§ 20. Максимальная работа, производимая телом, находящимся во внешней среде

Рассмотрим теперь вопрос о максимальной работе в другой постановке. Пусть тело находится во внешней среде, причем температура T_0 и давление P_0 среды отличны от температуры T и давления P тела. Тело может совершать работу над некоторым объектом, который предполагается теплоизолированным как от среды, так и от данного тела. Среда вместе с находящимися в ней телом и объектом работы образует замкнутую систему. Среда обладает настолько большими объемом и энергией, что изменение этих величин в результате происходящих с телом процессов не приводит к сколько-нибудь заметному изменению температуры и давления среды, которые можно, следовательно, считать постоянными.

Если бы среды не было, то работа, произведенная телом над теплоизолированным объектом при заданном изменении состояния тела (т. е. заданных начальном и конечном состояниях), была бы вполне определенной величиной, равной изменению энергии тела. Наличие же среды, тоже участвующей в процессе, делает результат неоднозначным, и возникает вопрос о том, какова максимальная работа, которую может произвести тело при данном изменении его состояния.

Если при переходе из одного состояния в другое тело производит работу над внешним объектом, то при обратном переходе из второго состояния в первое какой-либо внешний источник работы должен производить работу над телом. Прямому переходу, сопровождающемуся совершением телом максимальной работы $|R|_{max}$, соответствует обратный переход, осуществление которого требует затраты внешним источником минимальной работы R_{min}. Очевидно, что работы $|R|_{max}$ и R_{min} совпадают друг с другом, так что задачи об их вычислении полностью эквивалентны, и ниже мы говорим о работе, производимой над телом теплоизолированным внешним источником работы.

В течение процесса тело может обмениваться теплом и работой со средой. Работа, произведенная над телом средой, должна быть, конечно, выделена из полной произведенной над телом работы, так как нас интересует лишь та работа, которая производится данным внешним источником. Таким образом, полное изменение энергии тела ΔE при некотором (не обязательно малом) изменении его состояния складывается из трех частей: из произведенной над телом работы внешнего источника R, из работы, произведенной средой, и из полученного от среды тепла. Как уже было указано, благодаря большим размерам среды ее температуру и давление можно считать постоянными; поэтому произведенная ею над телом работа есть $P_0\Delta V_0$, а отданное ею количество тепла равно $-T_0\Delta S_0$ (буквы с индексом нуль относятся к среде, а без индекса—к телу). Таким образом, имеем:

$$\Delta E = R + P_0\Delta V_0 - T_0\Delta S_0.$$

Поскольку объем среды вместе с телом остается неизменным, то $\Delta V_0 = -\Delta V$. Далее, в силу закона возрастания энтропии имеем: $\Delta S + \Delta S_0 \geqslant 0$ (энтропия теплоизолированного источника работы вообще не меняется), так что $\Delta S_0 \geqslant -\Delta S$. Поэтому из $R = \Delta E - P_0\Delta V_0 + T_0\Delta S_0$ находим

$$R \geqslant \Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V. \qquad (20,1)$$

Знак равенства достигается при обратимом процессе. Таким образом, мы снова приходим к выводу, что переход совершается с минимальной затратой работы (и, соответственно, обратный переход—с максимальным производством работы), если он происходит обратимо. Величина минимальной работы определяется формулой

$$R_{\min} = \Delta(E - T_0S + P_0V) \qquad (20,2)$$

(T_0 и P_0 как постоянные величины могут быть внесены под знак Δ), т. е. эта работа равна изменению величины $E - T_0S + P_0V$. Для максимальной работы формула должна быть, очевидно, написана с обратным знаком:

$$|R|_{\max} = -\Delta(E - T_0S + P_0V), \qquad (20,3)$$

так как начальное и конечное состояния меняются местами.

Если в течение процесса тело находится в каждый данный момент в равновесном состоянии (но, конечно, не в равновесии со средой), то для бесконечно малого изменения состояния формулу (20,2) можно написать в другом виде; подставив $dE = T\,dS - P\,dV$ в $dR_{\min} = dE - T_0\,dS + P_0\,dV$, находим

$$dR_{\min} = (T - T_0)\,dS - (P - P_0)\,dV. \qquad (20,4)$$

Отметим два важных частных случая. Если объем и температура тела остаются неизменными, причем последняя равна температуре среды, то из (20,2) имеем: $R_{\min} = \Delta(E - TS)$, или

$$R_{\min} = \Delta F, \qquad (20,5)$$

т. е. минимальная работа равна изменению свободной энергии тела. Если же постоянны температура и давление тела, причем $T = T_0$, $P = P_0$, то имеем

$$R_{\min} = \Delta\Phi, \qquad (20,6)$$

т. е. работа, произведенная внешним источником, равна изменению термодинамического потенциала тела.

Подчеркнем, что в обоих этих частных случаях речь должна идти о теле, которое не находится в равновесии, и поэтому его состояние не определяется одними только T и V (или P); в противном случае постоянство этих величин означало бы, что никакого процесса вообще не происходит. Речь может идти, например, о химической реакции в смеси реагирующих друг с другом веществ, о процессе растворения и т. п.

