

ми, 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

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

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 X_k , то условие (6.2) может быть представлено

В виде

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

Сейчас нас интересует вопрос о характере тех изменений, которые могут возникнуть в системе под действием разности потенциалов (обобщенных сил) данного рода.

Введем следующее обозначение для разности внешнего и внутреннего потенциалов:

$$P_k^{(e)} - P_k^{(i)} = \pm \Delta P_k. \quad (10.1)$$

Интенсивность воздействия существенно зависит от величины этой разности. Поэтому целесообразно рассмотреть два следующих случая.

1. Разность потенциалов ΔP_k мала настолько, что она несоизмерима с самими потенциалами. Желая это отразить, обозначим ее через \mathcal{E} (обычное обозначение для малых величин):

$$P_k^{(e)} - P_k^{(i)} = \pm \mathcal{E}_k, \quad \left(\frac{\mathcal{E}_k}{P_k} \ll 1 \right). \quad (10.2)$$

Такое возмущение, выводящее систему из состояния равновесия, можно назвать слабым. Характерным для этого случая взаимодействия является то, что процесс вызван действием пренебрежимо малой разности потенциалов. Поэтому с достаточной степенью точности можно считать, что во всех частях системы значения параметров в данный момент будут одинаковыми.

Но такое положение наблюдается в системе в условиях равновесия. Поэтому уместно назвать такие взаимодействия *равновесными*.

2. Разность потенциалов ΔP_k не мала. Она может быть соизмеримой с внутренним потенциалом или даже значительно больше

$$\frac{\Delta P_k}{P_k^{(i)}} \approx 1 \text{ или } \frac{\Delta P_k}{P_k^{(i)}} \gg 1.$$

Такое возмущение будем называть сильным. Для сильного возмущения характерно, что разность потенциалов на контрольной поверхности, ограничивающей систему, велика и поэтому в различных частях системы будут обнаруживаться различные значения данного термодинамического параметра. Например, если разность давлений над и под поршнем в цилиндре, где находится газ, велика, то давления непосредственно под

поршнем и у дна цилиндра будут заметно отличаться друг от друга. Взаимодействия, осуществляющиеся при таких условиях, будем называть *неравновесными*.

Займемся теперь анализом тех эффектов, которые наблюдаются в системе при равновесном и неравновесном взаимодействии. Анализ целесообразно проводить на конкретных примерах с последующими возможными обобщениями.

Пусть в качестве системы рассматривается пружина, растянутая грузом G (рис. 2). Груз G является внешней обобщенной силой. Он уравнивается силой упругости пружины (она является внутренней обобщенной силой).

В условиях равновесия

$$X^{(e)} = X^{(i)}$$

Выведем систему из равновесия. Если мы хотим осуществить слабое (равновесное) взаимодействие, то необходимо увеличивать силу G путем последовательного сообщения бесконечно малых перегрузок. При этом пружина каждый раз испытывает бесконечно малое растяжение, а точка a перемещается вниз на величину dx , или в наших терминах, координата x испытывает бесконечно малое приращение dx . И только в этом будут заключаться наблюдаемые в системе эффекты: малому изменению обобщенной силы X_a будет отвечать малое изменение только одной соответствующей координаты x_k .

Иначе обстоит дело в том случае, когда воздействие неравновесное. Чтобы осуществить такое воздействие, необходимо сообщить некоторую перегрузку ΔG . В этом случае, наряду с ожидаемым эффектом — растяжением пружины, обнаружится еще один дополнительный эффект — ускоренное движение элементов пружины, т. е. изменение количества движения, присущего системе.

Этот дополнительный эффект является эффектом совершенно иного рода, нежели основной. Наличие этого эффекта заставляет нас думать о том, что возникло взаимодействие **нового** рода, координатой которого является особого рода величина — количество движения mv . Следовательно, неравновесность взаимодействия вызывает превращение одного рода воздействия в другой.

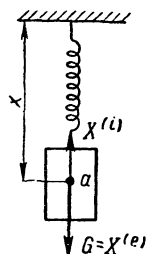


Рис. 2

Для того чтобы окончательно убедиться в том, что нами обнаружено взаимодействие нового рода, необходимо показать, что существуют равновесные взаимодействия, единственным эффектом которых является изменение количества движения, т. е. показать, что количество движения является координатой состояния — физической величиной, изменением которой система реагирует на это взаимодействие.

