17. Zasada ekwipartycji energii

Równowaga termiczna układów

Zerowa zasada termodynamiki

Jeżeli układy A i B oraz A i C są parami w równowadze termicznej, to również układy B i C są w równowadze termicznej

$$T_A = T_B \text{ i } T_A = T_C \Rightarrow T_B = T_C$$

Układ składa się z cząsteczek o masie m_1 i cząsteczki o masie m_2. Względna prędkość cząsteczki m_2 względem jakiejś cząsteczki m_1 wynosi

$$\vec{v}_w = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$$

i jest taka sama w każdym układzie odniesienia.
Każda z tych cząsteczek ma pęd $\vec{p}_1 = m_1\vec{v}_1$ i $\vec{p}_2 = m_2\vec{v}_2$, a suma tych pędów $\vec{p}_1 + \vec{p}_2$ (pęd całkowity) wyznacza kierunek ruchu środka masy tych dwóch cząsteczek.

Kierunki wektorów ($\vec{p}_1 + \vec{p}_2$) i $\vec{v}_w$ są zupełnie niezależne.
Wynika to z faktu, że wektor prędkości względnej jest taki sam w każdym układzie odniesienia, a wektor całkowitego pędu zależy od wyboru układu odniesienia.
Co za tym idzie, dowolny jest kąt α między wektorami i $\cos\alpha$ przybiera z równym prawdopodobieństwem wartości symetryczne względem 0.
Średnia wartość $\cos\alpha$, uśredniona po wszystkich cząsteczkach o masach m_1 wynosi 0.

$$\overline{\cos\alpha} = 0$$

Oznacza to dalej, że średni iloczyn skalarny

$$\overline{(\vec{p}_1 + \vec{p}_2)\cdot\vec{v}_w} = 0$$

$$\overline{(\vec{p}_1 + \vec{p}_2)\cdot(\vec{v}_2 - \vec{v}_1)} = 0$$

Średnia wartość sumy jest równa sumie średnich, czyli

$$\overline{\vec{p}_1\cdot\vec{v}_2} - \overline{\vec{p}_1\cdot\vec{v}_1} + \overline{\vec{p}_2\cdot\vec{v}_2} - \overline{\vec{p}_2\cdot\vec{v}_1} = 0$$

$\overline{\vec{p}_1\cdot\vec{v}_2}$ i $\overline{\vec{p}_2\cdot\vec{v}_1}$ są też równe zeru, bo kierunki wektorów $\vec{p}_1$ i $\vec{v}_2$ oraz $\vec{p}_2$ i $\vec{v}_1$ są zupełnie niezależne.
Pozostaje zatem

$$\overline{\vec{p}_2\cdot\vec{v}_2} - \overline{\vec{p}_1\cdot\vec{v}_1} = 0$$

$$\overline{m_2\cdot v_2^2} = \overline{m_1\cdot v_1^2}$$

Czyli średnie energie kinetyczne cząsteczek nie zależą od ich masy i są jednakowe dla wszystkich cząsteczek w układzie w stanie równowagi.

Ponieważ $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$, to

$$\boxed{\frac{\overline{m_i v_{ix}^2}}{2} = \frac{1}{2}kT}$$

co można przedstawić następująco:

> W stanie równowagi na każdy stopień swobody ruchu postępowego przypada średnio taka sama energia równa $\frac{1}{2}kT$.

