

нуля температуры (когда термодинамическая вероятность размещения частиц может считаться равной единице), *энтропия* по соотношению (21) *становится равной нулю*. В связи с этим, как было показано экспериментально и теоретически Нернстом (1907—1911 гг.), *теплоемкость кристаллических тел вблизи абсолютного нуля становится исчезающе малой*. Нернст показал также, что равновесное сжатие и растяжение кристаллического тела при температуре абсолютного нуля не должно вызывать изменения энтропии, остающейся равной нулю (строго упорядоченное размещение частиц тела в пространстве в этом случае однозначно определяется совокупным действием сил взаимодействия и внешних сжимающих или растягивающих сил). Иначе говоря, *изотерма абсолютного нуля для кристаллических тел является вместе с тем адиабатой* (в этом заключается сущность *теплого закона Нернста*).

§ 105. Теоремы о термодинамическом равновесии. Свободная энергия и термодинамический потенциал

Некоторые весьма общие теоремы о термодинамическом равновесии были установлены во второй половине прошлого столетия Клаузиусом и Гельмгольцем и вслед за ними, в наиболее строгой форме, Гиббсом. Эти теоремы основаны на учении об энтропии, которое Гельмгольц и Гиббс развили в учение о термодинамических потенциалах. Мы ограничимся здесь кратким пояснением некоторых наиболее важных понятий и выводов.

Процесс, испытываемый изолированной системой, может быть или обратимым, или же необратимым. В первом случае энтропия изолированной системы остается неизменной, во втором — энтропия возрастает. Отсюда ясно, что *когда энтропия системы достигнет максимума, изолированная система будет пребывать в состоянии устойчивого равновесия*. Она может быть выведена из этого состояния только посредством внешних воздействий.

Возьмем, например, стакан воды и, изолировав его в тепловом отношении от окружающей среды, бросим в него достаточно большой кусок медного купороса. Часть медного купороса растворится и при этом температура воды несколько понизится (растворение многих других тел сопровождается, напротив, повышением температуры). Растворение приостановится тогда, когда энтропия системы — в данном случае сумма энтропий медного купороса и его водного раствора — достигнет максимума.

На практике часто приходится иметь дело с системами, которые в тепловом отношении не только не изолированы от окружающей их среды, но, напротив, поставлены в такие условия, что, несмотря на протекающие в них процессы, температура их все время поддерживается примерно постоянной.

Если мы обратимся к примеру, приведенному выше, то сможем утверждать, что в этом случае (когда температуру воды поддерживают постоянной) растворится большее количество медного купороса. Состояние равновесия будет иное; оно не будет уже соответствовать максимуму энтропии купороса и его водного раствора. Конечно, и в этом случае можно применить ту же теорему о максимуме энтропии, если опять изучать изолированную систему, включающую в себя в данном случае не только стакан с раствором медного купороса, но также и среду, в которой этот стакан находится. Но это усложняет дело, и в этом нет надобности, так как для важного случая изотермических процессов термодинамика устанавливает особый критерий¹⁾ равновесия.

Вспомним то, что было сказано в § 103 (стр. 419) о величине TS . Эта величина (по терминологии Гельмгольца — *связанная энергия*) представляет собой ту часть внутренней энергии тела, которая может быть получена нами только в форме тепла, если отнятие тепла производить при температурах не ниже T . Остальная, полноценная часть внутренней энергии $U - TS$ при тех же условиях может быть получена в форме работы. Эту полноценную часть внутренней энергии называют *свободной энергией* и обычно обозначают буквой F .

Пусть система и з о т е р м и ч е с к и переходит из состояния C_1 в C_2 . Приращение энтропии системы равно приведенной теплоте этого процесса: $S_2 - S_1 = \frac{Q_{T=\text{const}}}{T}$. Здесь $Q_{T=\text{const}}$ есть теплота, сообщенная системе; желая отметить, что температура остается неизменной, величину $Q_{T=\text{const}}$ обычно называют скрытой теплотой: скрытая теплота плавления, испарения и т. д. Скрытую теплоту часто обозначают буквой r ($Q_{T=\text{const}} = r$). Мы видим, что скрытая теплота изотермического процесса идет на увеличение обесцененной части внутренней энергии:

