

§ 4. Термодинамические величины

Функции состояния. Физические величины, имеющие определенное значение для каждого термически равновесного состояния системы, называются термодинамическими величинами или функциями состояния. К ним относятся, например, температура, давление, внутренняя энергия, энтальпия и энтропия.

Переменные состояния, или термодинамические переменные. В узком смысле слова эти величины представляют собой упомянутые выше термодинамические величины. В более широком смысле термодинамического состояния они означают физические величины, определяющие локально равновесное состояние. Если соответствующим образом выбрать совокупность независимых переменных так, чтобы она была необходимой и достаточной для определения состояния, то остальные величины, характеризующие состояние, являются функциями этих переменных. Число независимых переменных, описывающих термически равновесное состояние, определяется эмпирически.

Интенсивные и экстенсивные величины. Если систему, находящуюся в термически равновесном состоянии, разделить на части с помощью непроницаемых перегородок, то каждая часть останется в равновесном состоянии. Следовательно, равновесное состояние однородной системы является ее внутренним свойством и определяется термодинамическими переменными, не зависящими от размеров системы. Такие величины называются интенсивными. К их числу относятся, например, температура, давление, химический потенциал. С другой стороны, переменные, значения которых изменяются пропорционально размерам или массе системы при ее разбиении на части, не нарушающем равновесного состояния, называются экстенсивными величинами. Пример: масса компонентов, энергия, энтропия и др.

Внутренние и внешние переменные. В некоторых случаях термодинамические переменные можно разбить на две категории: внутренние и внешние. Внешние переменные определяют состояние окружающей среды. Например, внешними переменными можно считать положение поршня в цилиндре, содержащем газ, или напряженность электрического либо магнитного поля, действующего на систему. Однако их можно рассматривать и как внутренние переменные, если поршень или источники поля включены в систему, а не в окружающую среду. Следовательно, различие между внутренними и внешними переменными зависит от того, где мы проводим границу между системой и окружающей средой, находящейся с ней в контакте. Во избежание недоразумений необходимо всегда иметь в виду это обстоятельство, особенно в случае механических контактов.