МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Глава 3. Термодинамика

3.1. Давление.

3.1.1. Связь давления и энергии.

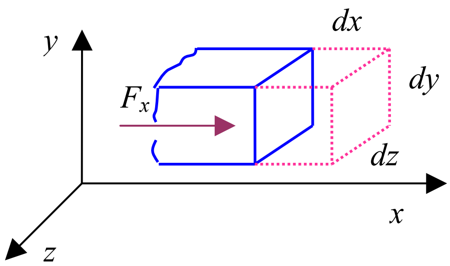
Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из тела и среды, при этом объем постоянен $V = V_1 + V_2 = const$. Пусть теплообмена между подсистемами нет, при этом энтропии подсистем S_1 и S_2 постоянны. Однако между подсистемами возможно чисто механическое взаимодействие – например, пусть V_1 растет, а V_2 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:

$$E_1 = E(S_1, V_1). \tag{3.1.1}$$

Итак, если нет теплообмена, то $S_1 = const$ и всякое изменение 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.



Пусть изнутри 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:

$$dA_{газ} = F_x dx \tag{3.1.2}$$

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

Работа приводит к уменьшению внутренней энергии тела на величину:

$$-dE = F_x dx \tag{3.1.3}$$

Выразим проекцию силы на x-ую ось:

$$F_x = -\frac{dE}{dx} \tag{3.1.4}$$

Запишем эту проекцию иначе, учитывая, что элемент объема равен $dV = dxdydz$:

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

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

$$\begin{aligned} F_x &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dydz \\ F_y &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dxdz \\ F_z &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dxdy \end{aligned} \tag{3.1.6}$$

Система уравнений (3.1.6) представляет собой математическую запись *закона Паскаля*: 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:

$$p = \frac{F_x}{dydz} = \frac{F_y}{dxdz} = \frac{F_z}{dxdy} \tag{3.1.7}$$

Или вектор силы можно получить из соотношения:

$$d\vec{F} = p \cdot d\vec{s}\,, \tag{3.1.8}$$

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

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

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

3.1.2. <u>Термодинамическое тождество</u>.

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

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

Здесь мы вспомнили определение температуры (см §1.10) $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$ и определение давления (3.1.9). Итак, записываем равенство

$$dE = TdS - pdV\,, \tag{3.1.11}$$

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

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV \tag{3.1.12}$$

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:

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

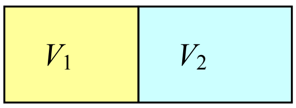
Сравнивая (3.1.12) и (3.1.13), имеем два соотношения:

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

первое из которых было получено ранее в §1.10 и послужило определением температуры.

3.1.3. <u>Условие механического равновесия</u>.

Вернемся к рассмотрению 2-х тел (тело и среда), введенных в начале параграфа. Эти тела составляю замкнутую систему, следовательно, имеем в состоянии равновесия:



$$\begin{gathered} E = E_1 + E_2 = const \\ V = V_1 + V_2 = const \\ S = S_1(V_1, E_1) + S_2(V_2, E_2) \end{gathered} \tag{3.1.15}$$

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:

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

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

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \tag{3.1.17}$$

Используя второе соотношение из (3.1.14), получаем

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

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

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

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.

Если давление положительно $p > 0$, то и $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E > 0$, т.е. при увеличении объема энтропия растет.

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 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 взаимодействия не мала, и между макрочастями системы существует упругое взаимодействие. Роль “стенки” играет другая часть газа (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 – отношение силы к площади или энергия делить на объем:

$$[p] = \frac{[F]}{[L^2]} = \frac{[E]}{[V]}$$

Единицы измерения давления:

В системе СГС $[p_{СГС}] = 1$ *Дн/см*^{2}. Вводят более крупную единицу 1 *бар* $= 10^6$ *Дн/см*^{2}.

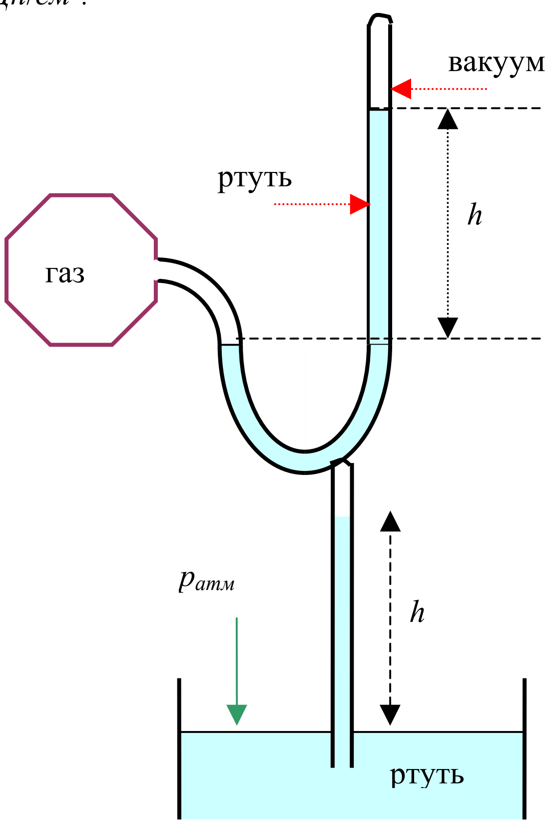
Нормальная атмосфера (давление столба ртути высотой 760 *мм*) 1 *атм* = 1.013 *бар*.

В системе СИ: 1 *Па* (*Паскаль*) = 1 *Н/м*^{2} = 10 *Дн/см*^{2}.

Для измерения давления (см учебник Матвеева, стр. 92-93) служат приборы – *манометры*. Простейший из них – ртутный манометр. Давление измеряется по разности ртутных уровней (высоты ртутного столба), обращенных к газу и к запаянному концу:

$$p = \rho g h,$$

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



Для измерения атмосферного давления служат *барометры*. Простейший барометр – барометр Торичелли (1643) – трубка со ртутью опрокинута в сосуд со ртутью. Пространство в трубке содержит только пары ртути, давлением которых при обычной температуре можно пренебречь. Опять по высоте столба ртути определяем атмосферное давление:

$$p_{атм} = \frac{mg}{s} = \rho g h$$

При больших давлениях для его измерения используются поршневые манометры. Сложность состоит в 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 использую такой прием: сжимают исследуемый газ до состояния, когда можно измерить давление, а затем, зная условия сжатия, можно вычислить исходное малое давление.