ЧАСТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ КОЛЛЕДЖ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

ЛЕКЦИЯ 3. ТЕМА 2. ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

Молекулярная физика и термодинамика изучают физические свойства макроскопических тел и законы превращения энергии в них. Молекулярно-кинетическая теория (МКТ) объясняет эти свойства движением и взаимодействием частиц, из которых состоит вещество; термодинамика описывает те же явления на языке энергетических соотношений, не привлекая представлений о молекулах. Два подхода дополняют друг друга и дают целостную картину тепловых процессов.

1. Основные положения молекулярно-кинетической теории

1.1. Постулаты МКТ

В основе молекулярно-кинетической теории лежат три положения.

1. Все вещества состоят из частиц — молекул и атомов.
2. Частицы находятся в непрерывном хаотическом (тепловом) движении; интенсивность этого движения определяет температуру тела.
3. Между частицами действуют силы притяжения и отталкивания, характер которых зависит от расстояния между ними.

1.2. Размеры и масса молекул и атомов

Линейные размеры атомов и молекул имеют порядок 10^{-10} м (1 ангстрем). Оценка размера молекулы может быть получена из опыта: капля олеиновой кислоты объёмом 10^{-9} м³ растекается по воде пятно площадью до 1 м², образуя мономолекулярный слой толщиной порядка 10^{-9} м.

Количество вещества определяется числом структурных единиц и измеряется в молях. Один моль содержит число Авогадро:

$$N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{моль}^{-1}$$

Масса одной молекулы (атомной массы единицей m_0):

$$m_0 = \frac{M}{N_A} = \frac{\mu}{N_A}$$

где M — молярная масса, кг/моль. Для воды $M = 18 \times 10^{-3}$ кг/моль, откуда $m_0 \approx 3 \times 10^{-26}$ кг. Относительная молекулярная масса M_r — безразмерная величина, равная отношению массы молекулы к $\frac{1}{12}$ массы атома углерода-12.

1.3. Броуновское движение и диффузия

Броуновское движение — непрерывное беспорядочное движение малых частиц, взвешенных в жидкости или газе, открытое Р. Броуном в 1827 году. Причина движения — нескомпенсированность импульсов молекул среды, сталкивающихся с частицей со всех сторон. Количественная теория броуновского движения была создана А. Эйнштейном и М. Смолуховским в 1905–1906 годах и экспериментально подтверждена Ж. Перреном; она стала прямым доказательством реальности молекул и их теплового движения.

Диффузия — самопроизвольное проникновение молекул одного вещества между молекулами другого, обусловленное тепловым движением и направленное к выравниванию концентраций. В газах диффузия протекает быстро (порядка метров в секунду), в жидкостях — медленно, в твёрдых телах — крайне медленно, но при повышенных температурах и в них наблюдается (взаимная диффузия металлов, явление, применяемое при сварке и диффузионном легировании).

1.4. Силы и энергия межмолекулярного взаимодействия

Между молекулами действуют силы электромагнитной природы. Силы отталкивания преобладают на малых расстояниях (при перекрытии электронных оболочек), силы притяжения — на средних. На расстоянии r_0 порядка диаметра молекулы равнодействующая сил равна нулю — это положение устойчивого равновесия; при $r < r_0$ преобладает отталкивание, при $r > r_0$ — притяжение, быстро убывающее с расстоянием (на больших расстояниях — по закону $\sim r^{-7}$).

Силам взаимодействия соответствует потенциальная энергия. В твёрдом теле потенциальная энергия притяжения велика, и частицы колеблются около фиксированных положений равновесия. В жидкости энергии теплового движения достаточно для смены соседей — вещество сохраняет объём, но текуче. В газе потенциальная энергия мала по сравнению с кинетической — молекулы движутся свободно между столкновениями.

1.5. Строение газообразных, жидких и твёрдых тел

- **Газ** — расстояния между молекулами во много раз превышают их размеры; средняя длина свободного пробега при нормальных условиях порядка 10^{-7} м. Газы сжимаемы, заполняют весь объём.
- **Жидкость** — частицы расположены вплотную, но не закреплены: ближний порядок существует лишь локально. Жидкости сохраняют объём, но принимают форму сосуда.
- **Твёрдое тело** — дальний порядок: кристаллическая решётка с периодическим расположением частиц; частицы колеблются около узлов решётки. Аморфные тела (стёкла, смолы) не имеют дальнего порядка и изотропны.

