клапейрона.

Газы нередко бывают реагентами и продуктами в химических реакциях. Не всегда удается заставить их реагировать между собой при нормальных условиях. Поэтому нужно научиться определять число молей газов в условиях, отличных от нормальных.

Для этого используют **уравнение состояния идеального газа** (его также называют уравнением Клапейрона-Менделеева):

$$PV = nRT$$

где  $n$  – число молей газа;

$P$  – давление газа (например, в атм);

$V$  – объём газа (в литрах);

$T$  – температура газа (в кельвинах);

$R$  – газовая постоянная (0,0821 л·атм/моль·К).

# ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

**Термодинамика** – раздел физики, рассматривающий явления, связанные с взаимопревращением механической и внутренней энергий и передачей внутренней энергии от одного тела к другому.

**Термодинамической системой** называется совокупность тел, выделенная для рассмотрения вопросов термодинамики.

**Изменение внутренней энергии  $\Delta U$**  может быть осуществлено двумя способами:

- путем совершения над телом работы: сжатие, растяжение тела; работа механизмов: пилы, дрели;
- путем сообщения телу теплоты, то есть через теплопередачу: нагревание в закрытом сосуде, нагревание жидкости.

**Теплопередачей** называется процесс перехода внутренней энергии от одного тела к другому без совершения над телом работы.

## *Виды теплопередачи:*

- конвекция;
- теплопроводность;
- лучеиспускание

**Конвекция** – процесс передачи количества теплоты путем перемешивания холодных и теплых слоев жидкости или газа (центральное водяное отопление, ветры, морские течения, тяга в трубах, нагревание жидкости снизу сосуда).

**Теплопроводность** – процесс передачи количества теплоты от более нагретой части тела к менее нагретой без перемещения частиц (металлы - хорошие проводники тепла; дерево, стекло, кожа - плохие; газы менее теплопроводны, чем жидкость => плохая теплопроводность).

**Лучеиспускание** – теплопередача через излучение с помощью электромагнитных волн (энергия, получаемая Землей от Солнца).

**Работа.** В термодинамике определяется так же, как и в механике, но равна изменению не кинетической энергии, а его внутренней энергии.

**Количество теплоты  $Q$**  - количество энергии, переданной от тела телу в результате теплопередачи (без совершения работы).

# **ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.**

- **Первый закон термодинамики является обобщением закона сохранения и превращения энергии для термодинамической системы. Изменение  $\Delta U$  внутренней энергии неизолированной термодинамической системы равно разности между количеством теплоты  $Q$ , переданной системе, и работой  $A$ , совершенной системой над внешними телами.**

$$Q = \Delta U + A$$

# ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Существует *два классических определения второго закона термодинамики:*

## 1. Кельвина и Планка

Не существует циклического процесса, который извлекает количество теплоты из резервуара при определенной температуре и полностью превращает эту теплоту в работу. (Невозможно построить периодически действующую машину, которая не производит ничего другого, кроме поднятия груза и охлаждения резервуара теплоты)

## 2. Клаузиуса

Не существует процесса, единственным результатом которого является передача количества теплоты от менее нагретого тела к более нагретому. (Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара)

- Оба определения второго закона термодинамики опираются на первый закон термодинамики, утверждающий, что **энергия убывает.**



# ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

**Энтропия** — функция, состояния термодинамической системы, определяющая меру необратимого рассеивания энергии.

Для того, чтобы энергию можно было использовать, в системе должны быть области с высоким и низким уровнями энергии. Полезная работа производится в результате передачи энергии от области с высоким уровнем энергии к области с низким уровнем энергии.

При этом **важно понимать**, что:

- *100% энергии не может быть преобразовано в работу*
- *Энтропия может вырабатываться, но не может быть уничтожена*

Если теплота – беспорядочное колебательное движение молекул, то при охлаждении энтропия системы должна уменьшаться. *Когда же тепловое движение полностью прекратится, система будет при абсолютном нуле температуры.* Естественно предположить, что при такой температуре энтропия равна нулю.

**Энтальпия** — это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенном постоянном давлении.

# ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

- При абсолютном нуле температуры любые изменения термодинамической системы происходят без изменения энтропии:

$$\Delta S_{T=0} = \text{const}; \quad S_{T=0} = \text{const}; \quad \Delta S_{T=0} = 0$$

Нернст установил, что вблизи абсолютного нуля температуры значение всех теплоемкостей становится равным нулю и энтропии  $S$  всех веществ, находящихся в равновесном состоянии, становятся неизменными и равными между собой. Из вышеуказанного рассуждения следует, *что ни путем отвода тепла (т. е. охлаждением тела), ни путем совершения какой-либо работы вблизи абсолютного нуля понизить температуру тела невозможно.*