

ному протеканию реакции тем более велика, чем большее количество тепла выделяется при этой реакции.

Естественно поэтому, что принцип Бертелло, вообще говоря, довольно хорошо оправдывается, когда речь идет о реакциях, протекающих в неизменном объеме, когда при этом различные факторы, влияющие независимо от температуры на энтропию, по возможности исключены и когда сравнивают системы с примерно одинаковыми удельными теплоемкостями. Но обращаясь к процессам типа испарения, растворения, кристаллизации и к реакциям, тепловые эффекты которых близки по величине к теплотам фазовых превращений, осложняющих ход реакций, мы сразу наталкиваемся на множество исключений из принципа Бертелло. Это понятно, так как в данном случае главенствующее влияние на энтропию химической системы оказывают как раз те факторы (например, изменение объема и изменение концентраций компонентов), которые, желая обосновать принцип Бертелло, мы принуждены были игнорировать.

Нернст предложил следующую формулировку принципа положительной работы («Теоретическая химия», 5-е изд., 1907): в природе сами собой могут происходить только такие процессы, при которых может быть получена положительная работа. Здесь содержание принципа положительной работы передано уже в более точном виде, но все же еще не безусловно, так как возможны различные толкования приведенного утверждения и, в частности, такие, которые могут привести к неправильным результатам. Ниже будет показано, в каких коррективах нуждается процитированное утверждение Нернста и как оно может быть выведено из теоремы возрастания энтропии или непосредственно из основного, термодинамического, неравенства.

3.24. Принцип максимальной работы и принцип положительной работы для термостатных процессов

Мне кажется, что нельзя указать безусловно строгую формулировку принципа положительной работы, так же как и весьма близкого к нему по содержанию принципа максимальной работы, не расчленив каждый из них на два самостоятельных положения, из которых первое относится к системе, сопряженной с термостатом, второе — к адиабатной системе. Проще эта задача разрешается для системы, сопряженной с термостатом.

Назовем изучаемую систему *основной системой* и представим себе, что она расположена внутри обширного термостата, имеющего весьма большую массу сравнительно с массой основной системы. Пусть в основной системе самопроизвольно возникает какой-либо процесс, например химическая реакция; этот процесс влечет за собой переход основной системы к неравновесному состоянию и создает тенденцию к повышению или понижению температуры; но благодаря тому, что обеспечен теплообмен между основной системой и термостатом, температура будет выравниваться с температурой термостата, причем, поскольку масса термостата весьма велика, то, какой бы процесс ни произошел в основной системе, температуру термостата мы вправе считать неизменной. Условимся процессы такого рода называть *термостатными*. В названии мы предусматриваем существенное отличие такого процесса от изотермического; в случае термостатного процесса не накладывается никаких ограничений на протекание процесса в смысле его равновесности или неравновесности; процесс этот может оказаться во всех стадиях неравновесным и благодаря температурным градиентам может сопровождаться местными повышениями или понижениями температуры в отдельных участках основной системы, но очевидно, что со временем вся основная система приобретет ту же температуру, которую она имела вначале и которую имеет термостат.

Расширенную систему, т. е. совокупность основной системы и термостата, мы представляем себе как систему адиабатно-изолированную, т. е. считаем, что расширенная система отделена от окружающих тел теплонепроницаемой перегородкой, но допускаем возможность, что основная система производит или потребляет на себя какую-то работу, которую, для случая самопроизвольного перехода системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2, мы обозначим через $A_{\text{факт}}$ в отличие от $A_{\text{равн}}$, означающего работу, которую система производит при равновесном изотермическом переходе из 1 в 2. Поскольку расширенная система является адиабатно-изолированной, то очевидно, что $A_{\text{факт}} = -(U_2 - U_1)$; энтропия системы вследствие неравновесности самопроизвольного процесса увеличивается: $S_2 - S_1 > 0$. Для наглядности мы можем представить себе, что конечное состояние 2 отличается от исходного 1 тем, что в состоянии 2 существует равновесие между продуктами реакции и остатками исходных веществ, тогда как в начальном состоянии 1 имелись одни лишь исходные вещества. Между этими двумя состояниями наряду с только что рассмотренным самопроизвольным процессом мы можем осуществить равновесный изотермический переход, для чего потребуются сообщить нашей расширенной системе теплоту $Q_{\text{равн}} = T(S_2 - S_1)$, так что теперь эту расширенную систему уже не придется считать адиабатно-изолированной. Очевидно, что

$$(U_2 - U_1) + A_{\text{равн}} = Q_{\text{равн}} = T(S_2 - S_1) > 0.$$

Сопоставляя это соотношение с уравнением самопроизвольного процесса

$$(U_2 - U_1) + A_{\text{факт}} = Q_{\text{факт}} = 0,$$

находим, что

$$A_{\text{равн}} - A_{\text{факт}} > 0. \quad (3.31)$$

Итак, мы видим, что система, сопряженная с достаточно большим термостатом, при любом самопроизвольном переходе из одного состояния в другое производит только часть той работы, которую она может произвести при аналогичном переходе, осуществляемом равновесно-изотермически (принцип максимальной работы).

Если к условию, что система сопряжена с весьма большим термостатом, присоединить условие, что самопроизвольное развитие системы не осложнено затратой на систему работы ($A_{\text{факт}} \geq 0$), то только что высказанную формулировку принципа максимальной работы можно перефразировать так: *если развитие системы, сопряженной с достаточно большим термостатом, не осложнено затратой на систему работы, то в ней самопроизвольно идут только такие процессы, которые, будучи проведены равновесно-изотермически, дали бы положительную работу (принцип положительной работы).*

3.25. Квазиравновесные процессы

Вместо того чтобы рассматривать самопроизвольный переход системы из начального состояния в конечное состояние равновесия, мы могли бы проанализировать отдельный элемент этого процесса. Мы так и поступим теперь, но, чтобы не загромождать изложение, не будем повторять с указанным изменением рассуждений, касающихся системы, сопряженной с термостатом, а обратимся к адиабатно-изолированной системе.

При самопроизвольном развитии система проходит через ряд неравновесных состояний. Анализируя элемент такого процесса, мы для общности должны считать, что из некоторого неравновесного состояния 1 (которое, вообще говоря, физически неоднородно, например в отношении температуры и плотности, а может быть, неоднородно и в отношении химического состава) система самопроизвольно переходит в смежное бесконечно близкое