1.6. Скорости движения молекул и их измерение

Средние скорости молекул газов при нормальных условиях составляют сотни метров в секунду: для водорода около 1800 м/с, для азота около 500 м/с. Различают три характерные скорости распределения Максвелла: наиболее вероятную, среднюю арифметическую и среднеквадратичную:

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$$

Прямое экспериментальное определение скоростей выполнено О. Штерном (1920) в опыте с вращающимися цилиндрами: пучок атомов серебра, испарявшихся с раскалённой посеребрённой платиновой нити, давал на стенке внешнего цилиндра размытое изображение, смещение которого позволило вычислить скорость атомов. Опыт подтвердил существование распределения молекул по скоростям: часть молекул движется значительно быстрее или медленнее средней скорости.

2. Идеальный газ. Газовые законы

2.1. Модель идеального газа и давление

Идеальный газ — модель, в которой молекулы рассматриваются как материальные точки, взаимодействие между ними на расстоянии отсутствует, а столкновения абсолютно упруги. Модель применима к разреженным газам при давлениях, значительно меньших критических.

Давление газа на стенки сосуда — результат передачи импульса при столкновениях молекул со стенкой. Давление пропорционально концентрации молекул и среднему значению квадрата их скорости.

2.2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

Давление идеального газа выражается через микропараметры:

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{E_k}$$

где $n = \frac{N}{V}$ — концентрация молекул, $\overline{E_k} = \frac{m_0 \overline{v^2}}{2}$ — средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы. Это уравнение связывает макропараметр p с микропараметрами и является фундаментальным соотношением МКТ.

2.3. Температура и её измерение

Из основного уравнения следует, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул пропорциональна абсолютной температуре:

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} k T$$

где $k = 1{,}38 \times 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана. Температура, таким образом, есть мера средней кинетической энергии теплового движения частиц — она статистическая величина, имеющая смысл для большого числа молекул.

Практическая температурная шкала строится по реперным точкам: тройной точке воды (273,16 К) и другим фиксированным состояниям веществ. Современной международной шкалой является МТШ-90 (Международная температурная шкала 1990 года), опирающаяся на воспроизводимые фазовые равновесия веществ.

2.5. Газовые законы

Изопроцессы описывают поведение данной массы газа при постоянстве одного из параметров:

Процесс	Постоянный параметр	Закон	Формула
Изотермический	T	Закон Бойля — Мариотта	$pV = \text{const}$
Изобарный	p	Закон Гей-Люссака	$\frac{V}{T} = \text{const}$
Изохорный	V	Закон Шарля	$\frac{p}{T} = \text{const}$

Газовые законы выполняются точно для идеального газа; реальные газы подчиняются им при малых давлениях и высоких температурах. Отклонения реальных газов описываются уравнением Ван-дер-Ваальса, учитывающим конечный объём молекул и силы притяжения между ними.

2.6. Уравнение состояния идеального газа. Молярная газовая постоянная

Уравнение Клапейрона — Менделеева связывает параметры состояния произвольной массы газа:

$$pV = \frac{m}{M}RT = \nu RT$$

где ν — количество вещества (моль), а $R = 8{,}31$ Дж/(моль·К) — универсальная (молярная) газовая постоянная. Она одинакова для всех газов и связана с постоянной Больцмана соотношением $R = kN_A$. Уравнение объединяет все три газовых закона как частные случаи и является основным уравнением состояния идеального газа.

3. Основы термодинамики

3.1. Основные понятия и определения

Термодинамическая система — тело или совокупность тел, обменивающихся энергией между собой и с внешними телами. Параметры состояния — давление, объём, температура; их значения определяют состояние системы. Равновесным называется состояние, при котором параметры постоянны по всему объёму и не изменяются во времени. Круговой процесс (цикл) — процесс, в результате которого система возвращается в исходное состояние.

3.2. Внутренняя энергия системы. Внутренняя энергия идеального газа

Внутренняя энергия — сумма кинетической энергии теплового движения частиц и потенциальной энергии их взаимодействия. Внутренняя энергия — функция состояния: её изменение не зависит от пути перехода и определяется начальным и конечным состояниями.

Для идеального газа взаимодействие на расстоянии отсутствует, и внутренняя энергия определяется только кинетической энергией молекул:

$$U = \frac{i}{2}\nu RT$$

где i — число степеней свободы молекулы (для одноатомного газа $i = 3$, двухатомного при обычных температурах $i = 5$, многоатомного $i = 6$). На каждую поступательную и вращательную степень свободы в равновесии приходится энергия $\frac{1}{2}kT$ (теорема о равнораспределении).

