

§ 1. Термодинамическая система. Равновесное состояние. Температура

При изучении термодинамики, как ни в каком другом разделе физики, трудно сразу дать наглядные и вместе с тем строгие определения основных понятий. Это видно уже на примере понятия **термодинамическая система** или просто **тело**.

В качестве термодинамической системы или тела в общем случае мы будем рассматривать макроскопическую систему с достаточно большим числом степеней свободы (состоящую, например, из достаточно большого числа атомов или молекул). Геометрические размеры и время существования термодинамической системы должны позволять (хотя бы в принципе) говорить о таких величинах, как объем системы, температура, давление и т.п. Вместе с тем для понимания многих рассуждений достаточно представления о термодинамической системе как о некотором количестве газа или жидкости, заполняющих отведенный им объем. Для краткости вместо полного термина термодинамическая система часто будем говорить просто система.

Важным и весьма сложным является понятие **состояния** термодинамической системы или тела. Хотя в термине термодинамика присутствует слово динамика, ассоциирующееся с движением, одним из основных объектов термодинамических рассуждений выступает **состояние равновесия** системы. Характерная особенность термодинамики заключается в том, что при формулировке понятия равновесия в рассмотрение принимается не только сама система, но и ее окружение, называемое часто **термостатом** или средой.

Процесс установления равновесия в системе называется **релаксацией**. Простой пример релаксации: в жидкость, имевшую всюду одинаковую температуру, помещается тело с другой температурой. При прочих неизменных условиях в образовавшейся сложной системе благодаря теплопроводности пойдет релаксационный процесс выравнивания температуры. **Релаксационные процессы всегда являются необратимыми**. Формально релаксационный процесс длится бесконечно долго, подобно, например, процессу зарядки конденсатора. Однако в каждом случае можно указать характерное время, по истечении которого, вызвавшее релаксацию возмущение становится пренебрежимо малым. Релаксация равновес-

ной термодинамикой не рассматривается. Если в термодинамике речь идет об изменении состояния системы, то, как правило, подразумевается, что изменение осуществляется достаточно медленно, по сравнению с характерным временем релаксации тех возмущений, которые неизбежно возникают при изменении состояния.

Равновесие в термодинамической системе устанавливается как в результате взаимодействий внутри системы, так и посредством ее взаимодействия с термостатом. Термостат всегда считается находящимся в равновесии с самим собой и настолько большим, что его собственное равновесие не нарушается при взаимодействии с системой.

Равновесие означает отсутствие в системе наблюдаемых изменений. В общем случае равновесие поддерживается благодаря взаимодействию системы с термостатом. Это взаимодействие может реализовываться через тепловой контакт, через обмен веществом между системой и термостатом (материальный контакт), может существовать механическое (силовое) взаимодействие системы с термостатом. Одновременно могут присутствовать несколько видов контакта. В частности, обмен веществом между системой и термостатом предполагает, очевидно, и тепловой контакт между ними. Если по тем или иным физическим причинам взаимодействие системы с окружением можно исключить из рассмотрения, то такую систему принято называть **изолированной**. Равновесие в изолированной системе устанавливается только за счет взаимодействий внутри системы.

Если система в термостате находится в состоянии равновесия, то говорят также, что она находится в равновесии с термостатом. Если система состоит из нескольких подсистем, то она также может находиться в состоянии равновесия, понимаемом в том смысле, что в системе и в составляющих ее подсистемах не происходит никаких изменений. Наличие того или иного вида контакта между подсистемами позволяет при этом говорить, что они находятся либо в тепловом равновесии друг с другом, либо в тепловом и материальном равновесии, и т.п.

Если система A и система B находятся в равновесии с системой C , то при установлении контакта между системами A и B в них не должно происходить ни-

каких изменений. Другими словами, система A и система B также находятся в равновесии друг с другом. Это утверждение иногда называют **нулевым началом термодинамики**. Именно из нулевого начала вытекает существование единых параметров, характеризующих все, находящиеся между собой в равновесии системы или тела. Если между системами установлен только тепловой контакт, то таким параметром является температура. Сочетание теплового и механического контактов между системами обеспечивает равенство температуры и давления в системах. При наличии теплового и материального контакта системы характеризуются единой температурой и едиными химическими потенциалами веществ, из которых системы состоят. При этом если понятие о температуре интуитивно ясно каждому читателю, то понятие о химическом потенциале вряд ли знакомо начинающему изучать термодинамику. Забегая вперед, заметим, что химический потенциал столь же важная характеристика находящихся в равновесии систем, как и температура. Вместе с тем, для облегчения понимания основных принципов термодинамики на первых порах исключим возможность материального контакта между системами и ограничимся рассмотрением так называемых **закрытых** систем.

Термодинамические, т.е. характеризующие состояние системы, величины естественным образом делятся на **интенсивные и экстенсивные**. Интенсивные величины имеют локальный характер. Они могут быть определены для любой части системы и во всех частях однородной, находящейся в равновесии системы имеют одно и то же значение. К интенсивным относятся температура, давление, упомянутый выше химический потенциал и т.п. Экстенсивные величины, часто называемые также аддитивными, относятся ко всей системе в целом. Наиболее простая экстенсивная величина – объем системы. Экстенсивными величинами являются энергия системы, энтропия, другие термодинамические потенциалы. Для однородных систем, построенных из одного и того же вещества и характеризующихся одинаковыми интенсивными величинами, экстенсивные величины меняются от системы к системе пропорционально любой из этих величин, например, объему или массе вещества.

