

ОБОБЩЕНИЕ ПРИНЦИПОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

Представляет существенным установить, что соотношения, полученные из теории векторно-броуновских процессов, могут быть получены из самой термодинамики в ее классической форме и, следовательно, не находятся в противоречии с ней. Кроме того, при рассмотрении информации и мышления мы всегда имеем дело не с чисто самопроизвольными процессами, но с процессами, которые осуществляются с участием определенного механизма — мозга. Поэтому важно сравнить характеристики этих двух типов процессов и выяснить, что вносит механизм в их термодинамику. С этим же, как будет видно, связан фундаментальный вопрос об эргодности и неэргодности процессов.

Об обратимости термодинамических процессов

Обычный способ рассмотрения процессов в термодинамике заключается в выделении из всей природы данной системы изучаемых тел и определении термодинамических изменений, происходящих в этой системе. Вся остальная природа определяется как внешняя среда, изменения которой не рассматриваются при анализе.

Рассмотрим термодинамику процесса $I \rightarrow II$ в его необратимой и обратимой форме.

Так как бесконечность природы совмещается с бесконечностью протекающих в ней процессов, причем эти бесконечности одного порядка, то на систему, где протекает данный процесс $I \rightarrow II$, приходится не бесконечный, но чрезвычайно большой участок природы. Будем называть его просто «природой» и считать практически изолированным от других столь же больших участков.

Пусть изотермически протекает процесс $I \rightarrow II$, причем свободная энергия участвующих в ней тел уменьшается на ΔF , полная энергия на ΔU и энтропия на ΔS^1 . Пусть при естественном ходе процесса $I \rightarrow II$, т. е. протекающем без участия какого-либо механизма, получается внешняя работа A . При необратимом процессе эта работа

¹ Все термодинамические величины без индекса относятся к химическому превращению тел I в тела II или наоборот.

представляет неопределенный и «случайный» результат. Так, например, подрыв какого-либо заряда может не только беспорядочно раскидать породу, но и случайно забросить какой-либо ее кусок на значительную высоту и этим запастись в породе некоторую свободную энергию.

Такая «случайная» работа необратимого процесса может быть и положительной и отрицательной. Иначе говоря, запас свободной энергии в природе (т. е. системы + внешней среды) при протекании необратимого процесса I→II может уменьшиться на величину, меньшую и большую ΔF

$$\Delta F_{\text{прир}} = -\Delta F \pm A. \quad (\text{II.1})$$

Этот второй случай реализуется, если тела II помимо убыли свободной энергии при реакции I→II понижают свою энергию еще за счет «случайного» перехода на более низкий внешний энергетический уровень (например, гравитационный). Так как «случайные» дополнительные уровни статистически компенсируют друг друга, то в результате $\Sigma A = 0$.

Чтобы рассматривать проблему обратимости химических процессов, надо, естественно, установить критерий этой обратимости. Так как при изотермическом и обратимом процессе совершаемая работа равна убыли свободной энергии, то за степень обратимости процесса естественно принять отношение

$$\eta = \frac{A}{\Delta F}, \quad (\text{II.2})$$

где A — реально полученная работа.

Результатом необратимого естественного процесса кроме получения «случайной» работы A явится изменение энтропии, свободной и полной энергии внешней среды и системы. Это изменение энтропии природы составит

$$\Delta S_{\text{среды}} = + \frac{\Delta U - A}{T}, \quad (\text{II.3})$$

$$\Delta S_{\text{системы}} = -\Delta S \quad (\text{II.4})$$

в сумме

$$\Delta S_{\text{прир}} = + \frac{\Delta U - T\Delta S - A}{T} = (1 - \eta) \frac{\Delta F}{T} \quad (\text{II.5})$$

При полной необратимости процесса: $\eta = 0$ и $\Delta S_{\text{прир}} = \frac{\Delta F}{T}$.

При полной обратимости: $\eta = 1$ и $\Delta S_{\text{прир}} = 0$. Изменение свободной энергии природы выразится

$$\Delta F_{\text{прир}} = -\Delta F + \eta\Delta F = -(1 - \eta)\Delta F = -T\Delta S_{\text{прир}}. \quad (\text{II.6})$$

При $\eta = 0$ эта величина составит $-\Delta F$, при $\eta = 1$ она обращается в нуль. Изменение полной энергии замкнутого участка при-

роды при любых процессах по первому началу равно нулю. Следовательно, при обратимых процессах для природы в целом при $T = \text{const}$ кроме закона сохранения полной энергии выполняется также закон сохранения свободной энергии и энтропии. Таким образом, при вполне необратимом процессе прирост энтропии природы, как это и естественно, наибольший и равен уменьшению свободной энергии тел, деленному на абсолютную температуру данного участка природы. При полностью обратимом течении процесса этот прирост равен нулю¹.

Таким образом, требуемые предельные условия выполняются, чем обосновывается принятие за меру термодинамической обратимости соотношения (2). Следовательно, область между вполне обратимыми и вполне необратимыми процессами можно, пользуясь значениями величины η , заполнить группой частично обратимых процессов со значениями $0 < \eta < 1$. При этом вполне необратимыми процессами нужно считать те, многократное (N -кратное) повторение которых дает средние значения внешней работы и коэффициента обратимости, стремящиеся к нулю

$$\lim \frac{\Sigma A}{N} = 0; \quad \lim \frac{\Sigma \eta}{N} = 0. \quad (\text{II.7})$$

Вполне обратимыми процессами будут те, для которых $\eta = 1$; частично обратимыми процессами явятся те, для которых η при повторении будет стремиться к определенному значению: $1 > \eta > 0$.

Если резюмировать те изменения, которые произойдут в природе в целом, включая реагирующую систему, при протекании процесса $I \rightarrow II$, то это выразится:

а) в переходе тел I в тела II с падением полной, свободной энергии и энтропии на ΔU , ΔF и ΔS при температуре T ;

б) в рассеянии тепла $(\Delta U - A)$ во внешнюю среду с увеличением энтропии природы (т. е. среды + тел) на $\Delta S_{\text{прир}} = (1 - \eta) \frac{\Delta F}{T}$;

в) в уменьшении свободной энергии природы на $(\Delta F - A)$;

г) в создании в природе добавочного запаса свободной энергии в виде полезной работы A .

Эта схема одинаково пригодна и для необратимых и для обратимых процессов, отличаясь лишь значением η .

Для обращения процесса $I \rightarrow II$ нужно, чтобы из внешней среды в систему, содержащую тела II , было бы подведено ΔF свободной энергии и $T\Delta S$ связанной, т. е. всего ΔU полной энергии. Если степень обратимости при переводе свободной энергии в работу (для проведения процесса $II \rightarrow I$) будет по-прежнему η , то убыль свободной энергии во внешней среде при этом составит

¹ Все эти выводы справедливы лишь при условии, что величина системы очень мала сравнительно с «внешней средой», как это было оговорено выше. Только в этом случае можно считать, что тепло реакции практически целиком выделяется во внешнюю среду, энтропия которой возрастает на величину, указанную в формуле (3) без изменения температуры среды и системы.

$$\Delta F_{\text{среды}} = \frac{\Delta F}{\eta} \quad (\text{II.8})$$

Кроме того, из внешней среды будет взято количество тепла $(-T\Delta S)$, которое перейдет в связанную энергию тел II $(+T\Delta S)$. Следовательно, полное увеличение связанной энергии в природе $\Delta Q_{\text{прир(связ)}}$ определится бесполезной растратой свободной энергии природы при проведении процесса $\text{II} \rightarrow \text{I}$, которая, с учетом прироста свободной энергии тел II, составит

$$\Delta Q_{\text{прир(связ)}} = \Delta F_{\text{прир}} = \Delta F_{\text{среды}} - \Delta F = \Delta F_{\text{прир(своб)}} \cdot \frac{1-\eta}{\eta}. \quad (\text{II.9})$$

Это можно написать в более общем виде

$$F_{\text{своб}} = Q_{\text{связ}} \frac{\eta}{1-\eta}, \quad (\text{II.10})$$

где η — степень превращения полной энергии в свободную. Формула (10) важна тем, что по своему типу она выражает как бы равновесие, существующее между свободной и связанной энергией в природе, и точно совпадает с уравнением (1.2) для равновесия векторных и броуновских импульсов, причем степень обратимости η совпадает со степенью векторизации η . Свободная энергия отвечает векторной форме, а связанная энтропийная $T\Delta S$ — броуновской

$$\begin{aligned} F_{\text{своб}} &\rightleftharpoons Q_{\text{связ}}; \\ U_{\text{полн}} &= F_{\text{своб}} + Q_{\text{связ}}; \\ F_{\text{своб}} &= U_{\text{полн}} \cdot \eta; \quad Q_{\text{связ}} = (1-\eta)U_{\text{полн}}. \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

При $\eta = 1$ энергия природы полностью расходуется на полезную работу, идущую на обращение процесса $\text{I} \rightarrow \text{II}$, при этом $\Delta Q_{\text{прир(связ)}} = 0$. При полной необратимости ($\eta = 0$) увеличение $\Delta Q_{\text{прир(связ)}} = \infty$ и соответственно] уменьшение свободной энергии природы $\Delta F_{\text{прир(связ)}} = -\infty$.

