

1.7. Исходные постулаты термодинамики.

Физическая реальность вышеприведенных понятий и определений обосновывается экспериментальными фактами и формулируется в виде постулатов.

Существование не изменяющихся во времени термодинамических систем вводится **постулатом о термодинамическом равновесии (исходное положение термодинамики)**: *любая изолированная система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно выйти из него не может*. Этот постулат определяет границы применимости термодинамики, исключая из рассмотрения системы, для которых равновесное состояние невозможно, а также все явления, связанные с большими самопроизвольными отклонениями от равновесного состояния.

Из данного постулата следует, во-первых, *ограниченность во времени любых макроскопических изменений, происходящих в изолированной системе в ходе ее релаксации*. Во-вторых, то, что каждая система имеет термодинамические свойства, которые не зависят от ее предыстории, и являются функциями состояния системы в равновесии.

Равновесное состояние, как следует из основного положения термодинамики, *можно изменить только с помощью внешнего воздействия*. При этом всегда существует хотя бы одно свойство системы, которое должно измениться при определенном контакте с внешней средой (например, увеличение объема внешней среды равняется уменьшению объема системы).

В термодинамике выделяют свойства системы, которые непосредственно связаны с воздействием на нее внешней среды (внешние параметры), и используют их в качестве независимых переменных, определяющих состояние системы. Однако одних внешних параметров недостаточно, чтобы задать равновесное состояние системы, так как это состояние можно изменять, не изменяя внешних переменных. Для этого достаточно нарушить полную изоляцию внутренне равновесной системы и привести ее в тепловой контакт с внешней средой (дать возможность системе обмениваться энергией, сохраняя ее внешние свойства).

Опыт показывает, что если две равновесные системы A и B привести в тепловой контакт (граничная поверхность диатермична), то независимо от различия или равенства у них внешних параметров a_i , они или останутся в равновесии, или равновесие в них нарушится, но через

некоторый промежуток времени обе системы придут в другое равновесное состояние.

Принцип термического равновесия гласит: *если две системы, обозначенные как A и B , находятся порознь в термическом равновесии с третьей системой C , то они находятся в термическом равновесии друг с другом.* Принцип термического равновесия получил название **Нулевого закона термодинамики**. *Постулат о температуре (Второе исходное положение термодинамики) утверждает, что существует интенсивная функция состояния равновесной системы – температура.* Равенство температур двух или нескольких систем является необходимым условием их равновесия между собой. Температура является тем внутренним параметром (свойством), который наряду с внешними свойствами (параметрами) должна определить состояние термодинамического равновесия. Температура является равновесным термодинамическим параметром, так как существует у термодинамически равновесных систем.

Постулат о существовании температуры устанавливает, что состояние термодинамического равновесия определяется совокупностью внешних параметров и температурой. Следовательно, *внутренние параметры хотя и характеризуют состояние системы, но не являются независимыми параметрами равновесной системы.*

Таким образом, **второй постулат термодинамики** может быть сформулирован и так: *все равновесные внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры.* Второе положение термодинамики в этой формулировке позволяет определять изменение температуры тела по изменению какого-либо внутреннего параметра, на чем основано устройство различных термометров.

Так как энергия системы является ее внутренним параметром, то при равновесии она будет также функцией внешних параметров и температуры. Выражая температуру через энергию и внешние параметры, можно сформулировать второй постулат в следующем виде: *при термодинамическом равновесии все внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и энергии.*

Функциональная связь энергии и температуры отражается в **третьем постулате (исходном положении) термодинамики**: *при заданных внешних параметрах энергия системы является монотонной функцией температуры.*

Таким образом, исходные постулаты термодинамики (**о равновесии, о температуре, о зависимости энергии от температуры**) гарантируют возможность использования в качестве аргументов

термодинамических функций равновесных систем полного набора внешних параметров и температуры или энергии. Независимые переменные могут быть выбраны иначе (при сохранении их общего числа), однако их замена в указанном основном, каноническом, наборе требует дополнительных обоснований.

*Число независимых параметров (переменных), достаточное для описания состояния равновесной системы, называют **общей вариантностью равновесия**, оно (за счет температуры) на единицу больше числа внешних параметров.*

Если открытая система содержит K компонентов и может изменять свой объем, то число внешних параметров будет $(K + 1)$, а **вариантность** – при полном равновесии равна $(K + 2)$. Этим числом учитывается возможность существования теплового, механического и K диффузионных контактов системы с окружением. *Каждый дополнительный контакт увеличивает вариантность на единицу, поскольку добавляется один внешний независимый параметр.* Например, если система находится в электрическом поле, заметно влияющем на ее свойства, вариантность будет $(K + 3)$.

Постоянство некоторых из параметров уменьшает вариантность системы. При фиксированных массах компонентов, т.е. для закрытых систем, при отсутствии внешних полей и поверхностных эффектов, справедливо **правило Дюгема**: *общая вариантность равновесия равняется двум вне зависимости от числа компонентов и их распределения внутри системы.* Система изолированная или имеющая с внешней средой только тепловой контакт, является *моновариантной*.