

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

координат x_k и вслед за этим изменение прочих макроскопических величин, в том числе и потенциалов P_k .

Если затем вновь установится равновесие, то все термодинамические параметры приобретут новые равновесные значения, соответствующие этому новому состоянию равновесия.

Если из этого состояния равновесия систему возвратить в первоначальное состояние, т. е. привести все координаты состояния к первоначальным значениям, то и все прочие макроскопические величины должны принять первоначальные значения. Но последнее возможно лишь в том случае, если любая макроскопическая величина, отвечающая данной системе, зависит от координат системы однозначно.

Итак, любой из потенциалов является однозначной функцией координат:

$$P_k = P_k(x_1, x_2, \dots, x_n); k = 1, 2, \dots, n. \quad (7.1)$$

Уравнения (7.1) в своей совокупности образуют систему уравнений, содержащих $2n$ переменных: n координат и n потенциалов. Путем исключения $n - 1$ переменных можно свести систему к одному уравнению. Это последнее будет содержать $n + 1$ термодинамических параметров состояния. Заведомо можно сказать, что среди этих $n + 1$ параметров обязательно будут минимум два взаимно соответствующих — потенциал и координата, относящиеся к одной из n степеней свободы (например, T и S или p и V и т. д.). Остальные — могут быть и не взаимно соответствующими — это зависит от того, какие из $n - 1$ переменных были исключены.

Получившееся уравнение представляет собой функциональную зависимость между $n + 1$ термодинамическими параметрами состояния. Ее можно представить в общем виде как

$$F(P_1, x_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_n) = 0. \quad (7.2)$$

Здесь условно принято, что при сведении системы уравнений к одному не были исключены координата и потенциал для некоторой степени свободы, отмеченной индексом 1. Прочие же параметры, обозначенные символом Z_k , могут быть и координатами и потенциалами. Среди них могут быть и взаимно соответствующие.

Функциональную зависимость (7.2) между $n + 1$ термодинамическими параметрами называют *уравнением*

ем состояния системы. В более строгом смысле уравнениями состояния являются уравнения типа (7.1).

Таким образом, термодинамика, основываясь на фундаментальных представлениях, утверждает, что для каждой системы существуют свои уравнения состояния, существуют вполне определенные связи между термодинамическими параметрами состояния, но вскрыть вид этих функциональных зависимостей методами термодинамики невозможно.

Уравнения состояния для данной системы термодинамика получает в готовом виде либо от микрофизических теорий, привлекающих для решения этого вопроса модельные представления о структуре вещества, либо из опыта.

Применим наши рассуждения к системе с двумя степенями свободы: тепловой и механической (деформационной), т. е. к термомеханической (точнее термодформационной) системе.

Предварительно обратим внимание на следующее обстоятельство. Многие величины — такие, как координаты состояния, внутренняя энергия и др., — обладают свойством аддитивности и (в условиях равновесия) пропорциональны массе. Поэтому часто целесообразно рассматривать единицу массы вещества, так как при этом исключается влияние количества вещества. Уравнение состояния, очевидно, правильнее относить к единице массы вещества.

Условимся обозначать удельные значения (т. е. значения, отнесенные к единице массы) величин малыми (строчными) буквами, сохранив большие (заглавные) буквы для обозначения величин в общем случае. Разумеется, это соглашение принимается только для аддитивных величин и не распространяется на потенциалы.

Итак, для рассматриваемой системы имеем

$$\begin{aligned}x_1 &= s; & P_1 &= T; \\x_2 &= v; & P_2 &= -p.\end{aligned}$$

Но любой из потенциалов является однозначной функцией координат. Поэтому

$$T = T(s, v); \quad p = p(s, v).$$

Сведем систему двух уравнений к одному, исключив одну из четырех переменных. Наиболее удобно исклю-

читать энтропию s как физическую величину, не допускающую определения непосредственно из опыта.

Тогда будет получена функциональная зависимость между тремя параметрами p, v, T :

$$F(p, v, T) = 0. \quad (7.3)$$

Уравнение (7.3) представляет собой уравнение состояния термомеханической системы в общем виде.

В качестве примеров такого уравнения могут быть приведены уравнение состояния идеального газа $p v = R T$, уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T$.

Знание уравнения состояния системы позволяет применить во всей широте термодинамический метод для анализа свойств системы.