Чтобы составить полный баланс изменения свободной энергии природы при круговом процессе $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ со степенью обратимости η , нужно еще учесть полезную работу $A = \eta\Delta F$, полученную при процессе $\text{I} \rightarrow \text{II}$. Тогда общее изменение свободной энергии в природе в результате частично обратимого цикла $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ составит

$$\Delta F_{\text{прир}} = - \left[\Delta F - \eta\Delta F + \frac{\Delta F}{\eta} - \Delta F \right] = -\Delta F \left(\frac{1}{\eta} - \eta \right) \quad (\text{II.12})$$

При вполне необратимом процессе ($\eta = 0$) величина $\Delta F_{\text{прир}} = -\infty$ и, следовательно, если природа взята в виде весьма большого, но все же ограниченного участка среды, то обращение необратимо протекающего процесса $\text{I} \rightarrow \text{II}$ окажется невозможным из-за недостатка свободной энергии в природе.

Из уравнения (12) сразу определится общее увеличение энтропии природы при проведении того же частично обратимого цикла: так как изменение полной энергии в замкнутом участке природы, согласно первому началу, равно 0, то

$$-\Delta F_{\text{прир}} = +T\Delta S_{\text{прир}}. \quad (\text{II.13})$$

Откуда увеличение энтропии природы при круговом процессе со степенью обратимости η выразится так:

$$\Delta S_{\text{прир}} = \frac{\Delta F}{T} \left(\frac{1}{\eta} - \eta \right). \quad (\text{II.14})$$

Как видно, только при $\eta=1$ имеет место соотношение $\Delta F_{\text{прир}}=0$, $\Delta S_{\text{прир}}=0$, наряду с $\Delta U_{\text{прир}}=0$, таким образом, только *самостоятельно* протекающий круговой обратимый процесс (процесс, очевидно, невозможный, так как все обратимые процессы требуют принудительного проведения при помощи механизмов) *не оставляет никаких следов в природе, т. е. является действительно круговым и обратимым*. При вполне необратимом процессе ($\eta=0$) обе эти величины обращаются в бесконечность: $\Delta F_{\text{прир}}=-\infty$; $\Delta S_{\text{прир}}=+\infty$.

Следовательно, с чисто термодинамической точки зрения в ограниченной среде невозможно самообращение естественного процесса с коэффициентом обратимости $\eta \rightarrow 0$, т. е. невозможно создание необратимого цикла. Между тем согласно эргодной гипотезе и теореме Пуанкаре — Цермело — Каратеодори изображающая точка в системе с постоянной энергией при достаточно большой длительности движения в фазовом пространстве способна пройти сколь угодно близко около своего исходного положения. Это означает принципиальную обратимость любых процессов. Однако здесь нет противоречия по существу.

Действительно, если от предельного понятия *полностью* необратимого процесса ($\eta=0$) перейти к понятию *практически необратимого* процесса ($\eta \ll 1$) (а именно такие процессы и рассматриваются в статистике Больцмана, допускающего явления флюктуации, т. е. отклонение от средних значений), то затрата свободной энергии $\Delta F_{\text{прир}}$ будет большой, но не бесконечной величиной. Если же добавить, что участок природы, вмещающий процесс $I \rightarrow II$, по условию очень велик, то термодинамический и статистический анализы приведут к близкому результату: каждый естественный необратимый процесс, протекающий в большом участке природы с постоянной энергией, принципиально способен к самообращению, т. е. к повторению своего цикла: $I \rightleftharpoons II$.

Обратившись теперь к несамопроизвольным обратимым процессам, найдем, что здесь дело обстоит совершенно иначе. Для определенности рассмотрим вполне обратимые процессы ($\eta=1$), но полученные выводы будут в принципе справедливы и для частично обратимых процессов ($1 > \eta > 0$).

Обратимый процесс в противоположность естественному всегда

нуждается для своего проведения в соответствующем механизме. Однако в то время, как физика уже давно объединила объект и прибор в общую систему, термодинамика все еще искусственно отделяет процесс от механизма. В частности, химическая термодинамика рассматривает изменения в самих телах отдельно от остальной природы. При таком рассмотрении рабочий механизм берется как заранее данный и включается в число начальных условий процесса. При *полном* термодинамическом анализе, при котором рассматривается целиком *вся* природа, т. е. (изменяющиеся тела I и II + внешняя среда), механизм не может быть выключен из рассматриваемой совокупности и не может считаться самопроизвольно возникшим. Поэтому *первой стадией* всякого обратимого процесса является образование в природе механизма для проведения этого процесса, сопряженного с затратой некоторой энергии Σ ; *второй стадией* является обратимое проведение процесса I \rightarrow II в этом механизме с получением свободной энергии ΔF в виде полезной работы $A_0 = \Delta F$ и с выделением обратимого тепла $T\Delta S$; *третьей стадией* явится обратимое проведение процесса II \rightarrow I в том же механизме с затратой ранее полученной работы A_0 и обратимого тепла $T\Delta S$ и с получением тел I при начальных условиях; *четвертой стадией* должно быть обратимое уничтожение механизма¹ с выигрышем энергии Σ .

Но какой бы ни был способ проведения обратимого процесса, в любом случае из него не может быть исключена первая стадия.

В термодинамике замкнутых систем стадия первая и четвертая не рассматриваются, так как, во-первых, предполагается, что механизм дается в готовом виде, во-вторых, считается, что, поскольку идеальный цикл может быть повторен сколько угодно раз, то расход энергии, связанный с самим механизмом, может быть сделан сколь угодно малым. Из этого следовало бы, что изображающая точка, символизирующая обратимый процесс I \rightarrow II и все его последствия в природе, по мере своего регулярного колебания в фазовом пространстве (в соответствии с циклом механизма) сможет подойти на сколь угодно близкое расстояние к начальному положению, предшествующему первой стадии. Однако это рассуждение не учитывает то важное обстоятельство, что первая стадия не может быть вполне обратимой, так как нельзя представить обратимого термодинамического пути для уничтожения самого цикла, т. е. самой *идеи* термодинамической или иной машины (например, цикла Карно и др.), обуславливающей особую форму протекания обратимого процесса в фазовом пространстве, на $T-S$ диаграмме или в каком-либо другом пространстве действия. Эта форма для процесса принудительна, и, следовательно, ее нельзя считать не свя-

¹ Если нужно рассмотреть цикл механизма, дающий внешнюю полезную работу A_0 за счет уменьшения свободной энергии химических тел на ΔF при процессе I \rightarrow II, то достаточно принять, что процесс проводится в механизме изотермически и обратимо, но ~~незамкнуто~~, т. е., выключить третью стадию из рассмотренного цикла.

данной с затратой какой-либо энергии. Можно сказать более общо, что внесение в природу рабочего механизма, осуществляющего полностью или частично обратимый процесс, создает *новое фазовое пространство* вместо того, в котором движется изображающая точка естественно протекающего процесса. Это особое фазовое пространство P отстоит от обычного фазового пространства P^0 на некотором «расстоянии» λ , где $\lambda = f(\eta)$ принимает нулевое значение при $\eta = 0$.

Обратимый процесс начинается в том же фазовом пространстве P^0 и в той же точке, что и необратимый, но первый же акт — возникновение механизма — переносит его по пути λ в новое фазовое пространство P и вернуть изображающую точку обратно по тому же пути в исходную точку пространства P^0 не имеется термодинамической возможности. Поэтому, в то время как все естественные термодинамически необратимые процессы совершаются в общем фазовом пространстве, процессы обратимые протекают в особом фазовом пространстве, лежащем на некотором расстоянии $\lambda = f(\eta)$ от пространства необратимых процессов. Таким образом, приходим к выводу, что так называемые термодинамически обратимые процессы не являются истинно обратимыми — *они всегда не вполне замкнуты и их изображающая точка не может быть возвращена в исходное положение.* Следовательно, обратимые процессы — процессы принципиально неэргодные, так как не дают картины постоянных возвратов и среднее значение их параметров по числу циклов не совпадает со средним значением во времени. Последнее следует из того, что при каждом новом независимом воспроизведении цикла, (а это необходимо для получения статистического среднего), каждый раз возникает новая необратимая первая стадия, в то время как при многократном длительном повторении данного термодинамического цикла она проходит только один раз.