Рассмотрим процесс соударения двух тел. Изменение количества движения mv проявляется в изменении скорости v . Если соударяются два тела, имеющие скорости, равные по величине и одинаковые по направлению, то для каждого из тел $v^{(e)} = v^{(i)}$ и при ударе не произойдет изменения количества движения:

$$d(mv) = 0.$$

Следовательно, необходимым условием изменения количества движения является наличие разности скоростей двух соударяющихся тел. Пусть взаимодействие имеет равновесный характер. Тогда $v^{(e)} \neq v^{(i)}$; $v^{(e)} - v^{(i)} = \pm \mathcal{E}$.

В этом случае произойдет обмен количеством движения

$$d(mv) \neq 0,$$

но никаких иных эффектов не будет обнаружено. Для взаимодействия этого рода потенциалом является скорость

$$P_k = v,$$

а координатой — количество движения

$$x_k = mv.$$

Итак, при неравновесном растяжении пружины наряду с основным возникает дополнительный эффект. Это можно выразить, сказав, что у системы как следствие неравновесности взаимодействия появилась *новая степень свободы*.

Рассмотрим еще один пример. Пусть имеются два проводника, заряженные до разных электрических потенциалов: $V^{(e)}$ и $V^{(i)}$. Если разность потенциалов исчезающе мала:

$$V^{(e)} - V^{(i)} = \pm \mathcal{E},$$

то в результате электрического взаимодействия проводников будет наблюдаться один единственный эффект — изменение заряда. Иными словами, будет изме-

няться только одна соответствующая взаимодействию данного рода (электрическому взаимодействию) координата — заряд.

Если же разность потенциалов ΔV велика, то наряду с ожидаемым эффектом — изменением заряда — будет обнаружен дополнительный эффект — появление переменного электромагнитного поля. Действительно, неравновесное электрическое взаимодействие вызовет ускоренное движение зарядов и связанное с ним электромагнитное излучение. Этот эффект является для данного рода взаимодействия не основным, а дополнительным.

Здесь опять обнаруживается преобразование части воздействия данного рода (электрического) в воздействие совершенно иного рода (электромагнитное). Следовательно, и в этом случае у системы за счет неравновесности взаимодействия обнаружилась новая степень свободы.

Возникает вопрос: всегда ли неравновесные взаимодействия сопровождаются эффектами иного рода или существуют такие неравновесные взаимодействия, при которых они не возникают. И вслед за этим может быть поставлен еще один вопрос: если такие взаимодействия существуют, то каким образом можно отличить их от соответствующих равновесных.

Ответ на первый вопрос дает опыт, который показывает, что при явлениях неравновесного теплообмена не наблюдается появления новых эффектов. Решение второго вопроса приводит к необходимости подробного рассмотрения явления теплообмена.

Если разность температур двух тел удовлетворяет условию (10.2), то единственным эффектом, позволяющим судить о наличии теплообмена, будет изменение тепловой координаты системы — энтропии.

Рассмотрим теперь случай, когда разность температур соизмерима с самими температурами.

Пусть имеются два тела 1 и 2 (рис. 3) с различными температурами T_1 и T_2 , огражденные от окружающей среды теплоизолирующей поверхностью.

Положим, что $T_1 > T_2$ и разность температур $T_1 - T_2 = \Delta T$ соизмерима с T_1 . При элементарном акте теплообмена тело 1 отдает, а тело 2 получает количество теплоты dQ .

В результате произойдет изменение энтропий тел. Энтропия тела 1 уменьшится на величину dS_1 , а тела 2 увеличится на величину dS_2 . Следовательно, $dS_1 < 0$, $dS_2 > 0$.

