

1.2. Параметры и состояние системы.

Все макроскопические признаки, характеризующие систему и ее отношение к окружающей среде, называются *макроскопическими параметрами* или *параметрами системы*. **Термодинамические параметры** – *физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы* (температура, объем, плотность, давление, масса, намагниченность, электрическая поляризация, теплоемкость при постоянном объеме и другие), т.е. любые признаки, имеющие количественную меру и относящиеся к системе в целом или к ее макроскопическим частям (кроме характеристик потоков энергии и массы, в размерность которых входит время). Свойства, заимствованные термодинамикой у физики, химии, техники рассматриваются в зависимости от типичной термодинамической характеристики – температуры.

Величины, *количественно выражающие термодинамические параметры (свойства)*, называют также *термодинамическими переменными*. Поскольку все они взаимосвязаны, их разделяют на *независимые переменные* и *функции*, что эквивалентно делению математических величин на аргументы и функции. Параметры, поддающиеся прямому измерению, считаются *основными* (температура, давление, плотность, объем, концентрация). Внутренняя энергия, энтропия, энтальпия и другие аналогичные параметры считаются *функциями основных параметров*. Так как параметры взаимосвязаны, то для характеристики состояния системы достаточно задать только определенное число переменных. Эти переменные называют *независимыми*, остальные рассматриваются как функции независимых переменных. Таким образом, одна и та же характеристика в зависимости от контекста может называться *термодинамической величиной, переменной, параметром, функцией или просто свойством*.

Параметры разделяют на **внешние** и **внутренние**. *Внешние параметры* – это величины, определяемые положением не входящих в систему тел (объем, магнитная индукция, напряженность электрического поля, если система находится в соответствующих полях):

$$\{a_i\} \equiv (a_1, a_2, \dots, a_n).$$

Внешние параметры являются функциями координат внешних тел.

Внутренние параметры – это величины, определяемые совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц (температура, давление, внутренняя энергия, плотность, поляризованность, намагниченность):

$$\{b_i\} \equiv (b_1, b_2, \dots, b_m).$$

Поскольку само пространственное расположение входящих в систему частиц – атомов и молекул – зависит от расположения внешних тел, то **внутренние параметры определяются положением и движением частиц системы и значением внешних параметров**.

Естественно, что величины внутренних параметров зависят от внешних параметров. В зависимости от условий, в которых находится система, одна и та же величина может являться как внешним, так и внутренним параметром. Так, при фиксированном положении стенок сосуда объем V является внешним параметром, а давление P – внутренним; в условиях же, когда система находится в сосуде с подвижным поршнем, P становится внешним параметром, а V – внутренним. Число внешних параметров всегда должно быть меньше или равно числу внутренних параметров, т.е. $n \leq m$.

Все термодинамические параметры системы разделяют на **экстенсивные** и **интенсивные**. *Параметры, пропорциональные массе данной системы, значение которых равно сумме значений таких же параметров отдельных частей системы, называются экстенсивными параметрами* (объем, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, энергии Гиббса и Гельмгольца). *Термодинамические параметры, не зависящие от массы термодинамической системы, называются интенсивными параметрами* (давление, температура, концентрация, химический потенциал и др.). Интенсивные величины имеют тенденцию к выравниванию по всему объему системы.

Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое, в то время как интенсивные параметры могут принимать определенные значения в каждой точке системы. Экстенсивные величины, деленные на объем системы, называют **плотностями**, деленные на количество вещества – **молярными свойствами или величинами**, а на массу – **удельными свойствами**. Очевидно, что *плотности, молярные и удельные свойства, также как и частные от деления друг на друга экстенсивных величин, являются интенсивными величинами.*

Интенсивные параметры отражают физико-химическую индивидуальность вещества, а экстенсивные – конкретный, представленный образец вещества. Как следует из определения экстенсивных параметров, они обладают свойством **аддитивности**. Именно благодаря существованию экстенсивных (аддитивных) величин в термодинамике возможны расчеты свойств сложных систем по свойствам их частей или составляющих веществ. Имея данные об интенсивных (удельных или молярных) свойствах ряда веществ, можно по определенным правилам конструировать из них разнообразные сложные системы и теоретически предсказывать их равновесные свойства.

*Совокупность независимых термодинамических параметров определяет **состояние системы**. Состояние, в которое приходит система при постоянных внешних условиях, характеризующееся неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты, называется **равновесным термодинамическим состоянием**. При термодинамическом равновесии выполняются условия механического, термического и химического равновесия (постоянство во всем объеме системы давления, температуры, химического потенциала). Равновесное состояние системы носит динамический характер.*

Термодинамические параметры характеризуют данное состояние системы, т.е. состояние системы в данный момент и не дают сведений о предыстории системы. Следовательно, при переходе системы из одного состояния в другое изменение ее свойств не зависит от пути перехода, а определяется лишь конечным и начальным ее состояниями, т.е. значениями термодинамических параметров в этих равновесных состояниях.