Проделанный анализ установил принципиально важную эквивалентность обратимости и векторизованности процессов, показав что степень векторизации энергии η , в то же время — степень обратимости процесса, что процессы этого типа, характерные для мышления, происходят в особом виде фазового пространства (в дальнейшем оно будет обозначаться как Ψ -пространство) и имеют неэргодный характер

Обратимость процесса — это полная его векторизованность, т. е. полная определенность начального и конечного состояний и пути перехода между ними — сжатие объема состояния V в точку, а процесса перехода Ω в линию, т. е. $V = \Omega = 0$, $\eta = 1$.

Необратимость процесса — это неполная его векторизованность, неопределенность начального и конечного состояний и пути перехода между ними, отсюда размытость состояний и процесса в объемах V и Ω . Причина необратимости — существование неупорядоченности. Признаки необратимости: $V > 0$; $\Omega > 0$; $\eta < 1$

Только полностью векторизованный процесс может быть замкнут в такой цикл, чтобы в природе не произошло никаких изменений, и только для него возможно выполнение соотношения $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

Обычное определение обратимого процесса, как идущего бесконечно медленно через цепь бесконечно близких равновесных состояний, правильно, но вводит избыточные и не вполне определенные параметры, особенно если учесть, что степень обратимости (к. п. д.) современных машин (аккумуляторов, трансформаторов, альтернаторов) часто близка к единице при весьма больших мощностях, т. е. большом темпе переработки энергии.

Однозначное условие обратимости процесса — это наложение на него векторизационного поля бесконечно большого потенциала (согласно уравнению (1.2)) $\Psi \rightarrow \infty$, при котором $\eta \rightarrow 1$.

Машина есть способ векторизации процесса; всякий механизм является носителем векторизационного потенциала, принуждающего процесс идти по определенному пути, по которому он самопроизвольно не идет. Чем совершенней механизм, тем выше его векторизационный потенциал и тем обратимей совершаются в нем процессы.

Как было показано, механизм создает особый вид фазового пространства, в котором только и могут совершаться частично обратимые процессы. Полученные результаты дают возможность обратиться к преобразованию основных термодинамических функций в обобщенную векторно-броуновскую форму.

Векторное преобразование термодинамических функций

Развитие термодинамики привело к необходимости наряду с частными видами энергии — тепловой, световой, электрической и проч. — различать две ее общие формы — *свободную и связанную* (по терминологии Гельмгольца). Уравнение Гиббса — Гельмгольца устанавливает соотношение между изменением полной, свободной и связанной энергиями процесса¹.

$$\Delta U_V = \Delta F_V + T\Delta S_V \quad \text{или} \quad \Delta U_P = \Delta F_P + T\Delta S_P. \quad (\text{II.15})$$

В дальнейшем будут рассматриваться только термодинамически разрешенные процессы перехода исходных тел A при стандартных концентрациях или давлениях (1 моль/л , 1 атм) в тела B при тех

¹ Величины с индексом V обозначают изохорные, с индексом P — изобарные изменения функций. Таким образом, $\Delta U_P = \Delta H$. Изменение всех величин берется в термодинамической системе знаков: ΔU , ΔS , ΔF и представляет изменения соответствующих функций при данной температуре либо при постоянном объеме и стандартных концентрациях $C=1 \text{ моль/л}$ (для ΔF_V), либо при стандартных парциальных давлениях $P=1 \text{ атм}$ (для $\Delta F_P = \Delta Z$). При нашем анализе будем пользоваться величиной изменения изохорного потенциала, т. е. изменения свободной энергии ΔF , наиболее просто связанной с максимальной работой процесса: $A_{\text{макс}} = -\Delta F$. Без существенных изменений эти рассуждения могут быть распространены и на ΔZ .

же стандартных условиях при температуре T . Таким образом, для рассматриваемых процессов по условию

$$\Delta F_V < 0; \quad \Delta F_P < 0. \quad (\text{II.16})$$

Источником свободной энергии, т. е. максимальной работы процесса, может являться либо внутренняя энергия молекул, либо энергия среды, либо то и другое вместе. Соответственно с этим возможны три термодинамических класса процессов.

I класс: $\Delta U < 0; \Delta S < 0; \Delta F < 0$ (по условию);

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (\text{II.17})$$

Здесь источником свободной энергии процесса является уменьшение внутренней энергии системы ΔU , η -я часть которой способна

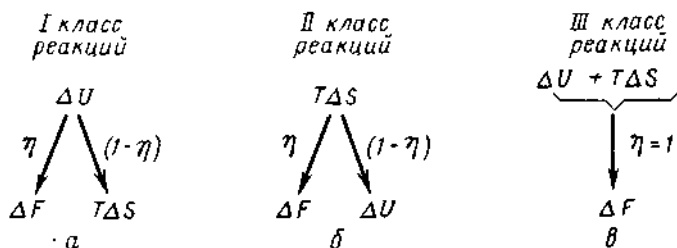


Рис. 14

при обратном изотермическом проведении процесса выделиться в виде свободной энергии ΔF или работы $A_{\text{макс}}$, а $(1-\eta)$ -я часть — в виде обратного тепла $T\Delta S$ (рис. 14, а).

II класс: $\Delta U > 0; \Delta S > 0; \Delta F < 0$ (по условию);

$$\Delta F = T\Delta S - \Delta U. \quad (\text{II.18})$$

Здесь источником свободной энергии является энергия среды, получаемая системой в виде обратного тепла $T\Delta S$, η -я часть которого выделяется в виде свободной энергии ΔF или работы $A_{\text{макс}}$, а $(1-\eta)$ -я часть преобразуется во внутреннюю энергию продукта реакции ΔU (рис. 14, б).

III класс: $\Delta U < 0; \Delta S > 0; \Delta F < 0$ (по условию);

$$\Delta F = \Delta U + T\Delta S. \quad (\text{II.19})$$

Здесь в свободную энергию переходит и внутренняя энергия превращающейся системы ΔU и поглощаемое из внешней среды обратное тепло $T\Delta S$ (рис. 14, в).

Источником свободной энергии, т. е. работы процесса, могут быть только положительные слагаемые в правой части выражения для ΔF , как это отображено в уравнениях (3) — (5).

Если держаться формального гиббсовского определения ΔU , ΔF , ΔS как характеристических функций — потенциалов с определенными свойствами, то можно избежать вопроса о физическом разграничении между «свободной» и «связанной» энергией. Но поскольку самопроизвольный процесс, протекающий обратимо и изотермически, всегда может служить источником реальной работы $A = -\Delta F$, то метод функций не снимает и не лишает плодотворности гельмгольцевскую идею о разделении энергии на свободную и связанную. Однако это разделение не является достаточно отчетливым. Обычное определение свободной энергии как энергии, способной превращаться в «полезную» работу в результате обратимого и изотермического проведения процесса, представляется недостаточным, так как при этом происходит замена одного понятия («свободы» энергии) другим («полезностью» работы), которое также требует определения. Дать такое определение в общем виде едва ли возможно, так как «полезность» работы неразрывно связана с условиями эксперимента, при котором она используется, в первую очередь — с соотношением между масштабом того мира, в котором действует экспериментатор, и величиной получаемой работы. Многие, даже макроскопические виды работ, вроде механического труда насекомых, лежат настолько ниже пространственно-энергетического масштаба нашего мира и настолько мало меняют его энергетическое состояние, что для себя мы их не можем отнести к категории «полезной» работы. Поэтому для определения «свободной энергии» и «полезной работы» требуются более строгие критерии.

Векторное изображение термодинамических функций [1]

Как известно, энергия является скалярной величиной, т. е. она складывается по законам скалярной алгебры, и сам закон сохранения энергии выражает скалярное сложение отдельных видов и количеств энергии.

Однако в соответствующем пространстве функциям полной, свободной и связанной энергий могут быть сопоставлены определенные векторы, т. е. функции, которые будут складываться по закону сложения векторов, геометрически — при одновременном скалярном сложении соответствующих им энергий.

Задача ставится так, чтобы найти такие функции, которые бы в избранном пространстве являлись градиентами потенциальных функций φ_U , φ_F и φ_S , имеющих размерность энергии и связанных с полной, свободной и связанной энергиями процесса.

