

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

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

Если взаимодействия равновесны, то существует возможность замены внешних потенциалов в выражении (11.2) потенциалами внутренними. Действительно, согласно (10.2),

$$P_k^{(e)} = P_k^{(i)} \pm \mathcal{E}_k.$$

Подставим значения $P_k^{(e)}$ в (11.2), получим

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k^{(i)} dx_k \pm \sum_{k=1}^n \mathcal{E}_k dx_k. \quad (11.3)$$

Слагаемые второй суммы несоизмеримо малы по сравнению с соответствующими слагаемыми первой суммы, поэтому ими можно пренебречь. В таком случае (11.3) переписется в виде

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k^{(i)} dx_k. \quad (11.4)$$

Из сравнения (11.4) и (11.2) вытекает, что при равновесных взаимодействиях можно произвести замену величин $P_k^{(e)}$ величинами $P_k^{(i)}$. Наличие малой разности потенциалов $\pm \mathcal{E}_k$ обуславливает только возникновение процесса в системе и определяет его направление, но никак не влияет на количественные результаты.

Как же протекает процесс в системе при равновесном взаимодействии?

Так как разность потенциалов бесконечно мала, процесс протекает бесконечно медленно, так, что система в любой момент времени находится в равновесном состоянии. Процесс, совершаемый системой, может быть представлен как последовательная смена бесконечно близких состояний равновесия.

Такой процесс получил название *квазистатического*. Дадим его определение.

Квазистатическим процессом называется процесс, протекающий под действием бесконечно малой разности внешних и внутренних потенциалов с бесконечно малой скоростью и представляющий собой непрерывную смену равновесных состояний.

Квазистатические процессы обладают важным свойством *обратимости*. Действительно, так как величина \mathcal{E}_k не входит в количественные подсчеты, то изменение направления процесса на обратное никак не отражается

на количественных результатах. Это означает, что малая вариация внешних условий (малое изменение внешних потенциалов) приводит к изменению направления процесса (но не к изменению абсолютной величины возникающих эффектов — работы, количества теплоты). Поэтому количественные результаты будут одинаковы при любом знаке \mathcal{E}_k (положительном и отрицательном), хотя направление процесса различно.

Из свойств квазистатического процесса вытекает, что при наложении изоляции процесс мгновенно прекращается и система оказывается в состоянии равновесия.

Иное положение существует, если взаимодействие неравновесно. В этом случае $P_k^{(e)}$ и $P_k^{(i)}$ могут отличаться друг от друга существенно, и простая замена внешних потенциалов внутренними не может быть осуществлена.

Привлекая (10.1), мы можем представить элементарное количество воздействия dQ_k в следующем виде:

$$dQ_k = P_k^{(i)} dx_k + \Delta P_k dx_k. \quad (11.5)$$

Интересным является то обстоятельство, что второе слагаемое (11.5) всегда положительно, хотя знак у ΔP_k может быть и положительным и отрицательным. Покажем это.

Пусть $P_k^{(e)} > P_k^{(i)}$, тогда $\Delta P_k > 0$. Но в этом случае, согласно правилу знаков, соответствующая координата x_k будет увеличиваться ($dx_k > 0$). Произведение $\Delta P_k dx_k > 0$.

Пусть $P_k^{(e)} < P_k^{(i)}$, $\Delta P_k < 0$. При этом будет наблюдаться уменьшение координаты x_k , т. е. $dx_k < 0$. Произведение же будет опять-таки положительным $\Delta P_k dx_k > 0$.

Подставив (11.5) в (11.2), имеем

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k^{(i)} dx_k + \sum_{k=1}^n \Delta P_k dx_k. \quad (11.6)$$

В случае неравновесных взаимодействий изменение внутренней энергии всегда больше, чем значение, получаемое при расчете по внутренним потенциалам, на величину второй суммы

$$dU > \sum_{k=1}^n P_k^{(i)} dx_k. \quad (11.6')$$

Вторая сумма выражения (11.6) может быть очень значительной. По ее величине можно судить о степени неравновесности процесса. Очевидно, эта сумма определяет то общее количество воздействия, которое вызывает дополнительные эффекты, возникающие вследствие неравновесности взаимодействий. Какие-либо общие законы, определяющие характер новых эффектов, не могут быть сформулированы. Возникновение тех или иных эффектов существенно зависит от конкретных свойств системы и условий взаимодействия. В составе второй суммы (11.6) могут быть также слагаемые, отвечающие эффектам, содержащимся уже в первой сумме.

Единственно, что можно высказать как некоторый общий принцип, — это утверждение, что среди слагаемых второй суммы обязательно будет содержаться член, отвечающий тепловому эффекту, который всегда имеет место при неравновесных взаимодействиях.

Процессы, протекающие в системе в результате неравновесных взаимодействий, принято называть *нестатическими* процессами.

Для таких процессов характерно:

1) отсутствие однозначного соответствия между числом воздействий и числом координат. Вследствие трансформации воздействий в системе обнаруживаются дополнительные эффекты, среди которых обязательно будет иметь место выделение тепла, а следовательно, возрастание энтропии даже в теплоизолированной системе;

2) так как взаимодействие протекает при значительной разности потенциалов, термодинамические параметры системы не одинаковы в ее различных частях (имеет место различие в значениях давления, температуры, плотности и т. д. в различных частях системы), в силу чего состояние системы в каждый данный момент процесса является неравновесным.

Совершенно ясно, что нестатические процессы необратимы.

Нестатические процессы не являются объектом термодинамического исследования. Термодинамика изучает только квазистатические процессы¹. Изучение таких

¹ За последнее время широкое развитие получила термодинамика необратимых процессов. Но это — новая наука, совершенно самостоятельная по отношению к классической термодинамике.

процессов осуществляется путем исследования состояний равновесия.

Несомненно, что квазистатический процесс является идеализированным представлением реальных процессов, но наиболее существенные черты реальных процессов выступают при таком подходе с особой отчетливостью. В этом проявляются преимущества рациональной научной абстракции.

Опыт показывает, что преобладающее большинство реальных процессов можно исследовать как процессы квазистатические.

В том случае, если реальные процессы протекают с большой скоростью (взрыв), непосредственное применение модели квазистатического процесса ко всей системе в целом невозможно. Однако можно посредством разбиения системы на ряд однородных областей свести исследование к задаче, поддающейся рассмотрению методами термодинамики.

В дальнейшем мы будем рассматривать **только** квазистатические процессы. В условиях квазистатического процесса исчезает необходимость различать внешние и внутренние потенциалы. Поэтому в (11.4) можно опустить индекс i у $F_k^{(i)}$ зная, что в уравнение подставляются потенциалы системы

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k dx_k. \quad (11.7)$$

§ 12. Свойства внутренней энергии, количества теплоты и работы

Установим свойства, которыми обладают внутренняя энергия U , количество теплоты Q и работа A .

Заставим некоторую систему совершить круговой процесс, т. е. процесс, в результате которого система возвратится в первоначальное состояние. При переходе системы из данного состояния в бесконечно близкое, смежное с ним, внутренняя энергия системы изменится на величину dU . Полное изменение внутренней энергии системы в результате кругового процесса может быть представлено в виде линейного интеграла по замкнутому контуру:

$$\Delta U = \oint dU.$$