

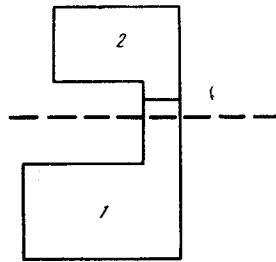
другие силы того же рода или иного происхождения остаются неуравновешенными. Здесь, однако, неуместно анализировать эти примеры, принципиально не более сложные, чем уже рассмотренные нами, но требующие знакомства с многочисленными специальными параметрами, достаточно полно характеризующими термодинамическое состояние подобных систем.

7.9. Примеры термодинамических потенциалов пассивных систем

В предыдущем параграфе речь шла об активированных системах и было показано, что во многих случаях, интересных для приложений термодинамики, полный потенциал активированной системы складывается из гиббсовского потенциала и некоторой дополнительной функции. Конечно, гиббсовский потенциал входит в выражение полного потенциала только тогда, когда условия опытов определены неизменностью T или S , а также неизменностью p или v .

Могут встретиться случаи, даже среди весьма простых в конструктивном отношении систем, когда условия опытов, обеспечивающие применимость одного из потенциалов Гиббса, являются стеснительными и когда оказывается более удобным придать требованиям (7.10) и (7.10') какую-либо иную, негиббсовскую форму. Тогда и для пассивной системы потенциал будет иметь несколько необычный вид.

Рис. 23. Термодинамическая система
 1 — рассматриваемая система ($T = \text{const}$); 2 — «газовая подушка» ($T' = \text{const}$)



Представим себе, например, что изучаемая система помещена в термостат, но ни давление, ни объем ее не поддерживаются неизменными, а связь между давлением и объемом автоматически регулируется и энтальпической «газовой подушкой», как это схематически показано на рис. 23. Под «газовой подушкой» мы подразумеваем здесь некоторый объем v' газа, температура которого может быть отличной от температуры рассматриваемой системы. Легко подвижный поршень, не пропускающий тепло, отделяет «газовую подушку» от интересующей нас системы. В данном случае зависимость (7.10') между давлением p и объемом v интересующей нас системы определяется уравнением

$$p(V - v) = \beta = \nu RT' = \text{const},$$

где V — суммарный объем рассматриваемой системы и газовой подушки, ν — число молей газа в «подушке», $V = v + v' = \text{const}$.

Обращаясь к формуле (7.11) и принимая во внимание, что $dv = -dv'$, а $v' = \nu RT'/p$ и, стало быть,

$$dv' = -\frac{\nu RT'}{p^2} dp,$$

находим

$$\int p dv = \int \frac{\nu RT'}{p} dp = \nu RT' \ln p.$$

Таким образом, потенциалом пассивной системы, давление которой автоматически регулируется изотермической газовой подушкой, является функция

$$\varphi = U - TS + \beta \ln p, \quad (7.25)$$

где $\beta = \text{const}$.

Если бы в разобранных выше примерах активированных осмотических систем условие $p = \text{const}$ мы заменили применением газовой подушки, то в формулах (7.16) — (7.20) вместо гиббсовской функции мы должны были бы поставить функцию (7.25).

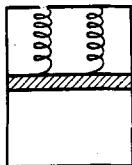


Рис. 24. Адиабатная система, давление в которой регулируется амортизатором

Аналогично предыдущему нетрудно установить вид потенциала для изотермической пассивной системы с адиабатной газовой подушкой. В этом случае мы должны были бы, очевидно, исходить не из уравнения Клапейрона — Менделеева, а из уравнения Пуассона; соответственно этому соотношение (7.10') запишется так:

$$p^{1/\kappa} (V - v) = \beta = \text{const},$$

где V , как и раньше, есть суммарный неизменный объем рассматриваемой системы и газовой подушки, а $\kappa = C_p/C_v$ для газа, наполняющего подушку. Простое вполне аналогичное вычисление приводит к следующему выражению для потенциала данной системы:

$$\varphi = U - TS + \frac{\beta}{\kappa - 1} p^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}}. \quad (7.26)$$