Такой постановкой мы ограничиваем свое исследование случаем потенциального безвихревого поля, для которого

$$\operatorname{rot} \operatorname{grad} \varphi = 0. \quad (\text{II.20})$$

Известно, что скалярной потенциальной функции φ всегда можно сопоставить вектор $\operatorname{grad} \varphi$, который определяется из соотношения

$$d\varphi = \text{grad } \varphi \cdot \vec{dr} = \left(\vec{k} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \vec{l} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) (\vec{k} dx + \vec{j} dy + \vec{l} dz), \quad (\text{II.21})$$

где $\vec{k}, \vec{l}, \vec{j}$ — единичные векторы (орты), указывающие направление осей, \vec{dr} — вектор элементарного смещения, который характеризуется второй скобкой в приведенном уравнении и, следовательно, равен

$$\vec{dr} = \vec{k} dx + \vec{j} dy + \vec{l} dz, \quad (\text{II.22})$$

отсюда получим

$$\text{grad } \varphi = \nabla \varphi = \left(\vec{k} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{l} \frac{\partial}{\partial z} \right) \varphi, \quad (\text{II.23})$$

где символ ∇ , выраженный скобкой перед скалярной величиной φ , является не множителем, а оператором, выражающим указанное действие над скаляром φ . Нужно отметить, что любой функции, дифференциал которой по соответствующим переменным является полным дифференциалом, формально может быть сопоставлен вектор $\text{grad } \varphi$ в системе тех же переменных, выражаемых уравнением (23). Поскольку термодинамические функции ΔU , ΔF и ΔS — характеристические функции и их дифференциалы есть полные дифференциалы, то им могут соответствовать определенные функции, которые будут градиентами этих потенциальных функций, т. е. векторами в избранном пространстве.

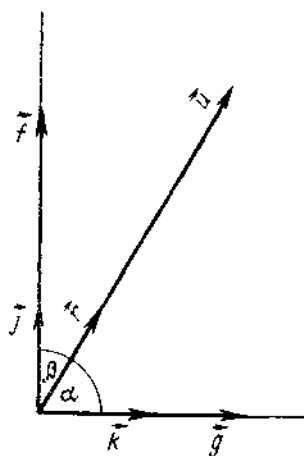


Рис. 15

Приведенные основные определения делают возможным отыскание таких условных векторных величин (условных в том смысле, что они не будут относиться к обычному пространству), которые помогли бы с новой стороны уяснить внутреннюю связь между изменениями термодинамических функций при процессе превращения. Эта задача аналогична сопоставлению потенциальным функциям, образующим систему эквипотенциальных поверхностей, поля соответствующих им градиентов, удовлетворяющих условию потенциального поля (20).

Рассмотрение выражения кинетической энергии массы m , движущейся со скоростью v , дает пример такой операции, которая позволяет перевести скаляр кинетической энергии в вектор скорости \vec{v} или импульса \vec{p} , помноженные на соответствующие скаляры

$$\sqrt{\frac{mv^2}{2}} = \left(\frac{m}{2}\right)^{1/2} \vec{v} = \frac{1}{(2m)^{1/2}} \vec{p}. \quad (\text{II.24})$$

Правомерность применения аналогичной операции к термодинамическим функциям ΔU , ΔF и $T\Delta S$ для получения соответствующих векторов должна быть подтверждена согласованностью этой операции с первым и вторым началом термодинамики.

Представим величины термодинамических функций как скалярные произведения соответствующих им векторов, которые определим из соотношения¹

$$\Delta U = (\overrightarrow{\Delta U}^{1/2} \cdot \overrightarrow{\Delta U}^{1/2}); \Delta F = (\overrightarrow{\Delta F}^{1/2} \cdot \overrightarrow{\Delta F}^{1/2}); T\Delta S = \{(\overrightarrow{T\Delta S})^{1/2} \cdot (\overrightarrow{T\Delta S})^{1/2}\}.$$

Для краткости обозначим вектор полной энергии $\overrightarrow{\Delta U}^{1/2}$ через \vec{u} -вектор, вектор свободной энергии $\overrightarrow{\Delta F}^{1/2}$ — через \vec{f} -вектор, вектор связанной энергии $(\overrightarrow{T\Delta S})^{1/2}$ — через \vec{g} -вектор. Тогда

$$\Delta U = (\vec{u}\vec{u}); \Delta F = (\vec{f}\vec{f}); T\Delta S = (\vec{g}\vec{g}). \quad (\text{II.25})$$

Будем откладывать (рис. 15) отрезки вектора \vec{f} по оси y , направление которой характеризуется единичным вектором \vec{j} , а отрезки вектора \vec{g} — по оси x , направление которой характеризуется единичным вектором \vec{k} , т. е. положим

$$\vec{f} = \vec{j}\Delta F^{1/2}; \vec{g} = \vec{k}(T\Delta S)^{1/2}. \quad (\text{II.26})$$

Так как у всех самопроизвольно идущих процессов $\Delta F < 0$, т. е. внешняя среда увеличивает, а реагирующая система уменьшает запас свободной энергии, то вектор \vec{f} будет иметь мнимое значение. Векторы полной энергии \vec{u} и связанной \vec{g} будут иметь мнимое или действительное значение в зависимости от знака ΔU и ΔS : для I класса реакций они будут иметь мнимое значение, для II класса — действительное, для III класса \vec{u} — мнимое и \vec{g} — действительное².

Векторное сложение векторов \vec{f} и \vec{g} приводит к замыкающему вектору \vec{P} , который будем откладывать в направлении, характеризующемся единичным вектором \vec{i}

¹ Рациональность именно такого выбора векторов, сопоставляемых термодинамическим функциям, определяется тем, что при соблюдении условия ортогональности (декартовы координаты) квадрат каждого вектора равен соответствующей энергии, а сумма этих квадратов (т. е. энергий) удовлетворяет уравнению Гиббса — Гельмгольца (подробней см. ниже).

² Мнимость векторов \vec{f} , \vec{g} , и обуславливается принятой системой знаков и не имеет значения для дальнейшего рассуждения.

$$\vec{P} = \vec{r}p = \vec{f} + \vec{g} = \vec{j}\Delta F^{1/2} + \vec{k}(T\Delta S)^{1/2},$$

откуда

$$r^2 p^2 = \vec{P}^2 = \vec{j}^2 \Delta F + 2\vec{j}\vec{k} \Delta F^{1/2} (T\Delta S)^{1/2} + \vec{k}^2 (T\Delta S). \quad (\text{II.27})$$

Считая, что выбранные единичные векторы образуют ортогональную систему, т. е.

$$\vec{r}^2 = \vec{j}^2 = \vec{k}^2 = 1, \quad (\vec{j}\vec{k}) = 0,$$

получим

$$P^2 = \Delta F + T\Delta S = \Delta U. \quad (\text{II.28})$$

Следовательно, вектор \vec{P} можно отождествлять с вектором полной энергии¹

$$\vec{P} = \Delta U^{1/2} = \vec{r}\Delta U^{1/2} = \vec{u}, \quad (\text{II.29})$$

где \vec{r} (единичный вектор вектора \vec{u}) связан следующим соотношением с ортами \vec{j} и \vec{k} :

$$\vec{r} = \vec{k} \cos \alpha + \vec{j} \cos \beta, \quad (\text{II.30})$$

откуда, учитывая условие ортогональности,

$$\vec{r}^2 = \vec{k}^2 \cos^2 \alpha + 2\vec{j}\vec{k} \cos \alpha \cdot \cos \beta + \vec{j}^2 \cos^2 \beta = 1$$

(здесь α и β — углы между единичным вектором и ортами).

Таким образом, векторная сумма векторов \vec{f} и \vec{g} дает вектор полной энергии \vec{u} , а скалярная сумма их квадратов приводит к уравнению Гиббса — Гельмгольца. Можно видеть, что независимо от действительного или мнимого значения векторов \vec{u} и \vec{g} (при всегда мнимом значении вектора \vec{f}) система этих векторов будет удов-

¹ Для проводимых рассуждений конкретный вид потенциальных функций φ_C , φ_F и φ_S несуществен. Но они, во всяком случае, должны иметь размерность энергии и, следовательно, быть линейно связанными с ΔU , ΔF и $T\Delta S$. В принятом пространстве (рис. 15) $\frac{d\varphi}{dx}$ изображает производную соответствующей потенциальной функции по длине соответствующего вектора \vec{u} , \vec{f} или \vec{g} . Следовательно,

например:

$$dr = d(\Delta U^{1/2}) = \frac{1}{2} \frac{d\Delta U}{\Delta U^{1/2}}$$

(и аналогично для ΔF и $T\Delta S$). Отсюда $d\varphi_U = dr\Delta U^{1/2}$, тогда $d\varphi_U = 1/2 d\Delta U$, откуда $\varphi_U = 1/2 \Delta U + C$ (аналогично для φ_F и φ_S). Таким образом, изменение потенциальной функции, градиент которой дается уравнением (II.23), является лишней относительно изменения полной, свободной или связанной энергий при химическом процессе.

летворять этому уравнению. Этим доказывае́тся, что векторы, сопоставляемые термодинамическим функциям ΔU , ΔF и $T\Delta S$, удовлетворяют обоим началам термодинамики.

