

Вириальный принцип в термодинамике

Основные соотношения статистической физики были получены при теоретическом исследовании взаимодействия между макроскопической системой и термостатом (метод Гиббса). При этом под макроскопическими понимались системы, построенные из большого числа частиц, которые в случае идеального газа обладают только кинетической энергией поступательного движения. Материальные тела и силы, ограничивающие движение частиц газа и объем исследуемых систем, в определение макроскопических систем не входят. В теории этим факторам отведена второстепенная роль или термостата или внешних параметров.

В действительности, газ в стационарном состоянии не может существовать без сосуда, в котором он находится, и без поршня с его потенциальной энергией, который удерживает газ в определенном объеме. Поэтому представляет несомненный интерес найти энергетические соотношения такой термодинамической системы газового состояния.

1. Под термодинамической системой будем понимать систему, состоящую из большого числа частиц, поверхности объема, в котором находятся частицы, и потенциальных сил, действующих на поверхность, достаточных для удержания газа в равновесном состоянии в данном объеме.

2. При исследовании такой системы найдено соотношение между кинетической энергией частиц газа и потенциальной энергией поверхности системы.

$$E_{pot} = 2E_{kin} \quad (1)$$

Это соотношение, известное в механике в виде вириальной теоремы, в термодинамике ранее не применялось. Оно лежит в основе нового термодинамического подхода для исследования свойств термодинамических систем. Основные физические положения вириального принципа изложены в последующих пунктах.

3. Полная энергия термодинамической системы равна сумме ее составляющих.

$$E_{pol} = E_{kin} + E_{pot} \quad (2)$$

Потенциальная энергия поверхности состоит из энергии поршня и потенциальной энергии сил реакции на давление газа всей оставшейся жестко

закрепленной поверхности. Энергия сил реакции черпается из внутренней энергии взаимодействия молекул, из которой состоит закрепленная поверхность.

4. Полную энергию системы можно изменять посредством воздействия на ее составные части. При воздействии в квазистатическом приближении внутри системы происходит непрерывное превращение одного вида энергии в другой в пределах, необходимых для соблюдения соотношения (1).

5. Произведенная системой работа – это потенциальная энергия, которой лишилась система в результате внешнего воздействия. В квазистатическом приближении изменение полной энергии выражается таким соотношением:

$$\Delta E_{pol} = - \int_{m_0}^m hg dm = - \int_{F_0}^F h dF = - \int_{p_0}^p V dp \quad (3)$$

Используя выводы пункта 4 и соотношение (3), адиабатический процесс можно выразить следующим интегральным уравнением:

$$pV = \frac{2}{3} N \left(E_0 + \frac{3}{5} \frac{1}{N} \int_{p_0}^p V dp' \right), \quad (4)$$

решение которого приводит к известным результатам. Справедливость утверждения, что произведенная работа – есть изменение полной энергии в форме потенциальной, подтверждается результатами, полученными при исследовании кругового процесса Карно.

6. На основе вириального принципа можно объяснить все процессы, в том числе и их необратимость, происходящие в идеальном газе, без привлечения понятия энтропии. Квазистатические процессы являются обратимыми, для их осуществления необходимо воздействовать на систему в виде бесконечно малых порций энергии. Такие процессы длятся бесконечно долго и на практике неосуществимы. Увеличение порций воздействия увеличивает скорость процесса, но при этом оказывается, что отнимается от системы всегда меньше потенциальной энергии, а прибавляется всегда больше того количества (3), которое необходимо для перевода системы из одного состояния в другое. Избыток энергии отражается в колебаниях инертных масс системы и постепенно, благодаря трению, превращается в тепло. Необратимость процессов легко поддается расчету:

$$U_{neobr} = (V_2 - V_1) \Delta p, \quad k = \frac{p_1 - p_2}{\Delta p}. \quad (5)$$

где K – количество воздействий, при $K \rightarrow \infty$ процесс становится обратимым.

7. Связь термодинамики и механики через соотношение (1) дает возможность строить эквивалентные механические модели термодинамических систем. Равенство (1) является интегральным, где слева и справа стоят суммы спектральных составляющих соответствующих энергий. Модельное представление приводит к принципу детального равновесия по степеням свободы

$$2E_{j \text{ kin}} = U_j \quad j = x, y, z \quad (6)$$

и по спектральным составляющим

$$2E_j f(2E_j) d(2E_j) = U_j f(U_j) dU_j \quad (7)$$

где f — распределение частиц по соответствующим компонентам энергии.

Соотношение (7) устанавливает связь между распределениями частиц по компоненте потенциальной энергии U_j и компоненте кинетической энергии E_j .

8. Распределение частиц по энергии устанавливается за счет соударений частиц газа между собой. Эти же соударения придают совокупности частиц свойства, присущие веществу, которое находится в газовом агрегатном состоянии (сжимаемость, равномерная плотность и т.д.)

Для газа, находящегося в поле потенциальных сил (вариант открытой термодинамической системы), используя известный гидростатический подход, можно найти зависимость плотности частиц от высоты.

$$\frac{n(z)}{n_0} = \left(1 - \frac{1}{\gamma} \frac{n_0}{p_0} mgz\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{E(z)}{E_0}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{p(z)}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (8)$$

Параметр γ учитывает падение температуры с высотой. При $\gamma \rightarrow \infty$ распределение (8) переходит в барометрические формулы Больцмана. В рамки существующей строгой теории последнее соотношение не укладывается. В данной работе проведено сравнение (8) с результатами ракетных исследований атмосферы Земли. В области постоянства градиента температур совпадение можно назвать превосходным.

