координаты менялись на бесконечно малую величину для каждого элемента процесса, но чтобы давление и вообще все обобщенные силы системы P_1, P_2,... также изменялись непрерывно. Если это дополнительное условие не наложено, то может оказаться, что квазистатический процесс не даст той работы, которая для элемента процесса выражается уравнением (3.9)

$$\delta A = pdv + P_1 dq_1 + P_2 dq_2 + \ldots$$

Может даже оказаться, что хотя обобщенные координаты изменяются каждый раз на бесконечно малую величину, но система вообще не совершает никакой работы. Я уже приводил пример такого, как я его называю, псевдоравновесного процесса (см. стр. 74).

Еще раз рассмотрим этот, как мне кажется, весьма поучительный пример. Мы представляем, что газ заключен в цилиндр; на его внутренних стенках на элементарно близком расстоянии друг от друга имеется ряд штифтиков, задерживающих движение поршня. Эти штифтики при желании могут быть задвинуты внутрь пазов, сделанных в стенках цилиндра. Если бы газ испытывал равновесный процесс расширения, то точка, изображающая состояние тела в диаграмме (p, v), перемещалась бы по изотерме и газ производил работу, равную подводимой теплоте. Такой процесс квазистатичен и обратим. Но можно провести газ через те же состояния на изотерме, не получив никакой работы. Для этого вдвинем в пазы первую пару штифтиков, удерживающих поршень. Тогда (если поршень невесом) давление, развиваемое газом, больше не будет ничем уравновешено, газ испытывает элементарно малое расширение, не преодолевая никакой силы, и придет к смежному состоянию на изотерме. (Температура не изменится, поскольку внутренняя энергия газа U есть функция одной температуры, а процесс адиабатен и происходит без совершения и затраты работы, т. е. при $U = \text{const}$.) Через некоторое время вдвинем в пазы следующую пару штифтиков и т. д. Очевидно, этот процесс расширения газа без производства работы является процессом необратимым. Изменение состояния газа при таком псевдоравновесном процессе характеризуется ломаной линией, спадающей при каждом бесконечно малом этапе расширения к оси абсцисс. Действительно, давление на газ падает до нуля в момент, когда штифтики введены в пазы и вслед за тем снова возрастает до нормальной величины, как только поршень передвинется до следующей пары штифтиков. Чтобы псевдоравновесный процесс был исключен из категории квазистатических процессов, очевидно, *нужно при определении квазистатического процесса потребовать, чтобы не только обобщенные координаты, но и все вообще параметры, в частности обобщенные силы, изменялись непрерывно.*

3.21. Термодинамическая неравновесность лабильных состояний

Чтобы доказать, что равновесный процесс в моем определении адекватен процессу квазистатическому, предварительно нужно показать, что так называемое лабильное (неустойчивое) равновесие системы не является состоянием термодинамически равновесным. Обычное расчленение равновесий на устойчивые и неустойчивые, как известно, легко может быть выражено математически. А именно, равновесие устойчиво (стабильно), если производная от обобщенной силы по той обобщенной координате, которую эта сила стремится увеличить, взятая при неизменности других обобщенных координат, представляет собой величину отрицательную или, в крайнем случае, равную нулю:

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial q_i}\right)_{q_{j \neq i}} \leqslant 0. \tag{3.28}$$

Иначе говоря, *равновесие устойчиво (стабильно), если знаки изменения координаты и силы противоположны для всех сил, стремящихся увеличить сопряженые с ними координаты.* Если это условие не соблюдено, но тем не менее равновесие существует, то такое равновесие является лабильным.

Мне кажется, что имеется глубокое содержание в утверждении, что *лабильное равновесие не является термодинамическим равновесием.*

Что мы понимаем под термодинамическим равновесием? Об этом уже была речь ранее. Напомню, что по принятому нами определению система находится в термодинамическом равновесии, когда она сколь угодно долго пребывает при неизменном значении всех параметров состояния, причем эта неизменность параметров не вызывается протеканием какого-либо процесса, воздействующего на систему извне, например процесса теплопередачи, диффузии и т. д. Руководствуясь постулатом о самоненарушимости равновесных состояний, мы утверждаем, что если некоторый промежуток времени система пребывала в равновесии, то это равновесие самопроизвольно никогда не нарушится.

Говоря о постулате самоненарушимости равновесных состояний, я уже отметил, что он находится в противоречии со статистическим пониманием энтропии и учением о флуктуациях. Статистика устанавливает, что любая величина, характеризующая состояние системы, рано или поздно претерпевает более или менее значительные флуктуационные изменения, являющиеся следствием молекулярных движений.

Как и раньше, будем считать, что любая обобщенная сила P_i стремится увеличить сопряженную с ней координату q_i: это так называемые «прямые» координаты. Если бы в числе рассматриваемых встретилась «инверсированная» координата, которую сопряженная с ней сила стремится уменьшить, то мы могли бы заменить эту координату «прямой», например равной ей по величине, но противоположной по знаку или же равной разности между некоторой константой и инверсированной координатой. Пусть рассматриваемая нами система поставлена в такие условия, что все внешние силовые воздействия на нее поддерживаются неизменными; например, обобщенная сила P_1 уравновешена на значении $P_1' = \text{const}$, сила P_2 уравновешена на значении $P_2' = \text{const}$ и т. д.