Количество теплоты dQ , которым обменялись тела 1 и 2, можно вычислить через параметры этих тел. С одной стороны,

$$-dQ = T_1 dS_1,$$

с другой —

$$dQ = T_2 dS_2.$$

Следовательно,

$$T_1 dS_1 = -T_2 dS_2. \quad (10.3)$$

Если учесть знаки dS , то (10.3) можно переписать в виде

$$T_1 |dS_1| = T_2 dS_2,$$

или

$$dS_2 = \frac{T_1}{T_2} |dS_1|.$$

Так как по условию $T_1 > T_2$, то $\frac{T_1}{T_2} > 1$, и, следовательно,

$$dS_2 > |dS_1|. \quad (10.4)$$

Найдем теперь изменение энтропии всей системы. Обозначим энтропию системы через S . Изменение энтропии системы будет равно сумме изменений энтропии тел

$$dS = dS_1 + dS_2.$$

Определим знак dS . Привлекая (10.4), получаем

$$dS > 0. \quad (10.5)$$

Итак, мы установили, что энтропия изолированной системы, в которой протекает неравновесный теплообмен, всегда возрастает.

В условиях равновесного теплообмена $T_2 = T_1 = \mathcal{E}$ и $dS_2 = |dS_1|$. Поэтому равновесный теплообмен в изолированной системе будет характеризоваться постоянством энтропии:

$$dS = 0$$

Неравновесные воздействия могут вызывать в системе самые разнообразные эффекты в зависимости от конкретных свойств системы и условий взаимодействия. Поэтому не существует общих количественных законов, позволяющих заранее вычислить эти эффекты. Тем не менее, используя данные опыта, можно говорить о существовании определенной тенденции, обнаруживающейся при неравновесных взаимодействиях. Как показывает опыт, при любом неравновесном воздействии происходит, по крайней мере частично, преобразование всех прочих воздействий в тепловые. При неравновесных взаимодействиях к реально действующим источникам взаимодействия как бы добавляются дополнительные источники, среди которых имеется обязательно тепловой. Поэтому при неравновесных взаимодействиях в изолированных системах всегда происходит возрастание энтропии системы

$$dS > 0.$$

Такова общая тенденция неравновесных взаимодействий.

Сформулируем теперь некоторые общие выводы относительно особенностей равновесных и неравновесных взаимодействий. Нужно подчеркнуть, что эти выводы основываются не на рассмотрении того небольшого числа примеров, которые мы проанализировали, а на основе чрезвычайно обширного опытного материала. Приведенные примеры служили лишь иллюстрацией.

Итак, для равновесных взаимодействий характерно:

1) полная определенность реакции системы на внешние воздействия данного рода. Воздействие данного рода вызывает в системе изменение одной и только одной координаты, однозначно соответствующей этому воздействию:

при $dQ_k \neq 0$ и $dx_k = 0$;

при $dQ_k = 0$ и $dx_k \neq 0$;

2) разность потенциалов \mathcal{E} внутри и вне системы, под действием которой осуществляется обмен энергией, настолько мала, что ее наличие никак не влияет на количественные результаты. В частности, значения потенциала можно считать одинаковыми во всех частях системы. Можно говорить, что в системе существует однородное поле потенциала.

Неравновесные взаимодействия характеризуются следующими особенностями:

1) отсутствие определенности реакции системы на воздействия данного рода. В результате неравновесного взаимодействия наблюдается множество различных изменений. Мы охарактеризовали это, говоря о возникновении в системе дополнительных эффектов — новых степеней свободы. Это можно отразить следующим образом (индекс k относится к новым степеням свободы):

$$dQ_k = 0, \text{ а } dx_k \neq 0;$$

2) разность потенциалов ΔP достаточно велика, поэтому в различных частях системы потенциал имеет различные значения. Ни о каком определенном значении данного параметра системы говорить нельзя. В любой момент времени состояние системы характеризуется неоднородным полем физических величин;

3) неравновесный теплообмен в изолированной системе всегда сопровождается ростом энтропии;

4) при любых неравновесных взаимодействиях наблюдается преобразование других видов энергии в теплоту.

§ 11. Квазистатические и нестатические процессы

В правой части уравнения (4.2) стоят величины dQ_k :

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

Если вспомнить, что эти величины являются мерой воздействий, исходящих из окружающей среды, то становится очевидным, что в уравнение (9.7) должны быть введены потенциалы окружающей среды — внешние потенциалы $P_k^{(e)}$:

$$dQ_k = P_k^{(e)} dx_k. \quad (11.1)$$

Поэтому уравнение (4.2) должно быть представлено в виде

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k^{(e)} dx_k. \quad (11.2)$$