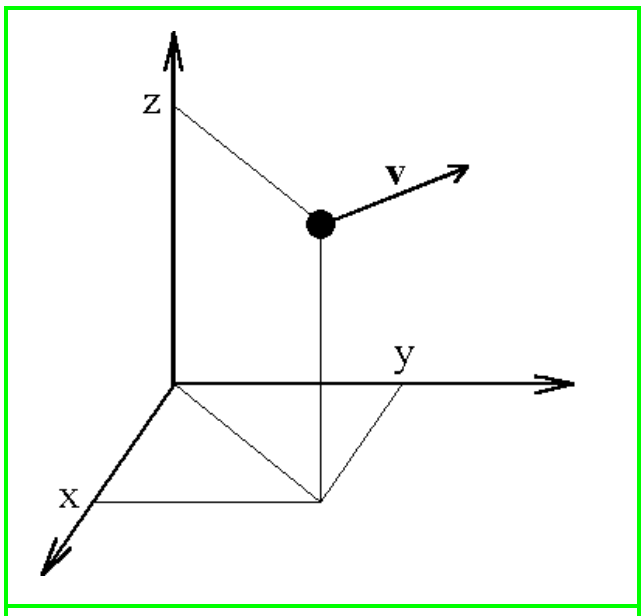
Liczba stopni swobody cząsteczki – liczba niezależnych wielkości (współrzędnych) jednoznacznie charakteryzujących stan cząsteczki.
Dla cząsteczki gazu jednoatomowego jest to sześć wielkości

$$x, y, z, v_x, v_y, v_z$$

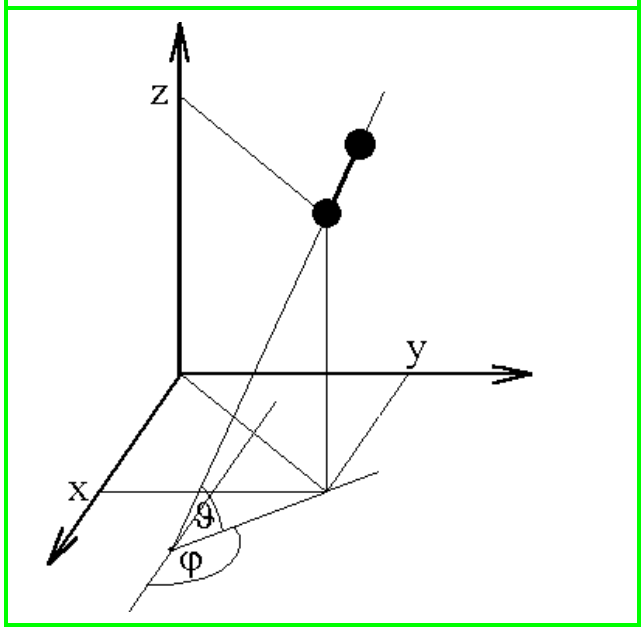
trzy współrzędne wektora położenia i trzy współrzędne wektora prędkości.
Jeżeli cząsteczka jest złożona z dwóch atomów, to dochodzą jeszcze dwa kąty określające kierunek prostej przechodzącej przez środki atomów

$$x, y, z, \vartheta, \varphi, v_x, v_y, v_z, \omega_\vartheta, \omega_\varphi$$

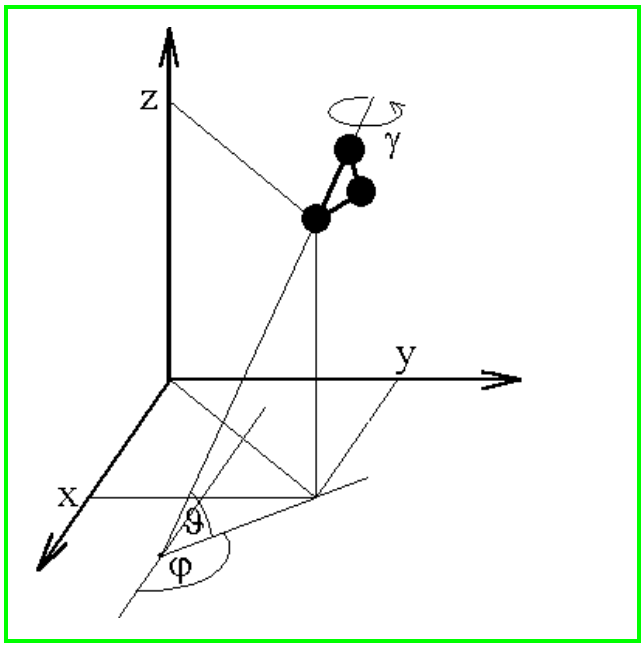
oraz dwie współrzędne wektora prędkości kątowej.



