

Основные понятия термодинамики.

1. Молекулярно-кинетическая теория.
2. Температура. Энергия теплового движения молекул.
3. Уравнение состояния идеального газа

1. Молекулярно-кинетическая теория.

Еще философы древности догадывались о том, что теплота - это вид внутреннего движения. Но только в XVIII в. начала развиваться последовательная молекулярно-кинетическая теория. Большой вклад в развитие молекулярно-кинетической теории был сделан М. В. Ломоносовым. Он рассматривал теплоту как вращательное движение частиц тела. Цель молекулярно-кинетической теории - объяснение свойств макроскопических тел и тепловых процессов, происходящих в них, на основе представлений о том, что все тела состоят из отдельных, беспорядочно движущихся частиц.

В основе молекулярно-кинетической теории строения вещества лежат три утверждения:

- 1) вещество состоит из частиц;
- 2) эти частицы беспорядочно движутся;
- 3) частицы взаимодействуют друг с другом.

Каждое утверждение строго доказано с помощью опытов. Свойства и поведение всех без исключения тел определяются движением взаимодействующих друг с другом частиц: молекул, атомов или ещё более малых образований — элементарных частиц.

Оценка **размеров молекул**. Для полной уверенности в существовании молекул надо определить их размеры. Например, диаметр молекулы водорода равен $2,3 \cdot 10^{-10}$ м, молекулы воды $3 \cdot 10^{-10}$ м, но есть и гигантские молекулы – полимеры.

Современные приборы позволяют увидеть и даже измерить отдельные атомы и молекулы. Изображения впервые научились получать в 1981 г. с

помощью сложных туннельных микроскопов. Размеры молекул, больше размеров атомов. Диаметр любого атома примерно равен 10^{-8} см. Эти размеры очень малы.

Количество вещества. Число молекул в любом теле огромно. Так в 1 см^3 воздуха при нормальном атмосферном давлении и температуре 0°C находится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул, в жидкостях и твердых телах в том же объеме находится еще больше молекул (1 см^3 воды $3,7 \cdot 10^{22}$ м молекул).

Так как число молекул N в любом макроскопическом теле велико, то его принято сравнивать с числом атомов, содержащихся в углероде массой $0,012 \text{ кг}$. Установлено, что в $0,012 \text{ кг}$ углерода содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов. Это число называется постоянной Авогадро N_A .

Относительное число молекул в теле характеризуют физической величиной, называемой количеством вещества.

Количеством вещества ν называют отношение числа молекул в данном теле к числу атомов в $0,012 \text{ кг}$ углерода:

$$\nu = \frac{N}{N_A}$$

Единица количества вещества в СИ (одна из основных единиц СИ – Моль).

Моль — количество вещества, содержащего столько молекул (атомов или других частиц вещества), сколько атомов содержится в $0,012 \text{ кг}$ углерода ^{12}C с атомной массой 12.

Из этого определения следует, что в одном моле любого вещества содержится одно и то же число атомов или молекул.

Число это называется постоянной [Авогадро](#) и обозначается N_A :

$$N_A = 6,022054(32) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Постоянная Авогадро (число Авогадро) — это число атомов (молекул, или других структурных элементов вещества), содержащихся в 1 моле.

Постоянная Авогадро — одна из фундаментальных физических констант. Она входит в некоторые другие постоянные, например, в постоянную Больцмана

Число молекул. Зная количество вещества и постоянную Авогадро, можно определить число молекул в теле: $N = \nu N_A$.

Можно и так: Подсчитаем примерное число молекул в капле воды массой 1 г и, следовательно, объёмом 1 см³. Диаметр молекулы воды равен примерно $3 \cdot 10^{-8}$ см. Считая, что каждая молекула воды при плотной упаковке молекул занимает объём $(3 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3$, можно найти число молекул в капле, разделив объём капли (1 см³) на объём, приходящийся на одну

молекулу:
$$N = \frac{1 \text{ см}^3}{(3 \cdot 10^{-8})^3} \approx 3,7 \cdot 10^{22}.$$

Масса молекул. Массы отдельных молекул и атомов очень малы. Удобно применять величину, получившую название относительной молекулярной массы M_r

Относительной молекулярной (атомной) массой M_r вещества называют отношение массы молекулы m_0 данного вещества к $1/12$ массы атома углерода m_{0C} :

$$M_r = \frac{m_0}{\frac{1}{12} m_{0C}} \left(M_r = \frac{m_0}{1 \text{ а.е.м.}} \right)$$

где M_r — относительная молекулярная (атомная) масса; m_0 — масса молекулы (атома), выраженная в единицах СИ (кг); m_{0C} — масса молекулы изотопа углерода ^{12}C , выраженная в тех же единицах, что и m_0 .