$$r = T(S_2 - S_1). \quad (22)$$

Работу, произведенную системой при изотермическом процессе, обозначим через $A_{T=\text{const}}$. Система производит работу за счет убыли внутренней энергии ($U_1 - U_2$) и за счет сообщенного системе тепла Q . Следовательно, $A_{T=\text{const}} = U_1 - U_2 + TS_2 - TS_1$. Соединяя в правой части этого выражения средние и крайние члены и имея в виду, что $U_1 - TS_1$ есть свободная энергия F_1 , которая присуща системе в состоянии C_1 , и $U_2 - TS_2$ есть свободная энергия F_2 в состоянии C_2 , мы видим, что *при изотермическом процессе система производит работу за счет убыли свободной энергии*:

$$A_{T=\text{const}} = F_1 - F_2. \quad (23)$$

¹⁾ Признак; от греческого *kritein*—о т д е л я т ь , р е ш а т ь (лат. *criterium*).

Например, гальванический элемент производит работу (работу электрического тока), равную убыли свободной энергии веществ, химически реагирующих в элементе.

Одна из самых важных теорем термодинамики гласит: если температуру и объем системы сохранять неизменными, то внутри системы будут протекать только такие процессы, которые сопровождаются убылью свободной энергии или же (при равновесном течении) не изменяют ее величины. *Когда обстановкой опыта гарантирована неизменность температуры и объема, состоянию устойчивого равновесия соответствует минимум свободной энергии.*



Джосна Виллард Гиббс
(1839—1903).

Свободная энергия единицы массы вещества ($U - TS$) в сумме с энергией, которую можно было бы назвать объемной, равной произведению давления на удельный (или мольный) объем, составляет так называемый *полный термодинамический потенциал* (для химически однородных веществ его называют также *химическим потенциалом*):

$$\Phi = U - TS + pV. \quad (24)$$

Как мы убедимся в дальнейшем (§ 108), *при термодинамическом равновесии жидкости и ее насыщенного пара (а также и при термодинамическом равновесии жидкой и твердой фаз) полные термодинамические потенциалы в равновесных фазах одинаковы.*

Подобно разности температур, которая является мерой отклонения от теплового равновесия тел, разность полных термодинамических потенциалов (а в случае смеси веществ разность химических потенциалов ¹⁾) служит мерой отклонения от состояния термодинамического равновесия.

¹⁾ В связи с тем, что с каждым годом понятие о химических потенциалах применяется в физике и в родственных науках все чаще и шире, поясним, как определяется химический потенциал для смеси веществ. При неизменности термодинамического состояния энергия, энтропия и объем, а стало быть, и полный термодинамический потенциал пропорциональны массе смеси. Если, не нарушая состава и термодинамического состояния смеси веществ, мы в n раз увеличим

Заметим, что термодинамические величины (U , S , F , Φ) принято относить к состоянию вещества в кристаллическом виде при абсолютном нуле; тогда значения указанных величин называют *абсолютными*. Очевидно, что для вычисления абсолютных значений свободной энергии и полного термодинамического потенциала необходимо предварительно вычислить абсолютное значение энтропии.

Как проще всего можно вычислить энтропию? Легче всего может быть измерена теплоемкость тела при постоянном давлении, C_p . Основываясь на законе Нернста, мы покажем сейчас, что для вычисления абсолютных значений энтропии надо измерить, как изменяется величина C_p в зависимости от температуры вплоть до предельно низкой температуры. Пусть заданное состояние тела C (рис. 212), энтропию которого требуется вычислить, характеризуется абсолютной температурой T и давлением p . Представим себе, что мы взяли то же самое тело при $T = 0$ и $p = 0$. В этом (начальном) состоянии C_0 его энтропия $S = 0$. Подвергнем тело равновес-

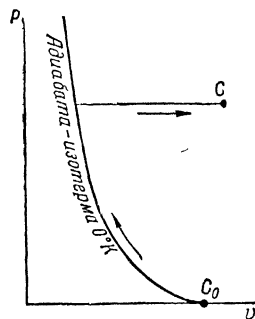


Рис. 212. К вычислению энтропии по закону Нернста.