В некоторых случаях для пассивных систем термодинамический потенциал, получаемый по формуле (7.11), столь же просто может быть получен из гиббсовского потенциала для расширенной системы. Примером может служить адиабатная система, давление которой регулируется идеально упругим пружинным амортизатором (рис. 24). Обозначим через v_0 тот объем системы, который соответствует положению поршня, когда пружины не сжаты и не растянуты. Смещение поршня из этого положения обозначим через x , коэффициент возвращающей силы всей совокупности пружин обозначим через K , а площадь поперечного сечения цилиндра через s . Сила, действующая на пружины ps , по закону Гука численно равна Kx . Смещение x можно представить как отношение $(v - v_0)/s$. Стало быть,

$$\frac{v - v_0}{p} = \beta = \text{const},$$

где $\beta = s^2/K$. Отсюда

$$dv = \beta dp \quad \text{и} \quad \int p dv = \frac{\beta}{2} p^2.$$

Следовательно, потенциал данной системы

$$\varphi = U + \frac{\beta}{2} p^2. \quad (7.27)$$

Здесь U — энергия рассматриваемой системы, а $(\beta/2) p^2$ — упругая энергия пружин. Таким образом, в данном случае функция (7.27) представляет со-

бой не что иное, как гиббсовский потенциал расширенной изолированной системы.

К формуле (7.25) также можно было бы прийти из выражения гиббсовского потенциала для расширенной системы; то же можно сказать и про формулу (7.26), последний член которой представляет собой энергию газа в «подушке» (в чем нетрудно убедиться, если рассмотреть значение параметра β , определяемого в данном случае уравнением Пуассона).

Мне кажется, однако, что даже для более или менее узкого класса пассивных систем излагаемая мной форма теории термодинамических потенциалов имеет то существенное преимущество, что для определения вида потенциала по формуле (7.11) нет необходимости рассматривать (как часть расширенной системы) приспособления, обеспечивающие автоматическую связь между давлением и объемом и между температурой и энтропией. Например, если нам указано, что посредством каких-то (весьма сложных) приспособлений для всех возможных изменений состояния системы поддерживаются неизменными произведения

$$TS = \alpha = \text{const}, \quad pv = \beta = \text{const},$$

то, не вдаваясь в рассмотрение расширенной системы, включающей в себя упомянутые приспособления, мы сразу можем сказать на основании формулы (7.11), что потенциал интересующей нас системы имеет вид

$$\varphi = U + \alpha \ln T - \beta \ln p. \quad (7.28)$$

7.10. Закон обратимого процесса и метод вычисления максимальной работы

Первым фундаментальным законом теории термодинамических потенциалов является уже выведенный нами закон термодинамического равновесия, согласно которому система пребывает в равновесии тогда и только тогда, когда ее термодинамический потенциал минимален, т. е. когда любая совместимая с обстановкой системы вариация потенциала больше нуля (устойчивое равновесие) или равна нулю (нормальное равновесие):

$$\delta\varphi \geq 0.$$

В частности, согласно указанному закону равновесие адиабатно-изолированной системы определяется условием

$$\begin{aligned} \delta U &\geq 0 && \text{при } v = \text{const}, \\ \delta H &\geq 0 && \text{при } p = \text{const}, \end{aligned}$$

а системы, помещенной в термостат, — условием

$$\begin{aligned} \delta F &\geq 0 && \text{при } v = \text{const}, \\ \delta Z &\geq 0 && \text{при } p = \text{const}. \end{aligned}$$

Вторым фундаментальным законом теории термодинамических потенциалов является закон обратимого процесса, гласящий, что *процесс обратим тогда и только тогда, когда термодинамический потенциал системы остается во время процесса неизменным.* (Лучше было бы пользоваться здесь термином «равновесный» процесс, так как понятие обратимого процесса, строго говоря, относится только к изолированной системе. Но почти общепринято применять термин «обратимый», кроме прямого смысла этого слова, также и в качестве синонима «равновесности», что в некоторой мере оправдывается связью этих понятий.) Сформулированный сейчас закон обратимого процесса с очевидностью вытекает из сделанного нами определения понятия