Атомная масса была взята Д. И. Менделеевым за основную характеристику элемента при открытии им периодической системы элементов. **Атомная масса** — дробная величина, в отличие от массового числа — количества нуклонов в атоме.

Относительная молекулярная масса вещества складывается из относительных атомных масс (а.м.) входящих в молекулу элементов.

Например: $M_r(H_2O) = 2 \cdot 1 + 16 = 18$; $M_r(CO_2) = 12 + 2 \cdot 16 = 48$.

Атомные массы всех химических элементов точно измерены.

Молярной массой называют массу вещества, взятого в количестве 1 моль. Единица молярной массы кг/моль.

Молярная масса связана с относительной молекулярной массой

$$M = M_r \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль.}$$

Структура молекулы. Даже простые молекулы, состоящие из трех атомов, могут иметь различную структуру.

Броуновское движение — это тепловое движение взвешенных в жидкости (или газе) частиц. Наблюдение броуновского движения. Английский ботаник Р. Броун (1773—1858) впервые наблюдал это явление в 1827 г., рассматривая в микроскоп взвешенные в воде споры плауна.

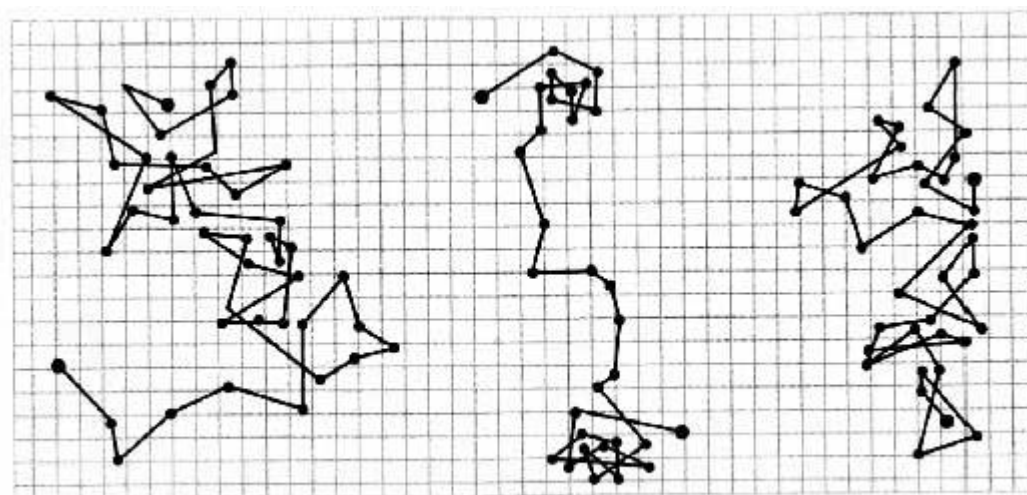


Рис. 8.3

Броуновское движение — тепловое движение, и оно не может прекратиться. С увеличением температуры интенсивность его растёт. На рисунке 8.3 приведены траектории движения броуновских частиц. Положения частиц, отмеченные точками, определены через равные промежутки времени — 30 с. Эти точки соединены прямыми линиями. В действительности траектория частиц гораздо сложнее.

Объяснить броуновское движение можно только на основе молекулярно-кинетической теории. Причина броуновского движения

частицы заключается в том, что удары молекул жидкости о частицу не компенсируют друг друга. При беспорядочном движении молекул передаваемые ими броуновской частице импульсы, например, слева и справа, неодинаковы. Поэтому отлична от нуля результирующая сила давления молекул жидкости на броуновскую частицу. Эта сила и вызывает изменение движения частицы.

Молекулярно-кинетическая теория броуновского движения была создана в 1905 г. А. Эйнштейном (1879—1955). Построение теории броуновского движения и её экспериментальное подтверждение французским физиком Ж. Перреном окончательно завершили победу молекулярно-кинетической теории. В 1926 г. Ж. Перрен получил Нобелевскую премию за исследование структуры вещества.

Между молекулами действуют силы притяжения и отталкивания.

