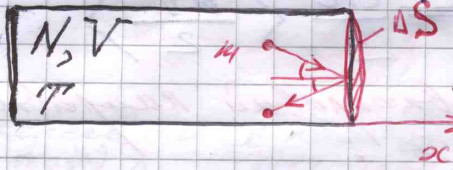


Лекция 23. Статистический смысл абсолютной температуры. Теорема о равномерном распределении тепловой энергии по степеням свободы. Внутренняя энергия идеального газа многоатомных молекул. Работа газа. Эквивалентность тепла и работы. Различные формы передачи тепла. Первое начало термодинамики.

§1. Статистический смысл абсолютной температуры. Теорема о равномерном распределении тепловой энергии по степеням свободы

Для идеального газа одноатомных точечных частиц, исходя из кинетической молекулярно-кинетической теории и законов Ньютоновской механики, легко устанавливается основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа:



$$P = \frac{\Delta F_x}{\Delta S} = \frac{1}{2} \left\langle \frac{2m\theta_x \cdot nV_x \Delta S \Delta t}{\Delta S \cdot \Delta t} \right\rangle$$

$$= \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left\langle \frac{m\vec{v}^2}{2} \right\rangle$$

здесь частицы газа предп. точечными атомами с тремя поступат. степенями  $i_{\text{поступ}} = 3$  свободы.

Сравнение основного ур-я МКТ с уравнением Менделеева-Клапейрона даёт:

$$PV = NRT \iff PV = \frac{2}{3} N \left\langle \frac{m\vec{v}^2}{2} \right\rangle$$

$$\implies \left\langle \frac{m\vec{v}^2}{2} \right\rangle = \frac{\sum_{k=1}^N \frac{m\vec{v}_k^2}{2}}{N} = \frac{3}{2} k_B T, \quad k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{Дж}{К}$$

Выражение для средней кинетич. энергии поступат. движения молекул газа (в данном случае атомов газа) имеет вид:

$$\left\langle \frac{m\vec{v}^2}{2} \right\rangle = \frac{i_{\text{поступ}}}{2} k_B T$$

Говорят, что на каждую степень свободы поступ. движения приходится тепловая энергия  $k_B T/2$ .

Получено одноатомных газов широко распространены в природе и используются в технике — молекулярные газы, состоящие из многоатомных молекул.

Многоатомная молекула, в отличие от точечного атома имеет несколько степеней свободы.


Определение Максимальное число независимых переменных материального тела в пространстве называется числом степеней свободы этого тела. Часто под числом степеней свободы понимают также максимальное число независимых координат, определяющих положение тела в пространстве.

Примеры

(А) Точечный атом


$$i_{\text{полн}} = i_{\text{поступ}} = 3$$

(Б) Двухатомная молекула из точечных атомов



$$i_{\text{полн}} = i_{\text{поступ}} + i_{\text{вр}} = 3 + 2 = 5$$

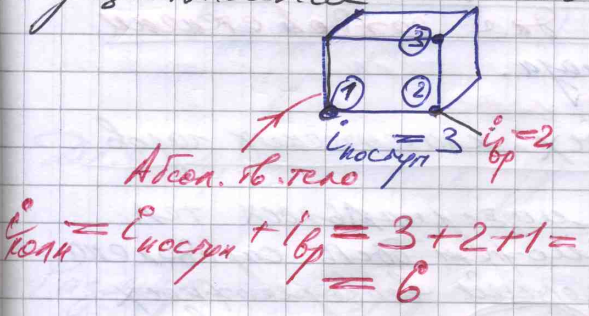
(В) Трёхатомная молекула из трёх точечных атомов



$$i_{\text{полн}} = i_{\text{поступ}} + i_{\text{вр}} + i_{\text{др}} = 3 + 2 + 1 = 6$$

