

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 σ — 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

или равной нулю»:

$$(\delta U)_S \geq 0. \quad (7.3)$$

Гиббс показал, что этот принцип можно рассматривать как следствие первого принципа (и наоборот).

В своем классическом труде «Равновесие разнородных веществ» Гиббс не остановился на обосновании условий равновесия. По этой причине гиббсовские условия равновесия нередко именуют постулатами, хотя в действительности они являются следствием начал термодинамики.

Довольно распространено некоторое видоизменение гиббсовских условий равновесия: равновесие определяют как состояние, отвечающее экстремуму энтропии при неизменности энергии или экстремуму энергии при неизменности энтропии. При этом равновесие может оказаться устойчивым (стабильным) или неустойчивым (лабильным), что определяется знаком вариации второго порядка. Так, устойчивое равновесие имеет место, если при

$$U = \text{const} \quad \delta S = 0 \text{ и } \delta^2 S < 0$$

или при

$$S = \text{const} \quad \delta U = 0 \text{ и } \delta^2 U > 0.$$

Если же вариации второго порядка имеют знак, противоположный указанному, то равновесие является неустойчивым. Такое формальное объединение равновесий, стабильных и лабильных, вряд ли можно признать полезным, поскольку, имея лабильное «равновесие», система вообще не находится в состоянии термодинамического равновесия (об этом говорилось подробнее в одной из предыдущих глав — стр. 97—99).

Следует отметить, что принятые самим Гиббсом аналитические выражения условий равновесия (7.2) и (7.3) в действительности не адекватны вышеприведенным словесным формулировкам принципов I и II. Совершенно обязательное требование полной изолированности системы, высказанное в словесной формулировке принципов, аналитически здесь остается неговоренным.

Требование, чтобы энергия системы оставалась неизменной, конечно, неравнозначно требованию изолированности системы: сообщая системе тепло и получая от нее *равное* количество работы (т. е. явно нарушая условие изолированности), мы не изменяем энергии системы. Точно так же и требование неизменности энтропии вовсе не равноценно требованию изолированности системы: при неизменной энтропии на систему могут быть оказываемы адиабатные обратимые механические воздействия, способные, в случае использования каких-либо автоматически действующих реле, крайне усложнить условия равновесия системы. Более того, требование $S = \text{const}$ не означает даже адиабатной изолированности системы, так как неизменность суммарной энтропии системы может явиться следствием притока веществ, составляющих систему, и попутного охлаждения системы (в этом случае энтропия системы имела бы тенденцию возрастать на величину энтропии привносимых в систему масс; но, отнимая у системы тепло, мы всегда можем сохранить суммарную энтропию системы неизменной, явно нарушая адиабатную изолированность).

Создавая теорию термодинамических потенциалов, Гиббс имел в виду применение этой теории к различным случаям равновесия химически разнородных веществ. В этой области принятые Гиббсом аналитические выражения условий равновесия достаточно удобны и ясны. Но если поставить себе целью более широкое использование теории термодинамических потенциалов, то, как это отчасти явствует из сказанного выше, применение гиббсовских условий равновесия в их аналитическом выражении может в некоторых случаях оказаться затруднительным. По этой причине, а также

вследствие некоторых методологических соображений для обоснования теории потенциалов вместо гиббсовских условий равновесия я пользуюсь одним из самых фундаментальных принципов термодинамики — принципом максимальной работы. Этот принцип был довольно подробно рассмотрен и уточнен в гл. III.

7.4. Выводы закона термодинамического равновесия из принципа максимальной работы

Определив термодинамический потенциал, мы условились рассматривать только такие процессы, когда и максимальная и фактически производимая системой работа не зависит от пути процесса.

Для общности примем, что сопоставляемые друг с другом состояния I и 0 являются в одних случаях состояниями равновесными и в других случаях состояниями неравновесными. Когда рассматриваемое и нулевое состояния системы неравновесны или неравновесно хотя бы одно из них, то для получения максимально возможной работы A_{\max} нужно было бы осуществить квазиравновесный переход системы из 0 в I . Согласно принципу максимальной работы, работа, производимая системой, при самопроизвольном или же вынужденном неравновесном переходе системы из состояния 0 в I всегда меньше, чем та работа, которая могла бы быть произведена системой при том же переходе, осуществленном равновесно или квазиравновесно; т. е. $A_{\text{факт}}$ всегда меньше, чем A_{\max} . Это означает, что убыль термодинамического потенциала для указанных процессов положительна:

$$-\Delta\phi = A_{\max} - A_{\text{факт}} > 0.$$

Принцип максимальной работы в гл. III был нами доказан для изолированных, адиабатно изолированных и изотермических систем. Теперь же мы должны построить теорию, охватывающую какие угодно системы. В связи с этим поступим следующим образом. Изучаемую систему будем называть в дальнейшем *основной*; образуем также расширенную систему, включив в нее все те тела, которые для основной системы служат нагревателями, холодильниками или термостатами.

Важно при этом отметить следующее. Мы должны озаботиться, чтобы тела, составляющие дополнительную часть расширенной системы, исполняли только функции теплоприемников или теплоисточников, но не производили и не потребляли на себя никакой работы. Некоторые из этих тел могут в расширенной системе термически соприкасаться с основной системой. Другие на данной стадии процесса могут быть отделены от основной системы не пропускающими тепла оболочками. Таким образом, наша расширенная система есть адиабатно изолированная система, производящая работу исключительно за счет основной системы (стало быть, величина $A_{\text{факт}}$ для расширенной системы есть в то же время работа, фактически производимая основной системой).

Теперь, пользуясь принципом максимальной работы, мы легко можем установить условия равновесия любой системы. Рассуждаем так.

Когда расширенная система в целом находится в состоянии термодинамического равновесия, то и основная система, составляющая часть расширенной, также, очевидно, пребывает в термодинамическом равновесии. И наоборот, если состояние основной системы неравновесно, то уже не может считаться равновесным состояние расширенной системы. Принцип максимальной работы утверждает, что для всех возможных процессов в адиабатно изолированной системе (как самопроизвольных, так и вынужденных неравновесных)

$$\delta A_{\max} - \delta A_{\text{факт}} \geq 0. \quad (7.4)$$