

система помещена в среду, находящуюся в равновесии и поддерживаемую при постоянной температуре T_0 и постоянном давлении P_0 . Предполагается, что система может производить работу не только против давления среды P_0 , но и над другими телами. Эта последняя, составная часть работы и называется полезной работой. Работа, производимая против давления среды P_0 , представляется выражением $P_0(V_2 - V_1)$. Эту часть нужно вычесть из полной работы A , чтобы получить полезную работу $A^{\text{полезн}}$. Для нее из формулы (48.2) получаем

$$A^{\text{полезн}} \leq Z_1 - Z_2, \quad (48.5)$$

где

$$Z = Y + P_0V = U - T_0S + P_0V. \quad (48.6)$$

В частности, когда температура и давление среды равны температуре и давлению самой системы, функция Z переходит в термодинамический потенциал $Z = \Phi = U - TS + PV$. В этом случае

$$A^{\text{полезн}} \leq \Phi_1 - \Phi_2. \quad (48.7)$$

Максимальная полезная работа получается при обратимом процессе и равна $A^{\text{полезн макс}} = \Phi_1 - \Phi_2$. Для этой работы по аналогии с формулой (48.4) получаем вторую формулу Гиббса — Гельмгольца

$$A^{\text{полезн макс}} = I_1 - I_2 + T \left(\frac{\partial A^{\text{полезн макс}}}{\partial T} \right)_P. \quad (48.8)$$

Когда термодинамическая система состоит только из твердых и жидких тел, изменением ее объема при всех процессах, как правило, можно пренебречь. В этих случаях различие между полной работой A и работой $A^{\text{полезн}}$ пропадает. Для газообразных систем, напротив, это различие может быть существенным.

ЗАДАЧА

Используя результаты этого параграфа, дать другое решение задачи 2 § 37.

§ 49. Электродвижущая сила гальванического элемента

1. В качестве примера применения термодинамики к электрическим явлениям рассмотрим вопрос об электродвижущей силе гальванического элемента.

Разумеется, термодинамика не может ответить на вопрос, как и почему в гальваническом элементе возникает электрический ток. Опираясь на опыт, она констатирует лишь, что гальванический элемент есть неравновесная термодинамическая система, приближающаяся к состоянию равновесия с возникновением электрического тока. Этого оказывается достаточно для того, чтобы термодинамическими средствами установить количественное соотношение между электродвижущей силой гальванического элемента и некоторыми другими его характеристиками.

Будем считать, что процесс приближения к состоянию равновесия происходит квазистатически. Как и всякий квазистатический процесс, этот процесс является обратимым в узком смысле слова. Изменение направления протекающего тока

вызывает химические реакции, противоположные тем, которые происходят в элементе при нормальном направлении тока. Если это условие выполнено, то гальванический элемент называют *обратимым*. Такой элемент всегда можно привести к начальному состоянию, изменив в нем направление тока на обратное.

Для обратимости гальванического элемента необходимо, чтобы джоулево тепло, выделяющееся в нем, было пренебрежимо мало. Поэтому в дальнейшем предполагается, что ток I , протекающий через элемент, сколь угодно мал, т. е. полное сопротивление цепи бесконечно велико. Это не накладывает никаких ограничений на величину проходящего заряда q , так как время прохождения электрического тока может быть сколь угодно большим. При таких условиях можно полностью пренебречь джоулевым теплом по сравнению с работой, совершенной электродвижущей силой \mathcal{E} элемента. Действительно, работа электродвижущей силы в течение времени t равна $\mathcal{E}It$, тогда как джоулево тепло, выделяющееся внутри элемента за то же время, равно $R_i I^2 t$, где R_i — внутреннее сопротивление элемента, т. е. величина конечная. Если силу тока рассматривать как бесконечно малую первого порядка, то работа элемента будет также первого порядка малости, тогда как джоулево тепло — второго порядка малости. Ясно поэтому, что при $I \rightarrow 0$ джоулевым теплом по сравнению с работой можно пренебречь.

2. Термодинамическую теорию гальванического элемента можно строить с помощью различных термодинамических соотношений. Мы будем предполагать, что элемент — *электролитический*, т. е. состоит из одних только твердых и жидких тел. Газовые элементы рассматривать не будем. Таким образом, наша система механической работы в обычном смысле этого слова, т. е. работы по перемещению макроскопических тел, не совершает. Вся работа системы сводится к работе электродвижущей силы элемента, поддерживающей в цепи электрический ток. При прохождении через цепь заряда dq гальванический элемент совершает электрическую работу $\delta A = \mathcal{E}dq$. Элемент представляет собой термодинамическую систему с *одной степенью свободы*, в которой роль обобщенной координаты a_i играет заряд q , а обобщенной силы — электродвижущая сила \mathcal{E} . Поэтому, чтобы прийти к искомому соотношению, достаточно в уравнении (34.9) положить $a_i = q$, $A_i = \mathcal{E}$. При этом можно считать, что электродвижущая сила \mathcal{E} может зависеть лишь от температуры электролита, так как в обычных условиях внешнее давление и объем электролита в элементе практически остаются постоянными. Имея это в виду, можно написать

$$\frac{\partial U}{\partial q} = T \frac{d\mathcal{E}}{dT} - \mathcal{E}, \quad (49.1)$$

