

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.

Рассмотрим систему, отделенную от окружающей среды некоторой поверхностью. Условимся называть поверхность раздела между системой и окружающей средой контрольной поверхностью. Эта поверхность представляет собой то место, где будут производиться измерения, позволяющие судить об условиях, которым соответствует наличие или отсутствие обмена между системой и окружающей средой.

В основу новой концепции положена идея динамического равновесия — равенство внешнего действия и внутреннего противодействия по всей контрольной поверхности. В этом случае система будет вести себя так, как будто бы она является изолированной. Например, при равенстве давления над и под поршнем в цилиндре, где находится газ, объем его остается постоянным, т. е. газ ведет себя так, как будто он является изолированным в смысле механических воздействий. Аналогичная картина имеет место при равенстве температур системы и окружающей среды, при равенстве электрических потенциалов двух заряженных тел и т. д.

Итак, равенство внешнего действия и внутреннего противодействия исключает возможность взаимодействия, возможность возникновения процессов в системе.

Опыт показывает, что для любого рода воздействия можно установить вполне определенную физическую величину, при равенстве которой в системе и окружающей среде воздействие данного рода не осуществляется.

Условимся называть такие физические величины *потенциалами* и обозначать буквой P .

Разность соответствующих потенциалов внутри и вне системы является движущей причиной данного процесса в системе. Следовательно, при равенстве потенциалов внутри и вне системы взаимодействие данного рода не может быть осуществлено, при наличии разности потенциалов взаимодействие может осуществляться.

Условимся обозначать потенциалы окружающей среды — внешние потенциалы — через $P_k^{(e)}$, а потенциалы системы — внутренние потенциалы — через $P_k^{(i)}$.

Тогда условие равновесия — невозможности осуществления данного воздействия — можно представить в виде равенства

$$P_k^{(e)} = P_k^{(i)}, \quad (6.1)$$

а условие возможности возникновения данного процесса в системе в виде неравенства

$$P_k^{(e)} \neq P_k^{(i)}. \quad (6.2)$$

Могут быть два случая неравенства потенциалов $P_k^{(e)} \geq P_k^{(i)}$. В зависимости от того, каково соотношение между $P_k^{(e)}$ и $P_k^{(i)}$, определяется направление процесса (направление передачи энергии от системы в окружающую среду или обратно).

Сформулируем соответствующее правило знаков для разности потенциалов. Нужно отметить, что термодинамика использует то правило знаков, которое было установлено в процессе развития физики для физических величин, играющих в термодинамике роль потенциалов.

Разность потенциалов ($P_k^{(e)} - P_k^{(i)}$) считается положительной, и соответственно $P_k^{(e)} > P_k^{(i)}$, если происходит увеличение соответствующей координаты состояния x_k , т. е. $dx_k > 0$. Очевидно, в этом случае происходит передача некоторого количества воздействия от окружающей среды системе, что и вызывает рост данной координаты $dQ_k > 0$; $dx_k > 0$.

Разность потенциалов ($P_k^{(e)} - P_k^{(i)}$) считается отрицательной, и соответственно $P_k^{(e)} < P_k^{(i)}$, если происходит уменьшение соответствующей координаты x_k , т. е. $dx_k < 0$. Такое взаимодействие сопровождается передачей некоторого количества воздействия от системы окружающей среде, что и вызывает уменьшение соответствующей координаты $dQ_k < 0$; $dx_k < 0$.

Какие же физические величины играют роль потенциалов при различных взаимодействиях? Рассмотрим некоторые взаимодействия различного рода и установим соответствующие им потенциалы.

Теплообмен между двумя телами возможен только при наличии разности температур этих тел $T^{(e)} \neq T^{(i)}$. Тепловое равновесие осуществляется только при равенстве температур тел, приведенных в тепловой контакт $T^{(e)} = T^{(i)}$.

Следовательно, тепловым потенциалом является температура. Легко видеть, что температура удовлетворяет правилу знаков, сформулированному выше. Дей-

ствительно, если температура окружающей среды выше, чем температура системы ($T^{(e)} > T^{(i)}$), то количество воздействия в тепловой форме будет подводиться к системе ($dQ > 0$), и это вызовет рост тепловой координаты — энтропии ($dS > 0$).

Электрическое взаимодействие может быть осуществлено только при наличии разности электрических потенциалов двух заряженных тел $V^{(e)} \neq V^{(i)}$.

Электрическое равновесие осуществляется только при равенстве электрических потенциалов тел, приведенных во взаимодействие $V^{(e)} = V^{(i)}$.

Следовательно, потенциалом при электрическом взаимодействии является электрический потенциал.

Электрический потенциал удовлетворяет правилу знаков. Действительно, если $V^{(e)} > V^{(i)}$, то количество воздействия будет подводиться к системе ($dQ > 0$) и заряд будет протекать от окружающей среды к системе ($dx > 0$).

В случае механического деформационного взаимодействия роль потенциала играет давление. Действительно, при разности давлений вне и внутри системы возможно изменение объема системы $p^{(e)} \neq p^{(i)}$.

При равенстве давлений в системе и окружающей среде $p^{(e)} = p^{(i)}$ невозможно осуществить расширение или сжатие системы.

Однако если учесть сформулированное нами правило знаков, то давление как потенциал должно иметь отрицательный знак. Действительно, пусть $p^{(e)} > p^{(i)}$ (давление внешнее больше, чем внутреннее), тогда механическая деформационная координата — объем — будет уменьшаться $dV < 0$ (и наоборот — при $p^{(e)} < p^{(i)}$ объем будет возрастать $dV > 0$). Следовательно,

$$P_h = -p.$$

В процессе развития науки была установлена физическая величина, играющая роль потенциала при химических и фазовых превращениях. Ее называли химическим потенциалом и условились обозначать буквой μ .

Трудности установления этой величины обуславливались тем, что она, подобно энтропии, не наблюдается непосредственно на опыте. Ее удалось установить лишь после того, как наука достигла определенного, достаточно высокого уровня развития.

Итак, можно утверждать, что каждому взаимодействию данного рода отвечает своя специфическая координата x и свой специфический потенциал P .

Это утверждение, разумеется, покоится не на том небольшом числе конкретных примеров, которые мы рассмотрели. Оно основывается на всем предшествующем развитии науки.

§ 7. Состояние системы. Уравнение состояния

Рассмотрим систему с n степенями свободы, т. е. систему, взаимодействующую с окружающей средой через n воздействий различного рода.

Каждому воздействию данного рода отвечает своя координата x и свой потенциал P .

Следовательно, системе будет соответствовать n координат и n потенциалов

$$\begin{aligned} x_1, x_2, \dots, x_n; \\ P_1, P_2, \dots, P_n. \end{aligned}$$

Координаты и потенциалы системы общим числом $2n$ называются *термодинамическими параметрами* состояния.

Заданная совокупность значений координат x'_1, x'_2, \dots, x'_n полностью определяет состояние системы с той степенью полноты, которая возможна и необходима для термодинамического анализа.

Это значит, что любая другая макроскопическая величина, существенная для термодинамического анализа, в частности любой из потенциалов, однозначно определяется заданной совокупностью численных значений координат.

Поясним это подробнее. Если в системе установились вполне определенные значения всех координат x_k и созданы условия их неизменяемости (отсутствие взаимодействия), то система будет находиться в состоянии равновесия. Все макроскопические физические величины (не только координаты) также получают определенные, неизменные в условиях равновесия значения, отвечающие данному состоянию системы.

Пусть равновесие будет нарушено, в системе возникнет процесс, произойдет изменение соответствующих