

Уравнение (4.2) представляет собой дифференциальную форму закона сохранения и превращения энергии и является уравнением *первого начала термодинамики* в общем виде.

## § 5. Координаты состояния системы

Перед нами стоит один из центральных вопросов термодинамики — определение количеств воздействия  $Q_k$  через макроскопические физические величины, характеризующие систему.

При решении этого вопроса следует вспомнить, что причиной возникновения процессов в системе является взаимодействие ее с окружающей средой.

Каким же образом может быть обнаружено наличие взаимодействия системы с окружающей средой, наличие процесса, происходящего в системе?

Очевидно, что в результате процесса должно обнаруживаться изменение некоторых физических величин в системе. Именно по поведению этих физических величин следует судить о наличии или отсутствии соответствующего процесса в системе.

Здесь должен быть использован весь богатейший опытный материал, накопленный в процессе развития науки.

Опыт показывает, что воздействию данного рода должна соответствовать вполне определенная физическая величина, по поведению которой можно судить, имеет ли место взаимодействие данного рода или нет. Оказывается, что если взаимодействие данного рода имеет место, то эта физическая величина обязательно изменяется; если же воздействие данного рода отсутствует, то она остается постоянной<sup>1</sup>. Это означает, что никакими другими воздействиями она не может быть изменена, если воздействие данного рода исключено (устранено созданием соответствующих условий взаимодействия).

Условимся называть эти физические величины *координатами состояния системы* и обозначать символом  $x_k$ .

Итак, *координатами состояния системы называются физические величины, которые изменяются при наличии данного взаимодействия и остаются постоянными при*

---

<sup>1</sup> Дальше (§ 10) мы убедимся, что в действительности этот вопрос сложнее.

его отсутствии. При наличии взаимодействия данного рода

$$dQ_k \neq 0 \text{ и } dx_k \neq 0.$$

При отсутствии взаимодействия данного рода

$$dQ_k = 0 \text{ и } dx_k = 0.$$

Рассмотрим некоторые взаимодействия разного рода и найдем координаты, соответствующие этим взаимодействиям.

Начнем с механического взаимодействия. Механические взаимодействия, которые могут осуществляться между системой и окружающей средой, очень разнообразны. Наиболее интересным для термодинамики является механическое деформационное взаимодействие, совершающееся под влиянием равномерно распределенного давления.

Если в качестве системы рассмотреть газ, находящийся в цилиндре под поршнем, то нетрудно установить, что объем газа  $V$  будет являться координатой при механическом деформационном взаимодействии. Действительно, если поршень не будет закреплен, то при неравенстве давлений над и под поршнем он будет перемещаться вверх или вниз (в зависимости от соотношения давлений), а объем газа  $V$  будет либо увеличиваться, либо уменьшаться. Следовательно,  $dV \neq 0$ .

Если же поршень жестко закреплен и если стенки цилиндра абсолютно жесткие (механическое деформационное взаимодействие исключено), то никакими иными путями нельзя добиться изменения объема. Постоянство объема газа  $dV = 0$  будет свидетельствовать об отсутствии механического деформационного взаимодействия.

Координатой при механическом деформационном взаимодействии является объем  $V$ .

Рассмотрим, далее, электрические взаимодействия.

Нетрудно показать, что в этом случае координатой будет являться электрический заряд  $q$ . Пусть имеется два изолированных тела (проводника), заряженных до разных потенциалов. Разрешим телам взаимодействовать в электрической форме. Для этого соединим их проводником; заряды от тела с более высоким потенциалом начнут перетекать к телу с более низким потенциалом. Заряды тел будут изменяться  $dq \neq 0$ .

Если же устранить возможность взаимодействия в электрической форме (изолировать тела друг от друга), то заряды тел будут сохраняться до тех пор, пока будет существовать изоляция (отсутствовать взаимодействие в электрической форме), т. е.  $dq = 0$ . Следовательно, координатой электрического взаимодействия является заряд  $q$ .

Рассмотрим далее такой своеобразный класс явлений, как химические и фазовые превращения, и установим координаты для взаимодействий этого рода.

Оказывается, что такие, казалось бы, разнородные явления, как химические реакции и фазовые превращения, обладают общностью в том смысле, что при протекании в системе как тех, так и других происходит изменение одной и той же величины — массы. Действительно, если в системе совершается химическая реакция, то происходит уменьшение масс исходных веществ и увеличивается масса продуктов реакции. Аналогичная картина наблюдается при фазовых превращениях. Если, например, происходит, при определенных физических условиях, переход вещества из одного агрегатного состояния в другое, то наблюдается увеличение массы вещества в одном агрегатном состоянии и уменьшение массы в другом. Как в том, так и в другом случае имеет место изменение массы веществ  $dm \neq 0$ . Если же в системе устанавливается химическое или фазовое равновесие, то массы веществ, образующих систему, остаются постоянными  $dm = 0$ . Следовательно, координатой при химических и фазовых превращениях является масса.