3.3. Работа и теплота как формы передачи энергии

Существуют две формы передачи энергии от одних тел к другим: совершение механической работы и теплообмен. Работа газа при изобарном расширении:

$$A = p\Delta V, \qquad A = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V$$

Геометрически работа равна площади под кривой процесса на диаграмме p-V. Теплота — энергия, передаваемая без совершения работы, за счёт теплового контакта: теплопроводностью, конвекцией, излучением. Работа и теплота — характеристики процесса передачи энергии, а не свойства состояния; понятие «запаса теплоты» или «запаса работы» в теле лишено смысла.

3.4. Теплоёмкость. Удельная теплоёмкость. Уравнение теплового баланса

Теплоёмкость тела — величина $C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}$, показывающая, сколько теплоты нужно для нагревания тела на один кельвин. Удельная теплоёмкость c — теплоёмкость единицы массы; молярная теплоёмкость $C_\mu = Mc$. Для идеального газа теплоёмкость зависит от процесса: при постоянном объёме $C_V = \frac{i}{2}R$, при постоянном давлении $C_p = C_V + R$ (соотношение Майера).

При теплообмене в замкнутой системе суммарное изменение внутренней энергии равно нулю, что даёт уравнение теплового баланса:

$$\sum_i c_i m_i (t_i - t) = 0$$

Отданное одними телами количество теплоты равно полученному другими — с учётом тепловых потерь в окружающую среду. Уравнение лежит в основе калориметрии.

3.5. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики — закон сохранения энергии для тепловых процессов:

$$\Delta U = Q - A' \qquad \text{или} \qquad Q = \Delta U + A$$

где Q — теплота, переданная системе, ΔU — изменение её внутренней энергии, A — работа, совершённая газом над внешними телами. Применительно к изопроцессам:

- изотермический: $\Delta U = 0$, вся теплота идёт на совершение работы;
- изохорный: $A = 0$, теплота идёт на изменение внутренней энергии;
- адиабатный: $Q = 0$, работа совершается за счёт убыли внутренней энергии.

3.6. Адиабатный процесс

Адиабатный процесс протекает без теплообмена с окружающей средой; его приближённо реализуют быстропротекающие процессы или теплоизоляция. Уравнение адиабаты (уравнение Пуассона):

$$pV^{\gamma} = \text{const}, \qquad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

При адиабатическом расширении газ охлаждается, при сжатии — нагревается. Явление используется в адиабатическом процессе охлаждения при грозовых явлениях (образование облаков) и в технике (поршневые компрессоры, дизельные двигатели, где воспламенение топлива обеспечивается нагревом при сжатии).

3.7. Принцип действия тепловой машины. КПД теплового двигателя

Тепловая машина преобразует теплоту в механическую работу за счёт циклического процесса с рабочим телом. Принципиальная схема включает нагреватель с температурой T_1, рабочее тело и холодильник с температурой T_2. За цикл рабочее тело получает от нагревателя теплоту Q_1, отдаёт холодильнику Q_2 и совершает работу $A = Q_1 - Q_2$.

Коэффициент полезного действия:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

КПД всегда меньше единицы: полный переход теплоты в работу в циклическом процессе невозможен.

3.8. Цикл Карно и второе начало термодинамики

Максимальный КПД тепловой машины между двумя температурами достигается в обратимом цикле Карно (две изотермы и две адиабаты):

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Этот результат имеет фундаментальное значение: КПД любой машины, работающей между данными температурами, не может превышать КПД цикла Карно; соотношение $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ не зависит от природы рабочего тела (теорема Карно).

Второе начало термодинамики устанавливает направление тепловых процессов. Формулировки:

- по Клаузиусу: невозможен процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от холодного тела к горячему;
- по Кельвину: невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы преобразование всей теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу.

Немецкий физик Р. Клаузиус ввёл понятие энтропии S — функции состояния, изменение которой в обратимом процессе равно $\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T}$. В замкнутой системе энтропия не убывает: $\Delta S \geq 0$; это статистическая формулировка второго начала, связанная со стремлением системы к наиболее вероятному состоянию (Больцман, 1877).

3.9. Термодинамическая шкала температур

Шкала Кельвина опирается на теорему Карно: отношение теплот в обратимом цикле зависит только от температур нагревателя и холодильника. Это позволяет построить шкалу, не зависящую от свойств рабочего вещества, — в отличие от эмпирических шкал (ртутных, газовых термометров). Реперной точкой служит тройная точка воды, равная точно 273,16 К. В 2019 году переопределение СИ привязало кельвин к фиксированному значению постоянной Больцмана $k = 1{,}380649 \times 10^{-23}$ Дж/К, что устранило зависимость единицы от какого-либо конкретного вещества.