Векторный характер функций $\Delta U^{1/2}$, $\Delta F^{1/2}$ и $(T\Delta S)^{1/2}$ наглядно виден из того, что только их геометрическое, но не скалярное сложение удовлетворяет уравнению Гиббса — Гельмгольца.

По правилам векторного сложения вектор \vec{u} будет представлять замыкающую любой траектории изображающей точки в избранном пространстве, т. е. не будет зависеть от пути процесса. Таким образом, это пространство имеет свойство консервативного силового поля. Потенциальный характер этого термодинамического поля следует также из того, что

$$\text{rot grad } \varphi_U = \vec{r} \left[\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial \Delta F} \right)_{T\Delta S} + \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial (T\Delta S)} \right)_{\Delta F} \right] = 0. \quad (\text{II.31})$$

Рассмотрим некоторые основные свойства системы термодинамических векторов \vec{u} , \vec{f} и \vec{g} .

Прежде всего отметим, что вектор \vec{u} не обращается в нуль, если скалярная величина $\Delta U \neq 0$. Это связано с тем, что величина ΔU выражается скалярной суммой $(-\Delta F)$ и $(\pm T\Delta S)$, а вектор \vec{u} представляет векторную сумму векторов \vec{f} и \vec{g} и выражается комплексной величиной

$$\begin{aligned} \vec{u} &= \vec{k}(T\Delta S)^{1/2} + i\vec{j}\Delta F^{1/2} && (\text{при } \Delta S > 0) \\ \text{или} & && \\ \vec{u} &= i[\vec{k}(T\Delta S)^{1/2} + \vec{j}\Delta F^{1/2}] && (\text{при } \Delta S < 0). \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

Поэтому вектор \vec{u} обращается в нуль только при $\Delta F^{1/2} = (T\Delta S)^{1/2} = 0$, в то время как скаляр ΔU обращается в нуль при $T\Delta S = -\Delta F$ и при $T\Delta S = \Delta F = 0$. К тому же результату можно прийти, изобразив комплексные величины через круговые координаты. Соотношение же между скалярными произведениями соответствующих векторов $(\vec{u}\vec{u})$, $(\vec{f}\vec{f})$ и $(\vec{g}\vec{g})$ всегда будет удовлетворять уравнению Гиббса — Гельмгольца.

Если взять скалярное произведение векторов \vec{u} , \vec{f} и \vec{g} , то получим: для I класса процессов

$$(\vec{u}\vec{u}) = i^2 u^2 = -\Delta U, \quad (\text{II.33a})$$

$$(f\vec{u}) = fu \cos \beta = -\Delta F, \quad (\text{II.33б})$$

так как $\cos \beta = f/u$ и $f^2 = i^2 \Delta F$,

$$(\vec{g} \vec{u}) = g u \cos \alpha = -T \Delta S = -Q_{\text{обр}}, \quad (\text{II.33в})$$

так как $\cos \alpha = g/u$ и $g^2 = i^2 T \Delta S$;
для II класса процессов

$$(\vec{u} \vec{u}) = u^2 = \Delta U, \quad (\text{II.34а})$$

$$(\vec{f} \vec{u}) = f u \cos \beta = -\Delta F, \quad (\text{II.34б})$$

так как $\cos \beta = |f|/|u|$ и $f^2 = i^2 \Delta F$,

$$(\vec{g} \vec{u}) = g u \cos \alpha = T \Delta S = Q_{\text{обр}}, \quad (\text{II.34в})$$

так как $\cos \alpha = g/u$ и $g^2 = T \Delta S$.

Можно видеть, что термодинамическая работа имеет здесь то же выражение, что и механическая работа, представляющая скалярное произведение вектора силы на вектор пути. Это позволяет рассматривать один род векторов, например векторы \vec{f} и \vec{g} , как условные «термодинамические пути» превращающейся системы, а вектор \vec{u} как условную «термодинамическую силу», действующую на этих путях. Скалярное произведение \vec{u} на \vec{f} , так же как скалярное произведение обычной силы на путь, дает работу системы превращения $A_{\text{макс}} = -\Delta F$ (уравнения (33б), (34б)), эквивалентную в механике уменьшению потенциальной энергии при самопроизвольно протекающем процессе.

Поскольку «сила» \vec{u} на «пути» \vec{f} способна произвести работу, т. е. направленное векторное перемещение макроскопического тела против действующего на него поля (например, поля тяготения), то вектор «пути» \vec{f} должен быть вполне упорядоченным, т. е. точно ориентированным. Это — *векторный* путь термодинамической системы. Так как термодинамические системы относятся к тем, у которых связи не зависят от времени, то гамильтонова функция H_T для них совпадает с полной энергией

$$\Delta H_T = \Delta \Pi + \Delta K \quad (\text{II.35})$$

(ΔK — изменение кинетической, а $\Delta \Pi$ — потенциальной энергий), чему в термодинамике соответствует уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta U = \Delta F + \Delta G,$$

где $\Delta G = T \Delta S = Q_{\text{обр}}$.

Следовательно, скалярное произведение «силы» \vec{u} на «путь» \vec{g} в механическом смысле эквивалентно изменению «кинетической энергии» при процессе и выражается в виде получаемого или отдаваемого системой обратимого тепла

$$(\vec{u} \vec{g}) = \Delta K = \Delta G = \pm Q_{\text{обр}} \quad (\text{II.36})$$

Это соотношение показывает, что «путь» \vec{g} в противоположность «пути» \vec{f} является неупорядоченным, т. е. не имеет постоянной направленности в избранном пространстве. Это — броуновский путь термодинамической системы. Поэтому действие «силы» \vec{u} на этом «пути» дает не макроскопическую работу, а сумму живых сил большого числа частиц, дезориентированных в пространстве, т. е. тепло или броуновский вид обобщенной энергии. Таким образом, «термодинамические пути» \vec{f} и \vec{g} образуют систему из вполне ориентированного (упорядоченного) и дезориентированного (неупорядоченного) векторов.

Для изображения системы таких векторов существенно, что требование первого закона термодинамики не определяет направления вектора полной энергии \vec{u} и ограничивается лишь тем, чтобы скалярная величина квадрата этого вектора u^2 выражала изменение полной энергии при химическом процессе ΔU и оставалась для данного процесса постоянной. Следовательно, первый закон будет оправдываться для всех составляющих конуса с основанием окружности с радиусом-вектором \vec{g} . Направление же вектора \vec{u} (угол α на рис. 15) определится вторым началом термодинамики, т. е. соотношением между ΔF и $T\Delta S$. Это направление определяется относительно векторов \vec{f} и \vec{g} ; поэтому все соотношения, в том числе скалярное выражение первого и второго начал термодинамики в виде уравнения (1), останутся в силе при повороте системы векторов на рис. 15 вокруг ориентированного \vec{f} -вектора. При этом вектор \vec{g} , оставаясь перпендикулярным к вектору свободной энергии, будет вращаться, заполняя площадь радиусом \vec{g} , равную

$$\pi g^2 = \pi T \Delta S, \quad (\text{II.37})$$

пропорциональную изменению энтропии ΔS при данном процессе. Вектор свободной энергии будет оставаться перпендикулярным к плоскости этого круга и постоянно направленным, а любая составляющая конуса, имеющего своей вершиной точку соединения \vec{f} - и \vec{g} -векторов и основанием энтропийную площадь $\pi T \Delta S$, выразит вектор полной энергии \vec{u} (рис. 16). Вектор \vec{g} изобразится любым радиусом энтропийной площади $\pi T \Delta S$, вращающимся в любом направлении в пределах угла 2π . Это значит, что вектор «пути» \vec{g} , образующий тепловую, кинетическую составляющую процесса, будет вполне дезориентирован на энтропийной площади: конец этого вектора будет совершать броуновское движение в виде большого числа Z элементарных векторных пробегов $\delta \vec{g}$ в пределах этой пло-

щади, а замыкающий вектор этих отдельных пробегов в конечном состоянии системы будет равен \vec{g} . По уравнению броуновского движения

$$g^2 = T \Delta S = Z \delta g^2 = Z \delta(TS), \quad (\text{II.38})$$

т. е. полное изменение связанной энергии от конечного к начальному состоянию системы равно алгебраической сумме¹ элементарных энергий.

