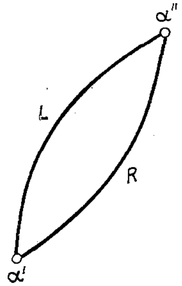
Доказательство. Рассмотрим квазистатический процесс R перехода из состояния α' в α'' и применим неравенство (2.9) к циклу $\alpha'(L)\ \alpha''(R)\ \alpha'$ (фиг. 25). Тогда

$$\int\limits_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \frac{d'Q}{T^{(e)}} + \int\limits_{\alpha''(R)}^{\alpha'} \frac{d'Q}{T} \leqslant 0,$$

откуда

$$\int\limits_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leqslant S(\alpha'') - S(\alpha').$$

Соотношение (2.20) является дифференциальной формой соотношения (2.18). Если температура системы однородна, то теплообмен происходит при той же температуре, поэтому мы можем считать, что $T^{(e)} = T$, т. е. перейти от (2.20) к (2.21). Неравенство (2.21а) получается с помощью первого закона термодинамики (1.5). Укажем, что в неравенства (2.21) и (2.21а) входят только переменные рассматриваемой системы.



Фиг. 25.

§ 10. Направление реальных процессов

Процесс L перехода между состояниями α' и α'' данной системы не может быть реализован, если при этом будет нарушаться неравенство (2.18). Это означает, что в том случае, когда на систему наложены некоторые ограничения, ее состояние может меняться только таким образом, чтобы выполнялось неравенство (2.18) при этих ограничениях. Если ни одно из возможных изменений не удовлетворяет неравенству (2.18), то никакие изменения не могут осуществиться и система останется в равновесии. Следовательно, неравенство (2.18) представляет собой условие возможности изменения состояния или условие равновесия при различных ограничениях. Эти условия указаны в приводимой ниже (см. следующую стр.) таблице, в которой A — работа, совершаемая над системой,

$$F = U - TS \tag{2.22}$$

— свободная энергия Гельмгольца,

$$G = F + pV = H - TS \tag{2.23}$$

— свободная энергия Гиббса (термодинамический потенциал) (см. гл. 3).

Ограничения	Направление изменения	Условие равновесия
а) Общая адиабатическая система: $Q=0$	$\Delta S \geqslant 0$	$S=\max$
а$_1$) Изолированная система: $Q=0,\ A=0,\ Z=0,\ \Delta M=0$ *	$(\Delta S)_{U,\ V,\ M} \geqslant 0$	$S=\max$
б) Постоянная энтропия: $\Delta S=0$	$\Delta U \leqslant A+Z$	
б$_1$) Замкнутая система, работа не производится: $\Delta S=\Delta M=A=0$	$\Delta U \leqslant 0$	$U=\min$
в) Замкнутая система, температура постоянна: $\Delta M=0,\ \Delta T=0$	$\Delta F \leqslant A$	
в$_1$) Замкнутая система, изотермический цикл: $\Delta M=0,\ \Delta T=0$	$0 \leqslant A$	
в$_2$) Замкнутая система, температура и объем постоянны: $\Delta M=\Delta T=\Delta V=0$	$\Delta F \leqslant 0$	$F=\min$
в$_3$) Замкнутая система, температура и давление постоянны: $\Delta M=\Delta T=\Delta p=0$	$\Delta G \leqslant 0$	$G=\min$

* Условие $\Delta M = 0$ означает, что не происходит обмена веществом.

Замечание. В случае «а» левая часть соотношения (2.18) обращается в нуль, следовательно, неравенство $\Delta S \geqslant 0$ является условием допустимости изменения. Конечно, его можно применять и для замкнутой системы (*принцип возрастания энтропии*). Условие возможности процесса «б» с постоянной энтропией очевидно из соотношения (2.21а). Отметим, однако, что, говоря о постоянстве энтропии, мы имеем в виду только энтропию рассматриваемой системы, в то время как в общем необратимом процессе может также иметь место возрастание энтропии термостата. При изотермическом процессе «в» изменение энтропии ΔS_r теплового резервуара имеет вид

$$\Delta S_r = -\frac{Q}{T^{(e)}} = -\frac{Q}{T}$$

$(T^{(e)}=T)$. Так как принцип возрастания энтропии определяет полное изменение энтропии $\Delta S_t = \Delta S + \Delta S_r$ системы и теплового резервуара, то должно иметь место соотношение

$$\Delta S_t = \Delta S - \frac{Q}{T} \geqslant 0.$$

После подстановки $Q = \Delta U - A$ это неравенство переходит в

$$\Delta U - T\Delta S \leqslant A.$$

В соответствии с определением свободной энергии F это неравенство является условием для процесса «в». При постоянном давлении $A = -p\Delta V$, и это неравенство переходит в условие «$в_3$».

§ 11. Максимальная и минимальная работа

Принцип максимальной работы. Рассмотрим возможные процессы, которые могут иметь место в системе тел, не находящихся в термическом равновесии друг с другом. Работа, совершаемая в каком-либо из этих процессов над окружающей средой, максимальна, если процесс обратим.

Предположим, в частности, что термостат характеризуется температурой $T^{(e)}$, давлением $p^{(e)}$ и химическим потенциалом j-го компонента $\mu_j^{(e)}$. Пусть, далее, состояние системы меняется, чему соответствуют приращения ΔS, ΔU, ΔV и ΔM_j. Первый закон термодинамики (1.5) для этого случая принимает вид

$$Q = \Delta U + p^{(e)}\Delta V - \sum_j \mu_j^{(e)}\Delta M_j - W,$$

где W — дополнительная работа, совершаемая термостатом над системой кроме работы $-p^{(e)}\Delta V$, связанной с изменением объема. Из второго закона термодинамики (2.18) $Q \leqslant T^{(e)}\Delta S$ вытекают следующие теоремы:

а) $W_{мин} \equiv \Delta U - T^{(e)}\Delta S + p^{(e)}\Delta V - \sum \mu_j^{(e)}\Delta N_j \leqslant W.$ (2.24)

Рассмотрим случай, когда $W_{мин} > 0$. Тогда работа W, которую должен совершить термостат для осуществления этого перехода в системе, всегда будет не меньше минимальной работы $W_{мин}$. Работа W равна $W_{мин}$ только в случае обратимого изменения.

б) $W_{макс} \equiv -(\Delta U - T^{(e)}\Delta S + p^{(e)}\Delta V - \sum \mu_j^{(e)}\Delta N_j) \geqslant -W.$ (2.25)

Рассмотрим случай, когда $W_{макс} > 0$. Тогда работа, которую можно получить от системы при таком изменении $-W = |W| > 0$, не будет превышать максимальную работу $W_{макс}$. Работа $|W|$ будет равна $W_{макс}$ только для обратимого процесса.

ОТСТУПЛЕНИЕ 6

Аксиоматическое построение термодинамики. Современным физикам аксиоматическое построение физики, возможно, уже не кажется столь существенным. Действительно, сейчас физика в большей степени имеет дело с физическими фактами, чем с построениями формаль-