3.10. Холодильные машины и тепловые двигатели. Охрана природы

Холодильная машина — тепловая машина, работающая в обратном направлении: за счёт внешней работы теплота переносится от холодного тела к горячему. Рабочим телом служит легкокипящая жидкость (хладагент), которая испаряется в испарителе, поглощая теплоту, и конденсируется в конденсаторе, отдавая её окружающей среде. Эффективность характеризуется холодильным коэффициентом $\varepsilon = \frac{Q_2}{A}$, который может превышать единицу; у теплового насоса аналогично $\varepsilon_T = \frac{Q_1}{A}$. Современные хладагенты выбираются с низким потенциалом разрушения озонового слоя (запрет хлорфторуглеродов по Монреальскому протоколу, 1987) и низким потенциалом глобального потепления.

Тепловые двигатели (двигатели внутреннего сгорания, паровые и газовые турбины, реактивные двигатели) имеют реальные КПД 25–45%: значительная часть энергии неизбежно передаётся холодильнику. Экологические проблемы связаны с выбросами продуктов сгорания (оксиды углерода, серы и азота), тепловым загрязнением водоёмов конденсационными системами электростанций и вкладом сжигания топлива в рост концентрации углекислого газа. Пути снижения воздействия: повышение КПД (комбинированные парогазовые циклы достигают 60%), каталитическая нейтрализация выхлопных газов, использование возобновляемых источников энергии и атомной энергетики.

4. Свойства паров

4.1. Испарение и конденсация

Испарение — переход молекул из жидкого состояния в газообразное с поверхности; его скорость растёт с температурой, площадью поверхности и при удалении пара из наджидкостного объёма. Конденсация — обратный переход. Равновесие между испарением и конденсацией в замкнутом объёме задаёт состояние насыщенного пара.

4.2. Насыщенный пар и его свойства

Насыщенный пар — пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью. Давление насыщенного пара зависит только от температуры, растёт с ней нелинейно и не зависит от объёма (пока присутствует жидкость). При температуре, при которой давление насыщенного пара достигает внешнего давления, жидкость кипит. Выше критической температуры (для воды 647,3 К) жидкая и газообразная фазы неразличимы.

4.3. Абсолютная и относительная влажность. Точка росы

Абсолютная влажность — плотность водяного пара в воздухе (г/м³) или его парциальное давление. Относительная влажность — отношение парциального давления пара к давлению насыщенного пара при той же температуре:

$$\varphi = \frac{p}{p_{\text{нас}}} \times 100\%$$

Точка росы — температура, при которой пар в воздухе становится насыщенным; при охлаждении ниже неё начинается конденсация. Явление определяет образование росы, тумана, облаков и имеет практическое значение в строительстве, метеорологии и технике.

4.4. Кипение и зависимость температуры кипения от давления

Кипение — процесс интенсивного парообразования во всём объёме жидкости при температуре, при которой давление насыщенного пара сравнивается с внешним. Температура кипения зависит от внешнего давления: в горах при пониженном давлении вода кипит при температуре ниже 100 °C, в автоклавах и паровых котлах при повышенном давлении — выше. Перегретая жидкость (выше температуры кипения при отсутствии центров парообразования) метастабильна и вскипает скачкообразно при внесении зародышей пара.

4.5. Перегретый пар и его применение в технике

Перегретый пар — пар, нагретый выше температуры насыщения при данном давлении. Перегрев повышает термический КПД паротурбинных установок, исключает конденсацию пара в проточных частях турбин и снижает эрозию лопаток. Современные паросиловые установки используют пар с температурой свыше 600 °C и сверхкритические параметры (давление выше 22,1 МПа для воды).

5. Свойства жидкостей

5.1. Характеристика жидкого состояния

Жидкость занимает промежуточное положение между газом и твёрдым телом: плотность близка к твёрдому телу, молекулы расположены плотно, но связи нарушиимы — частицы совершают колебания около временных положений равновесия с частотой порядка 10^{13} с⁻¹ и перескакивают между ними. Отсюда текучесть при сохранении объёма. Жидкости анизотропны лишь локально (ближний порядок).

5.2. Поверхностный слой. Энергия поверхностного слоя

Молекулы поверхностного слоя находятся в несимметричном окружении: результирующая сил притяжения направлена внутрь жидкости. Поверхностный слой ведёт себя как упругая плёнка, а молекулам поверхности отвечает избыточная энергия. Поверхностное натяжение σ определяется работой, необходимой для увеличения площади поверхности на единицу:

$$\sigma = \frac{\Delta E}{\Delta S}, \qquad \sigma = \frac{F}{l}$$

Значение σ падает с ростом температуры; при критической температуре обращается в нуль. Поверхностно-активные вещества снижают σ.