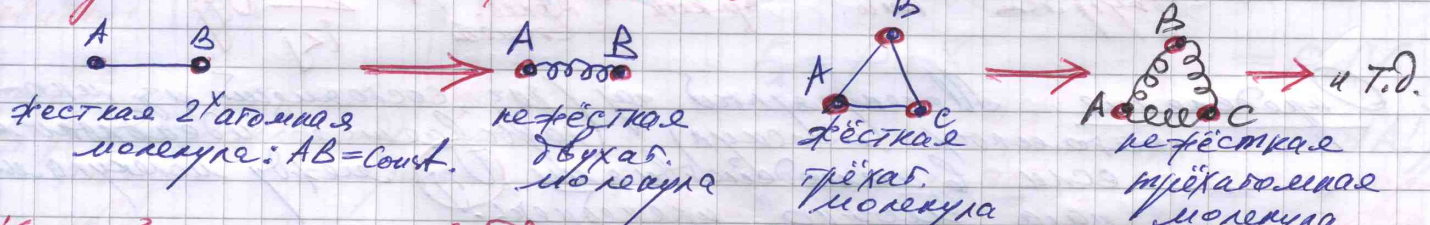


Подобием возможных поступат. степеней и вращат. степеней свободы осуществляемые достаточно просто:



- выбираем ① одну точку тела, ясно, что у неё три поступат. степени свободы, закрепляем мысленно эту точку, поступат. степеней угловой;
- выбираем другую точку ② тела, у неё уже две вращат. степени, т.к. при закрепл. первой точке, вторая точка может двигаться только по двумерной сфере, закрепляем и вторую точку;
- выбираем третью точку ③, при закреплённых точках ① и ② она может вращаться только по окружности, получая ещё одну вращат. степень свободы.

Планика образом, у абсолютно твёрдого тела всего шесть степеней свободы, из которых три - поступательные, а три - вращательные. У жесткой трёхатомной молекулы, как и у абсолютно твёрдого тела - шесть степеней свободы. У жесткой двухатомной молекулы - пять степеней свободы: три - поступательные, а две - вращательные. Связи между атомами в линейных молекулах могут быть и не жесткими!



Каждой степени свободы соответствует определённый вид механической энергии:

- трёх поступат. степеней соотв.  $\frac{mV^2}{2} = \frac{mV_x^2}{2} + \frac{mV_y^2}{2} + \frac{mV_z^2}{2}$
- каждой вращат. степени свободы соотв. энергия вращения  
 с угловой скоростью  $\omega$  трёх осей вращения, в системе главных осей  
 $K_{\text{вр. об.}} = \frac{I_k \omega_k^2}{2}$   
 $K_{\text{вр. об.}} = \frac{I_1 \omega_1^2}{2} + \frac{I_2 \omega_2^2}{2} + \frac{I_3 \omega_3^2}{2}$ , две оси вращ.:  
 $K_{\text{вр. об.}} = \frac{I_1 \omega_1^2}{2} + \frac{I_2 \omega_2^2}{2}$
- каждой колебат. степени свободы соотв. энергия:  
 $E_{\text{колеб.}} = \frac{m \dot{x}^2}{2} + \frac{kx^2}{2} = K + U$

В статистической физике (в рамках статистического подхода) доказывается замечательная теорема о равномерном распределении тепловой энергии по степеням свободы:

на каждую степень свободы приходится тепловая энергия  $k_B T / 2$ : (средняя энергия теплового движения каждой степени свободы есть  $\frac{k_B T}{2}$ )

$$\left\langle \frac{mV_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mV_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mV_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle \frac{mV^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}$$

и одной колебат. степеней:

$$\left\langle \frac{I_k \omega_k^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}$$

$$\left\langle \frac{I_1 \omega_1^2}{2} + \frac{I_2 \omega_2^2}{2} + \frac{I_3 \omega_3^2}{2} \right\rangle = 3 \cdot \frac{k_B T}{2} = i_{\text{вр}} \cdot \frac{k_B T}{2}$$

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{m \dot{x}^2}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{kx^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} + \frac{k_B T}{2} = 2 i_{\text{колеб.}} \frac{k_B T}{2}$$



Целью и сформулированной теореме, заключаем, что абсолютная температура выступает как мера средней механической энергии для каждой степени свободы микросистемы (молекулы) газа.