9. От макроскопических соотношений (8), подтвержденных экспериментально, можно непосредственно перейти к микроскопическим. Спектральная составляющая потенциальной энергии, приходящейся на одну степень свободы имеет вид:

$$U_z \frac{dn(z)}{n_0} = \frac{\gamma-1}{\gamma} U_z \left(1 - \frac{1}{\gamma} \frac{U_z}{U_{0z}}\right)^{\gamma-2} \frac{dU_z}{U_{0z}} \quad (9)$$

где $U_z = mgz$, $\overline{U_{0z}} = 2\overline{E_{0z}} = \frac{p_0}{n_0}$

Соотношение (9) удовлетворяет всем необходимым проверкам. Далее, используя (7), найдем распределение плотности частиц по энергии.

$$dn(E_z) = \frac{\gamma-1}{\gamma} n_0 \left(1 - \frac{1}{\gamma} \frac{E_z}{\overline{E_z}}\right)^{\gamma-2} \frac{dE_z}{\overline{E_z}} \quad (10)$$

где $E_z = \frac{mv_z^2}{2}$, $\overline{E_z} = \frac{p_0}{2n_0}$

Последнее соотношение не требует нормировки, а также удовлетворяет всем необходимым проверкам.

10. Известно, что термодинамика не имеет своего вывода формулы для скорости звуковых волн. Звуковые волны переносят энергию. Скорость такой

плоской волны равна скорости максимума распределения энергии $\frac{E_z}{n_0} \frac{dn}{dE_z}$

частиц. Из (10) получим:

$$C = \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (11)$$

при $\gamma \rightarrow \infty$ (11) совпадает с формулой, выведенной в механике.

11. Из распределения (10) выводятся все оставшиеся распределения частиц, которые дают полное представление о кинетике газового состояния. На модели векторного изотропного пространства был разработан метод вывода формул перехода от одного вида распределения к другому. Был получен ряд ранее неизвестных соотношений, из которых следует, что газ может характеризоваться следующими распределениями частиц: по компоненте кинетической энергии E_z , по полной кинетической энергии E , по абсолютному значению скорости v , по компоненте скорости v_x . Распределения удовлетворяют всем необходимым проверкам.

12. Распределения частиц устанавливаются за счет соударений. Вириальный принцип различает два вида соударений: удары о поверхность вещества, которое ограничивает объем газа, и соударений частиц между собой внутри объема. В количественном отношении при низких плотностях преобладает первый вид, при высоких – второй, также возможны и

промежуточные стадии. Каждый вид соударений устанавливает свою функцию распределения частиц, названную “поверхностной” и “объемной”, соответственно. Единственно общим для двух форм существования газа является распределение (10). Распределение частиц по модулю скорости для поверхностной и объемной форм имеют вид ($\gamma \rightarrow \infty$):

$$\frac{dN}{N} = 2 \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \ell^{-\frac{mv^2}{kT}} v^3 dv \quad (12)$$

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{kT} \right)^3 \ell^{-\frac{mv^2}{kT}} v^5 dv \quad (13)$$

Две формы существования газа при равных условиях оказывают одинаковое давление. “Поверхностный” газ имеет меньшую кинетическую энергию, чем “объемный”.

$$\overline{E}_{пов} = kT, \quad \overline{E}_{об} = \frac{3}{2} kT \quad (14)$$

13. В распределение частиц входит параметр γ , от которого зависит форма распределения частиц. От этого параметра зависит градиент температуры газа в поле потенциальных сил. Для атмосферы $\gamma=5.09$. Эта величина определяется конечной скоростью частиц газа.

14. Найденные распределения (12), (13) сравнивались с известными экспериментальными результатами прямого измерения распределения частиц. За основу были взяты результаты работы американских исследователей. (P.M. Marcus, I.H. McFee, Recent research in molecular beam, ed. I, Esterman, Acad, Press, 1958), где было проведено очень тщательное изучение распределения по скоростям атомов калия, вылетающих из маленького отверстия в печи, при низких давлениях до 1 мм. рт.ст. Техника эксперимента позволила провести исследования с высокой точностью. При сравнении результатов авторы обнаружили несовпадение (на 20%) максимумов теоретического трансмиссионного распределения Максвелла и измеренного. Чтобы совместить максимумы им пришлось в расчетах уменьшить ширину прорези в дисках экспериментальной установки с 4^0 до $3 \frac{1}{3}^0$ фазового сдвига (1 деление $\tau = 0.708 \cdot 10^{-4}$ сек), что не соответствует действительности.

Проведенный в работе анализ экспериментальной установки показывает, что расположение максимума измеренного распределения определяется видом функции измеряемого распределения, параметрами установки, которые можно измерять с высокой точностью и уменьшать в расчетах время пролета щели без причины нет необходимости. Сравнение результатов эксперимента с трансмиссионными распределениями, полученными из соотношений (12) и (13), показывает, что максимум измеренного распределения находится в вилке между максимумами теоретических кривых, которые отстоят друг от друга на 12%.. Несовпадение с распределением “поверхностного” газа составляет всего 5%, которое объясняется тем, что в условиях эксперимента газ имел распределение промежуточного вида между “поверхностным” и “объемным”. Результаты эксперимента полностью подтверждают справедливость вириального принципа, из которого были получены распределения частиц газа.

15. Каждый этап развития вириального принципа, применительно к кинетической теории идеальных газов, сопровождается проверками на соответствие существующим физическим представлениям, где это возможно, как теоретического так и экспериментального характера. Вириальный принцип нетрудно распространить на теорию реальных газов.