быть представлена в виде

$$dA = -Vdq, \tag{8.5}$$

где V — потенциал электрического поля, а q — заряд. Аналогично этому работа сил поверхностного натяжения

$$dA = -\alpha dS, \tag{8.6}$$

где α — коэффициент поверхностного натяжения, а S — площадь поверхности раздела.

В выражениях (8.5) и (8.6) роль движущей причины — обобщенных сил $\mathbf{X}_k$ — играют потенциал электрического поля и коэффициент поверхностного натяжения, взятые с обратным знаком ($-V$ и $-\alpha$). Обобщенными координатами x_k являются заряд q и площадь S.

Таким образом, в тех случаях, когда физические явления связаны с наличием силовых полей, создается возможность представить выражение для элементарной работы в виде (8.4).

Возможность такого обобщения выражения для элементарной работы не является неожиданной. Действительно, существующая взаимосвязь самых разнообразных явлений природы заставляет думать о том, что должна существовать некоторая *общая мера количественных преобразований одного вида движения в другой.*

§ 9. Количественная мера воздействий. Уравнение первого начала термодинамики

В предыдущем параграфе мы установили, что в том случае, когда явления немеханической природы сопровождаются механическими перемещениями в силовых полях, может быть построено единообразное выражение элементарной работы в виде (8.4).

Рассмотрим систему, подверженную различным воздействиям, которые связаны с наличием специфических силовых полей (механических, электрических, магнитных и т. д.). Пусть таких воздействий будет n; это число определит число степеней свободы системы. Каждому воздействию отвечает своя обобщенная координата x_k и своя обобщенная сила $\mathbf{X}_k$. Если в результате взаимодействия системы с окружающей средой произошло изменение всех координат x_k на величину dx_k, то была совершена элементарная работа

$$dA_k = \mathbf{X}_k dx_k. \tag{9.1}$$

В данном случае обмен энергией между системой и внешними телами совершается **только** в форме работы, поэтому внутренняя энергия системы уменьшится, если система будет совершать работу над внешними телами, и наоборот, увеличится, если высшие тела будут совершать работу над системой.

Полное количество работы, которым обменяется система с внешними телами,

$$dA = \sum_{k=1}^{n} dA_k. \qquad (9.2)$$

Изменение внутренней энергии dU в силу вышесказанного будет связано с работой dA следующим равенством:

$$dU = -dA,$$

или

$$dU = -\sum_{k=1}^{n} dA_k. \qquad (9.3)$$

С другой стороны (см. (4.2),

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

Из сравнения (9.3) и (4.2) вытекает (так как воздействия независимы друг от друга), что

$$dQ_k = -dA_k. \qquad (9.4)$$

Отсюда следует, что мерой воздействий, связанных с **наличием** силовых полей, является **работа** в ее обобщенном понимании, взятая с обратным знаком.

Если привлечь также (9.1), то получим

$$dQ_k = -\mathbf{X}_k dx_k. \qquad (9.5)$$

Установим далее связь между потенциалами P_k и обобщенными силами $\mathbf{X}_k$. С этой целью рассмотрим ряд воздействий.

В случае механического воздействия потенциалом является давление, взятое с обратным знаком

$$P_k = -p,$$

а обобщенной силой — давление

$$\mathbf{X}_k = p.$$

Потенциалом электрического воздействия является электрический потенциал

$$P_k = V,$$

а обобщенной силой — он же с обратным знаком

$$\mathbf{X}_k = -V.$$

Можно было бы продолжить рассмотрение прочих воздействий, но уже два приведенных примера позволяют установить существующую связь между величинами P_k и $\mathbf{X}_k$, а именно,

$$P_k = -\mathbf{X}_k. \tag{9.6}$$

Если учесть (9.6), то выражение (9.5) принимает вид

$$dQ_k = P_k dx_k, \tag{9.7}$$

и, следовательно, (4.2) может быть развернуто в виде

$$dU = \sum_{k=1}^{n} P_k dx_k. \tag{9.8}$$

Такая возможность широкого обобщения опять-таки обусловливается общностью явлений природы.

