

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  $A_{\text{факт}}$ .

Будем рассматривать переход термодинамической системы из произвольно избранного «нулевого состояния»  $0$  в некоторое рассматриваемое состояние  $1$ . Пусть этот переход осуществляется посредством любого процесса, но в такой обстановке опытов, чтобы максимально возможная работа перехода  $A_{\max}$  (которая могла бы быть произведена системой, если бы *все* развиваемые системой силы были на каждом элементе процесса уравновешены внешними силами), а также и фактически производимая работа  $A_{\text{факт}}$  являлись величинами, зависящими только от исходного и конечного состояний. Для последующего эта оговорка весьма важна. Я не буду отдельно напоминать о ней; будем считать, что мы раз и навсегда, говоря о величинах  $A_{\max}$  и  $A_{\text{факт}}$ , делаем соглашение рассматривать только такую обстановку опытов, когда обе эти работы, в отличие от обычного случая, превращаются в функции состояния, т. е. перестают зависеть от пути процесса. Как должны быть оговорены при этом условия опыта, будет проанализировано впоследствии. Сейчас, оставляя пока открытым вопрос, какие именно ограничения нужно наложить на возможное развитие процесса, чтобы максимальная работа  $A_{\max}$  равновесного перехода из состояния  $0$  в  $1$  и фактическая работа  $A_{\text{факт}}$  того же перехода сделались функциями состояний  $1$  и  $0$ , мы будем считать, что должны быть гарантированы. При этом условии мы назовем термодинамическим потенциалом величину  $\varphi$ , убыль которой ( $\varphi_0 - \varphi$ ) определяет ту часть максимально возможной работы  $A_{\max}$ , которая в действительности при заданных условиях опыта не производится вследствие того, что развиваемые системой силы остаются частично, а может быть, и вовсе не уравновешенными внешними силами<sup>1</sup>. Таким образом, по самому определению потенциал есть величина, убыль которой равна разности  $A_{\max} - A_{\text{факт}}$ :

$$-\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi = A_{\max} - A_{\text{факт}} \quad (7.1)$$

В химических приложениях термодинамики чаще всего приходится иметь дело со случаями, когда почти все силы, развиваемые системой, остаются неуравновешенными извне и, следовательно, остаются неиспользованными для производства работы. Такими обычно неуравновешенными силами в химических системах являются: собственно химические силы; осмотические силы; градиенты парциальных давлений, вызванные неоднородностями концентрации; поверхностное натяжение и т. д. Только давление, оказываемое системой на оболочку, обычно бывает уравновешено давлением извне. В связи с этим мы условимся в дальнейшем называть термодинамическую систему *пассивной*, если все развиваемые ею силы, кроме давления, остаются неуравновешенными извне. Это и будет обычный случай в химической термодинамике. Большинство химических систем, анализируемых в термодинамике, суть, по нашей терминологии, пассивные системы. Далее, мы будем говорить, что система *активирована*, когда не только давление, но еще некоторые развиваемые системой силы уравновешены извне и, следовательно, использованы для производства работы. Наконец, если уравновешены все силы системы, то мы будем говорить, что система *полностью активирована*.

Из сделанных определений с очевидностью следует, что для полностью активированной системы фактически производимая работа равна максимальной работе и, стало быть, изменение термодинамического потенциала равно нулю. Иначе говоря, термодинамический потенциал полностью активированной системы для всех состояний системы одинаков (при всех переходах неизменен). Для всякой другой системы убыль термодинамического потенциала определяет собой работу, которую могли бы произвести неуравновешенные силы, если бы мы эти силы уравновесили.

<sup>1</sup> Термин «силы» здесь и ниже применяется в смысле «обобщенные силы» (см. стр. 69,230).

Возьмем для примера одну из наиболее простых систем — водный раствор какой-нибудь соли — и будем сопоставлять друг с другом различные состояния этой системы, беря их при одинаковой энтропии и при одинаковом объеме. Эти состояния могут различаться, например, неоднородностями концентрации (такие состояния неравновесны). Градиенты парциального давления соли, вызванные неоднородностями концентрации, остаются неуравновешенными извне. Работа, которая могла бы быть совершена этими силами, если бы мы их уравнили, была бы равна, вследствие оговоренной адиабатности процесса, убыли внутренней энергии. Следовательно, для указанной пассивной системы при данных условиях термодинамическим потенциалом является внутренняя энергия системы.

Другой пример — эмульсия масла в водном растворе какой-нибудь соли. Здесь наряду с парциальным давлением соли остаются неиспользованными для производства работы силы поверхностного натяжения. При неизменности энтропии и объема потенциалом этой системы, как и в предыдущем случае, будет внутренняя энергия системы.

Обратимся, однако, к третьему примеру, в котором опять-таки будет фигурировать поверхностное натяжение; а именно рассмотрим пленку водного раствора мыла, образованную на подвижном проволочном каркасе, упругой реакцией которого уравнивается натяжение пленки, так что оказывается возможным использовать работу поверхностного натяжения при сокращении пленки. Здесь, как и в предыдущем примере, возможные градиенты парциального давления мыла остаются неуравновешенными извне, но, в отличие от предыдущего примера, поверхностное натяжение является силой, которая уравновешена извне реакцией проволочного каркаса. В данном случае  $A_{\text{факт}}$  уже не равно нулю;  $A_{\text{факт}} = \sigma(q_0 - q)$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение и  $q$  — площадь поверхности пленки;  $A_{\text{макс}}$  по-прежнему определяется убылью внутренней энергии. В связи с этим термодинамическим потенциалом данной системы, при неизменности энтропии и поверхностного натяжения, будет не внутренняя энергия, а, как нетрудно сообразить, внутренняя энергия за вычетом произведения поверхностного натяжения на площадь пленки.

### 7.3. Гиббсовские критерии равновесия

При построении теории термодинамических потенциалов Гиббс исходил из двух принципов, которые теперь принято называть *гиббсовскими условиями равновесия*.

Первый из этих принципов Гиббс формулирует следующим образом:

«1. Для равновесия изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния этой системы, оставляющих ее энергию  $U$  неизменной, вариация энтропии  $S$  была отрицательной или равной нулю»:

$$(\delta S)_U \leq 0. \quad (7.2)$$

Нетрудно видеть, что этот принцип представляет собой перефразировку теоремы о возрастании энтропии (см. стр. 78). Действительно, поскольку всякое самопроизвольное неравновесное изменение состояния изолированной системы обязательно связано с увеличением энтропии, очевидно, что, когда энтропия изолированной системы максимальна, никакое самопроизвольное изменение состояния уже не может осуществиться и, следовательно, система будет пребывать в устойчивом равновесии.

Более удобным для применения Гиббс считал второй принцип:

«II. Для равновесия изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния этой системы, оставляющих ее энтропию  $S$  неизменной, вариация энергии  $U$  была положительной