

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Глава 3. Термодинамика

3.1. Давление. Термодинамическое тождество.

3.1.1. Связь давления и энергии.

Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из тела и среды, считая при этом, что объем всей системы постоянен

$$V = V_1 + V_2 = \text{const}.$$

Пусть теплообмена между подсистемами нет, при этом энтропии подсистем S_1 и S_2 постоянны. Однако между подсистемами возможно чисто механическое взаимодействие, приводящее к изменению объемов – например, пусть объем V_1 растет, а V_2 падает.

Внутренняя энергия подсистемы E_1 аддитивная величина, она зависит от объема V_1 . Поскольку энтропия $S = S(E, V)$ является функцией внутренней энергии и объема, можно выразить внутреннюю энергию через S и V :

$$E_1 = E(S_1, V_1). \quad (3.1.1)$$

Итак, если нет теплообмена, то энтропия постоянна $S_1 = \text{const}$ и всякое изменение объема V_1 сопровождается изменением энергии E_1 .

Чтобы описать механическое взаимодействие объема V_1 с окружающей средой, построим на границе площадку размером $dydz$, перпендикулярную оси x (рис. 1.1). Пусть внутри объема V_1 на эту площадку действует сила F_x . Под действием этой силы тело (газ) совершает работу при перемещении этой площадки на расстояние dx :

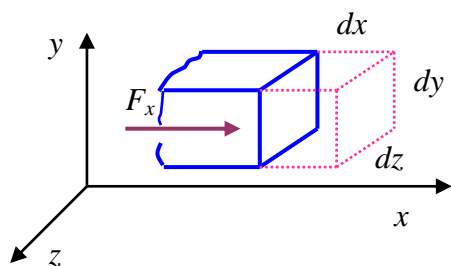


Рис. 1.1.

$$dA_{\text{газ}} = F_x dx \quad (3.1.2)$$

или над телом совершается работа $dA = -F_x dx$.

Работа тела приводит к уменьшению внутренней энергии тела на величину:

$$-dE = F_x dx \quad (3.1.3)$$

Выразим проекцию силы на x -ую ось:

$$F_x = -\frac{dE}{dx} \quad (3.1.4)$$

Запишем эту проекцию иначе, учитывая, что элемент объема равен $dV = dx dy dz$:

$$F_x = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \frac{dV}{dx} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \frac{dx \cdot dy \cdot dz}{dx} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dy \cdot dz \quad (3.1.5)$$

Аналогично можно написать для всех остальных площадок, перпендикулярных к осям x , y , z . И как итог этого рассмотрения имеем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} F_x &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dydz \\ F_y &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dx dz \\ F_z &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dx dy \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

Система уравнений (3.1.6) представляет собой математическую запись *закона Паскаля*, а именно: средняя сила, действующая на элементарную площадку в жидкости (газе, твердого тела), пропорциональна ее площади и направлена по нормали к ней.

Сила, действующая на единицу поверхности и перпендикулярная ей, определяет *скалярную величину – давление*:

$$p = \frac{F_x}{dydz} = \frac{F_y}{dxdz} = \frac{F_z}{dxdy} \quad (3.1.7)$$

Поскольку давление малого объема во все стороны одинаково, вектор силы можно получить из соотношения:

$$d\vec{F} = p \cdot d\vec{s}, \quad (3.1.8)$$

где $d\vec{s}$ вектор элемента площадки.

Итак, *давления тела* (газа) определяется как частная производная от энергии тела по объему при постоянной энтропии:

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad (3.1.9)$$

3.1.2. Термодинамическое тождество.

Полное изменение внутренней энергии $E = E(S, V)$ – есть полный дифференциал:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV = TdS - pdV \quad (3.1.10)$$

Здесь мы воспользовались определением температуры (см §1.10) $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$ и определением давления

(3.1.9). Итак, записываем равенство

$$dE = TdS - pdV, \quad (3.1.11)$$

которое носит название *термодинамического тождества* или *термодинамического соотношения Гиббса*. Термодинамическое тождество часто переписывают, выразив энтропию, в следующем виде:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \quad (3.1.12)$$

Поскольку энтропия – функция внутренней энергии и объема, то, как и ранее (см (1.8.18) и (1.8.19) в §1.8), можно записать полный дифференциал энтропии:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV \quad (3.1.13)$$

Сравнивая (3.1.12) и (3.1.13), имеем два соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V, \\ \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E, \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

Первое выражение в (3.1.14) было получено ранее в §1.10 и послужило определением температуры. Второе соотношение является новым для нас, оно получается из определения давления (3.1.9) и термодинамического тождества.

3.1.3. Условие механического равновесия.

Вернемся к рассмотрению 2-х тел (тело и среда, рис. 1.2), введенных в начале параграфа. Эти тела составляют замкнутую систему, следовательно, в состоянии равновесия можно записать:



$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 = const \\ V &= V_1 + V_2 = const \end{aligned} \quad (3.1.15)$$

$$S = S_1(V_1, E_1) + S_2(V_2, E_2)$$

Рис. 1.2.

Энтропия равновесного состояния должна быть максимальна по отношению к изменению объемов подсистем. Рассматривая при постоянных энергиях, энтропия является фактически функцией только одной переменной, например, V_1 , поскольку $V_1 = V - V_2$. Итак, пользуемся максимумом энтропии в равновесном состоянии:

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \cdot \frac{dV_2}{dV_1} \quad (3.1.16)$$

Поскольку из второго уравнения (3.1.15) можно записать, что $dV_1 = -dV_2$, то получаем следующее равенство:

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \quad (3.1.17)$$

Используя второе соотношение из (3.1.14), получаем

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (3.1.18)$$

Пусть эти тела находятся в тепловом равновесии, то есть их температуры равны: $T_1 = T_2$. Тогда получаем *условие механического равновесия*:

$$p_1 = p_2 \quad (3.1.19)$$

Физический смысл этого равенства состоит в том, что для двух находящихся в равновесии тел силы, с которыми эти тела действуют друг на друга, должны быть равны по величине и противоположны по направлению. Равенство давлений приводит к равенству сил.

