

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

просто подменили бы случай адиабатно-изолированной системы случаем вполне изолированной системы, где всякий процесс есть процесс самопроизвольный.

Правильнее считать, что в случае адиабатно-изолированной системы самопроизвольным процессом является любой процесс, который *не вынуждается извне затратой работы*. Возьмем, например, газ, заключенный в цилиндр с подвижным поршнем; пусть цилиндр и поршень будут непроницаемы для тепла. Это, как известно, простейший пример адиабатно-изолированной системы. Если в цилиндре, находящемся в вакууме, сделать отверстие, то газ будет самопроизвольно выходить из цилиндра в вакуум. В этом случае работа не производится. Если же с поршня снять нагрузку, которая уравнивала давление газа, то газ будет самопроизвольно расширяться, перемещая поршень и производя работу поднятия оставшегося груза. Итак, под «самопроизвольностью» процесса (в случае адиабатной изолированности системы) надлежит подразумевать тенденцию к производству работы.

В противоположность двум приведенным примерам мы будем называть процесс *вынужденным*, когда на него приходится затрачивать работу. Например, если рывком резко увеличить внешнее давление на поршень, то газ окажется сжатым и адиабатно нагретым; общепринято считать такой процесс вынужденным.

Условность термина «самопроизвольный процесс» сразу обнаруживается, если перейти к рассмотрению более сложных примеров.

Возьмем ту же систему: газ, заключенный в цилиндр с подвижным поршнем. На поршне лежит несколько гирь, которые в совокупности уравнивают своим весом давление газа. На некоторой высоте над поршнем на горизонтальной подставке покоится тяжелый груз. Поршень посредством особого механизма так связан с этим грузом, что, если газ начнет расширяться, механизм сдвинет груз, лежавший на горизонтальной подставке, и груз упадет всей своей тяжестью на поднимающийся поршень. Такая система (включая механизм и груз) является изолированной. Если нарушить равновесие системы, сняв несколько небольших гирь с поршня, система испытает самопроизвольный процесс, в первой стадии которого газ немного расширится, а в последующей стадии газ будет сильно сжат тяжестью груза. Однако по отношению к газу, который представляет собой адиабатно-изолированную часть системы, только первая стадия этого процесса (расширение газа) будет самопроизвольным процессом. Что же касается последующего сжатия газа, то этот процесс, будучи самопроизвольным для изолированной системы в целом, для адиабатной ее части является вынужденным неравновесным процессом. В более общем случае какой угодно системы (термически не изолированной) под «самопроизвольностью» процесса подразумевается тенденция к производству системой работы или к отдаче системой тепла.

Приведенная в начале данного раздела перефразировка закона термодинамического равновесия показывает, что тенденция к производству системой работы и к отдаче тепла сопряжена с убылью термодинамического потенциала.

7.6. Вывод общей формулы термодинамических потенциалов

Мне кажется, что существенное преимущество той формы теории потенциалов, в которой я излагаю здесь эту теорию (сознательно отступив от текста Гиббса), заключается в возможности указать общую формулу, определяющую все виды термодинамических потенциалов для любых заданных условий, причем эта общая формула получается в высшей степени просто.