

бой не что иное, как гиббсовский потенциал расширенной изолированной системы.

К формуле (7.25) также можно было бы прийти из выражения гиббсовского потенциала для расширенной системы; то же можно сказать и про формулу (7.26), последний член которой представляет собой энергию газа в «подушке» (в чем нетрудно убедиться, если рассмотреть значение параметра  $\beta$ , определяемого в данном случае уравнением Пуассона).

Мне кажется, однако, что даже для более или менее узкого класса пассивных систем излагаемая мной форма теории термодинамических потенциалов имеет то существенное преимущество, что для определения вида потенциала по формуле (7.11) нет необходимости рассматривать (как часть расширенной системы) приспособления, обеспечивающие автоматическую связь между давлением и объемом и между температурой и энтропией. Например, если нам указано, что посредством каких-то (весьма сложных) приспособлений для всех возможных изменений состояния системы поддерживаются неизменными произведения

$$TS = \alpha = \text{const}, \quad pv = \beta = \text{const},$$

то, не вдаваясь в рассмотрение расширенной системы, включающей в себя упомянутые приспособления, мы сразу можем сказать на основании формулы (7.11), что потенциал интересующей нас системы имеет вид

$$\varphi = U + \alpha \ln T - \beta \ln p. \quad (7.28)$$

### 7.10. Закон обратимого процесса и метод вычисления максимальной работы

Первым фундаментальным законом теории термодинамических потенциалов является уже выведенный нами закон термодинамического равновесия, согласно которому система пребывает в равновесии тогда и только тогда, когда ее термодинамический потенциал минимален, т. е. когда любая совместимая с обстановкой системы вариация потенциала больше нуля (устойчивое равновесие) или равна нулю (нормальное равновесие):

$$\delta\varphi \geq 0.$$

В частности, согласно указанному закону равновесие адиабатно-изолированной системы определяется условием

$$\begin{aligned} \delta U &\geq 0 && \text{при } v = \text{const}, \\ \delta H &\geq 0 && \text{при } p = \text{const}, \end{aligned}$$

а системы, помещенной в термостат, — условием

$$\begin{aligned} \delta F &\geq 0 && \text{при } v = \text{const}, \\ \delta Z &\geq 0 && \text{при } p = \text{const}. \end{aligned}$$

Вторым фундаментальным законом теории термодинамических потенциалов является закон обратимого процесса, гласящий, что *процесс обратим тогда и только тогда, когда термодинамический потенциал системы остается во время процесса неизменным.* (Лучше было бы пользоваться здесь термином «равновесный» процесс, так как понятие обратимого процесса, строго говоря, относится только к изолированной системе. Но почти общепринято применять термин «обратимый», кроме прямого смысла этого слова, также и в качестве синонима «равновесности», что в некоторой мере оправдывается связью этих понятий.) Сформулированный сейчас закон обратимого процесса с очевидностью вытекает из сделанного нами определения понятия

термодинамического потенциала. Достаточно вспомнить, что по определению (7.1)

$$\varphi_0 - \varphi = A_{\max} - A_{\text{факт.}}$$

Если фактически протекающий процесс обратим (точнее, если он равен), то только в этом случае  $A_{\text{факт.}} = A_{\max}$  и

$$\Delta\varphi = 0, \text{ т. е. } \varphi = \text{const.}$$

Закон обратимых процессов, во-первых, устанавливает критерий обратимости процессов: процесс обратим, когда полный термодинамический потенциал остается неизменным. Во-вторых, этот закон указывает метод вычисления максимальной работы  $A_{\max}$ , которая могла бы быть произведена пассивной системой, если бы эта система была полностью активирована. Работа, фактически произведенная пассивной системой, есть работа расширения  $A_{\text{факт.}} = A_{\text{расш.}}$ . Обозначим потенциал пассивной системы через  $\varphi^{\text{пасс.}}$ ; в простейшем случае это есть один из четырех потенциалов Гиббса ( $\varphi^{\text{пасс.}} = \varphi_{\alpha, \beta}^{\text{Гиббс}}$ ). Сопоставим два состояния этой системы — 0 и 1. Для перехода  $0 \rightarrow 1$  согласно (7.1)

$$\varphi_0^{\text{пасс.}} - \varphi^{\text{пасс.}} = A_{\max} - A_{\text{расш.}}$$