## § 2. Внутренняя энергия идеальных классических газов.

Внутренняя энергия любых макроскопических тел (газы, жидкости, твердые тела и т.д.) может быть определена как сумма кинетических энергий всевозможных движений микросистемы тела (для С) сумма всех энергий взаимодействия этих частей:

$$E_{\text{внутр. тела}} = \sum_{k=1}^N \frac{m_k \vec{v}_k^2}{2} + \sum_{k=1}^N \left( \frac{I_1^{(k)} \omega_1^2}{2} + \frac{I_2^{(k)} \omega_2^2}{2} + \frac{I_3^{(k)} \omega_3^2}{2} \right) + \sum_{k, l=1}^{N_{\text{колеб}}(k)} E_{\text{колеб. степеней}} + \sum_{i < j} U_{ij}$$

потенц. энергия взаимодействия частей тела

$$E_{\text{внутр. тела}} = E_{\text{кин}} + E_{\text{вр. кин}} + E_{\text{колеб. степеней}} + \sum_{i < j} U_{ij}$$

Определение Молекулярный газ (жидкость, состоящий из макроскопических молекул) называется идеальным, если взаимодействиями  $U_{ij}$  между молекулами газа можно пренебречь.

Определение Внутренней энергией идеального молекулярного газа называется сумма всех энергий движения молекул этого газа:

$$E_{\text{внутр. ид. газа}} = \sum_{k=1}^N \frac{m_k \vec{v}_k^2}{2} + \sum_{k=1}^N \left( \frac{I_1^{(k)} \omega_1^2}{2} + \frac{I_2^{(k)} \omega_2^2}{2} + \frac{I_3^{(k)} \omega_3^2}{2} \right) + E_{\text{колеб. всех степеней}}$$

Согласно теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы, молекула обладает всеми степенями свободы всевозможных движений молекул газа, с учетом колебательных движений "атомов" в молекулах:

$$E_{\text{поступ}} = \sum_{k=1}^N \frac{m_k \vec{v}_k^2}{2} \stackrel{\text{def}}{=} N \left\langle \frac{m \vec{v}^2}{2} \right\rangle = N \cdot \frac{3}{2} k_B T = N \cdot i_{\text{поступ}} \frac{k_B T}{2}$$

$$E_{\text{вр. об}} = \sum_{\alpha, k} \frac{I_{\alpha}^{(k)} \omega_{\alpha}^2}{2} \stackrel{\text{def}}{=} N \cdot i_{\text{вращ}} \cdot \frac{k_B T}{2}$$

$$E_{\text{колеб. об}} = \sum_{k=1}^{i_{\text{колеб}}} \left( \frac{m_{\alpha}^{(k)} x_{\alpha}^{(k)2}}{2} + \frac{k_{\alpha} x_{\alpha}^{(k)2}}{2} \right) \stackrel{\text{def}}{=} N \cdot 2 i_{\text{колеб}} \frac{k_B T}{2}$$

Полная внутренняя энергия идеального молекулярного газа даётся, таким образом, формулой:

$$E_{\text{ид. газа}} = N \cdot i_{\text{полн}} \frac{k_B T}{2} = N (i_{\text{поступ}} + i_{\text{вр}} + 2 i_{\text{колеб}}) \frac{k_B T}{2}$$



Учитывая  $N = N_A \cdot \nu$ , получаем

$$E_{\text{ид. молекул. газа}} = \nu i_{\text{полн}} \cdot \frac{N_A k_B T}{2} = \nu R i_{\text{полн}} \frac{T}{2}$$

$$i_{\text{полн}} = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{колеб}}$$

Для сравнения, уравнение Менделеева-Клапейрона имеет вид:

$$PV = \nu RT$$

Размерности различных частей этих уравнений одинаковы:

$$[E] = [PV] = [\nu RT] = \text{Дж}$$

### §3. Работа газа. Формы передачи тепла. Эквивалентность теплоты и работы.

Обсудим теперь понятия работы газа и формы передачи тепла.

Определение элементарная работа газа, при небольшом изменении его объема:

Замечание:

Очевидно:

$$dA_{\text{газа}} =$$

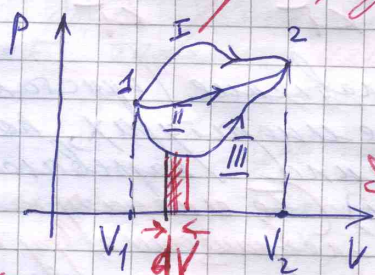
$$= -dA_{\text{над газом}} = -dA_{\text{под газом}}$$



$$dA = \delta A = F_x dx \Rightarrow \delta A = P S dx$$

$$F_x = P \cdot S \Rightarrow \delta A = P dV$$

Обратимые  $dA$  и  $\delta A$  (но не  $dA$ !) указывают на то, что элементарная работа газа не является коллинеарно дифференциалом, это эквивалентно утверждению о том, что работа, совершаемая газом, зависит от процесса с газом.