Таким образом, если предоставить осуществиться процессу, например, с уменьшением полной энергии на ΔU , с возрастанием энтропии на ΔS и с уменьшением свободной энергии на ΔF , то, какие бы промежуточные стадии ни проходила система, концы векторов, замыкающих все элементарные δu -, δf -

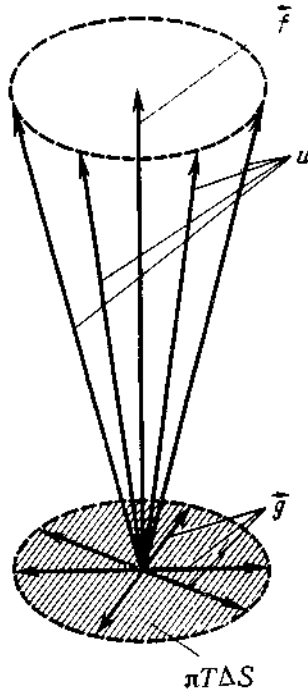


Рис. 16

и δg -векторы, окажутся в конечном состоянии системы соответственно на расстоянии u , f и g от исходной точки, причем вектор u выразится образующей конуса энергии (рис. 16), g — радиусом его основания и f — его высотой. Соотношение же между ними будет удовлетворять уравнению Гиббса — Гельмгольца. При уменьшении изменения энтропии ΔS и соответственно «пути» g , т. е. при сужении основания конуса, вектор полной энергии u будет стремиться к вектору свободной энергии f и изменение полной энергии ΔU — к изменению свободной энергии ΔF , как это и следует из уравнений Гиббса — Гельмгольца, совершенно так же, как векторное смещение u стремится к полному L при стремлении степени векторизации η к единице.

При таком изображении ясно выступает особенность свободной энергии по сравнению с полной и связанной, а именно: *только вектор свободной энергии сохраняет постоянное направление в избранном пространстве*, в чем и выражается направленность всякого самопроизвольного процесса.

Векторы же полной энергии и энтропии не имеют постоянного направления и перемещаются: \vec{g} — по площади энтропийного круга, а u — по поверхности конуса энергии.

¹ Алгебраической потому, что элементарный вектор δg может иметь действительное и мнимое значения.

Приведенная формула имеет преимущество перед определением ΔF как полезной работы, так как не зависит от выбранного масштаба действительности: любая энергия E , выражаемая постоянно направленным вектором $g \text{ grad}_E$, — свободная энергия, т. е. возможная работа.

Векторное изображение термодинамических функций способно разъяснить важный вопрос, поставленный Бриджменом об общем признаке, отличающем работу от теплоты. Работа — это вид энергии, характеризующийся в термодинамическом пространстве постоянно направленным вектором \vec{f} , который, следовательно, можно сколь угодно удлинять за счет дальнейшего проведения процесса вместе с векторами \vec{u} и \vec{g} . Основное свойство работы — это способность сообщать объекту строго направленное перемещение против действующего на него поля. Постоянная, т. е. неограниченная во времени направленность вектора \vec{f} , есть его основное свойство, так как направленность в течение небольшого отрезка времени всегда может возникнуть случайно и быть компенсирована следующим за этим обратным направлением вектора. Теплота в том же термодинамическом пространстве характеризуется беспорядочно вращающимся вектором \vec{g} . Если мы не находим в процессе ничего, кроме вполне броунизированного вектора \vec{g} , то такой процесс не дает работы и, следовательно, не способен сообщать объекту направленного перемещения против действующих на него сил.

Работа как способ смещения изображающей точки (тела) в поле и как способность к совершению организованных операций (например, мышления) исчезает при тех же условиях, при которых исчезает вектор \vec{f} , т. е. когда этот вектор дезориентируется каким-либо видом броуновского движения либо вследствие малости системы (например, беспорядочное поднятие и опускание броуновских частиц в поле тяжести), либо вследствие неорганизованного (необратимого) проведения процесса (см. об этом выше).

Рассмотренный вид пространства, изображенный на рис. 16, обладает свойством потенциального поля, т. е. для него справедливо соотношение (20). Однако в этом пространстве изображающая точка движется не по координатной плоскости $\vec{f}-\vec{g}$ (или $\vec{f}-\vec{k}$), а по поверхности «конуса энергии», которая, собственно, и обладает указанным свойством потенциального поля: какой бы путь ни описала изображающая точка по этой поверхности между началом и любой точкой энтропийной окружности (окружности основания конуса), замыкающий вектор полной энергии изобразится вектором $\Delta U^{1/2}$, представляющим составляющую конуса. Пути изображающей точки, лежащие вне этой поверхности, термодинамически запрещены для данной реакции как не удовлетворяющие уравнению Гиббса — Гельмгольца и лежащие вне потенциального поля¹. С уменьшением энтропийного вектора \vec{g} поверхность конуса будет уменьшаться и область возможного движения изображающей точ-

¹ Этот запрет относится к макроскопическим стадиям процесса, но не к молекулярным актам, не ограниченным вторым началом. Поэтому детальная траектория движения вектора \vec{u} будет проходить не точно по поверхности конуса энергии, а заходить в макроскопически запрещенную область в пределах, соизмеримых с δu . Эта задача подобна той, которая решается в теории флуктуации, и здесь ее можно не касаться.

ки будет сокращаться. В пределе при $\Delta S=0$ эта область превратится в нуль, т. е. движение этой точки приобретает строго направленное движение вдоль вектора \vec{f} .

Как видно, соотношение между изменением свободной и связанной энергиями есть частный случай проблемы упорядоченности и неупорядоченности, которая с созданием кибернетики приобрела общее значение в науке.

Поэтому закономерно распространить эти категории на энергию и отсюда на термодинамику. На основе нашего анализа можно сказать, что свободная энергия — это принципиально векторизуемая часть энергии процесса, способная сообщить изображающей точке, т. е. какому-нибудь макроскопическому объекту, строго направленное перемещение против действия какого-либо поля; связанная энергия не сообщает этой точке никакого направленного смещения (поскольку она остается на плоскости, для которой $\Delta F=0$); полная энергия сообщает этой точке частично направленное смещение, ограниченное определенной областью пространства действия.

Таким образом, разделение энергии на свободную и связанную соответствует ее разделению на векторную (упорядоченную) и броуновскую (неупорядоченную) формы. Это определение имеет важное значение, так как оно объединяет энергию с другими свойствами природы, вплоть до физиологической деятельности и мышления

Формы векторизации энергии

Имеются два этапа векторизации энергии. *Первый* — это частичный перевод внутренней энергии процесса и поглощенного обратимого тепла $T\Delta S$ при помощи молекулярных механизмов в свободную энергию (микровекторизация) и *второй* — перевод выделившейся свободной энергии процесса во внешнюю работу при помощи различных двигателей и преобразователей (макроевекторизация). Мозг обладает обеими этими функциями: как молекулярная система он в принципе способен производить молекулярную микровекторизацию, как система клеточной нейронной сети с определенной структурой он обладает способностью к макроевекторизации, результатом чего являются упорядоченные действия организма

Химическая термодинамика имеет дело с микровекторизацией, техническая — с макроевекторизацией.

Источником свободной энергии, т. е. максимальной работы молекулярного процесса (см. выше), может являться либо внутренняя энергия молекул, либо энергия среды, либо то и другое вместе.

Начнем анализ с I класса процессов — с векторизации внутренней энергии превращающихся тел.

Выделяющаяся при макроскопическом процессе внутренняя энергия ΔU складывается из весьма большого числа отдельных

элементов. При этом каждому процессу свойственна определенная вероятность η того, что выделившийся элемент внутренней энергии перейдет в упорядоченную форму — в свободную энергию, увеличив вектор \vec{f} и соответственно вероятность $(1-\eta)$ того, что он перейдет в неупорядоченную форму — в связанную энергию или обратимое тепло, с увеличением энтропийной поверхности $\pi T \Delta S$.

Направление замыкающего вектора полной энергии \vec{u} определится соотношением

$$\cos \alpha = (1 - \eta)^{1/2}; \quad \cos \beta = \eta^{1/2} \quad (\text{II.39})$$

(см. рис. 15).

Отношение скалярных величин g и f выразится так

$$\frac{g}{f} = \left(\frac{1 - \eta}{\eta} \right)^{1/2}. \quad (\text{II.40})$$

Соответственно сказанному можно написать:

$$\text{убыль свободной энергии системы } \Delta F = \eta \Delta U, \quad (\text{II.41})$$

$$\text{убыль связанной энергии системы } T \Delta S = (1 - \eta) \Delta U.$$

Следовательно,

$$\frac{T \Delta S}{\Delta F} = \frac{1 - \eta}{\eta}. \quad (\text{II.42})$$

Ранее на основе рассмотрения кругового процесса со степенью обратимости η было получено аналогичное выражение

$$\frac{Q_{\text{связ}}}{F_{\text{своб}}} = \frac{1 - \eta}{\eta}, \quad (\text{II.43})$$

здесь η — степень обратимости процесса при переводе свободной энергии реакции ΔF в работу A , равная

$$\eta = \frac{A}{\Delta F}. \quad (\text{II.44})$$

Из сопоставления (42) и (43) следует, как было показано, что степень векторизации энергии является в то же время степенью обратимости процесса. Для макропроцессов, протекающих в макро-механизмах, совпадение этих понятий очевидно, так как процесс, проведенный вполне упорядоченно, тем самым проведен обратимо — с полным превращением свободной энергии в работу. Но то же самое справедливо и для микропроцессов и квантовых микро-механизмов (молекул), если их рассматривать как преобразователи внутренней энергии молекул ΔU , или энергии среды $T \Delta S$, в свободную энергию процесса. Тогда степень обратимости микро-процесса будет совпадать со степенью векторизации энергии и выразится так

$$\eta = \frac{\Delta F}{\Delta U} \quad (\text{II.45})$$

или

$$\eta = \frac{\Delta F}{T \Delta S}. \quad (\text{II.46})$$

Отношения (42) и (43) выражают существование *равновесия* между упорядоченными (векторизованными $F, \Delta F$) и неупорядоченными (броуновскими $Q, T \Delta S$) формами энергии при химических процессах.