массу каждого из веществ, присутствующих в смеси, то в n раз возрастет и полный термодинамический потенциал. Для такого рода функций, как доказывается в математическом анализе (подобные функции называются однородными), справедливо равенство

$$\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial m_1} m_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial m_2} m_2 + \dots$$

Понимая здесь под Φ полный термодинамический потенциал смеси ($\Phi = U - TS + pV$) и под m_1, m_2, \dots — массы ее компонентов, мы имеем в приведенном выражении в качестве коэффициентов перед массами химические потенциалы; иными словами, под химическими потенциалами понимают производные $\frac{\partial \Phi}{\partial m_1}$, $\frac{\partial \Phi}{\partial m_2}$, ..., взятые при постоянном давлении, при постоянной температуре и при неизменности масс всех остальных веществ, кроме того, по массе которого берется производная. Химические потенциалы общепринято обозначать греческой буквой μ . Таким образом, полный термодинамический потенциал любой смеси (раствора и т. п.) выражается через химические потенциалы веществ, входящих в состав рассматриваемой системы, формулой

$$\Phi = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots$$

Поскольку масса m_i каждого компонента пропорциональна числу молекул N_i этого компонента, то часто вместо только что рассмотренных удельных химических потенциалов используют корпускулярные химические потенциалы, под которыми понимают производные: $\frac{\partial \Phi}{\partial N_1}$, $\frac{\partial \Phi}{\partial N_2}$, ... Очевидно, что при таком определении химических потенциалов

$$\Phi = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots$$

ному адиабатному сжатию до тех пор, пока его давление не достигнет заданного значения p . Согласно закону Нернста *нулевая адиабата совпадает с изотермой абсолютного нуля* (рис. 212), и, следовательно, энтропия и температура тела останутся равными нулю. Теперь начнем нагревать тело, сохраняя давление на него неизменным, и будем так нагревать его до тех пор, пока температура его не достигнет заданного значения T . Когда нагревают тело при постоянном давлении, то, чтобы повысить температуру тела на dT , надо каждый раз сообщать телу теплоту $C_p dT$, при этом энтропия его возрастет на $dS = \frac{C_p dT}{T}$. Сумма (интеграл) этих величин, взятая для всего интервала температур от 0 до T , будет представлять собой абсолютное значение энтропии:

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (25)$$

(интегрирование производится при постоянном давлении).

Здесь самое важное — то, что для вычисления абсолютного значения энтропии достаточно знать, как теплоемкость тела C_p изменяется в зависимости от температуры, и нет надобности знать, как она зависит от давления (или же от плотности) тела.

§ 106. О так называемой «тепловой смерти» мира

Нередко можно наблюдать, что выводы точных наук, вполне достоверные в той области, для которой эти выводы предназначены, проникая в философию, дают почву для смелых, но необудительных обобщений. Примером может служить проблема так называемой «тепловой смерти» мира. Этой проблеме было уделено немало внимания и философами и физиками, несмотря на то, что сама постановка этой проблемы в корне ошибочна.

Из термодинамической теоремы о возрастании энтропии изолированной системы (при необратимых процессах) неосмотрительно было сделано заключение, что энтропия мира стремится к некоторому максимуму. Когда этот максимум будет достигнут, дальнейшее возрастание энтропии сделается невозможным, все процессы прекратятся, и мир погрузится в состояние «тепловой смерти». Мы постоянно наблюдаем, что самопроизвольно возникающие процессы всегда протекают в направлении выравнивания температур или часто в направлении выравнивания давлений и других факторов интенсивности. Под состоянием «тепловой смерти» подразумевают такое состояние мира, когда во всех участках мира температура делается одинаковой и когда распределение других факторов интенсивности окажется таким, что больше не будет уже существовать причин, способных вызвать возникновение каких бы то ни было процессов.

Легко понять, почему идеалисты ухватились за выдумку о «тепловой смерти». Им нетрудно было использовать эту выдумку для религиозной пропаганды. Действительно, если звездному миру предстояло бы когда-то прийти к состоянию «тепловой смерти», то спрашивается, почему же мир не пришел раньше к этому состоянию? На этот вопрос напрашивается ответ, что, следовательно, мир не существовал вечно. Но если мир не существовал вечно, то он когда-то возник, а если он когда-то возник, встает вопрос: кто был его творцом? Так идеалисты изобретают «доказательства» существования бога.