§ 12. Давление

Энергия тела E как термодинамическая величина обладает свойством аддитивности; энергия тела равна сумме энергий отдельных (макроскопических) его частей[1]. Тем же свойством обладает и другая основная термодинамическая величина — энтропия.

Аддитивность энергии и энтропии приводит к следующему важному результату. Если тело находится в тепловом равновесии, то можно утверждать, что его энтропия при заданном значении энергии (или энергия при заданной энтропии) зависит только от *объема* тела, но не от его формы[2]. Действительно, изменение формы тела можно представить как перестановку отдельных его частей, отчего энтропия и энергия, будучи величинами аддитивными, не изменятся. При этом, конечно, предполагается, что тело не находится во внешнем силовом поле, так что перемещение частей тела в пространстве не связано с изменением их энергии.

Таким образом, макроскопическое состояние находящегося в равновесии неподвижного тела полностью определяется всего двумя величинами, например объемом и энергией. Все остальные термодинамические величины могут быть выражены как функции этих двух. Разумеется, в силу такой взаимной зависимости различных термодинамических величин в качестве независимых переменных можно пользоваться и любой другой их парой.

Найдем теперь силу, с которой тело действует на границу своего объема. Согласно известным формулам механики сила, действующая на некоторый элемент поверхности $d\mathbf{s}$ равна

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial E(p, q; \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}},$$

где $E(p, q; \mathbf{r})$ — энергия тела как функция координат и импульсов его частиц, а также радиуса-вектора данного элемента поверхности, играющего в данном случае роль внешнего параметра. Усредняя это равенство и воспользовавшись формулой (11,3), получим

$$\overline{\mathbf{F}} = -\overline{\frac{\partial E(p, q; \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}}\right)_S = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}},$$

---

[1] Постольку, поскольку мы пренебрегаем энергией взаимодействия этих частей; этого нельзя делать, если нас интересуют как раз те явления, которые связаны с наличием поверхностей раздела между различными телами (изучению этих явлений посвящена глава XV).

[2] Эти утверждения фактически применимы к жидкостям и газам, но не к твердым телам. Изменение формы (деформирование) твердого тела требует затраты некоторой работы, т. е. энергия тела при этом меняется. Это обстоятельство связано с тем, что деформированное состояние твердого тела является, строго говоря, неполным термодинамическим равновесием (но время релаксации для установления полного равновесия настолько велико, что во многих отношениях деформированное тело ведет себя как равновесное).

где V—объем. Так как изменение объема равно $ds\,d\mathbf{r}$, где ds — элемент поверхности, то $\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}=ds$ и потому

$$\overline{\mathbf{F}}=-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S ds.$$

Отсюда видно, что средняя сила, действующая на элемент поверхности, направлена по нормали к этому элементу и пропорциональна его площади (*закон Паскаля*). Абсолютная величина силы, действующей на единицу площади поверхности, равна

$$P=-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S. \tag{12,1}$$

Эта величина называется *давлением*.

При определении температуры формулой (9,1) речь шла по существу о теле, непосредственно не соприкасающемся ни с какими другими телами и, в частности, не окруженном никакой внешней средой. В этих условиях можно было говорить об изменении энергии и энтропии тела, не уточняя характера процесса. В общем же случае тела, находящегося во внешней среде (или окруженного стенками сосуда), формула (9,1) должна быть уточнена. Действительно, если в ходе процесса меняется объем данного тела, то это неизбежно отразится и на состоянии соприкасающихся с ним тел, и для определения температуры надо было бы рассматривать одновременно все соприкасающиеся тела (например, тело вместе с сосудом, в который оно заключено). Если же мы хотим определить температуру по термодинамическим величинам одного только данного тела, то надо считать объем этого тела неизменным. Другими словами, температура определится как производная от энергии тела по его энтропии, взятая при постоянном объеме

$$T=\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V. \tag{12,2}$$

Равенства (12,1—2) могут быть записаны вместе в виде следующего соотношения между дифференциалами:

$$dE=T\,dS-P\,dV. \tag{12,3}$$

Это—одно из важнейших термодинамических соотношений.

Давления находящихся друг с другом в равновесии тел равны друг другу. Это следует уже непосредственно из того, что тепловое равновесие во всяком случае предполагает наличие механического равновесия; иначе говоря, силы, с которыми действуют друг на друга любые два из этих тел (по поверхности их соприкосновения), должны взаимно компенсироваться, т. е. быть равными по абсолютной величине и противоположными по направлению.

Равенство давлений при равновесии можно вывести также и из условия максимума энтропии, подобно тому как мы доказали в § 9 равенство температур. Для этого рассмотрим две соприкасающиеся части находящейся в равновесии замкнутой системы. Одним из необходимых условий максимальности энтропии является условие максимальности по отношению к изменению объемов V_1 и V_2 этих двух частей при неизменных состояниях остальных частей; последнее означает, в частности, что остается неизменной и сумма V_1+V_2. Если S_1, S_2—энтропии обеих частей, то имеем

$$\frac{\partial S}{\partial V_1}=\frac{\partial S_1}{\partial V_1}+\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\frac{\partial V_2}{\partial V_1}=\frac{\partial S_1}{\partial V_1}-\frac{\partial S_2}{\partial V_2}=0.$$

Но из соотношения (12,3), переписанного в виде

$$dS=\frac{1}{T}dE+\frac{P}{T}dV,$$

видно, что $\partial S/\partial V=P/T$, так что $P_1/T_1=P_2/T_2$. Так как температуры T_1 и T_2 при равновесии одинаковы, то мы получаем отсюда искомое равенство давлений: $P_1=P_2$.

Следует иметь в виду, что при установлении теплового равновесия равенство давлений (т. е. механическое равновесие) устанавливается гораздо быстрее, чем равенство температур; поэтому часто встречаются случаи, когда давление вдоль тела постоянно, хотя температура и не постоянна. Дело в том, что непостоянство давления связано с наличием некомпенсированных сил, приводящих к появлению макроскопического движения, выравнивающего давление гораздо быстрее, чем происходит выравнивание температур, которое не связано с макроскопическим движением.

Легко видеть, что во всяком равновесном состоянии давление тела должно быть положительным. Действительно, при $P>0$ имеем $(\partial S/\partial V)_E>0$, и энтропия могла бы увеличиться лишь при расширении тела, чему, однако, мешают окружающие его тела. Напротив, при $P<0$ было бы $(\partial S/\partial V)_E<0$, и тело стремилось бы самопроизвольно сжиматься, поскольку это сопровождалось бы возрастанием энтропии.

Имеется, однако, существенное различие между требованиями положительности температуры и положительности давления. Тела с отрицательной температурой были бы совершенно неустойчивы и вообще не могут существовать в природе. Состояния же (неравновесные) с отрицательным давлением могут осуществляться в природе, обладая ограниченной устойчивостью. Дело в том, что самопроизвольное сжатие тела связано с его «отрывом» от стенок сосуда или с образованием полостей внутри него, т. е. с образованием новой поверхности; это обстоятельство и приводит к возможности осуществления отрицательных давлений в так называемых метастабильных состояниях[1]).

---

[1]) Об определении метастабильных состояний см. § 21; об отрицательных давлениях см. также примечание на стр. 285.