5.3. Явления на границе жидкости с твёрдым телом

Если силы притяжения молекул жидкости к твёрдому телу превышают силы сцепления между молекулами жидкости, наблюдается смачивание — жидкость растекается по поверхности, край поверхности образует острый угол; в противном случае — несмачивание (тупой краевой угол). Смачивание определяет форму мениска, поведение капель, действие моющих средств и флотацию.

5.4. Капиллярные явления

В капиллярах и пористых телах искривлённая поверхность жидкости создаёт дополнительное давление (формула Лапласа):

$$p = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right), \qquad p = \frac{2\sigma}{R}$$

Для цилиндрического капилляра радиуса r высота подъёма смачивающей жидкости определяется формулой Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g r}$$

где θ — краевой угол, ρ — плотность жидкости. Капиллярные явления обеспечивают подъём воды по стеблям растений, водопроницаемость почвы и используются в фильтрации, фотобумаге, пропитке материалов.

6. Свойства твёрдых тел

6.1. Характеристика твёрдого состояния

Твёрдые тела характеризуются стабильностью формы и объёма. Кристаллы обладают дальним порядком и анизотропией (различием свойств по направлениям — механических, оптических, тепловых); монокристаллы имеют правильную внешнюю огранку, поликристаллы состоят из множества сросшихся кристаллитов. Аморфные тела изотропны и при нагревании постепенно размягчаются, не имея чёткой температуры плавления.

6.2. Упругие свойства. Закон Гука. Механические свойства

Под действием внешних сил твёрдые тела деформируются. Деформации упругие исчезают после снятия нагрузки; пластические сохраняются. Закон Гука (1660) связывает напряжение и относительную деформацию:

$$\sigma = \frac{F}{S} = E\frac{\Delta l}{l}$$

где E — модуль Юнга, характеризующий жёсткость материала. Для сдвиговых деформаций аналогично $\tau = G\gamma$, где G — модуль сдвига. Закон Гука справедлив в пределах пропорциональности; за пределом упругости возникает пластическая деформация, при дальнейшем росте нагрузки — разрушение (предел прочности). Механические свойства (прочность, твёрдость, вязкость, хрупкость) определяются типом кристаллической решётки и дефектами структуры.

6.3. Тепловое расширение твёрдых тел и жидкостей

При нагревании расстояния между частицами увеличиваются. Относительное удлинение пропорционально изменению температуры:

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha \Delta T$$

где α — коэффициент линейного теплового расширения (для стали $\alpha \approx 1{,}2 \times 10^{-5}$ К⁻¹). Объёмное расширение жидкостей заметно больше, чем твёрдых тел. Аномалия воды: в интервале от 0 до 4 °C вода при нагревании сжимается, максимальная плотность достигается при 4 °C — это определяет поведение водоёмов зимой. Учёт теплового расширения обязателен в мостах, рельсах, трубопроводах и оптических приборах.

6.4. Плавление и кристаллизация

Плавление — переход кристаллического вещества из твёрдого состояния в жидкое при постоянной температуре (температуре плавления), определяемой давлением. При плавлении подводимая теплота расходуется на разрушение кристаллической решётки:

$$Q = \lambda m$$

где λ — удельная теплота плавления. Кристаллизация — обратный процесс с выделением того же количества теплоты; для её начала необходимы центры кристаллизации (зародыши), поэтому переохлаждённая жидкость может существовать метастабильно. Температура плавления зависит от давления: у большинства веществ она растёт с давлением, у воды и льда — падает. Плавление и кристаллизация широко используются в металлургии (электроплавка, кристаллизация слитков), полупроводниковой технологии (метод Чохральского) и тепловой аккумуляции (фазопереходные материалы).

Молекулярная физика и термодинамика образуют единую область знаний, в которой статистико-механический и энергетический подходы взаимно подтверждают друг друга. От модели идеального газа и уравнения Клапейрона — Менделеева через первое и второе начала термодинамики к явлениям переноса, поверхностным и фазовым переходам — этот аппарат описывает и лабораторные процессы, и природные явления, и промышленные технологии. Практическая значимость охватывает энергетику, климатологию, материаловедение и экологию, а границы применимости моделей (реальные газы, неравновесные процессы, наноструктуры) задают направления современных исследований.