Молекулы взаимодействуют друг с другом. Без этого взаимодействия не было бы ни твёрдых, ни жидких тел. Но одни силы притяжения не могут обеспечить существования устойчивых образований из атомов и молекул. На очень малых расстояниях между молекулами обязательно действуют силы отталкивания. Благодаря этому молекулы не проникают друг в друга и куски вещества никогда не сжимаются до размеров порядка размеров одной молекулы.

Силы короткодействующие, т.к. проявляются на очень малых расстояниях.

Молекулярно-кинетическая теория даёт возможность понять, почему вещество может находиться в газообразном, жидком и твёрдом состояниях.

Итак, между молекулами действуют силы притяжения и они участвуют в тепловом движении. **Агрегатное состояние** вещества определяется тем, какое из этих двух свойств молекул является главным.

Газы.

– расстояние между атомами или молекулами в среднем во много раз больше размеров самих молекул.

– газы легко сжимаются, при этом уменьшается среднее расстояние между молекулами.

– в газах средняя кинетическая энергия теплового движения молекул больше средней потенциальной энергии их взаимодействия, поэтому часто потенциальной энергией взаимодействия молекул мы можем пренебречь.

Жидкости.

– Молекулы жидкости расположены почти вплотную друг к другу.

– Упорядоченное расположение молекул сохраняется на расстояниях.

– В положении равновесия сила отталкивания равна силе притяжения, т. е. суммарная сила взаимодействия молекулы равна нулю.

Характер молекулярного движения в жидкостях, впервые установленный советским физиком Я. И. Френкелем, позволяет понять основные свойства жидкостей.

При уменьшении объёма силы отталкивания становятся очень велики. Этим и объясняется малая сжимаемость жидкостей. Жидкости: 1) малосжимаемы; 2) текучи, т. е. не сохраняют своей формы.

В жидкостях средняя кинетическая энергия теплового движения молекул сравнима со средней потенциальной энергией их взаимодействия. Наличие поверхностного натяжения доказывает, что силы взаимодействия молекул жидкостей существенны, и ими пренебрегать нельзя.

Твёрдые тела. Атомы или молекулы твёрдых тел, в отличие от атомов и молекул жидкостей, колеблются около определённых положений равновесия. По этой причине твёрдые тела сохраняют не только объём, но и форму. В твёрдых телах средняя потенциальная энергия взаимодействия молекул много больше средней кинетической энергии их теплового движения. Если соединить центры положений равновесия атомов или ионов твёрдого тела, то получится правильная пространственная решётка, называемая кристаллической. На рисунках 8.6 и 8.7 изображены кристаллические решётки поваренной соли и алмаза. Внутренний порядок в расположении

атомов кристаллов приводит к правильным внешним геометрическим формам.



Рис. 8.6

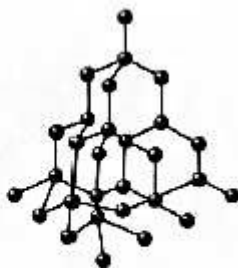


Рис. 8.7

Тепловые явления происходят внутри тел и определяются движением этих частиц. Атомы и молекулы вещества совершают беспорядочное движение. Беспорядочное движение молекул называют тепловым движением. Движение молекул беспорядочно из-за того, что число их в телах, которые нас окружают, необозримо велико. Каждая молекула беспрестанно меняет свою скорость при столкновениях с другими молекулами. В результате ее траектория оказывается чрезвычайно запутанной, движение - хаотичным. Беспорядочное движение огромного числа молекул качественно отличается от упорядоченного механического перемещения тел. Оно представляет собой особый вид движения материи со своими особыми свойствами.

Значение тепловых явлений. Привычный облик нашей планеты существует и может существовать только в довольно узком интервале температур. Если бы температура превысила 100°C , то на Земле при обычном атмосферном давлении не было бы воды вообще. Вся вода превратилась бы в пар. А при понижении температуры на несколько десятков градусов океаны превратились бы в громадные ледники. Даже изменение температуры лишь на $20\text{-}30^{\circ}\text{C}$ при смене времен года меняет на средних широтах весь облик планеты.

Еще более узкие интервалы температур необходимы для поддержания жизни теплокровных животных. Температура животных и человека

поддерживается внутренними механизмами терморегуляции на строго определенном уровне. Достаточно температуре повыситься на несколько десятых градуса, как мы уже чувствуем себя нездоровыми. Изменение же температуры на несколько градусов ведет к гибели организмов. Поэтому неудивительно, что тепловые явления привлекали внимание людей с древнейших времен.