Допустим, что координата q_1 испытала самопроизвольное флуктуационное положительное приращение: $\partial q_1 > 0$. Если при этом сила P_1 получает положительное приращение $\partial P_1 > 0$ (а оно будет таким при лабильном равновесии), то внешнее воздействие $P_1' = \text{const}$ будет превзойдено $|P_1 + \partial P_1| > |P_1'|$ и, следовательно, система будет испытывать дальнейшее возрастание координаты q_1, т. е. отойдет от состояния равновесия. Чтобы этого не случилось, положительному приращению координаты $\partial q_1 > 0$ должно соответствовать отрицательное приращение силы $\partial P_1 < 0$; тогда новое значение обобщенной силы окажется меньше, чем внешнее воздействие, вследствие этого координата q_1 начнет убывать и вернется к первоначальному значению.

Легко видеть, что аналогичный результат получается и для случая отрицательного изменения координаты. Действительно, если q_1 уменьшилось, а P_1 в соответствии с критерием устойчивости увеличилось, то развиваемая системой сила $|P_1 + \partial P_1|$ превысит внешнее воздействие, вследствие этого координата q_1 станет увеличиваться и, следовательно, первоначально возникшее спонтанное уменьшение координаты окажется устраненным. Для лабильного состояния, когда одновременно $\partial q_1 < 0$ и $\partial P_1 < 0$, внешнее воздействие превысит новое значение силы $|P_1 + \partial P_1|$; поэтому координата q_1 будет убывать и система еще дальше отойдет от состояния равновесия. Таким образом, в случае лабильного состояния всякое самопроизвольно возникшее в системе флуктуационное изменение координаты влечет за собой удаление системы от первоначального равновесия.

Итак, с одной стороны, чтобы иметь право пользоваться постулатом самоненарушимости равновесных состояний (а для построения термодинамики это необходимо) и, с другой стороны, учитывая, что в действительности самопроизвольные флуктуационные изменения координат неизбежны, мы, очевидно, должны считать, что лабильные состояния не являются состояниями термодинамического равновесия. Ясно, что в этом утверждении в скрытой форме отражено статистическое понимание термодинамики. Поэтому нет ничего удивительного, что, пользуясь указанным утверждением, можно доказать, что квазистатический процесс дает наибольшую работу, откуда непосредственно следуют предложенное мной определение равновесности процесса и тот простой способ вывода термодинамических неравенств, который был изложен в начале этой главы.

3.22. Максимальная работа как условие равновесности процесса

Сопоставим два смежных состояния системы и рассмотрим переход из одного состояния в другое, сначала посредством квазистатического, потом посредством какого-либо нестатического процесса, и сравним работу, производимую системой и в этих двух случаях. Для простоты проведем это сопоставление только в отношении одной из обобщенных сил, развиваемых системой, причем, как и раньше, будем считать, что координата, сопряженная с этой силой, является «прямой», т. е. сила P_1 стремится увеличить координату q_1. Это не нарушает общности рассмотрения, так как инверсированные координаты, как уже говорилось, всегда могут быть заменены прямыми, и все выводы, касающиеся работы рассматриваемой силы, справедливы и для работы других сил системы.

Допустим, что переход к смежному состоянию системы связан с ростом координаты q_1. Тогда, поскольку лабильные состояния исключены из числа состояний, проходимых системой при квазистатическом процессе, то по критерии стабильности сила P_1 имеет в смежном состоянии величину, меньшую чем в исходном (при $\partial q_1 > 0$ $\partial P < 0$). Следовательно, нестатический переход к рассматриваемому смежному состоянию вызывается более или менее резким снижением внешнего воздействия, которое в исходном состоянии уравновешивало силу P_1, и происходит при таком эффективном (среднем) значении этой силы, которое меньше исходного:

$$P_{1\text{эфф}} < P_1. \tag{3.29}$$

Отсюда, умножив обе части (3.29) на положительную величину dq_1, заключаем, что работа, производимая системой при нестатическом переходе, всегда меньше работы квазистатического перехода в то же смежное состояние:

$$\delta A_{\text{неравн}} < \delta A_{\text{равн}}. \tag{3.30}$$

Если переход в смежное состояние сопряжен не с приращением, а с убылью координаты q_1, то по критерию стабильности это смежное состояние характеризуется бо́льшей величиной рассматриваемой силы, чем исходное состояние (при $\partial q_1 < 0$ $\partial P_1 > 0$). В этом случае нестатический переход к смежному состоянию вызывается и происходит, когда внешнее воздействие более или менее значительно превышает равновесное значение силы P_1:

$$P_{1\text{эфф}} > P_1. \tag{3.29'}$$

Умножив обе части этого неравенства на отрицательную величину q_1, отчего знак неравенства переменится на обратный, видим, что и в этом случае алгебраически

$$\delta A_{\text{неравн}} < \delta A_{\text{равн}}. \tag{3.30'}$$