

Температура. Уравнение состояния

- Примем в качестве постулата, что в состоянии хаотического движения молекул газа имеет место *закон равнораспределения энергии по степеням свободы* – на каждую степень свободы молекулы газа (как поступательную, так и вращательную) приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия:

- $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} k T$, (2.13)

- где f - полное число степеней свободы.

- Если обозначить среднюю энергию молекулы, приходящуюся на одну степень свободы через $\bar{\epsilon}$, то полная кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа будет $E_{kin} = N \bar{\epsilon}$, а полная внутренняя энергия $E_{int} = N \bar{\epsilon}$, где f - число степеней свободы молекулы, а N - количество молекул. Значит $\bar{\epsilon} = \frac{E_{int}}{N}$. Подставляя это соотношение в (2.6), получим

- $\bar{\epsilon} = \frac{E_{int}}{N}$,
- а сравнивая с (2.9) видим, что для многоатомных газов показатель адиабаты равен

- $\gamma = \frac{f+2}{f}$. (2.14)

- Теперь рассмотрим вопрос о тепловом равновесии газов и введем понятие *температура*. Закон равнораспределения энергии применим и в ситуации, когда газ является смесью различных молекул – молекул с разными массами и разным числом степеней свободы. Если газ состоит из смеси молекул с массами m_1 и молекул с массами m_2 , то из закона равнораспределения следует, что средние кинетические энергии поступательного движения этих молекул должны быть равны, поскольку любая молекула имеет в точности три поступательных степени свободы:

- $\frac{1}{2} m_1 \overline{v_1^2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{v_2^2} = \frac{3}{2} kT$ (2.15)

- Это равенство означает, что при столкновениях молекул разной массы происходит «обмен энергией» между ними, до тех пор, пока их средние энергии не станут одинаковы. Рассмотрим сосуд, разделенный на две части тонкой перегородкой, в одной половине которого находится газ с молекулами массой m_1 , а в другой – газ с молекулами массой m_2 (рис. 15). В этом случае молекулы газов тоже будут обмениваться энергией, но не «напрямую», а через перегородку. Тем не менее, окончательный результат обмена энергией должен быть тем же, что и в случае смеси газов – средние энергии молекул газов станут одинаковыми.

- Этот результат соответствует наступлению теплового равновесия – состояния, в котором каждый из газов передает другому такое же количество теплоты, которое получает (рис. 15). **Значит, если два газа находятся в состоянии теплового равновесия друг с другом, средние кинетические энергии молекул этих газов равны. Значит, совпадают и средние энергии, приходящиеся на одну степень свободы.**

- Сделаем теперь предположение общего характера. Предположим, что любая макроскопическая система, будь то газ, или жидкость, или твердое тело в состоянии равновесия может быть охарактеризована некоторым макроскопическим параметром, однозначно определяющим среднюю энергию, приходящуюся на степень свободы. Причем, если два тела находятся в состоянии теплового равновесия, характеризующие их параметры имеют одинаковые значения. Параметр будем называть *термодинамической температурой* или просто *температурой*.

- Соотношение (2.15) показывает, что для идеальных газов можно принять в качестве термодинамической температуры непосредственно саму среднюю энергию на степень свободы - , или, во всяком случае, величину, пропорциональную этой энергии. Связь между $\bar{\epsilon}$ и температурой газа выбирается в виде

- $\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} k_B T$, (2.16)

- множитель $1/2$ введен для удобства, а константа k_B , которая называется *постоянная Больцмана*, определяет единицу измерения температуры – *градус Кельвина* (К).

- Учитывая теперь, что полная кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа равна $E_{\text{кин}}$, и используя (2.16) получим из (2.6):

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} m_0 N v_{\text{ср}}^2 \quad (2.17)$$
- Количество молекул принято измерять в *молях* – 1 моль по определению[1] содержит N_A молекул. (Это число называют *числом Авогадро*.) Массу одного моля молекул называют *молярной массой*. Если масса газа равна m , то, очевидно, количество молей или *количество вещества* есть ν , а число молекул N . Подставляя это значение в (2.17), получим

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} m \nu v_{\text{ср}}^2$$
- [1] При таком определении масса моля любых атомов или молекул должна определяться на опыте. Существует и другое соглашение, согласно которому моль определяется так, что масса моля атомов ^{12}C считается по определению равной 12 г. В этом случае на опыте определяется число Авогадро.

- Уравнение состояния (2.18) связывает три макроскопических параметра, характеризующих *состояние* газа – объем, давление и температуру. При изменении состояния газа меняются в общем случае все три его параметра. Однако можно рассмотреть ситуации, когда один из этих параметров не изменяется (остаётся постоянным). Процессы, в которых не изменяется один из параметров газа, называются *изопроцессами*. Возможны три вида изопроцессов – процесс с постоянной температурой, процесс с постоянным объемом и процесс с постоянным давлением.

- Изотермический процесс можно осуществить если сжимать или расширять газ достаточно медленно, так, чтобы в любой момент он находился в состоянии термодинамического равновесия с термостатом – достаточно большим телом, имеющим постоянную температуру. Нетрудно вычислить работу, которую необходимо совершить для того, чтобы изотермически сжать некоторую массу газа от объема V_1 до объема V_2 . Используя (2.10) и выражая давление через объем из (2.18) найдем элементарную работу:

- .

- Проинтегрировав теперь это выражение по объему от V_1 до V_2 , считая температуру постоянной, получим работу при изотермическом процессе:

- .

- Если в процессе остается постоянным давление, то процесс называется *изобарным*. Для изобарного процесса, а работа при сжатии от до есть, очевидно,). Процесс, происходящий при постоянном объеме называется *изохорным*. Из (2.18) видно, что при изохорном процессе давление пропорционально температуре: ; механическая работа при изохорном процессе не совершается.