Следовательно,

$$A_{\max} = -\Delta\varphi^{\text{пасс.}} + A_{\text{расш.}}, \quad (7.29)$$

т. е. максимальная работа, которую способна совершить пассивная система, если бы эта система была полностью активирована (т. е. поставлена в условия обратимого изменения состояния), равна убыли термодинамического потенциала пассивной системы плюс работа расширения, фактически производимая пассивной системой. В простейших случаях, как было упомянуто,  $\varphi^{\text{пасс.}} = \varphi_{\alpha, \beta}^{\text{Гиббс}}$  и

$$A_{\max} = -\Delta\varphi_{\alpha, \beta}^{\text{Гиббс}} + A_{\text{расш.}}, \quad (7.29')$$

т. е. максимальная работа, которую способна совершить система при  $T$  или  $S = \text{const}$  одновременно при  $p$  или  $v = \text{const}$ , равна убыли гиббсовского потенциала системы плюс работа расширения. Это равносильно, как нетрудно убедиться, утверждению, что для термостатных систем максимальная работа всегда равна убыли свободной энергии, а для адиабатных систем — убыли энергии.

Например, при  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$

$$A_{\max} = -\Delta Z + p(v - v_0) = (U_0 - TS_0 + pv_0) - (U - TS - pv) + p(v - v_0) = F_0 - F.$$

Аналогично при  $S = \text{const}$  и  $p = \text{const}$

$$A_{\max} = -\Delta H + p(v - v_0) = U_0 - U.$$

Если обратимый переход системы из состояния 0 в 1 не требует уравновешивания каких бы то ни было сил, кроме давления, оказываемого системой, то, стало быть, для обоих состояний 0 и 1 гиббсовский потенциал одинаков:  $\varphi_0^{\text{Гиббс}} = \varphi^{\text{Гиббс}}$  (или в более общем случае  $\varphi_0^{\text{пасс.}} = \varphi^{\text{пасс.}}$ ) и  $A_{\max} = A_{\text{расш.}}$ .

Если же для обратимости перехода системы из состояния 0 в 1 необходимо уравновесить еще другие силы, развиваемые системой (помимо давления на подвижную часть оболочки), т. е. необходимо активировать систему, то в состояниях 0 и 1 будет одинаков полный термодинамический потенциал активированной системы, который, как было показано выше, складывается из потенциала пассивной системы (например, гиббсовского потенциала) и

функции  $f$ , определяющей работу осмотических, электрохимических или других сил:

$$\Phi = \Phi^{\text{пасс}} + f = \Phi_0 = \Phi_0^{\text{пасс}} + f_0.$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением (7.29), получаем

$$A_{\text{max}} = \Delta f + A_{\text{расш}}, \quad (7.30)$$

Например, для разобранный выше примера газовой смеси, находящейся в равновесии с чистыми фазами компонентов, функция  $f$  (при  $T = \text{const}$ ), как видно из уравнения (7.23), имеет вид

$$f = -RT \ln [(p')^{v_1} (p'')^{v_2} \dots],$$

и, следовательно, максимальная работа, которая могла бы быть произведена такой системой при изменении парциальных давлений от значений  $p'_0, p''_0, \dots$  до  $p', p'', \dots$ , при условии  $T$  и  $p = \text{const}$  равна

$$A_{\text{max}} = RT \ln \left[ \left( \frac{p'_0}{p'} \right)^{v_1} \left( \frac{p''_0}{p''} \right)^{v_2} \dots \right] + p(v - v_0). \quad (7.31)$$

Для гальванической системы функция  $f$ , как показывает уравнение (7.24), имеет вид  $f = EQ\lambda$ , и, следовательно, максимальная работа, которую такая система способна совершить при изменении пробега электрохимической реакции от  $\lambda_0$  до  $\lambda$  при условии  $p = \text{const}$ , равна

$$A_{\text{max}} = EQ(\lambda - \lambda_0) + p(v - v_0). \quad (7.32)$$

## ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Ранее чем продолжить изложение теории термодинамических потенциалов, кратко резюмируем сказанное выше. Это может оказаться полезным, поскольку предлагаемое изложение теории потенциалов существенно отличается от общепринятого.

