

§ 9. Макроскопические параметры

1. В классической механике мгновенное состояние механической системы определяется *координатами* и *скоростями* частиц, из которых состоит система. В молекулярной физике буквальное применение такого способа описания состояний физических систем сводилось бы к определению в каждый момент времени координат и скоростей всех молекул и атомов, а также электронов, атомных ядер и прочих частиц, из которых построены тела. Состояние, описанное столь детально, называется *динамическим состоянием* или *микросостоянием*. Квантовая механика дает иной способ описания микросостояний, на котором здесь нет необходимости останавливаться. Важно заметить только, что подобное детальное описание состояний макроскопических систем, ввиду колоссальности числа частиц в них, не только невозможно осуществить фактически, но оно само по себе не представляет никакого интереса. Понятие микросостояния в классическом или квантовом смысле полезно лишь постольку, поскольку оно может быть связано с *макроскопическими свойствами вещества* и может служить для определения последних. В термодинамике равновесные состояния макроскопических систем описываются несравненно более грубо — с помощью небольшого числа различных *макроскопических параметров*. К ним относятся, например, давление, плотность, температура, концентрация, объем системы, напряженность электрического и магнитного полей и т. д. Состояние, описанное с помощью макроскопических параметров, называется *макроскопическим состоянием* или *макросостоянием*. Именно в этом смысле понятие состояния употребляется в термодинамике. Термодинамически равновесное состояние газа, например, в отсутствие внешних силовых полей полностью определяется его массой, химической природой, давлением и температурой. Объем V , в котором заключен газ, не является независимым параметром, а может быть вычислен из уравнения состояния.

2. Чтобы выяснить смысл макроскопических параметров с молекулярной точки зрения, рассмотрим в качестве примера плотность газообразного, жидкого или твердого тела. Выделим мысленно в пространстве малую неизменную область с объемом V . Пусть M — масса содержащегося в ней вещества. Плотностью вещества внутри объема V называется отношение $\rho = M/V$. Ввиду теплового движения число молекул или атомов в объеме V , а с ним и масса M непрерывно и беспорядочно меняются с течением времени. Это ведет к беспорядочному изменению и плотности ρ . Такие беспорядочные изменения плотности или других физических величин называются *флуктуациями*. Обозначим через $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ значения величины ρ в равноотстоящие моменты времени t_1, t_2, \dots, t_n . Их среднее арифметическое по определению равно $\frac{1}{n}(\rho_1 + \rho_2 + \dots + \rho_n)$.

Опыт показывает, что при неизменных внешних условиях эта величина приближается к определенному пределу $\bar{\rho}$, когда число n , а также общее время наблюдения $t_n - t_1$ становятся достаточно большими. Величина $\bar{\rho}$ при макроскопическом описании и принимается за плотность тела. Если в объеме V содержится одна или небольшое число молекул, то отклонения мгновенных значений величины ρ от ее среднего значения $\bar{\rho}$ очень велики — они сравнимы с самой плотностью $\bar{\rho}$. При увеличении объема V отклонения становятся все меньше и меньше. Для больших объемов, содержащих громадное количество молекул, флуктуации плотности мало заметны. Феноменологическая термодинамика от флуктуаций отвлекается.

Подобно плотности ведут себя и другие макроскопические параметры, например давление газа. Давление газа на стенку сосуда есть результат ударов о стенку молекул, беспорядочно движущихся с тепловыми скоростями. Возьмем малый участок стенки с площадью S . Пусть F означает мгновенное значение силы, с которой действуют на этот участок ударяющие молекулы. Сила, отнесенная к единице площади, равна $P = F/S$. Величина P , как и плотность, беспорядочно флуктуирует во времени. В термодинамике имеют дело не с мгновенными, а со средними значениями величины P за большие промежутки времени — очень большие по сравнению с длительностью одного удара, с длительностью промежутка времени между двумя последовательными ударами или другими характерными временами. Эту среднюю величину \bar{P} при макроскопическом рассмотрении и принимают за давление газа. То обстоятельство, что давление газа воспринимается нашими грубыми измерительными приборами как сила, непрерывная во времени и непрерывно распределенная по площади, на которую она действует, объясняется колоссальностью числа молекул, бомбардирующих эту площадь, а также исключительной малостью этих частиц. При повышении чувствительности приборов регистрируются и самопроизвольные беспорядочные колебания давления — тепловые флуктуации.

Из этих примеров видно, что макроскопические термодинамические параметры имеют смысл *средних значений* (за большой промежуток времени) каких-то функций, характеризующих динамическое состояние системы. Только с подобными средними и имеет дело феноменологическая термодинамика. Их мы будем обозначать посредством ρ , P , V , ..., т. е. будем опускать черту или любой другой знак усреднения.

3. Макроскопические параметры, определяющие состояние системы и ее отношение к окружающим телам, разделяются на *внутренние* и *внешние*. Внутренние параметры определяют *внутреннее состояние системы*. Внешними параметрами характеризуются *внешние тела* и *силовые поля*, воздействующие на систему. Приведем примеры внутренних и внешних параметров.

Пусть газ заключен в сосуде с твердыми стенками. Объем сосуда определяется положением внешних тел — стенок. Это внешний параметр. Давление, оказываемое газом на стенку сосуда, зависит от скоростей теплового движения его молекул. Оно является внутренним параметром. Если газ двух- или многоатомный, то при его нагревании молекулы диссоциируют, т. е. распадаются на атомы или группы атомов. При дальнейшем нагревании атомы газа ионизируются — расщепляются на заряженные ионы или электроны. Отношение числа диссоциировавшихся молекул к общему числу их называется *степенью диссоциации* молекул газа. Аналогично определяется *степень ионизации* его, как отношение числа ионизовавшихся атомов к общему числу их. Степень диссоциации и степень ионизации газа — внутренние параметры. В электрическом поле газ поляризуется, а в магнитном — намагничивается, возникают электрический и магнитный моменты газа. Эти величины являются внутренними параметрами. Напряженности же внешних электрического и магнитного полей, в которых помещен газ, являются параметрами внешними.

Допустим теперь, что газ заключен в цилиндре под поршнем, который может свободно перемещаться. Пусть на поршне лежит груз веса Q . Если площадь поршня равна S , то груз Q оказывает давление $P = Q/S$ на каждую единицу площади поршня. Давление P в таком смысле будет внешним параметром, так как оно определяется весом внешнего тела — груза Q . Объем газа V определяется положением подвижной стенки сосуда — поршня. Однако теперь объем V становится внутренним параметром, так как положение поршня с грузом зависит от внутреннего давления, оказываемого газом на поршень.

В состоянии термодинамического равновесия каждый внутренний параметр является однозначной функцией внешних параметров и температуры системы. Это утверждение является результатом обобщения опытных фактов. Примером может служить уравнение состояния. Внутренний параметр — давление газа P — здесь однозначно определяется температурой газа и внешним параметром — объемом сосуда V , в котором заключен газ. Сформулированное общее положение является одним из важнейших постулатов аксиоматической термодинамики. Уравнение, выражающее функциональную связь между внутренними и внешними параметрами системы в состоянии термодинамического равновесия, называется *обобщенным уравнением состояния системы*.