Изменение температуры оказывает влияние на все свойства тел. Так, при нагревании или охлаждении изменяются размеры твердых тел и объемы жидкостей. Значительно меняются механические свойства тел, например упругость. Кусок резиновой трубки уцелеет, если ударить по нему молотком. Но при охлаждении до температуры ниже -100°C резина становится хрупкой, как стекло, и от легкого удара резиновая трубка разбивается на мелкие кусочки. Лишь после нагревания резина вновь обретает свои упругие свойства. Кроме механических свойств, при изменении температуры меняются и другие свойства тел, например сопротивление электрическому току, магнитные свойства и др. Так, если сильно нагреть постоянный магнит, то он перестанет притягивать железные предметы. Все перечисленные выше и многие другие тепловые явления подчиняются определенным законам. Открытие законов тепловых явлений позволяет с максимальной пользой применять эти явления на практике и в технике. Современные тепловые двигатели, установки для сжижения газов, холодильные аппараты и многие другие устройства конструируют на основе этих законов.

2. Температура. Энергия теплового движения молекул.

Для описания процессов в газах и других микроскопических телах используют физические величины V – объем, P – давление, t – температуру. Их называют микроскопическими параметрами.

Центральное место во всем учении о тепловых явлениях занимает понятие температура. Температура характеризует степень нагретости тела.

Для ее измерения создан прибор, называемый термометром, в его устройстве использовано свойство тел изменять объем при нагревании или охлаждении.

Существует очень важное общее свойство тепловых явлений – любое макроскопическое тело или группа макроскопических тел при неизменных внешних условиях самопроизвольно переходит в состояние теплового равновесия. В системе не меняются объем и давление, не происходит теплообмен, отсутствуют взаимные превращения газов, жидкостей, твердых тел, температура остается постоянной.

Температура характеризует состояние теплового равновесия системы тел: все тела системы, находящиеся друг с другом в тепловом равновесии, имеют одну и ту же температуру.

При одинаковых температурах двух тел между ними не происходит теплообмен, если же температура различна, то при установлении между ними теплового контакта происходит обмен энергией. разность температур тел показывает направление теплообмена между ними.

Абсолютный нуль температуры – это предельная температура, при которой давление идеального газа обращается в нуль при фиксированном объеме или при которой объем идеального газа стремится к нулю при неизменном давлении. Это самая низкая температура в природе, ее существование предсказал Ломоносов. Абсолютный нуль не достижим.

Единица абсолютной температуры в СИ называется Кельвином и обозначается К.

Постоянная Больцмана одна из важнейших постоянных в молекулярно-кинетической теории.

Связь абсолютной шкалы и шкалы Цельсия. Один кельвин и один градус шкалы Цельсия совпадают.

$$T \text{ (K)} = t \text{ (}^{\circ}\text{C)} + 273 \text{ (}^{\circ}\text{C)}.$$

Внутреннее состояние макроскопических тел определяется макроскопическими параметрами. Температура является мерой

интенсивности теплового движения молекул и характеризует состояние теплового равновесия системы макроскопических тел.

В отличие от жидкостей и твердых тел все газы, которые можно считать идеальными, при нагревании одинаковым образом меняют объем при постоянном давлении или меняют давление при постоянном объеме.

Температура – мера средней кинетической энергии молекул.

$$\bar{E} = \frac{3}{2}kT$$

Средняя кинетическая энергия хаотичного поступательного движения молекул газа пропорциональна абсолютной температуре.

Средняя квадратичная скорость молекул — среднее квадратическое значение модулей скоростей всех молекул рассматриваемого количества газа

$$\vec{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

\vec{v} — Средняя квадратичная скорость молекул

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ — Постоянная Больцмана, Дж/К

T — Температура

m — Масса одной молекулы

$R = 8,31$ — Универсальная газовая постоянная

M — Молярная масса

ν — Количество вещества

\vec{E}_k — Средняя кинетическая энергия молекул

$N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ — Число Авогадро

3. Уравнение состояния идеального газа

Газообразное состояние – весьма распространенное состояние вещества в природе и представляют собой смесь газов. Например воздух состоит в основном из смеси азота, кислорода, углекислого газа, природный газ из пропана, гексана, этана и др. газообразных углеводородов. Газы могут

отличаться друг от друга цветом, запахом, плотностью, активностью в химических процессах, но существуют общие свойства: не имеют постоянного объема и собственной формы, целиком занимают сосуд, в котором находятся.