Перейдем теперь к рассмотрению тепловых взаимодействий и попробуем найти физическую величину, являющуюся тепловой координатой.

Оказывается, что при решении этого вопроса мы сталкиваемся с определенной трудностью — мы не можем путем рассуждений, аналогичных вышеприведенным, установить тепловую координату. Дело в том, что физическая величина, характерная в указанном смысле для тепловых явлений, непосредственно на опыте не измеряется и не наблюдается. Она может быть вычислена через другие наблюдаемые на опыте величины.

Тем не менее в процессе развития науки удалось установить физическую величину, являющуюся тепловой

координатой. В настоящее время она прочно вошла в науку и практику и широко используется при описании физических явлений. Эта физическая величина названа *энтропией* системы и обозначается обычно буквой  $S$ .

При наличии теплообмена энтропия изменяется  $dS \neq 0$ . При отсутствии теплообмена она остается постоянной  $dS = 0$ <sup>1</sup>.

Итак, тепловой координатой является энтропия системы  $S$ .

Очень часто, когда задается вопрос о том, какая физическая величина является тепловой координатой, можно получить ответ: температура. Нетрудно показать, что такой ответ ошибочен.

Одним из критериев при выборе физической величины, играющей роль координаты для данного взаимодействия, является ее постоянство при отсутствии этого взаимодействия. Следовательно, если принять, что температура есть тепловая координата, то нужно показать, что никакими иными путями, кроме теплообмена, нельзя добиться ее изменения. Между тем известно, что можно изменить температуру системы путем совершения адиабатических (без теплообмена) процессов. Например: температура тела может быть изменена путем адиабатического расширения или сжатия, или путем адиабатического намагничивания или размагничивания и т. д.

Можно было бы продолжить рассмотрение различного рода взаимодействий и определить соответствующие координаты — физические величины, ведущие себя подобно объему, заряду, массе, энтропии. Объем располагаемых знаний позволяет утверждать, что такие физические величины для каждого воздействия данного рода существуют и могут быть найдены.

Теперь мы получили критерий, на основе которого возможно различать взаимодействия различного рода: взаимодействия являются взаимодействиями различного рода, если они вызывают изменения различных координат состояния в системе. Условимся говорить, что каждому взаимодействию данного рода отвечает своя особая *степень свободы системы*. Очевидно, число степеней свободы системы совпадает с числом координат

---

<sup>1</sup> Немного позднее мы увидим, что в действительности вопрос об условиях изменения энтропии сложнее (см. § 10).

состояния и каждая из координат может изменяться независимо от остальных.

Как следует из изложенного, можно сказать, что суммирование в выражении

$$dU = \sum_{k=1}^n dQ_k$$

ведется по всем степеням свободы системы.

## § 6. Потенциалы

В предыдущем параграфе мы установили, что по поведению координат состояния системы можно судить о наличии или отсутствии данного воздействия.

Не менее важен вопрос об условиях *возможности осуществления* данного воздействия на систему (возможность теплообмена, совершения работы деформации и т. д.).

Постановка этого вопроса вновь возвращает нас к исходному пункту построения — к равновесному состоянию системы. В условиях изоляции — отсутствии воздействий любого рода — система может длительно находиться в состоянии равновесия. Нами было показано, что в этом случае координаты состояния системы могут длительно сохранять неизменными свои значения:

$$\frac{dx_k}{dt} = 0; \quad k = 1, 2, \dots, n.$$

Таким образом, в самом понятии изоляции заложена мысль о возможности уничтожения каких бы то ни было воздействий на систему. Поэтому следует рассмотреть понятие изоляции более подробно. В самом обычном представлении, изоляция системы осуществляется путем ограждения системы поверхностями, которые ослабляют, а в пределе вовсе уничтожают возможность передачи воздействий системе. Однако такое представление об изоляции, а значит, и об условиях существования равновесного состояния в системе, с одной стороны, нельзя считать достаточно строгим, с другой — оно не позволяет выяснить суть интересующего нас вопроса об условиях возможности возникновения процесса в системе. Поэтому следует привлечь иную концепцию изоляции.