

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.

Обратимся к основному уравнению термодинамики, написанному для равновесного или квазиравновесного элемента процесса:

$$\delta Q = dU + \delta A_{\max}.$$

Поскольку в это основное уравнение термодинамики мы хотим ввести термодинамический потенциал, нам предстоит сделать простое преобразование, заключающееся в том, что из обеих частей уравнения мы должны вычесть работу, фактически производимую системой (когда для рассматриваемого элемента процесса не все развиваемые системой силы уравновешены):

$$\delta Q - \delta A_{\text{факт}} = dU + (\delta A_{\max} - \delta A_{\text{факт}}).$$

Вспомним теперь сделанное нами соглашение рассматривать только такую обстановку опытов, когда и максимальная работа, и фактически производимая работа являются функциями состояния. Это позволяет в выражении $(\delta A_{\max} - \delta A_{\text{факт}})$ вынести знак вариации за скобки. Приняв это во внимание, перепишем предыдущее выражение следующим образом:

$$- \delta (A_{\max} - A_{\text{факт}}) = dU - \delta Q + \delta A_{\text{факт}}.$$

Вновь воспользовавшись тем, что по условию опытов производимая работа, а следовательно, и получаемая системой теплота — функции состояния, интегрируем вышеприведенное уравнение в пределах от состояния 0 до 1

$$- (A_{\max} - A_{\text{факт}}) = U - U_0 - Q + A_{\text{факт}}.$$

Учитывая (7.1), получаем искомую общую формулу для термодинамических потенциалов

$$\varphi - \varphi_0 = U - U_0 - Q + A_{\text{факт}}. \quad (7.6)$$

Эта формула настолько обща, что, пожалуй, полезно сразу несколько сузить ее. Она справедлива, в частности, для того весьма общего случая, когда температура рассматриваемой системы не только меняется во время процесса, но когда и в различных участках системы и на каждой стадии процесса, включая состояния 1 и 0 , она неодинакова. Этот слишком общий случай редко рассматривают в приложениях термодинамики.

Обычен тот случай, когда если не промежуточные, то хотя бы начальное и конечное состояния системы являются равновесными. В этом случае всегда принципиально возможно осуществить равновесный переход системы из 0 в 1 через ряд промежуточных состояний, из которых каждое характеризуется некоторой определенной, одинаковой во всех участках системы температурой. Тогда в (7.6) весьма общее обозначение элемента тепла δQ можно заменить через $\delta Q_{\text{равн}} = TdS$.

Если бы мы отказались от такого сужения формулы (7.6), то эта формула могла бы служить для вычисления потенциалов неравновесных состояний системы по теплоте и работе квазиравновесного перехода $0 \rightarrow 1$. Следуя, однако, обычному ограничению приложений термодинамики, мы будем считать интересующее нас состояние 1 системы равновесным. Тогда (7.6) упрощается следующим образом:

$$\varphi - \varphi_0 = U - U_0 - \int_0^1 T dS + \delta A_{\text{факт}}. \quad (7.7)$$

Чтобы приблизить наше изложение теории потенциалов к изложению Гиббса, мы еще несколько сузим формулу (7.7). Вспомним сделанное нами определение: мы называли систему пассивной, если из всех сил, развиваемых ею, уравновешено только давление, оказываемое системой на оболочку. Для пассивных систем фактически производимая системой работа пред-

ставляет собой работу расширения. Возможны случаи, когда при равновесии системы отдельные подвижные части оболочки находятся при неодинаковом давлении. Поэтому в общем случае работа расширения в процессе

$0 \rightarrow 1$ выразится суммой $\sum_0^1 p_i dv_i$, причем $\sum v_i = v$ есть общий объем

системы. Если же система частично активирована, то в величину $A_{\text{факт}}$ наряду с работой расширения входит еще работа тех обобщенных сил, которые уравновешены внешними силами. Обозначим эти обобщенные силы через P_n , а соответствующие координаты через q_n . Тогда

$$A_{\text{факт}} = \sum_0^1 \int_0^1 p_i dv_i + \sum_0^1 \int_0^1 P_n dq_n. \quad (7.8)$$

Подставляя это выражение в (7.7), получаем формулу

$$\Phi - \Phi_0 = U - U_0 - \int_0^1 T dS + \sum_0^1 \int_0^1 p_i dv_i + \sum_0^1 \int_0^1 P_n dq_n, \quad (7.9)$$

определяющую все термодинамические потенциалы равновесного состояния системы. Из этой формулы, как пояснено ниже, легко получаются, в частности, четыре потенциала Гиббса, сыгравшие такую большую роль в развитии термодинамики. Кроме того, формула (7.9) позволяет установить вид потенциала для всех случаев, которые ни Гиббсом, ни другими авторами еще не были рассмотрены.

7.7. Анализ общей формулы, определяющей термодинамические потенциалы. Четыре потенциала Гиббса

Формула (7.9) указывает, как должны быть определены условия опыта, чтобы фактически производимая работа, а также максимально возможная работа не зависели от пути процесса и, следовательно, являлись бы функциями состояния. Мы видим, что условия опыта должны быть оговорены так, чтобы имелась возможность вычислить интегралы, входящие в (7.9). Стало быть, обстановка опытов должна быть такова, чтобы, во-первых, существовала определенная зависимость между температурой и энтропией

$$f_1(T, S) = \alpha = \text{const.} \quad (7.10)$$

В частном случае функция f_1 может сводиться к прямолинейной зависимости такого типа, что для всех значений температуры энтропия остается неизменной или же, наоборот, для всех значений энтропии температура остается неизменной. Эти два случая рассмотрены Гиббсом. В более общем случае зависимость (7.10) может быть дана в виде какой угодно (допускающей интегрирование) функциональной связи между температурой и энтропией. Необходимо только, чтобы условия опыта автоматически обеспечивали эту функциональную связь между T и S .

Во-вторых, обстановка опытов должна быть такова, чтобы существовала определенная зависимость между давлением и объемом. Если при равновесии системы давление на все подвижные части оболочки одинаково

$$\left(\sum \int p_i dv_i = \int p dv \right),$$

то условия опытов должны гарантировать зависимость

$$f_2(p, v) = \beta = \text{const.} \quad (7.10')$$