Это может быть уяснено из приведенных векторных диаграмм. Направление единичного вектора полной энергии \vec{r} (уравнение (30)) и самого вектора \vec{u} определяется углом α между этим вектором и ортом \vec{k} (см. рис. 16). Этот угол задается уравнением (38), т. е. степенью векторизации η выделяемой внутренней энергии, совместимой с уравнением (4), которое представляет лишь иное написание уравнения Гиббса — Гельмгольца. Если элементы выделяющейся внутренней энергии будут с равной вероятностью распределяться между свободной и связанной энергиями, то степень векторизации η будет равна 0,5, а углы вектора \vec{u} с ортами \vec{j} и \vec{k} составят 45° . Это симметричное положение \vec{u} -вектора относительно векторов \vec{j} и \vec{k} , при $\eta=0,5$, будет наиболее вероятно отвечать его *равновесно-устойчивому* состоянию. Для другой степени векторизации (например, $\eta=0,75$) равновесно-устойчивым будет положение вектора \vec{u} , отвечающее углу $\alpha=60^\circ$, и т. д. Равновесная устойчивость вектора \vec{u} имеет статистический характер, так как для него точно задана только скалярная величина (первым началом); ориентация же вектора \vec{r} , а вместе с ним и \vec{u} относительно \vec{j} и \vec{k} определяется вторым началом только в виде *статистически наиболее вероятно* распределения элементов внутренней энергии между ΔF и $T \Delta S$.

Равновероятное распределение элементарных векторов $\vec{\delta u}$ между \vec{j} и \vec{k} (чему отвечает $\alpha=\beta=45^\circ$ и $\eta=0,5$) означает, что работа поворота элементарного вектора от орта к орту на 90° равна нулю (так же как равна нулю работа поворота бросаемой монеты «орлом» или «решеткой» вверх)¹.

Однако опыт показывает [2], что в общем случае $\eta \neq 0,5$ и колеблется от сотых долей почти до единицы, соответственно чему $\angle \alpha \neq \angle \beta$. Следовательно, должен существовать потенциал, откло-

¹ Но сдвиг *макроскопического* вектора \vec{u} из его равновесного положения в любых случаях требует затраты работы, т. е. это эквивалентно смещению равновесия рассматриваемого химического процесса.

няющий вектор \vec{u} от равновероятного симметричного положения относительно \vec{j} и \vec{k} (и от $\eta=0,5$).

Это означает, что работа поворота элементарного вектора \vec{u} от одного орта к другому в общем случае не равна нулю. Тогда статистическое распределение множества элементов выделяющейся внутренней энергии между свободной (упорядоченной) и связанной (неупорядоченной) формой можно написать в виде равновесия

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{упорядоченная (векторная)} \\ \text{форма энергии } \Delta F \end{array} \right\} \rightleftharpoons \left\{ \begin{array}{l} \text{неупорядоченная (броуновская)} \\ \text{форма энергии } T \Delta S \pm \varepsilon \end{array} \right\} \pm \varepsilon. \quad (\text{II.47})$$

Здесь $\pm \varepsilon$ — работа перехода одного элемента энергии (в формулах и расчетах мы будем брать авогадрово число таких элементов) из упорядоченной формы (вектор \vec{f}) в неупорядоченную (вектор \vec{g}). Знак плюс перед ε отвечает затрате работы на поворот элементарного вектора \vec{u} от орта \vec{k} к орту \vec{j} , т. е. на векторизацию энергии; знак минус — затрате работы на обратный поворот, т. е. на броунизацию энергии. Применение к рассматриваемому случаю изотермы равновесия, которая представит здесь особый случай закона распределения Больцмана — Гиббса, дает

$$\frac{T \Delta S}{\Delta F} = \frac{1 - \eta}{\eta} = \frac{p_S}{p_F} e^{\pm \varepsilon / RT} = \gamma e^{\pm \varepsilon / RT}, \quad (\text{II.48})$$

где p_S и p_F — априорные вероятности броуновского и векторного состояний выделившегося элемента энергии, γ — отношение этих вероятностей.

Величина ε не выражает какую-либо дополнительную затрату или выигрыш энергии при установлении данного распределения выделившейся внутренней энергии между упорядоченной ΔF и неупорядоченной $T \Delta S$ формой: равновесие (47) устанавливается самопроизвольно, с падением свободной энергии, и поэтому не нуждается в затрате работы. ε — это только регулирующий потенциал, который не входит в конечный энергетический итог процесса. Его можно уподобить потенциалу сетки в триоде, регулиющему ток в лампе практически без затраты на это мощности. Такой управляющий потенциал, его можно было бы назвать *кибернетическим*, заложен в самой физико-химической системе, поэтому на его создание не требуется затраты специальной работы. Но, затратив работу, можно, конечно, изменить величину этого потенциала. Классический опыт с бросанием монеты или игральной кости характеризуется $\varepsilon=0$ и $\eta=1/2$, так как в случае идеально сделанной мо-

неты или кости работа поворота их с одной стороны на другую равна нулю (поскольку здесь потенциальная энергия этих предметов в поле тяжести остается без изменения). Всякое реальное тело вследствие асимметрии и неоднородности не обладает этим свойством и для него $\varepsilon \neq 0$ и $\eta \neq 1/2$. Ясно, например, что монета, имеющая форму не тонкого цилиндра, а усеченного конуса, будет чаще падать на землю своим широким основанием. Величина ε не стоит ни в какой связи с абсолютным количеством «орлов» или «решеток», так как число преобладаний «орлов» над «решетками», которое можно получить сколь угодно большим, бросая достаточное число раз данную монету, определяется только вероятностью η , сохраняющей свой смысл, если даже не было произведено ни одной пробы. Точно так же обстоит дело с распределением элементарного вектора $\vec{d}i$ между ортами \vec{j} и \vec{k} .

Поэтому, когда в дальнейшем будет говориться о затрате энергии на векторизацию или броунизацию энергии, то под этим будет пониматься работа, требующаяся для поворота элементарного вектора $\vec{d}i$ от орта к орту, но отнюдь не добавка извне энергии к самому процессу.

Определим знак величины ε^1 , характеризующей равновесие векторных и броуновских форм энергии при процессах I класса. Из комбинации уравнения (48) и уравнения Гиббса — Гельмгольца получим

$$\Delta F = \frac{\Delta U}{1 + \gamma e^{\pm \varepsilon/RT}}. \quad (\text{II.49})$$

При абсолютном нуле $\Delta F_0 = \Delta U_0$, что возможно только при условии, если в равновесии (47) $\varepsilon < 0$

Следовательно,

$$\frac{T \Delta S}{\Delta F} = \gamma e^{-\varepsilon/RT} = \frac{1 - \eta}{\eta}, \quad \eta = \frac{1}{1 + \gamma e^{-\varepsilon/RT}}. \quad (\text{II.50})$$

$$\Delta F = \frac{\Delta U}{1 + \gamma e^{-\varepsilon/RT}} \quad (\text{II.51})$$

Соотношение $\varepsilon < 0$ соответствует тому, что в процессах I класса, когда свободная энергия черпается из внутренней энергии молекул, броунизация элемента энергии требует затраты энергии

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{векторная форма} \\ \text{энергии } \Delta F \end{array} \right\} \rightleftharpoons \left\{ \begin{array}{l} \text{броуновская форма} \\ \text{энергии } T \Delta S \end{array} \right\} - \varepsilon. \quad (\text{II.52})$$

Это означает, что внутренняя энергия молекул сама по себе имеет упорядоченную форму и только тепловое движение частично разрушает ее и переводит в неупорядоченное состояние. Такой вы-

¹ Энергия векторизации-броунизации будет даваться в термохимической системе знаком, т. е. $+\varepsilon$ будет отвечать выигрышу, а $-\varepsilon$ — затрате энергии

вод вполне соответствует тому общему результату, что внутренняя энергия атомно-молекулярных систем подчиняется определенным квантовым условиям, т. е. в отсутствие теплового возмущения имеет строго упорядоченный характер¹. Величина ϵ в уравнении (52) выражает затрату энергии (в указанном выше смысле) на расстройство или хаотизацию этих уровней в той степени, которая соответствует выделению $(1-\eta)$ -й части внутренней энергии ΔU в неупорядоченной форме $T\Delta S$. Это позволяет определить величину ϵ как энергетический барьер, защищающий квантовые уровни атомно-молекулярных систем от теплового возмущения, и переход к чисто термическому распределению. Но величина ϵ не зависит от способа проведения процесса (например, от катализатора) и в этом смысле является характеристической термодинамической константой процесса наряду с величиной γ . Численное значение этой величины зависит от стандартных условий, при которых берутся ΔF и ΔS (собственно, от давления, поскольку температура является здесь переменной величиной).