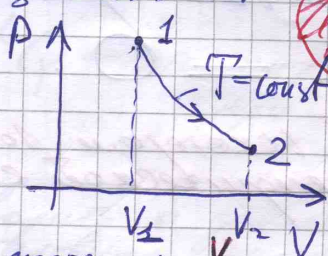
$$\Delta A_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \left( \sum P_k \Delta V_k \right) =$$

$V_1$  = площадь под графиком  $P(V)$ .

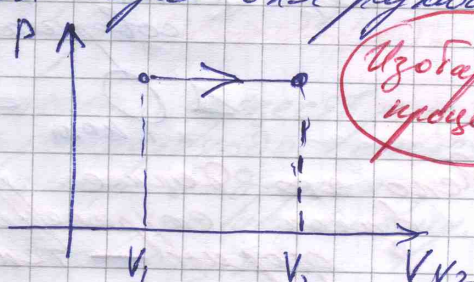
Так как площади под графиками  $P(V)$  I, II, III различны, то и работы, соответствующие указанным процессам различны!

$$\Delta A_{1 \rightarrow 2}^{(I)} > \Delta A_{1 \rightarrow 2}^{(II)} > \Delta A_{1 \rightarrow 2}^{(III)}$$

Приведем примеры вычисления работы газа для различных процессов.



Изотермический процесс



Изобарический процесс

$$\Delta A_{1 \rightarrow 2}^{\text{изотермический}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{\nu R}{T-1} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta A_{1 \rightarrow 2}^{\text{изобарический}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1)$$



Важную роль в развитии теории тепловых явлений сыграл калориметрический измеритель и соответствующая наука — калориметрия. Вклад науки заключается не только в различном количестве тепла, которое обменивается между собой нагретые тела.

В рамках калориметрии была введена единица измерения количества тепла — 1 калория.

Определение 1 калория =  $\Delta Q$  — количество тепла, которое требуется для нагревания 1 г  $H_2O$  на  $1^\circ C$  при норм. условиях и  $t = 4^\circ C$ ,  $P = P_{\text{норм. атм.}} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 1 \text{ атмосфера}$

Если установить формулы для различных количеств тепла, которыми обмениваются нагретые тела:

•  $\Delta Q_{1 \rightarrow 2} = C M (t_2 - t_1)$  — количество тепла при нагрев.  $M$  от  $t_1$  до  $t_2$   
 $C$  — удельная теплоемкость тела

•  $\Delta Q_{\text{парообр.}} = -\Delta Q_{\text{конденс.}} = \lambda M$  — количество тепла, которое необходимо подвести к жидкости, чтобы перевести её массу  $M$  в пар.

•  $\Delta Q_{\text{плавл.}} = -\Delta Q_{\text{кристаллиз.}} = \Lambda M$

В последних формулах:

$$[\lambda] = \left[ \frac{\Delta Q}{M} \right] = [\Lambda] = \frac{\text{Дж}}{\text{кг}} = \frac{\text{Кал}}{\text{кг}}$$

Парообразование (конденсация), плавление (кристаллизация) происходят при постоянных температурах, поэтому соответствующие количества тепла нагревают часто скрытыми (латентными) (температура не изменяется, а увеличивается/уменьшается).

•  $\Delta Q_{\text{сгор. топлива}} = q \cdot m$ ,  $[q] = \left[ \frac{\Delta Q}{m} \right] = \frac{\text{Кал}}{\text{кг}}$

В рамках калориметрии было установлено уравнение теплого баланса. В замкнутой системе нагретых тел суммарное изменение всех количеств тепла (в отсутствие работ, совершаемых телами) равно нулю:

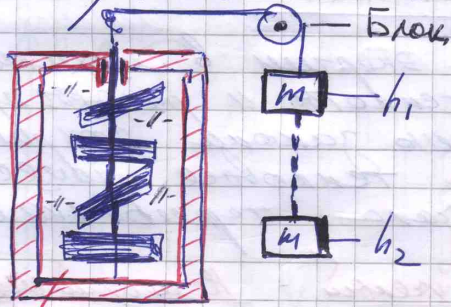
$$\Delta Q_{\text{ком.}} = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \dots = 0$$

Если это закон выражается в некотором виде закон сохранения энергии, специфической её формой — тепловой энергии.

