

ТЕОРИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

7.1. Основы теории

Прошло более 90 лет со времени, когда Гиббс внес в термодинамику свой ценнейший вклад — учение о термодинамических и химических потенциалах. В принципиальной части теория потенциалов была разработана Гиббсом настолько совершенно, что ни в каких коррективах, как показали последующие годы, она не нуждается.

За истекшие годы то, что сделал Гиббс, дополнено было только в одном отношении, а именно были установлены способы теоретического и эмпирического вычисления потенциалов. Развитие статистики сделало возможным теоретическое вычисление потенциалов газов из оптических данных, а для твердых тел — из констант упругости. Эмпирическое определение потенциалов химически простых веществ тепловым законом Нернста позволило свети в основном к изучению зависимости теплоемкости от температуры. Для химических соединений нужно знать еще предел, к которому стремится теплота образования при понижении температуры до абсолютного нуля. Для растворов эмпирическое вычисление потенциалов как функций концентрации было сведено Льюисом к определению по экспериментальным данным активности, в связи с чем гальваническая цепь сделалась важнейшим измерительным прибором экспериментальной термодинамики. Метод Льюиса не внес в термодинамику ничего принципиально нового. Тем не менее он оказался плодотворным, так как привел эмпирику в области растворов к разумной стандартизации. Помимо того, метод Льюиса вызвал попытки молекулярно-теоретического расчета активности.

Гиббс дал теорию потенциалов в безупречно строгом изложении. Поэтому первые популяризаторы и пропагандисты трудов Гиббса (Оствальд, переведший труды Гиббса на немецкий язык, Ле Шателье, переведший часть трудов Гиббса на французский язык, Ван-дер-Ваальс, Ван Лаар и др.) могли ограничиться разъяснением или же реферированием теории потенциалов. Но, по-видимому, уже довольно давно назрела потребность в существенно ином изложении теории потенциалов. Форма, которую Гиббс придал своей теории потенциалов, далеко не обеспечивает простоту понимания теории, легкость ее запоминания. Вместе с тем термодинамика постепенно сделалась необходимым орудием исследования самых разнообразных вопросов физики и химии, и поэтому теперь весьма обширный круг ученых нуждается в практическом использовании метода термодинамических потенциалов.

Для применения какого-либо теоретического метода нужно не только убедиться в его точности, но и овладеть им. Поэтому форма изложения приобретает большое значение, если, конечно, под формой подразумевать здесь все те особенности теории, которые могут сделать ее более или менее ясной и конкретной, не изменяя ее существа.

Дюгем, затративший много труда на разработку теории потенциалов к сожалению, не достиг указанной цели. Овладение методом потенциалов, по Дюгему составляет еще более трудную задачу, чем по Гиббсу. Некоторые

вопросы по теории потенциалов были с успехом рассмотрены Умовым, Натанзоном и Шиллером, но в целом эта теория, в смысле придания ей рациональной формы изложения, выиграла от указанных исследований не очень много. Что касается позднейших руководств по термодинамике, например Шотки, Льюиса и Рендэлла, Констамма, Планка, то в них теория потенциалов для упрощения излагается преимущественно на частных примерах, вследствие чего главное достоинство метода — его общность — остается невыявленным.

Я делаю попытку восполнить этот пробел и пытаюсь придать изложению метода потенциалов рациональную и удобную для освоения форму. Содержание понятия термодинамических потенциалов, содержание основных теорем, а также и всех важнейших формул я при этом не только не суживаю, сравнительно с тем, что мы имеем по Гиббсу, но напротив, расширяю, что облегчает применение метода к случаям, которые не были раньше рассмотрены. Вначале я стремлюсь выяснить принципиальные вопросы, связанные с определением понятия потенциалов, и доказываю фундаментальные теоремы теории потенциалов и, только после такого логического обоснования теории, в последующих разделах перехожу к математическому аппарату теории потенциалов. Подобный способ изложения, в котором на первое место выдвигается логическая сторона проблемы, пожалуй, не самый краткий, но мне кажется, что только такой способ легче всего обеспечивает правильное понимание всех связанных с теорией потенциалов вопросов, и поэтому только такой способ изложения мне представляется рациональным и — даже скажу сильнее — допустимым в дедуктивных науках, где надлежит требовать, чтобы строгое определение всякой величины предшествовало введению этой величины в формулы.

Ниже рассмотрены пять разделов теории потенциалов: 1) физический смысл теории потенциалов; 2) вывод (из принципа максимальной работы) закона термодинамического равновесия; 3) вывод общей формулы теории потенциалов; 4) анализ этой формулы и пояснение ее примерами; 5) вывод закона обратимого процесса и метод вычисления максимальной работы.

7.2. Физический смысл термодинамического потенциала

В термодинамике, так же как и во всех других отделах физики, под потенциалом понимают величину, убыль которой определяет производимую системой работу, причем эта работа может быть отнесена к различным единицам массы, что соответствует понятию удельных и мольных термодинамических потенциалов. Однако в термодинамике понятие потенциала неизбежно приходится значительно усложнять и, сверх того, в известном смысле специализировать. Здесь сказываются две причины. Во-первых, для термодинамики обязательно расчленение процессов на обратимые и необратимые. Стало быть, сразу возникает вопрос, с какой работой — с максимальной или же с фактически производимой — следует связывать понятие потенциала. Оказывается, в термодинамике понятие потенциала должно быть связано ни с той и ни с другой из упомянутых работ, но с их разностью. Во-вторых, работа термодинамической системы зависит от пути процесса. Стало быть, необходимо так оговорить условия опыта, чтобы эта зависимость от пути процесса была заведомо исключена.

Прежде всего сделаем соглашение, касающееся обозначений. В предыдущих главах мы обозначали максимально возможную работу через $A_{\text{равн}}$ в случае равновесного перехода и через $A_{\text{квазиравн}}$, когда вследствие неравновесности проходимых системой состояний процесс, обеспечивающий наибольшую работу, является квазиравновесным. Теперь оба эти случая мы объединим в обозначении $A_{\text{мах}}$, так что $A_{\text{мах}} = A_{\text{равн}}$, или, при иных обстоятельствах, $A_{\text{мах}} = A_{\text{квазиравн}}$. Вместо применявшегося нами ранее обозначения $A_{\text{неравн}}$ мы будем писать $A_{\text{факт}}$.