Jednoatomowa cząsteczka ma sześć stopni swobody:
- trzy stopnie swobody związane z położeniem w przestrzeni i
- trzy stopnie swobody ruchu postępowego



W cząsteczce dwuatomowej dochodzą kolejne dwa stopnie swobody związane z orientacją w przestrzeni i odpowiadające im dwa stopnie swobody ruchu obrotowego.



W cząsteczce trój-, i więcej, atomowej dochodzi jeszcze jeden stopień swobody związany z orientacją w przestrzeni i odpowiadający mu stopień swobody ruchu obrotowego.

Jeżeli na cząstkę nie działają żądne siły zewnętrzne, to jej energia jest tylko energią kinetyczną odpowiadającą trzem stopniom swobody ruchu postępowego i ewentualnie dwóm lub trzem stopniom swobody ruchu obrotowego.

Rodzaj cząsteczki	Liczba stopni swobody związanych z energią kinetyczną
jednoatomowa	3
dwuatomowa	5
wieloatomowa	6

Zasada ekwipartycji energii

W warunkach równowagi na każdy stopień swobody ruchu postępowego i obrotowego przypada średnio taka sama ilość energii równa $\frac{1}{2}kT$.

Kiedy energia cząsteczki zależy również od jej położenia (energia potencjalna związana z działaniem jakichś sił, np. sprężystości, grawitacyjnych, itd.), to również na te stopnie swobody rozkłada się energia całkowita układu.
Dla siły sprężystości

$$E_P = \frac{k \cdot x^2}{2}$$

i

$$\overline{\frac{k \cdot x^2}{2}} = \frac{1}{2}kT$$

W ciele stałym atomy w sieci krystalicznej nie poruszają się ruchem postępowym a jedynie drgają wokół węzłów sieci. Energia potencjalna zależy od odchylenia od położenia równowagi

$$E_P = \frac{k_x \cdot x^2}{2} + \frac{k_y \cdot y^2}{2} + \frac{k_z \cdot z^2}{2} \qquad \overline{E_P} = \frac{3}{2}kT\,.$$

Energia kinetyczna drgającego atomu wynosi

$$E_K = \frac{m \cdot v_x^2}{2} + \frac{m \cdot v_y^2}{2} + \frac{m \cdot v_z^2}{2} \qquad \overline{E_K} = \frac{3}{2}kT\,.$$

Na jeden atom w sieci krystalicznej ciała stałego przypada średnio $3kT$ energii.

Na jeden atom w gazie (jednoatomowym) przypada średnio $\frac{3}{2}kT$.

Molowe ciepła właściwe ciał stałych powinny być zatem jednakowe i wynosić $3R$, a molowe ciepła właściwe gazów również powinny być jednakowe i wynosić $\frac{3}{2}R$, $\frac{5}{2}R$ lub $3R$ zależnie od liczby atomów tworzących cząsteczkę gazu.

18. Pierwsza zasada termodynamiki

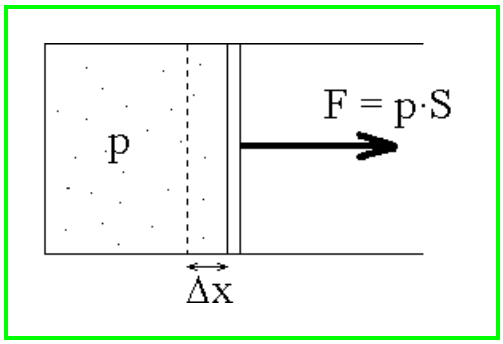
$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

Zmiana energii wewnętrznej układu równa jest dostarczonemu ciepłu i pracy wykonanej nad układem.

$\Delta U = \Delta Q$ Oddziaływanie termiczne, układy nie wywierają na siebie sił wykonujących pracę

$\Delta U = \Delta W$ Oddziaływanie mechaniczne, układy są w osłonie adiabatycznej (izolującej cieplnie) i mogą wywierać na siebie siły wykonujące pracę.