МКТ устанавливает количественную связь между макроскопическими параметрами газами, характеризующими газ, и микроскопическими величинами, характеризующими движение молекул. Для рассмотрения свойств газов используют идеальный газ.

Идеальный газ — это теоретическая модель газа, в которой не учитываются размеры молекул (они считаются материальными точками) и их взаимодействие между собой (за исключением случаев непосредственного столкновения). Естественно, при столкновении молекул идеального газа на них действует сила отталкивания. Так как молекулы газа мы можем согласно модели считать материальными точками, то размерами молекул мы пренебрегаем, считая, что объём, который они занимают, гораздо меньше объёма сосуда. В физической модели принимают во внимание лишь те свойства реальной системы, учёт которых совершенно необходим для объяснения исследуемых закономерностей поведения этой системы. Ни одна модель не может передать все свойства системы.

В соответствии с этой моделью молекулы газа (идеального) рассматривают как абсолютно упругие шарики, размеры которых много меньше расстояний между ними. Молекулы не взаимодействуют, находясь друг от друга на расстоянии, они непрерывно хаотически движутся, время от времени испытывая соударения между собой. После каждого соударения молекулы изменяют направление и модуль скорости.

Реальные газы при не слишком низкой температуре и невысоком давлении (разряженные газы) по своим свойствам близки к идеальным газам.

В МКТ движение каждой молекулы описывается законами динамики. Составить систему уравнений движения каждой молекулы невозможно, поэтому используют статистические методы, основанные на теории

вероятностей. Они позволяют находить средние величины, характеризующие движения частиц (средняя скорость, среднее расстояние, средняя энергия и др.).

Такой подход позволяет объяснить многие свойства газов и процессы в них (сжатие, расширение, нагревание, диффузию) на количественном уровне.

В отличие от жидкостей и твердых тел все газы, которые можно считать идеальными, при нагревании одинаковым образом меняют объем при постоянном давлении или меняют давление при постоянном объеме.

Опыт показывает, что отношение pV/N при тепловом равновесии одинаково для всех разреженных газов и зависит только от температуры. Поэтому оно может быть использовано для определения абсолютной температуры по формуле

$$pV/N = kT$$

k – постоянная Больцмана, Дж/К

T – температура, К

N – число молекул.

Состояние газа данной массы характеризуется тремя макроскопическими параметрами. Между ними существует взаимосвязь.

Определили зависимость давления газа от концентрации его молекул и температуры

$$p = n \cdot k \cdot T$$

n – концентрация газа

k – постоянная Больцмана

T – температура

Концентрацию газа можно записать так:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \cdot \frac{m}{M} \cdot N_A$$

N_A – постоянная Авагадро

M – молярная масса

m – масса газа

V – объем газа

Выражение примет вид:

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot k \cdot N_A \cdot T$$

$$R = k \cdot N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль} = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

На основе этой зависимости можно получить уравнение, связывающее все три макроскопических параметра, характеризующих состояние достаточно разреженного газа данной массы. Это уравнение называют уравнением состояния идеального газа.

$$p \cdot V = \frac{m}{M} RT$$

m – масса газа

M – молярная масса газа

R – универсальная газовая постоянная

T – температура

Единственная величина в этом уравнении, зависящая от рода газа – это его молярная масса.

Уравнение состояния в этой форме было впервые получено Д.И. Менделеевым, а называют уравнением Менделеева-Клапейрона.

Одной из форм записи уравнения состояния является уравнение Клапейрона

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$

$$m = \text{const}$$

Для чего нужно уравнение состояния? Не только идеальный газ, но и любая реальная система характеризуется своим уравнением состояния. Но только эти уравнения более сложные.

Знать уравнение состояния необходимо при исследовании тепловых явлений. Оно позволяет полностью или частично ответить на следующие вопросы:

1. уравнение позволяет определить одну из величин, характеризующих состояние, если известны две другие (используется в термометрах),

2. зная уравнение состояния, можно сказать, как протекают в системе различные процессы при определенных внешних условиях (н-р, как будет меняться давление газа, если увеличить его объем при неизменной температуре),

3. можно определить, как меняется состояние системы, если оно совершает работу или получает теплоту от окружающих тел. (в разделе молекулярная физика)