Передача тепловой энергии в узком смысле — теплопровод — некую "тепловую жидкость", перетекающую от более нагр. тел к менее нагретым.



В 1844-1854 гг. Английским физиком Д. Джоулем была установлена эквивалентность теплоты и работы.



Калориметр с жидкостью

В калориметр с жидкостью помещалась "мельничка" — ось с лопатками, ось в закреплённых лопатках приводилась во вращение с помощью груза  $m$ .

Вращающаяся "мельничка" — буквально толкала воду в ступе и нагревала эту воду! Ясно, что процесс нагревания воды шёл за счёт совершения работы силой тяжести присоединённой к мельнице (турбинке) груза.

С одной стороны можно произвести аккуратное, достаточно точное измерение температуры в калориметре и подсчитать все виды тепла, выделившегося в калориметре (стекло, жидкость, в лопатках турбины). С другой стороны можно произвести измерение всех механических энергий (потенциальной, кинетической — груза, турбины).

Согласно закону сохранения энергии, если считать выделяющееся тепло формой энергии, должно выполняться соотношение:

$$\sum \Delta Q = E_1 - E_2$$

Сумма всех количеств тепла в процессе движения от  $h_1$  к  $h_2$  должна в точности равняться изменению механической энергии системы.

Так был установлен Джоулем механический эквивалент теплоты или тепловой эквивалент работы (мех. эк.):

$$1 \text{ Дж} \approx 0,24 \text{ Кал}, \quad 1 \text{ Кал} = 4,18 \text{ Дж}$$

В заключение данного раздела, еще раз подчеркнем, что работа  $\delta A = \delta A$  и количество тепла  $\delta Q = \delta Q$  зависят от типа процесса, этому свидетельствуют различные формулы для  $\delta A$  и  $\delta Q$ , соответствующие различным процессам. Кроме того:

- $\delta A$  — это форма энергии, которая (существует) передается при совершении работы, при переходе системы из одного состояния в другое, близкое и соседнее ( $V \rightarrow V + dV$ ).
- $\delta Q$  — это также форма энергии, которая существует при передаче тепла, при переходе системы из одного состояния в другое, близкое и соседнее.

Говорить о запасах работы, количестве тепла, как о запасах, некорректно. Труднее говорить о совершаемой работе переданном количестве тепла  $\delta A$  и  $\delta Q$  при изменении состояния системы.



## § 4. Первое начало термодинамики.

Открытие законов сохранения энергии в механике; Обнаружение эквивалентности теплоты и работы привело в конце концов, к обобщению законов сохранения энергии в механике на тепловые процессы. Есть открытие первого начала термодинамики принадлежит трём учёным:

Немецкий учёный  
Ю. Р. Майер  
(1814 — 1878)

Английский учёный  
Дж. П. Джоуль  
(1818 — 1889)

Российский учёный  
Г. Гельмгольц  
(1821 — 1894)

Брат и естественноведатель Физик Физик, брат, физик  
Все они жили примерно в одно и то же время и сделали Великое открытие!

Первое начало термодинамики формулируют в нескольких эквивалентных друг другу формулировках:

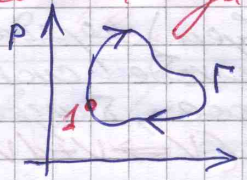
$$dE_{\text{систем}} = \delta Q_{\text{к сист.}} + \delta A_{\text{над сист.}} = \delta Q_{\text{к сист.}} - \delta A_{\text{системой}}$$

Внимательно изучается в смысле возмещаемой энергии. Конечно же — это закон сохранения энергии, обобщенный на тепловые явления. Этот, однако, закон не ограничивается. Заметим, что  $\delta Q$  и  $\delta A$  зависят от процесса, т.е. не являются полными дифференциалами  $(\neq)$ , а их разность — есть полный дифференциал  $(=)$  внутренней энергии  $(\neq)$ .