Понятие термодинамического потенциала мы относим к тем случаям, когда  $A_{\text{факт}}$ , а также  $A_{\text{max}}$  являются функциями состояния. Рассматривая переход состояния  $0$  в  $I$ , мы под термодинамическим потенциалом  $\Phi$  подразумеваем величину, убыль которой определяет «потерянную работу»:

$$\Phi_0 - \Phi = A_{\text{max}} - A_{\text{факт}}.$$

Это совершенно общее определение в связи с уточненным автором «принципом максимальной работы» позволяет обосновать фундаментальные теоремы теории потенциалов. Согласно принципу максимальной работы, в системе самопроизвольно могут возникать и протекать только процессы, для которых  $\delta A_{\text{max}} - \delta A_{\text{факт}} \geq 0$ . Из сопоставления этого принципа с определением термодинамического потенциала становится очевидным, что в системе самопроизвольно могут возникать и протекать только такие процессы, при которых убыль термодинамического потенциала положительна; отсюда следует критерий термодинамического равновесия:

*система находится в равновесии, когда термодинамический потенциал минимален.*

С такой же ясностью из самого определения потенциала следует, что при обратимых процессах, когда  $A_{\text{факт}} = A_{\text{max}}$ , термодинамический потенциал остается неизменным.

Далее было показано, что из сделанного определения термодинамического потенциала легко выводится общая формула, указывающая вид термодинамических потенциалов различных систем. Анализируя эту формулу, мы

убедились, что для систем, способных производить одну лишь работу расширения (для «пассивных систем»), в простейших случаях получаются четыре потенциала Гиббса  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $Z$ .

Мы рассмотрели несколько более сложных случаев, когда потенциалы пассивных систем имеют вид, отличающийся от четырех перечисленных функций, и показали, что полные потенциалы «активированных систем», у которых, кроме давления, уравновешены еще какие-либо силы, представляют собой сумму потенциала пассивной системы (в частности, гиббсовского потенциала) и некоторой функции  $f$ , убыль которой определяет работу осмотических, электрохимических или других сил, развиваемых системой.

Попутно были затронуты и некоторые другие вопросы (гиббсовские условия равновесия, понятие самопроизвольности, метод вычисления максимальной работы и т. д.).

### 7.11. Некоторые замечания, касающиеся обоснования теории термодинамических потенциалов в книге Ван Лаара

В предыдущей части преимущественное внимание было уделено логическому обоснованию основных теорем теории термодинамических потенциалов. Некоторым могло показаться, что метод, которым эти вопросы были разрешены, недостаточно краток. Такая мысль могла бы, в частности, возникнуть при сопоставлении предлагаемого изложения с тем, которое дано в книге Ван Лаара «Шесть лекций о термодинамическом потенциале и его применениях к проблеме химического и физического равновесий». Эта книга содержит много интересных примеров, но есть опасение, что некоторым читателям она соблазнит чрезмерно кратким «обоснованием» теории, которое дано в начале книги. На протяжении пяти страниц Ван Лаар кажущимся образом удается вывести все основные положения теории. Однако, если внимательно вчитаться в изложение, нетрудно обнаружить, что Ван Лаар более или менее незаметно для читателя просто обходит трудности, которые для убедительности выводов следовало разъяснить и преодолеть. Сначала Ван Лаар иллюстрирует несколькими примерами теорему о возрастании энтропии, которая относится, как известно, к изолированной системе или, по меньшей мере, к адиабатно-изолированной системе. В следующем параграфе, где он подходит к определению понятия термодинамического потенциала, Ван Лаар пишет, что изменение энтропии  $dS = \delta Q/T + \Delta$ , где под  $\delta Q$  он подразумевает фактически сообщаемую системе теплоту, а под  $\Delta$  — некоторую величину, всегда положительную. Про это уравнение Ван Лаар утверждает, что оно якобы является записью закона возрастания энтропии. Однако если это уравнение отнести к адиабатно-изолированной системе, то нет надобности писать  $\delta Q$ , потому что в этом случае,  $\delta Q = 0$ . Если же принять, как и делает дальше Ван Лаар, что  $\delta Q \neq 0$ , то нельзя упомянутое уравнение отнести к неизолированной системе и нельзя понять, что хочет сказать автор, утверждая, что упомянутое уравнение вытекает из закона возрастания энтропии. Это крупное недоразумение не помешало, однако, Ван Лаару получить правильные следствия, так как в действительности соотношение  $dS = \delta Q/T + \Delta$  при  $\Delta \geq 0$  представляет собой несовершенную запись молчаливо постулированного принципа максимальной работы, причем рассматриваемая Ван Лааром существенно положительная величина  $T\Delta$  есть не что иное, как разность  $(\delta A_{\max} - \delta A_{\text{факт}})$ .

Затруднения, связанные с необходимостью учитывать неравновесность промежуточных состояний системы, Ван Лаар игнорирует и пользуется исходными уравнениями, содержащими параметры  $T$  и  $p$  так, как если бы в отношении этих параметров система постоянно должна была бы оставаться однородной.