Как уже было отмечено нами выше, термодинамика не в состоянии установить вид уравнения состояния. Она получает его в готовой форме. Но, исходя из общезначимых соображений, термодинамика выработала условия, которым должно удовлетворять уравнение состояния любой материальной системы.

Термодинамика утверждает, что каков бы ни был вид функции (7.3), всегда должно иметь место следующее неравенство:

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial x_k}\right)_{x_{\text{inv}}} > 0, \quad (7.4)$$

где индекс x_{inv} означает, что остальные x не изменяются (инвариантны).

Что же отражает неравенство (7.4)? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим частный случай некоторой определенной системы.

Пусть системой является электрический конденсатор, находящийся в равновесии с окружающей средой ($P = V; x = q$). Пусть в результате каких-то причин увеличился электрический потенциал окружающей среды. Равновесие нарушается. От среды к системе потечет заряд. В результате заряд системы увеличится ($dq > 0$), вслед за этим увеличится потенциал системы ($dV > 0$) и система вновь придет в равновесие с окружающей средой.

Если потенциал окружающей среды уменьшится, то это вызовет уменьшение заряда системы ($dq < 0$) и со-

ответствующее понижение потенциала системы ($dV < 0$), пока вновь не наступит равновесие.

Как в том, так и в другом случае

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q}\right)_{x_{\text{inv}}} > 0.$$

Неравенство (7.4) представляет собой условие устойчивости равновесного состояния. Действительно, мы показали, что любые случайные колебания вызывают в системе такие процессы, которые восстанавливают равновесие.

Если предположить обратное, т. е.

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial x_k}\right)_{x_{\text{inv}}} < 0, \quad (7.5)$$

то случайные изменения приводили бы к полному нарушению равновесия, состояние системы было бы неустойчивым. И так как случайные изменения имеют место всегда, то равновесие системы не было бы возможным. Ничего похожего на опыте не наблюдается.

Условие

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial x_k}\right)_{x_{\text{inv}}} = 0 \quad (7.6)$$

отвечает «безразличному» равновесию. В этом случае прежнее состояние не восстанавливается, но и дальнейшего нарушения равновесия не происходит. Примером такого равновесия может служить равновесие системы жидкость — пар. При малой вариации внешних условий происходит перераспределение вещества между жидкостью и паром. Система не возвращается в первоначальное состояние, но и процесс не нарастает.

Если заменить в неравенстве (7.4) потенциал соответствующей обобщенной силой, то получим условие устойчивости системы в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial X_k}{\partial x_k}\right)_{x_{\text{inv}}} < 0. \quad (7.7)$$

В общем случае, при формулировке условий устойчивости равновесных состояний, учитывается и то обстоятельство, что инвариантными могут оставаться не только координаты системы, но и потенциалы. Поэтому наряду с (7.4) и (7.7) существуют и такие условия устойчивости

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial x_k}\right)_{p_{\text{inv}}} > 0, \quad (7.8)$$

или

$$\left(\frac{\partial X_k}{\partial x_k}\right)_{P_{inv}} < 0. \quad (7.9)$$

Проиллюстрируем применение условий устойчивости для анализа физической реализуемости состояний системы на примере ван-дер-ваальсова газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса является уравнением третьей степени относительно объема. Это означает, что некоторым температурам и давлениям будут отвечать три значения объема, а некоторым — только одно (два других корня уравнения мнимые).

Изотерма Ван-дер-Ваальса в области температур ниже критической имеет характерную форму, изображенную на рис. 1. Не все состояния, отображенные этой кривой, физически реализуемы, а реализуемые не в одинаковой степени устойчивы.

Исследуем кривую с помощью критерия устойчивости. В нашем случае, применяя (7.9), получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \quad (7.10)$$

Вся левая ветвь кривой до точки b и вся правая до точки z удовлетворяют условию (7.10). Но состояния, соответствующие отрезку кривой bz , не удовлетворяют условию (7.10). Эти состояния являются невозможными: с ростом объема растет и давление: $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$, что противоречит условию устойчивости. И действительно, такие состояния физически не наблюдаются.

§ 8. Обобщение понятия работы

Механика — наука о наиболее простых физических явлениях зародилась и получила развитие ранее всех прочих физических теорий, изучающих более сложные явления. Поэтому совершенно естественно, что понятия, выработанные в свое время в механике, при последующем развитии науки распространялись на области более сложных физических явлений и обобщались.