W przypadku układu termodynamicznego praca jest zawsze związana ze zmianą objętości układu



$$\Delta W = -\overline{F} \cdot \Delta x = -\overline{p} \cdot S \cdot \Delta x = -\overline{p} \cdot \Delta V$$

$$dW = -p \cdot dV$$

$-\overline{F}$ - średnia siła wywierana na tłok przez układ zewnętrzny

$dW = -p \cdot dV$ - praca wykonywana nad gazem przez układ zewnętrzny

$$\Delta U = \Delta Q - p \cdot \Delta V$$

$$dU = \delta Q - p \cdot dV$$

Pierwsza zasada termodynamiki wyraża zasadę zachowania energii w odniesieniu do układu termodynamicznego.

Ciepło właściwe układu

ciepło właściwe całego układu $C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$

ciepło właściwe $c = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T}; \quad \Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T$

ciepło molowe $c_m = \frac{\Delta Q}{\mu \cdot \Delta T}; \quad \Delta Q = c_m \cdot \mu \cdot \Delta T$

Przy zmianie temperatury układu mogą zmieniać się również inne parametry układu (p, V) i ilość ciepła zależy od tego, które się zmieniają, a które nie.

Ciepło właściwe molowe przy stałym ciśnieniu

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p=p_0}$$

Ciepło właściwe molowe przy stałej objętości

$$c_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V=V_0}$$

$c_p > c_V$ - praktycznie dla każdego układu, bo objętość zwykle rośnie przy wzroście temperatury.

Ciepło właściwe gazu doskonałego

Przy stałej objętości

Jeżeli $V = V_0 \Rightarrow dV = 0$ i $dU = \delta Q$

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

Dla gazu doskonałego otrzymaliśmy wcześniej

$$U = \frac{3}{2} NkT$$

co daje

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

W gazie doskonałym U nie zależy od V i zawsze $C_V = \frac{dU}{dT}$

Dla jednego mola gazu doskonałego ciepło molowe przy stałej objętości wynosi

$$c_V = \frac{3}{2} R$$

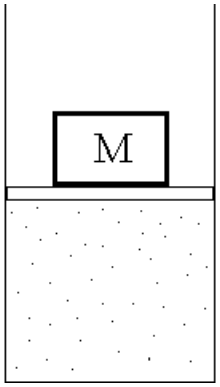
Przy stałym ciśnieniu

$$p = p_0$$

$$dU = \delta Q - p_0 dV$$

$$\delta Q = dU + p_0 dV$$

$$C_p = \frac{dU}{dT} + p_0 \frac{dV}{dT}$$



Obciążony tłok wywiera na gaz stałe ciśnienie $p = \text{const}$

$$C_p = \frac{dU}{dT} + \mu R$$

$$C_p = C_V + \mu R$$

$$pV = \mu RT$$

$$V = \frac{\mu R}{p} \mathrm{T} \qquad \frac{dV}{dT} = \frac{\mu R}{p}$$

Dla jednego mola

$$c_p = c_V + R = \frac{5}{2} R$$

Dla gazów jednoatomowych liczba stopni swobody $f = 3$

$$c_V = \frac{3}{2}R \qquad c_p = \frac{5}{2}R$$

Dla gazów dwuatomowych $f = 5$

$$c_V = \frac{5}{2}R \qquad c_p = \frac{7}{2}R$$

jeśli uwzględnić dodatkowo drgania atomów wewnątrz cząsteczki to $f = 7$

$$c_V = \frac{7}{2}R \qquad c_p = \frac{9}{2}R$$

Dla gazów wieloatomowych (bez drgań) $f = 6$

$$c_V = \frac{6}{2}R \qquad c_p = \frac{8}{2}R$$

Wodór cząsteczkowy H_2 ma w niskich temperaturach poniżej 90 K

$$c_V = \frac{3}{2}R.$$

W temperaturach wyższych, zbliżonych do pokojowej

$$c_V = \frac{5}{2}R,$$

a w temperaturach powyżej 3000 K

$$c_V = \frac{7}{2}R$$