Пока что все наши выводы получены для воздействий, связанных с наличием силовых полей. Однако известно, что существует большая группа явлений, с которыми не связаны силовые поля, вызывающие макроскопические (видимые) перемещения материальных тел. В частности, к таким явлениям относятся химические и фазовые превращения и тепловые явления.

Как же в этом случае может быть представлено выражение для элементарного количества воздействия? Начнем с рассмотрения тепловых явлений.

При явлениях теплообмена мерой энергии, передаваемой от одного тела к другому, является, как уже было сказано, количество теплоты dQ — величина, вошедшая в науку еще со времен калориметрических исследований. Отметим также, что тепловым потенциалом P_k является температура T, а тепловой координатой x_k — энтропия S. Обсудим несколько подробнее смысл последнего утверждения.

Мы выяснили, что весьма разнородные воздействия характеризуются в количественном отношении однотипными выражениями (9.7). Естественно возникает вопрос о возможности представить элементарное количество теплоты в аналогичном виде

$$dQ = TdS. \tag{9.9}$$

В качестве первого множителя в это выражение вводится температура — величина, игравшая в физике важную роль задолго до возникновения термодинамики. Совершенно ясно, что именно температуру надо рассматривать как тепловой потенциал. В отличие от этого ни одну из известных физических величин нельзя было принять за тепловую координату. Более того, вообще нельзя утверждать, что такая величина существует до тех пор, пока не доказано, что элементарное количество теплоты dQ может быть представлено в форме уравнения (9.9).

Правомерность этого представления может быть установлена только на основе опыта. Только на опыте можно проверить справедливость всех следствий, вытекающих из предположения о существовании уравнения (9.9). В настоящее время термодинамика располагает таким объемом опытных данных, что связь между величинами dQ, $P_k = T$ и $dx_k = dS$, выраженная уравнением (9.9), нужно считать подтвержденной с полной несомненностью.

Следовательно, тепловое воздействие, мерой которого является количество теплоты, также может быть выражено в форме уравнения (9.7).

Аналогичное положение имеет место при химических и фазовых превращениях. Потенциалом взаимодействия этого рода является химический потенциал

$$P_k = \mu,$$

координатой — масса

$$x_k = m.$$

Элементарное количество воздействия при химических и фазовых превращениях может быть построено в виде

$$dQ_k = \mu_k dm_k. \tag{9.10}$$

Следовательно, количественной мерой взаимодействия при химических и фазовых превращениях является величина, определяемая уравнением (9.10), которое также является частным случаем уравнения (9.7).

Обобщая вышеизложенное, можно утверждать, что при взаимодействиях, не связанных с силовыми полями, количественной мерой взаимодействий являются величины dQ_k — элементарные количества воздействия, которые также могут быть представлены в виде уравнений типа (9.7). Отсюда следует, что изменение внутренней энергии всегда можно представить в виде (9.8).

Теперь мы можем придать несколько иную форму уравнению (4.2). Пусть система обладает n степенями свободы, одна из которых отвечает тепловому взаимодействию, а прочие — взаимодействиям, связанным с силовыми полями. Количество теплового воздействия измеряется количеством теплоты dQ, а прочие воздействия — работами dA_k. Выделим из правой части (4.2) член, отвечающий тепловому воздействию. Пусть это будет член $dQ_1 = dQ$. Остальные члены заменим через соответствующие элементарные работы

$$\sum_{k=2}^{n} dQ_k = -\sum_{k=2}^{n} dA_k.$$

Далее обозначим

$$\sum_{k=2}^{n} dA_k = dA.$$

Тогда (4.2) может быть переписано в виде

$$dU = dQ - dA. \qquad (9.11)$$

Уравнение (9.11) представляет собой уравнение первого начала термодинамики в его обычной форме.

§ 10. Равновесные и неравновесные взаимодействия

Нами было установлено, что для возникновения процессов в системе, находящейся в стационарном состоянии, необходимы внешние воздействия — обмен энергией между нею и окружающей средой.

Был установлен критерий возможности возникновения процессов в системе в форме неравенства внешнего и внутреннего потенциалов данного рода (6.2):

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

Если вместо потенциалов пользоваться обобщенными силами $\mathbf{X}_k$, то условие (6.2) может быть представлено