- 1). Если давление положительно $p > 0$, то и $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E > 0$, т.е. при увеличении объема энтропия растет.
- 2). Если давление отрицательно $p < 0$, то $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E < 0$. И тогда возрастанию энтропии соответствует самопроизвольное уменьшение объема, т.е. сжатие тела (например, отрыв тела от стенок сосуда или образование полостей).

3.1.4. Измерение давления.

Сильно разреженный газ приближается по свойствам к идеальному газу, поскольку молекулы находятся на относительно больших расстояниях друг от друга и в состоянии равновесия можно пренебречь взаимодействием между молекулами. Молекулы сталкиваются только со стенками сосуда. Поэтому в этом случае рассматривается давление газа на стенку сосуда.

В неидеальном газе (или в жидкости) потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия не мала, и между макрочастицами системы существует упругое взаимодействие. Роль “стенки” играет другая часть газа (или жидкости) – граница. Давление в этом случае рассматривается *как внутренний параметр* (или иначе функция состояния), характеризующий упругое взаимодействие частей газа.

С микроскопической точки зрения давление в газе определяется энергией (импульсом) молекул и числом столкновений с выделенной площадкой. Эта величина флуктуирует во времени. Однако усредненное воздействие за время, значительно большее, чем время между двумя столкновениями, и есть давление.

Размерность давления определяется отношением силы к площади или энергии, деленной на объем:

$$[p] = \frac{[F]}{[L^2]} = \frac{[E]}{[V]} \quad (3.1.20)$$

Рассмотрим единицы измерения давления.

В системе СГС:

$$[p_{\text{СГС}}] = 1 \text{ Дн/см}^2.$$

Часто вводят более крупную единицу

$$1 \text{ бар} = 10^6 \text{ Дн/см}^2.$$

Нормальная атмосфера определяется как давление столба ртути высотой 760 мм – 1 атм = 1.013 бар.

В системе СИ:

$$1 \text{ Па (Паскаль)} = 1 \text{ Н/м}^2 = 10 \text{ Дн/см}^2.$$

Для измерения давления (подробнее см учебник Матвеева, стр. 92-93) служат приборы – *манометры*. Простейший из них – ртутный манометр – изображен на рис. 1.3. Один конец изогнутой трубки запаян и когда ртуть отделяется от этого конца под действием силы тяжести, то появляется вакуумное пространство (парами ртути можно пренебречь), где давление равно нулю. Давление измеряемого газа (тела) измеряется по

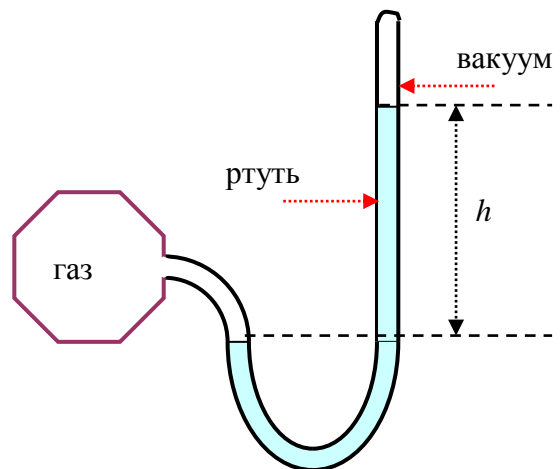


Рис. 1.3.

разности ртутных уровней (высоты ртутного столба), обращенных к газу и к запаянному концу:

$$p = \rho gh,$$

где ρ – плотность ртути, а h – высота ртутного столба.

Для измерения атмосферного давления служат *барометры*. Простейший барометр изображен на рис. 1.4. Это – барометр Торичелли (1643) – трубка с ртутью и одним запаянным концом опрокинута открытым концом в сосуд с ртутью. Пространство в верхней части трубки содержит только пары ртути, давлением которых при обычной температуре можно пренебречь. Опять по высоте столба ртути определяем атмосферное давление:

$$p_{атм} = \frac{mg}{s} = \rho gh$$

Сложности возникают при измерении больших и малых давлений газа. При больших давлениях для его измерения используются поршневые манометры. Наибольшие сложности приходится преодолевать при измерении малых давлений ($p \sim 10^{-10} \div 10^{-11}$ мм. рт. ст.). Прямыми методами такие давления измерить невозможно. Используют вторичные манометры – ионизационные и термоэлектрические. Иногда используют такой прием: сжимают исследуемый газ до состояния, когда можно измерить давление, а затем, зная условия сжатия, можно вычислить малое исходное давление.

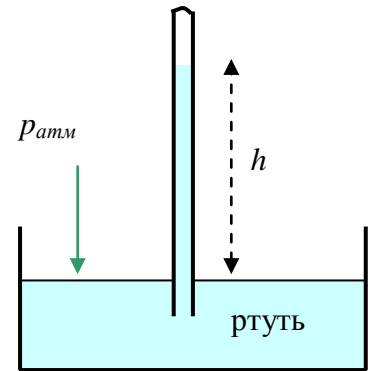


Рис. 1.4.

Примечание 1. Блез Паскаль, французский математик и физик, 1623 – 1662;

Эванджелиста Торричелли, итальянский физик и математик, 1608 – 1647.