С тем же основанием можно говорить о броунизации не выделяющейся энергии ΔU , а ее абсолютных запасов, т. е. уровней в исходных и конечных состояниях — молекулах A и B . Если внутренние энергии этих молекул U_A и U_B , то

$$F_A = \frac{U_A}{1 + \gamma_A e^{-\epsilon_A/RT}} = U_A \eta_A \quad (\text{аналогично для } F_B), \quad (\text{II.53a})$$

$$S_A = \frac{F_A \gamma_A}{T} e^{-\epsilon_A/RT} = \frac{1}{T} \frac{\gamma_A U_A}{\gamma_A + e^{\epsilon_A/RT}} \quad (\text{аналогично для } S_B). \quad (\text{II.53б})$$

Отсюда можно найти изменения F и S при реакции, например:

$$\Delta F = \frac{U_B}{1 + \gamma_B e^{-\epsilon_B/RT}} - \frac{U_A}{1 + \gamma_A e^{-\epsilon_A/RT}} = U_B \eta_B - U_A \eta_A. \quad (\text{II.54})$$

При $\epsilon_A = \epsilon_B$ и $\gamma_A = \gamma_B$ это уравнение переходит в уравнение (51). Следуя прежнему рассуждению, можно доказать, что и для отдельных уровней F и S величина энергии ϵ отрицательна. По уравнению Гиббса — Гельмгольца при $T=0$ $\Delta U_0 = \Delta F_0$.

Вместе с тем

$$[\Delta F_0 = \frac{U_{0B}}{1 + \gamma_A e^{\pm \epsilon/0}} - \frac{U_{0A}}{1 + \gamma_B e^{\pm \epsilon/0}}]. \quad (\text{II.55})$$

¹ С этим можно сопоставить мысль Ст. Бира (см. [3] гл. I), «...я теперь утверждаю: порядок более естествен, чем хаос. Это, мне кажется, весьма неожиданное утверждение... (В связи с проведенным анализом оно уж не столь неожиданно. — Н. К.). Это утверждение играет для меня действительно важную роль, так как придал к нему, я порвал с описательными постулатами Гезиода, давившими на мое сознание грузом почти трехтысячелетней давности».

Как видно, только в случае $\epsilon_{A,B} < 0$ при абсолютном нуле соблюдается требуемое равенство полной и свободной энергии процесса. При $\epsilon_{A,B} > 0$ раскрытие неопределенности дает

$$\Delta F_0 = \frac{U_{0B}}{\infty} - \frac{U_{0A}}{\infty} = 0.$$

Из полученных соотношений естественно вытекает теорема Нернста — Планка о стремлении изменения энтропии ΔS и самой энтропии S к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю (при $\epsilon < 0$)

$$\Delta S = \left[\frac{\Delta U}{T} - \frac{\gamma}{\gamma + e^{\epsilon/RT}} \right]_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (\text{II.56})$$

т. е. при абсолютном нуле химические процессы в конденсированных фазах¹ идут без изменения энтропии (Нернст).

Путем дифференцирования ΔU в уравнении (51) по T получим

$$\frac{d \Delta U}{dT} = \frac{d \Delta F}{dT} (1 + \gamma e^{-\epsilon/RT}) + \Delta F \gamma \frac{\epsilon}{RT^2} e^{-\epsilon/RT}, \quad (\text{II.57})$$

при стремлении T к абсолютному нулю имеем

$$\lim \left(\frac{d \Delta U}{dT} \right)_{T \rightarrow 0} = \lim \left(\frac{d \Delta F}{dT} \right)_{T \rightarrow 0}. \quad (\text{II.58})$$

Раскрытие неопределенности уравнения

$$\frac{d \Delta F}{dT} = \frac{\Delta F - \Delta U}{T} \quad (\text{II.59})$$

при T , стремящемся к нулю, учитывая уравнение (51), дает

$$\lim \left(\frac{d \Delta U}{dT} \right)_{T \rightarrow 0} = \lim \left(\frac{d \Delta F}{dT} \right)_{T \rightarrow 0} = 0. \quad (\text{II.60})$$

Отсюда получается вторая формулировка теоремы Нернста: кривые ΔU и ΔF не пересекаются при абсолютном нуле, а касаются вблизи абсолютного нуля, причем эта касательная параллельна оси температур. Порядок касания этих функций вблизи нуля достаточно высок.

Применяя аналогичные рассуждения к абсолютной величине энтропии, получим

$$S = \left(\frac{U}{T} - \frac{\gamma}{1 + \gamma e^{\epsilon/RT}} \right)_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (\text{II.61})$$

т. е. при абсолютном нуле энтропия системы равна нулю (Планк).

¹ Это условие отражается в уравнении (56) величиной γ : большая априорная вероятность неупорядоченной формы энергии γ и, следовательно, неупорядоченность А- и В-состояний (не нернстовский характер этих тел) будет сильно тормозить стремление ΔS к нулю при $T \rightarrow 0$, т. е. сокращать температурную область применимости теоремы Нернста.

Принцип недостижимости абсолютного нуля также вытекает из уравнений (42), (51), (56), так как достижение $T=0$ эквивалентно $\eta=1$, т. е. полному смещению равновесия в сторону упорядоченного состояния, что принципиально невозможно ни для каких систем и что между тем *происходит при логической деятельности мозга* (см. гл. IV).

Анализ, проведенный в этой главе, показывает, что все три вида энергии — полная, свободная и связанная — могут рассматриваться как некоторые множества элементов с определенной степенью упорядоченности или векторизации и в этом смысле не отличаются от всякого другого множества элементов, характеризуемых тем же параметром. Сама размерность энергии не вносит ничего в основное уравнение равновесия векторных и броуновских (упорядоченных и неупорядоченных) форм явления (уравнения (I.1, 2); (II.41, 43)). Поэтому если уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta U = \Delta F + T \Delta S \quad (\text{II.62})$$

выразить в безразмерной форме путем деления обеих частей на RT

$$\frac{\Delta U}{RT} = \frac{\Delta F}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (\text{II.63})$$

то новые безразмерные параметры позволяют написать уравнение Гиббса — Гельмгольца в ином, обобщенном и безразмерном виде

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varphi + \Delta H, \quad (\text{II.64})$$

в котором сохранится основное свойство первичного уравнения — деление на векторную, упорядоченную компоненту ($\Delta \varphi$) и на броуновскую неупорядоченную (ΔH). В этой обобщенной форме (уравнение (64)) уравнение Гиббса — Гельмгольца представляет не что иное, как частный случай разбиения упорядоченно-неупорядоченной совокупности безразмерных операций на сумму упорядоченной, чему отвечает свободная энергия, и неупорядоченной совокупности, которой отвечает энтропийная, неупорядоченная или связанная энергия.

В общем виде уравнение (64) может быть представлено

$$N = N_{\text{вект}} + N_{\text{броун}}, \quad (\text{II.65})$$

где N — полное число операций.

Следовательно, гельмгольцевское разбиение полной энергии на свободную и связанную является частным случаем более общего разбиения элементов или действий любой системы на упорядоченную и неупорядоченную совокупности.

В такой обобщенной форме термодинамика может быть приложена к информационно-мыслительным процессам.

Разбиение, выражаемое уравнением (65), будет подчиняться первому, второму началам термодинамики и теореме Нерста — Планка. Первое начало выразится в постоянстве суммы $N_{\text{вект}}$ и

N броуи при данном общем числе N действий или элементов, а второе начало и теорема Нернста — Планка — в условии $\eta < 1$ при $T > 0$ (уравнение (62)).

Возможность указанного распределения элементов счетного множества между векторными и броуновскими группами распространяется на всю область дискретных действий — на элементы энергии, на физико-химические операции, пространственные пробеги, на информационные и мыслительные акты.

На этой обобщенной системе термодинамики может быть построен анализ процессов информации и мышления, который дается в следующих главах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобозев Н. И. ЖФХ, 35, 2736, 1961; 35, 2745, 1961
2. Кобозев Н. И. ЖФХ, 36, 266, 1962.