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

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

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

Рассмотрим случай, когда $W_{\text{макс}} > 0$. Тогда работа, которую можно получить от системы при таком изменении $-W = |W| > 0$, не будет превышать максимальную работу $W_{\text{макс}}$. Работа $|W|$ будет равна $W_{\text{макс}}$ 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 формальной логики. В то же время не следует забывать, что систематическая формулировка теории иногда может быть очень полезна, позволяя ясно понять, какие факты являются наиболее существенными и какое место занимают логические выводы при построении физической теории. В конце XIX столетия, когда физика стала царицей точных наук, по крайней мере некоторые физики придерживались взгляда, что конечной целью теоретической физики является строгое аксиоматическое построение физических теорий. Такая точка зрения развивалась под очень сильным влиянием аксиоматического подхода, которого придерживались в то время почти все математики во главе с великим Давидом Гильбертом.

Из всех физических теорий термодинамика, по-видимому, лучше всех подходит для подобного аксиоматического построения, идеальным примером которого является евклидова геометрия. Действительно, даже в классической физике термодинамика занимает особое положение, выделяясь своим строго логическим построением, опирающимся на несколько фундаментальных законов. Эти законы являются абстракцией нашего опыта и принимаются за аксиомы. По своей простой структуре термодинамика напоминает геометрию.

Среди многочисленных попыток аксиоматического построения термодинамики наиболее известной и наиболее успешной, по-видимому, является теория Каратеодори [2]. Он заменил традиционное выражение для второго закона очень простым утверждением, которое приводилось в § 3. Это утверждение основывается на следующей математической теореме: пфаффова форма

$$d'Q = X\,dx + Y\,dy + Z\,dz$$

имеет интегрирующий множитель в том и только в том случае, когда в любой окрестности точки $P$ существует хотя бы одна точка $P'$, которая не может быть достигнута из точки $P$ вдоль какой-либо кривой, лежащей на поверхности, определяемой условием $d'Q = 0$. Критический обзор теории Каратеодори, написанный доступно для студентов-физиков, содержится в старой статье Борна [3] (см. также [4]).

## ПРИМЕРЫ

**1.** Вывести принцип Клаузиуса из принципа Томсона, а также принцип Томсона из принципа Клаузиуса.

**РЕШЕНИЕ**

Чтобы доказать, что принцип Клаузиуса можно вывести из принципа Томсона, достаточно доказать, что если принцип Клаузиуса нарушается, то принцип Томсона также нарушается. Принцип Клаузиуса будет нарушен, если от низкотемпературного теплового резервуара $R_1$ будет взято количество тепла $Q_1$ ($Q_1 > 0$) и передано более горячему тепловому резервуару $R_2$ без каких-либо других изменений системы. Предположим, что такой процесс возможен. Объединим его с циклом Карно $C$, действующим между двумя тепловыми резервуарами $R_2$ и $R_1$. От резервуара $R_2$ берется тепло $Q_1 + Q_2$ (величина $Q_2$ также положительна), а резервуару $R_1$ передается тепло $Q_1$, при этом производится работа, эквивалентная $Q_2$ (фиг. 26, $a$). Тогда суммарным результатом дей-