

Итак, с одной стороны, чтобы иметь право пользоваться постулатом самоненаушимости равновесных состояний (а для построения термодинамики это необходимо) и, с другой стороны, учитывая, что в действительности самопроизвольные флуктуационные изменения координат неизбежны, мы, очевидно, должны считать, что лабильные состояния не являются состояниями термодинамического равновесия. Ясно, что в этом утверждении в скрытой форме отражено статистическое понимание термодинамики. Поэтому нет ничего удивительного, что, пользуясь указанным утверждением, можно доказать, что квазистатический процесс дает наибольшую работу, откуда непосредственно следуют предложенное мной определение равновесности процесса и тот простой способ вывода термодинамических неравенств, который был изложен в начале этой главы.

### 3.22. Максимальная работа как условие равновесности процесса

Сопоставим два смежных состояния системы и рассмотрим переход из одного состояния в другое, сначала посредством квазистатического, потом посредством какого-либо нестатического процесса, и сравним работу, производимую системой и в этих двух случаях. Для простоты проведем это сопоставление только в отношении одной из обобщенных сил, развиваемых системой, причем, как и раньше, будем считать, что координата, сопряженная с этой силой, является «прямой», т. е. сила  $P_1$  стремится увеличить координату  $q_1$ . Это не нарушает общности рассмотрения, так как инверсированные координаты, как уже говорилось, всегда могут быть заменены прямыми, и все выводы, касающиеся работы рассматриваемой силы, справедливы и для работы других сил системы.

Допустим, что переход к смежному состоянию системы связан с ростом координаты  $q_1$ . Тогда, поскольку лабильные состояния исключены из числа состояний, проходимых системой при квазистатическом процессе, то по критерию стабильности сила  $P_1$  имеет в смежном состоянии величину, меньшую чем в исходном (при  $dq_1 > 0$   $dP < 0$ ). Следовательно, нестатический переход к рассматриваемому смежному состоянию вызывается более или менее резким снижением внешнего воздействия, которое в исходном состоянии уравновешивало силу  $P_1$ , и происходит при таком эффективном (среднем) значении этой силы, которое меньше исходного:

$$P_{1\text{эфф}} < P_1. \quad (3.29)$$

Отсюда, умножив обе части (3.29) на положительную величину  $dq_1$ , заключаем, что работа, производимая системой при нестатическом переходе, всегда меньше работы квазистатического перехода в то же смежное состояние:

$$\delta A_{\text{неравн}} < \delta A_{\text{равн}}. \quad (3.30)$$

Если переход в смежное состояние сопряжен не с приращением, а с убылью координаты  $q_1$ , то по критерию стабильности это смежное состояние характеризуется большей величиной рассматриваемой силы, чем исходное состояние (при  $dq_1 < 0$   $dP_1 > 0$ ). В этом случае нестатический переход к смежному состоянию вызывается и происходит, когда внешнее воздействие более или менее значительно превышает равновесное значение силы  $P_1$ :

$$P_{1\text{эфф}} > P_1. \quad (3.29')$$

Умножив обе части этого неравенства на отрицательную величину  $q_1$ , отчего знак неравенства переменится на обратный, видим, что и в этом случае алгебраически

$$\delta A_{\text{неравн}} < \delta A_{\text{равн}}. \quad (3.30')$$

Объединяя оба рассмотренных случая, мы вправе утверждать, что *при квазистатическом переходе системы в смежное состояние система производит работу, большую, чем при любом нестатическом смещении в то же состояние*; при этом о производстве работы мы говорим, конечно, в алгебраическом смысле, т. е., если требуется затрата работы, то квазистатический процесс наиболее выгоден, так как сопряжен с меньшей затратой работы.

### 3.23. Принцип максимальной работы и принцип положительной работы в формулировках Бертелло и Нернста

Теперь, пользуясь установленными понятиями, перейдем к рассмотрению принципа, или, вернее, двух тесно связанных друг с другом принципов, сыгравших довольно большую роль в историческом развитии химической термодинамики и являющихся, как будет показано в одной из следующих глав, более рациональной основой теории потенциалов, чем постулаты Гиббса. Я имею в виду принцип максимальной работы и близкий к нему по содержанию принцип положительной работы. Подготовительной ступенью к ним исторически послужил принцип Бертелло, согласно которому самопроизвольными процессами являются процессы экзотермические и согласно которому тенденция к осуществлению данного процесса в системе тем более велика, чем больше количество выделяемого в процессе тепла.

По Бертелло, это положение должно было служить исходной предпосылкой для учения о химическом сродстве. Принцип Бертелло в той формулировке, в которой его защищал Бертелло и в которой я его привел, как известно, не верен. Тем не менее большой материал термохимии послужил Бертелло для обоснования приведенного принципа и, несмотря на неправильность этого принципа, казалось, подтверждал его. Это объясняется тем, что в основе рассуждений, приводящих к принципу Бертелло, лежит, вообще говоря, верная идея, но выводы, сделанные Бертелло, ошибочны.

Будем исходить из положения, что в изолированной системе самопроизвольно может возникнуть только такой процесс, который приводит к возрастанию энтропии. Можно сказать, что тенденция к протеканию того или иного процесса в изолированной системе тем более велика, чем больше при этом возрастает энтропия. Например, если в изолированной системе имеется возможность протекания сразу нескольких химических реакций, то осуществившейся или доминирующей окажется та реакция, которая приведет к наибольшему возрастанию энтропии.

Но что может служить мерой роста энтропии системы? Часто такой мерой служит повышение температуры. Конечно, повышение температуры не является единственной мерой возрастания энтропии. При неизменной температуре энтропия может возрастать вследствие возрастания объема, занятого веществом, как это имеет место, например, при изотермическом расширении газа. Энтропия может изменяться в связи с изменением концентрации веществ, входящих в систему. Но среди факторов, определяющих рост энтропии, повышение температуры часто является главнейшим фактором, в особенности, если объем системы по условиям опыта неизменен. Когда в изолированной системе, имеющей неизменный объем, может протекать несколько реакций, то обычно та реакция, которая дает наибольшее повышение температуры, приводит к наибольшему возрастанию энтропии системы. Стало быть, тенденция к самопроизвольному протеканию той или иной реакции тем более велика, чем большее повышение температуры дает эта реакция, протекая в изолированной системе при неизменном объеме. Очевидно, что при прочих равных условиях (в частности, при одинаковых теплоемкостях), чем выше могла бы подняться температура изолированной системы, тем большее количество тепла могла бы отдать эта система, если бы она была помещена в термостат. Поэтому-то и оказывается, что часто тенденция к самопроизволь-