Если бы  $\delta A = dA$ , то  $\Delta A = \int_{\text{Сист. } (1)} \delta A = A|_{A_1}^{A_2} = A_2 - A_1$  — и

работа  $\Delta A_{1 \rightarrow 2} = A_2 - A_1$  не зависела бы от процесса, а определялась бы как разность некоторых работ  $A_2, A_1$ , соответствующих состояниям (1) и (2). Показав, что работа, типа  $A_2, A_1$ , не существует. Работа существует лишь как форма энергии, при выполнении  $\delta A$ .

Если проинтегрировать выражение (\*) для первого начала по замкнутой контуре (циклу), то получим формулу:



$$\oint_{\Gamma} dE = E|_{(1)}^{(1)} = 0 = \oint_{\text{конт.}} \delta Q - \oint_{\text{конт.}} \delta A$$

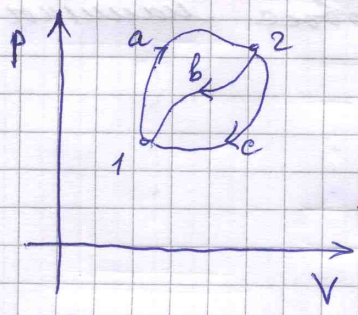
Отсюда получаем эквивалентную интегральную формулировку первого начала термодинамики:

$$(*) \quad \oint_{\Gamma} \delta Q_{\text{к сист.}} = \oint_{\Gamma} \delta A_{\text{системой}} \iff \oint_{\Gamma} (\delta Q - \delta A) = 0$$

Из вышесказанной интегральной формулировки 1-го начала



следует существование энергии, внутр. энергии  $E$ , как функции состояния вещества  $B$  в самом деле, согласно (\*\*):



$$\int_{(1)2}^{(1)2} dQ - dA = \int_{(1)2}^{(1)2} dQ - dA = 0 = \int_{(1)2}^{(1)2} (dQ - dA) + \int_{(1)2}^{(1)2} (dQ - dA)$$

$$\Rightarrow \int_{(1)2}^{(1)2} (dQ - dA) = \int_{(1)2}^{(1)2} (dQ - dA) = \int_{(1)2}^{(1)2} (dQ - dA) = \text{const} = \frac{dE}{dt} E_2 - E_1$$

или при  $(1)2 \rightarrow (1)1$ , в бесконечно малой, индифферентной форме:

$$dQ_{\text{к сист.}} - dA_{\text{системой}} = dE_{\text{сист.}}$$

⇒ Первому началу термодинамики можно придать и такой вид:

• Существует функция состояния вещества, называемая внутренней энергией  $E$  системы, такая, что

$$(***) \int_{(1)2}^{(1)2} (dQ - dA) = E_2 - E_1 = \int_{(1)2}^{(1)2} (dQ - dA) = \int_{(1)2}^{(1)2} (dQ - dA)$$

или  $\Rightarrow dE_{\text{сист.}} = dQ_{\text{к сист.}} - dA_{\text{системой}}$

Замечание 1 Приведенное выражение (\*\*) для первого начала термодинамики соответствует адиабатическим системам (без взаимодействия с внешней средой и без обмена частицами)

Более общее выражение для первого начала имеет вид:

$$dE_{\text{сист.}} = dQ - dA_{\text{сист.}} + \mu dN + dA_{\text{внешн. сред.}} \text{ над сист.}$$

число частиц  $N$  в сист. может изменяться, т.е.  $dN \neq 0$  (добавление новых частиц или выведение (дополнительному) внутренней энергии на величину  $\mu$  — химический потенциал системы, кроме того внешние силы  $\mu$  совершают работу над системой, это дает  $dA$  (внешн. сил) над сист.

Замечание 2 Соотношение (\*\*), т.е.

$$(***) \Delta A = \oint dA_{\text{сист.}} = \oint dQ_{\text{к сист.}} \neq 0$$

показывает еще и в смысле невозможности существования вечного двигателя первого рода:

• Не возможен вечный двигатель первого рода, который бы совершал работу, не черпая энергию из какого-либо источника. **(NB)** — еще одна форма 1-го начала термодинамики.

Согласно (\*\*\*) :  $0 \neq \Delta A_{\text{вечн.}} = \oint dA_{\text{за цикл}} = \oint dQ_{\text{к сист.}} \neq 0$