

вследствие некоторых методологических соображений для обоснования теории потенциалов вместо гиббсовских условий равновесия я пользуюсь одним из самых фундаментальных принципов термодинамики — принципом максимальной работы. Этот принцип был довольно подробно рассмотрен и уточнен в гл. III.

7.4. Выводы закона термодинамического равновесия из принципа максимальной работы

Определив термодинамический потенциал, мы условились рассматривать только такие процессы, когда и максимальная и фактически производимая системой работа не зависит от пути процесса.

Для общности примем, что сопоставляемые друг с другом состояния I и 0 являются в одних случаях состояниями равновесными и в других случаях состояниями неравновесными. Когда рассматриваемое и нулевое состояния системы неравновесны или неравновесно хотя бы одно из них, то для получения максимально возможной работы A_{\max} нужно было бы осуществить квазиравновесный переход системы из 0 в I . Согласно принципу максимальной работы, работа, производимая системой, при самопроизвольном или же вынужденном неравновесном переходе системы из состояния 0 в I всегда меньше, чем та работа, которая могла бы быть произведена системой при том же переходе, осуществленном равновесно или квазиравновесно; т. е. $A_{\text{факт}}$ всегда меньше, чем A_{\max} . Это означает, что убыль термодинамического потенциала для указанных процессов положительна:

$$-\Delta\phi = A_{\max} - A_{\text{факт}} > 0.$$

Принцип максимальной работы в гл. III был нами доказан для изолированных, адиабатно изолированных и изотермических систем. Теперь же мы должны построить теорию, охватывающую какие угодно системы. В связи с этим поступим следующим образом. Изучаемую систему будем называть в дальнейшем *основной*; образуем также расширенную систему, включив в нее все те тела, которые для основной системы служат нагревателями, холодильниками или термостатами.

Важно при этом отметить следующее. Мы должны озаботиться, чтобы тела, составляющие дополнительную часть расширенной системы, исполняли только функции теплоприемников или теплоисточников, но не производили и не потребляли на себя никакой работы. Некоторые из этих тел могут в расширенной системе термически соприкасаться с основной системой. Другие на данной стадии процесса могут быть отделены от основной системы не пропускающими тепла оболочками. Таким образом, наша расширенная система есть адиабатно изолированная система, производящая работу исключительно за счет основной системы (стало быть, величина $A_{\text{факт}}$ для расширенной системы есть в то же время работа, фактически производимая основной системой).

Теперь, пользуясь принципом максимальной работы, мы легко можем установить условия равновесия любой системы. Рассуждаем так.

Когда расширенная система в целом находится в состоянии термодинамического равновесия, то и основная система, составляющая часть расширенной, также, очевидно, пребывает в термодинамическом равновесии. И наоборот, если состояние основной системы неравновесно, то уже не может считаться равновесным состояние расширенной системы. Принцип максимальной работы утверждает, что для всех возможных процессов в адиабатно изолированной системе (как самопроизвольных, так и вынужденных неравновесных)

$$\delta A_{\max} - \delta A_{\text{факт}} \geq 0. \quad (7.4)$$

Категория равновесных и квазиравновесных процессов также охватывается этим соотношением, поскольку в нем наряду со знаком «больше» поставлен также знак равенства. Мы, однако, временно оставим в стороне равновесные и квазиравновесные переходы и даже вынужденные неравновесные переходы. Тогда, имея в виду одни только самопроизвольные процессы, мы можем в вышеприведенном соотношении ограничиться знаком «больше», отбросив знак равенства. Согласно сделанному ранее соглашению, обстановка опытов такова, что A_{\max} и $A_{\text{факт}}$ являются функциями состояния. В соответствии с этим вышеприведенное неравенство для всех самопроизвольно идущих в системе процессов можно переписать так:

$$\delta(A_{\max} - A_{\text{факт}}) > 0. \quad (7.4')$$

Стало быть, если наша адиабатно изолированная расширенная система находится в таком состоянии, что для всех возможных бесконечно малых изменений состояния, которые могли бы возникнуть в системе самопроизвольно,

$$\delta(A_{\max} - A_{\text{факт}}) \leq 0,$$

то ни одно из этих самопроизвольных изменений состояния не может реализоваться. Следовательно, в этом случае расширенная система в целом, а стало быть, и основная система пребывают в термодинамически равновесном состоянии.

Если учесть определение понятия термодинамического потенциала (7.1), то предыдущее неравенство, являющееся фундаментальным условием термодинамического равновесия, можно переписать так:

$$-\delta\phi \leq 0, \quad (7.5)$$

или, что то же,

$$\delta\phi \geq 0. \quad (7.5')$$

Следовательно, система находится в термодинамическом равновесии тогда, когда термодинамический потенциал системы, определяемый заданными условиями опыта, минимален.

7.5. О понятии самопроизвольности процесса

Только что высказанный фундаментальный закон термодинамического равновесия иначе можно выразить так: *самопроизвольно возникают только такие процессы, которые, по крайней мере в начальный момент, приводят к убыли термодинамического потенциала.*

В связи с такой формулировкой закона равновесия возникает необходимость детальнее рассмотреть понятие «самопроизвольности» процесса. Мне кажется, что анализу этого понятия в логическом обосновании термодинамики не было уделено достаточного внимания.

Когда речь идет о вполне изолированной системе, понятие самопроизвольного процесса является самоочевидным: всякий процесс, возникший и протекающий в изолированной системе, есть процесс самопроизвольный. Но понятием «самопроизвольности» процесса пользуются шире, применяя его к системам неизолированным, например к системам, помещенным в термостат, и к системам адиабатным. Как известно, адиабатная система, в отличие от изолированной системы, имеет возможность производить или потреблять работу; здесь устранены только теплообмен с окружающими телами. Если бы мы сказали, что в адиабатно-изолированной системе самопроизвольным процессом должен считаться процесс, протекающий без отдачи и потребления работы, то (в желании избежать какую-либо трудность) мы