Среди термодинамических величин, используемых для определения состояния системы, есть величины, имеющие также и чисто механический смысл. Сюда можно отнести энергию, объем, массу системы, число составляющих ее молекул. Основная часть термодинамических величин связана, однако, со статистическими закономерностями поведения систем с большим числом степеней свободы и не имеет смысла в применении к немакроскопическим системам. Одной из важнейших величин такого рода является температура.

В термодинамике температура выступает как мера степени нагретости тела. Тот факт, что температура может быть определена как объективная характеристика термодинамической системы, следует из нулевого начала термодинамики и экспериментально проверяется с помощью газового термометра. В этом приборе в качестве термометрического тела выступает данное количество газа, объем которого поддерживается постоянным. Измеряемой величиной является давление газа. Было установлено, что **независимо от природы газа и его количества** (если только газ достаточно разреженный) отношение давлений газа p_1/p_2 при двух значениях измеряемой температуры T_1 и T_2 имеет одну и ту же величину. Естественно принять отношение измеряемых температур T_1/T_2 равным отношению давлений газа в газовом термометре

$$T_1/T_2 = p_1/p_2. \quad (1.1)$$

Температурная шкала, **позволяющая присваивать температуре численные значения**, устанавливается путем выбора подходящих реперных точек и числа градусов, на которое делится разность температур реперных точек. Чаще всего для этой цели используются точка замерзания и точка кипения воды (находящейся под давлением воздуха, равном 1 атм.). Тщательные измерения с помощью газового термометра отношения температуры кипения T_b к температуре замерзания воды T_i дали значение

$$T_b/T_i \cong 1,36609. \quad (1.2)$$

Выбор величины градуса температуры из условия

$$T_b - T_i = 100 \quad (1.3)$$

определяет значение температуры замерзания воды в установленной таким образом шкале температур

$$T_i \cong 273,15. \quad (1.4)$$

Любая другая температура T , которой соответствует давление газа p в данном газовом термометре, находится как

$$T = T_i \frac{p}{p_i}, \quad (1.5)$$

где p_i - давление в газовом термометре в точке замерзания воды (находящейся под давлением воздуха, равном 1 *атм.*). Определение температуры T по (1.4) будет тем более точным, чем меньше давление p_i (чем более разреженный газ используется в газовом термометре).

Введенная согласно (1.2) - (1.5) температурная шкала газового термометра называется абсолютной шкалой Кельвина или **шкалой абсолютной температуры**. О значениях температуры, определенных по абсолютной шкале говорят как о температуре в градусах Кельвина или температуре по Кельвину. Соответствующие численные значения температуры сопровождаются заглавной буквой К. Шкала Кельвина предусматривает, очевидно, существование абсолютного нуля температуры. Как увидим в дальнейшем, абсолютная температура совпадает с **абсолютной термодинамической температурой**, определяемой на основе постулатов термодинамики.

Существуют другие шкалы температуры, отличающиеся выбором реперных точек и значениями присваиваемых этим точкам температур. Наиболее популярными из них являются шкала Цельсия и шкала Фаренгейта. В шкале Цельсия температура замерзания воды принимается за 0°C , а температура кипения полагается равной 100°C . В шкале Фаренгейта для указанных температур принимаются соответственно значения 32°F и 212°F . При построении той и другой шкалы вода должна находиться под внешним давлением в 1 *атм.* К величине внешнего давления особенно чувствительна точка кипения воды.

Газовый термометр – весьма сложное и громоздкое устройство. Одно надежное измерение температуры может потребовать нескольких месяцев. На практике для точных измерений используется максимально приближенная к шкале абсолютной температуры так называемая **международная практическая температурная шкала**. Данная шкала состоит из тщательно измеренных газовым термометром температур широкого набора реперных точек и строго оговоренной технической процедуры измерения температуры на интервалах между реперными точками. Использование международной практической температурной шкалы делает сопоставимыми результаты измерения температуры, полученные в разных лабораториях. Возможно не самый последний вариант шкалы был согласован в 1968 году Международным комитетом по мерам и весам. Некоторые реперные точки этой шкалы приведены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые реперные точки Международной практической температурной шкалы.

Равновесное состояние	T_{68} °K	t_{68} °C
Тройная точка водорода	13,81	- 259,34
Точка кипения водорода при 1 атм.	20,28	- 252,87
Точка кипения неона при 1 атм.	27,402	- 246,048
Тройная точка кислорода	54,361	- 218,789
Точка кипения кислорода при 1 атм.	90,188	- 182,962
Тройная точка воды	273,16	0,01
Точка кипения воды при 1 атм.	373,15	100
Точка затвердевания цинка	692,73	419,58
Точка затвердевания серебра	1235,08	961,93
Точка затвердевания золота	1337,58	1064,43

Использованный в таб. 1 термин «тройная точка» обозначает состояние системы, в которой существуют в равновесии три фазы данного вещества и нет других веществ. Для воды - это лед, жидкая вода и водяной пар. То, что лед и жидкая вода находятся лишь под давлением собственного пара, которое в тройной точке воды много меньше 1 атм., объясняет, почему температура тройной точки хоть и не на много, но выше температуры замерзания воды при внешнем давлении в 1 атм.