

Предметом изучения термодинамики служат все факты физики и химии, которые представляют собой статистически закономерный результат молекулярных и атомных явлений. Типичными примерами фактов, подлежащих термодинамическому исследованию, являются: неупорядоченное проникновение молекул одного вещества в гущу молекул другого (растворение, абсорбция); охлаждение и нагревание, сопровождающиеся изменением интенсивности движения отдельных элементарных частиц вещества; химические реакции; кристаллизация, плавление, испарение и т. д.

Поэтому область термодинамики ограничена в отношении *размеров* исследуемых тел. Они должны быть *достаточно велики*, чтобы было обеспечено выравнивание случайных событий микромира. Этому требованию удовлетворяют, впрочем, даже весьма малые, с нашей точки зрения, тела, так как уже в одной булавочной головке содержится молекул больше, чем ведер воды в Каспийском море. Однако благодаря прогрессу экспериментальной техники (микроскопы, ультрамикроскопы и т. д.) нашему изучению стали доступны крупницы вещества, слагающиеся из сравнительно небольшого числа частиц. Понятно, что для выяснения свойств каждой такой крупницы, взятой в отдельности, законы статистики уже не пригодны. Поэтому к таким крупницам вещества не применимы и законы термодинамики (вытекающие из второго начала).

Свойства обширной совокупности частиц (свойства «целого») не являются простой суммой свойств отдельных молекул (свойств «составных частей»). На некоторой ступени нарастания числа частиц в агрегате рождается новое «качество». Понятие «качество» в философии означает всю совокупность основных, неотъемлемых свойств предмета, в силу которых этот предмет мы выделяем из ряда остальных. По определению Гегеля «качество есть неразрывная с конкретным бытием определенность». Термодинамические законы, вытекающие из второго начала, не применимы к отдельным молекулам и ультрамикроскопическим крупницам вещества, на некоторой ступени сочленения молекул вступают в свои права. Итак, термодинамика изучает только тела конечных (не элементарно малых) размеров.

1.2. Понятия «тело» и «фаза» в термодинамике

Понятие «тело» в термодинамике имеет смысл, пожалуй, противоположный тому, который в него вкладывает геометрия. Когда в термодинамике мы говорим «тело», мы разумеем предмет, внешний вид которого, форма, цвет нам представляются несущественными; мы этим словом обозначаем вещество, заполняющее определенный объем, связываем с ним не зрительное, как в геометрии, а скорее осязательное впечатление. Под словом «тело» мы подразумеваем воду, воздух, железо, каменную соль, ртуть или какое-либо другое вещество, взятое в определенном объеме и характеризующееся некоторой упругостью, плотностью, степенью нагретости и другими, непосредственно или косвенно установленными физическими признаками, имеющими объективную меру.

Если все эти признаки во всех частях тела одинаковы, мы говорим про тело, что оно *физически однородно*. Тело может быть неоднородно в отношении плотности, в отношении упругости, степени нагретости, степени наэлектризованности, намагниченности и т. д.

Если тело представляет *смесь* (именно смесь, а не химическое соединение) нескольких веществ, то, — как бы тонка эта смесь ни была, будь то даже раствор или сплав, — мы говорим, что это тело *химически неоднородно*. Так, воздух химически неоднороден, так как представляет собой смесь кислорода с азотом, аргоном и другими газами. Раствор какой-либо соли в воде, латунь, бронза химически неоднородны. Очищенная вода, не содержащая воздуха, химически однородна, так как хотя она и состоит из водорода и кислорода, но здесь они находятся в химическом соединении, а не в смеси.

Понятию о химическом соединении химия противопоставляет понятие о простом веществе и, далее, об элементе. Для термодинамики, однако, это разграничение веществ на химически сложные и простые несущественно. В термодинамике соединения и элементы фигурируют как вещества равноправные. Пока мы находимся в области термодинамики, об этом разграничении мы можем забыть. Здесь соединения и элементы, если они чисты, без примеси, мы называем одним именем химически однородных тел. Если же они не чисты, т. е. взяты в виде смеси, раствора, сплава или просто содержат примеси в количестве, способном влиять на их физические свойства, мы выделяем их тогда в особый класс — химически неоднородных тел.

Для целей термодинамики разграничение тел на химически однородные и неоднородные необходимо потому, что в химически неоднородных телах (и только в них) возможен особый и важный вид физической неоднородности — неоднородность состава.

Говорят, что химически неоднородное тело имеет *однородный состав*, если во всех его участках разные вещества, из смеси которых оно складывается, содержатся в одинаковой пропорции. Если же имеются такие участки тела, где вещества, входящие в смесь, содержатся в различных пропорциях, говорят, что *состав тела неоднороден*. Например, серый чугун существенно отличается от белого тем, что состав серого чугуна неоднороден: большая часть углерода находится в нем в виде листочков графита.

Все признаки, характеризующие тело и имеющие объективную меру, как-то: плотность, упругость, степень нагретости, степень наэлектризованности, степень намагниченности, процентное соотношение между количествами разных веществ, из которых складывается тело, и т. д., — называют *термодинамическими параметрами состояния тела*.

Когда изменяется хотя бы один из признаков, хотя бы даже только в одном, небольшом, участке тела, говорят, что состояние тела меняется. Таким образом, под словами *термодинамическое состояние тела* подразумевают совокупность всех признаков (параметров), характеризующих все, чем-либо различающиеся друг от друга участки тела. Состояние тела может быть изменено нагреванием, охлаждением, сжатием, изменением формы (если тело сопротивляется изменению формы), воздействием электрических и магнитных сил и т. д. Термодинамическое состояние железного прута изменяется, если закалить его, или согнуть, растянуть, или намагнитить, или просто опустить один его конец в холодную воду. Установив надлежащие условия относительно выбора единиц и способов измерения параметров, мы приобретаем возможность описывать состояние тела указанием численных значений параметров, причем чтобы состояние тела было вполне определено, надо указать численное значение всех параметров для всех участков тела.

Физически однородное тело или совокупность нескольких тождественных по составу тел, находящихся в тождественных равновесных состояниях, в термодинамике кратко обозначается словом *фаза*. При этом предполагается, что каждое из тел однородно в отношении всех параметров своего состояния (плотность, упругость, температура и т. д.). Мы, следовательно, называем тело фазой, если уверены, что, разделив тело любым способом на произвольное число частей (не чрезмерно малых), обнаружим тождественность состояния всех частей. Возьмем воду, в которой плавает кусок льда. В данном случае мы имеем две фазы. Если в ней плавает несколько кусков льда, понятие «твердая фаза» следует относить ко всем кускам в совокупности. Одно и то же вещество, например вода, может иметь несколько твердых фаз, отличающихся друг от друга кристаллической структурой. Известно семь модификаций льда. Охлаждая лед и увеличивая при этом давление до нескольких десятков тысяч атмосфер, можно последовательно получить каждую из этих модификаций.