Предположим теперь, что находящееся во внешней среде тело предоставлено самому себе и над ним не производится никакой работы. В этом теле будут происходить самопроизвольные необратимые процессы, приводящие его в равновесие. В неравенстве (20,1) надо теперь положить $R=0$, поэтому будет

$$\Delta(E-T_0S+P_0V)\leqslant 0. \qquad (20,7)$$

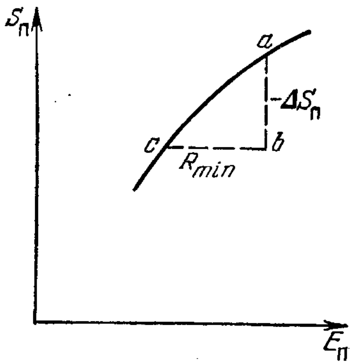

Рис. 3.

Это значит, что в результате происходящих с телом процессов величина $E-T_0S+P_0V$ будет убывать, так что в равновесии она достигнет минимума.

В частности, при самопроизвольных процессах с постоянными температурой $T=T_0$ и давлением $P=P_0$ убывает термодинамический потенциал тела Φ, а при процессах с постоянными температурой $T=T_0$ и объемом тела убывает его свободная энергия F. Эти результаты были уже получены с другой точки зрения в § 15. Отметим, что произведенный здесь вывод по существу не предполагает, что температура и объем (или давление) тела остаются постоянными в течение всего процесса: можно утверждать, что термодинамический потенциал (или свободная энергия) тела уменьшится в результате всякого процесса, в начале и конце которого температура и давление (или объем) одинаковы (и равны температуре и давлению среды), даже если они в течение процесса менялись.

Минимальной работе можно приписать еще и другой термодинамический смысл. Пусть $S_п$ есть полная энтропия тела вместе со средой; если тело находится в равновесии со средой, то $S_п$ есть функция от их полной энергии $E_п$:

$$S_п=S_п(E_п).$$

Пусть тело не находится в равновесии со средой; тогда их суммарная энтропия отличается от значения $S_п(E_п)$ (при том же значении их суммарной энергии $E_п$) на некоторую величину $\Delta S_п<0$. На рис. 3 сплошная линия изображает функцию $S_п(E_п)$, а вертикальный отрезок ab — величину $-\Delta S_п$. Горизонтальный же отрезок bc есть изменение полной энергии при обратимом переходе тела из состояния равновесия со средой в состояние, соответствующее точке b. Другими словами, этот отрезок изображает минимальную работу, которую должен затратить некоторый внешний источник для приведения тела из состояния равновесия со средой в данное; состояние равновесия, о котором при этом идет речь (точка c на рис. 3), разумеется, не совпадает с состоянием равновесия, соответствующим данному значению $E_п$ (точка a).

Поскольку тело представляет собой весьма малую часть всей системы, то происходящие с ним процессы приводят лишь к относительно ничтожным изменениям полных энергии и энтропии. Из графика на рис. 3 следует поэтому, что

$$\Delta S_п = -\frac{dS_п(E_п)}{dE_п} R_{\min}.$$

Но производная $dE_п/dS_п$ есть равновесная температура системы, т. е. температура среды T_0. Таким образом,

$$\Delta S_п = -\frac{R_{\min}}{T_0} = -\frac{1}{T_0}(\Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V). \qquad (20,8)$$

Эта формула определяет, насколько отличается энтропия замкнутой системы (тело + среда) от своего наибольшего возможного значения, если тело не находится в равновесии со средой; при этом ΔE, ΔS и ΔV — разности между энергией, энтропией и объемом тела и их значениями в состоянии полного равновесия.

§ 21. Термодинамические неравенства

Получая условия теплового равновесия из условия максимальности энтропии, мы до сих пор рассматривали лишь ее первые производные. Требуя обращения в нуль производных по энергии и объему, мы получили (§§ 9, 12) в качестве условий равновесия условия равенства температур и давлений во всех частях тела. Однако равенство нулю первых производных является лишь необходимым условием экстремума и не обеспечивает того, чтобы энтропия имела именно максимум. Выяснение же достаточных условий максимума требует, как известно, исследования второго дифференциала функции.

Это исследование, однако, удобнее произвести, исходя не непосредственно из условия максимальности энтропии замкнутой системы, а из другого, эквивалентного ему условия[1]. Выделим из рассматриваемого тела некоторую малую (но макроскопическую) часть. По отношению к этой части остальные области тела можно рассматривать как внешнюю среду. Тогда, как мы видели в предыдущем параграфе, можно утверждать, что в равновесии имеет

[1] Что касается зависимости энтропии от импульсов макроскопического движения, то для нее нами уже были исследованы условия, налагаемые как на первые, так и на вторые производные (§ 10), в результате чего были найдены требование отсутствия внутренних макроскопических движений в теле и требование положительности температуры.