

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-

дится в противоречии с принципом возрастания энтропии, согласно которому при адиабатических переходах должно быть $S_1 \leq S_2$. Таким образом, мы приходим к следующему критерию термодинамической устойчивости.

Если система адиабатически изолирована и ее энтропия в некотором равновесном состоянии максимальна, то это состояние является термодинамически устойчивым. Это значит, что система, оставаясь адиабатически изолированной, не может самопроизвольно перейти ни в какое другое состояние.

В приложениях термодинамики к конкретным вопросам часто бывает удобно вместо адиабатической изоляции системы накладывать на ее поведение другие ограничения. Тогда критерии термодинамической устойчивости изменятся. Особенно удобны два критерия.

1. Пусть система окружена средой, температура которой поддерживается постоянной. Кроме того, объем системы V также поддерживается постоянным, например, система заключена в жесткую оболочку. В этих условиях работа системы A всегда равна нулю, и соотношение (48.2) переходит в $Y_1 - Y_2 \geq 0$. Следовательно, функция $Y \equiv U - T_0 S$ может только уменьшаться или оставаться неизменной. Отсюда, рассуждая, как и раньше, получаем следующий критерий термодинамической устойчивости.

Если температура окружающей среды T_0 и объем системы V поддерживаются постоянными и в рассматриваемом состоянии функция $Y = U - T_0 S$ минимальна, то состояние системы термодинамически устойчиво. В частности, если температура среды равна температуре системы, роль функции Y выполняет свободная энергия $\Psi = U - TS$.

2. Допустим теперь, что система со всех сторон окружена средой, температура T_0 и давление P_0 которой поддерживаются постоянными. Никакой работы, помимо работы против внешнего давления P_0 , система совершать не может. Иными словами, полезная работа системы всегда равна нулю, так что соотношение (48.5) дает $Z_2 \leq Z_1$. Все самопроизвольные процессы в системе могут идти только с уменьшением функции $Z \equiv Y + P_0 V$. Поэтому, *если функция Z в некотором равновесном состоянии достигла минимума, то равновесие будет устойчивым. В частности, когда $P = P_0$, это утверждение относится к термодинамическому потенциалу системы $\Phi = F + PV$.*

Приведем еще два, менее употребительные, условия термодинамической устойчивости. В них роль потенциальных функций выполняют внутренняя энергия U и энтальпия I .

3. Перепишем неравенство Клаузиуса (41.1) в виде

$$S_2 - S_1 \geq \int \frac{dU + \delta A}{T}.$$

Пусть энтропия и объем системы поддерживаются постоянными.

Тогда $S_2 - S_1 = 0$ и $\delta A = PdV = 0$, поэтому предыдущее неравенство дает

$$\int \frac{dU}{T} \leq 0.$$

Так как $T > 0$, то отсюда следует, что $dU \leq 0$. Если объем и энтропию системы поддерживать постоянными, то самопроизвольные процессы в ней могут идти лишь с уменьшением внутренней энергии. Если внутренняя энергия системы достигла минимума, то дальнейшие процессы в системе становятся невозможными. Это приводит к следующему критерию термодинамической устойчивости.

Если объем и энтропия системы поддерживаются постоянными и система в некотором равновесном состоянии достигла минимума внутренней энергии, то равновесие термодинамически устойчиво.

4. *Если давление и энтропия системы поддерживаются постоянными и система в некотором равновесном состоянии достигла минимума энтальпии, то равновесие термодинамически устойчиво.*

Для доказательства этого положения следует переписать неравенство Клаузиуса в виде

$$S_2 - S_1 \geq \int \frac{dU - V dP}{T}$$

и повторить предыдущие рассуждения.

§ 51. Принцип Ле-Шателье — Брауна и устойчивость термодинамического равновесия

1. В заключение этой главы рассмотрим принцип, сформулированный французским ученым Ле-Шателье (1850—1936) в 1884 г. и, в расширенном виде, немецким физиком Брауном (1850—1918) в 1887 г. Этот принцип позволяет предвидеть *направление течения процесса* в системе, когда она выведена внешним воздействием из состояния устойчивого равновесия. *Принцип Ле-Шателье — Брауна* не является столь всеобъемлющим, как второе начало термодинамики. В частности, он не позволяет высказывать никаких количественных заключений о поведении системы. Необходимым условием применимости принципа Ле-Шателье — Брауна является наличие *устойчивости равновесия*, из которого система выводится внешним воздействием. Он не применим к процессам, переводящим систему в более устойчивое состояние, например, к взрывам. Принцип Ле-Шателье — Брауна был сформулирован как обобщение знаменитого и всем хорошо известного электродинамического *правила Ленца* (1804—1865), определяющего направление индукционного тока. Он гласит:

Если система находится в устойчивом равновесии, то всякий процесс, вызванный в ней внешним воздействием или другим первичным