или

$$\mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} = u, \quad (49.2)$$

где $u = -\partial U/\partial q$ есть уменьшение внутренней энергии элемента при прохождении через него единицы количества электричества. Уравнение (49.2), установленное Гельмгольцем в 1882 г., и решает поставленную задачу. Его можно переписать в виде

$$T^2 \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathcal{E}}{T} \right) = -u. \quad (49.3)$$

Отсюда интегрированием находим

$$\mathcal{E}(T) = -T \int_{T_0}^T \frac{u(T)}{T^2} dT + \mathcal{E}(T_0). \quad (49.4)$$

Эта формула позволяет вычислить электродвижущую силу гальванического элемента при любой температуре T , если известно ее значение при какой-либо одной температуре T_0 .

3. Вильям Томсон в 1851 г. дал иную формулу для электродвижущей силы обратимого гальванического элемента. Рассуждения его основывались на законе сохранения энергии. При прохождении единичного заряда гальванический элемент совершает работу \mathcal{E} . Работа совершается за счет убыли внутренней энергии элемента. Это приводит к формуле Томсона $\mathcal{E} = u$. Сравнение с формулой Гельмгольца (49.2) показывает, что формула Томсона дает верный результат только в том случае, когда электродвижущая сила \mathcal{E} не зависит от температуры. В общем случае равенство $\mathcal{E} = u$ не имеет места. Выясним, в чем недостаточность рассуждений Томсона, и попутно дадим новый вывод формулы Гельмгольца (49.2). Элементарная работа гальванического элемента при прохождении бесконечно малого заряда dq всегда дается выражением $\mathcal{E}dq$. Но если через элемент проходит конечный заряд q (например, $q = 1$), то работа может быть представлена произведением $\mathcal{E}q$ только в том случае, когда величина \mathcal{E} поддерживается постоянной. Поскольку \mathcal{E} зависит от T , для этого необходимо поддерживать температуру T постоянной, т. е. подводить или отводить тепло. Это тепло и не было учтено Томсоном.

Будем поддерживать температуру T постоянной. Тогда работа при прохождении единичного заряда будет равна \mathcal{E} . С другой стороны, в обратимом изотермическом процессе та же работа равна убыли свободной энергии системы. В соответствии с формулой (49.3) это означает, что $\mathcal{E} = A_{\text{макс}}$, и формула (49.2) получится из формулы (48.4), если в последней положить $A_{\text{макс}} = \mathcal{E}$, $U_1 - U_2 = u$.

4. Уравнение (49.2) можно записать в другом виде, отнеся уменьшение внутренней энергии не к единице прошедшего электричества, а к одному молю вещества, выделившегося на одном из электродов. Обозначим это уменьшение внутренней энергии посредством $u_{\text{моль}}$. Связь между u и $u_{\text{моль}}$ легко установить с помощью закона электролиза Фарадея (1791—1867). Согласно этому закону число молей вещества, выделившегося на одном из электродов при прохождении заряда q , определяется выражением

$$v = \frac{q}{nF}, \quad (49.5)$$

где $F \approx 96\,500$ кулон·моль⁻¹ — универсальная постоянная (число Фарадея), а n — валентность. Отсюда следует, что единичный заряд $q = 1$ выделяет на электроде $1/nF$ молей. Внутренняя энергия при этом уменьшается на u . Поэтому при выделении одного моля вещества уменьшение внутренней энергии будет в nF раз больше, т. е. $u_{\text{моль}} = nFu$. С помощью этого соотношения уравнение (49.2) преобразуется в

$$\mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} = \frac{1}{nF} u_{\text{моль}}. \quad (49.6)$$

§ 50. Общие критерии термодинамической устойчивости

Допустим, что адиабатически изолированная система находится в термодинамическом равновесии, причем ее энтропия S в рассматриваемом состоянии максимальна, т. е. больше энтропий всех возможных бесконечно близких состояний, в которые система может перейти без подвода или отвода тепла. Тогда можно утверждать, что самопроизвольный адиабатический переход системы во все эти состояния невозможен, т. е. система находится в устойчивом термодинамическом равновесии. Действительно, если бы такой переход был возможен, то энтропии начального 1 и конечного 2 состояний были бы связаны соотношением $S_1 > S_2$. Но это соотношение нахо-