

где  $|\delta W_{\text{обр}}|$  — работа, произведенная системой над внешними телами. При переходе по необратимому пути произведенная работа будет меньше, чем на обратимом (в противном случае к. п. д. необратимого замкнутого цикла был бы больше к. п. д. цикла Карно). Поэтому, учитывая, что

$$\delta E = \delta Q + \delta W_{\text{необр}} = \delta Q - |\delta W_{\text{необр}}|, \quad (27,6)$$

и вычитая (27,5) из (27,6), находим

$$T \delta S = \delta Q + |\delta W_{\text{обр}}| - |\delta W_{\text{необр}}|,$$

или, поскольку  $|\delta W_{\text{обр}}| > |\delta W_{\text{необр}}|$ ,

$$T \delta S > \delta Q. \quad (27,7)$$

Отсюда следует, что изменение энтропии при переходе  $A \rightarrow B$  по необратимому пути

$$\delta S > \frac{\delta Q}{T}. \quad (27,8)$$

В замкнутой системе необратимый переход сопровождается возрастанием энтропии:

$$\delta S > 0. \quad (27,9)$$

Таким образом, исходя из факта невозможности создания вечного двигателя второго рода, можно было прийти к условию (27,3). Закон возрастания энтропии получается из (27,3), как прямое следствие, и оказывается, следовательно, эквивалентным исходной предпосылке.

## § 28. Максимальная работа некруговых процессов и термодинамические потенциалы

Рассмотрим теперь вопрос о максимальной работе, которая может быть выполнена системой, совершающей некруговой процесс (тепловой машиной второго рода). Пусть некоторая система (мы будем называть ее основной системой) находится в термостате — среде, в которой поддерживается постоянная температура  $T_0$  и давление  $p_0$ . Между системой и средой имеет место взаимодействие — обмен теплом и работой. Кроме основной системы и среды пусть имеется некоторое теплоизолированное тело, над которым система может производить механическую работу. Это тело будем называть объектом работы, а совершенную над ним работу — полезной работой.

Пусть основная система переходит из начального состояния в некоторое конечное состояние, производя при этом полезную работу  $(-\delta W)$ .

Если бы система не взаимодействовала со средой, полезная работа  $(\delta W)$  была бы равна изменению ее энергии  $\delta E$ .

Непрерывное взаимодействие основной системы со средой в процессе выполнения полезной работы существенно изменяет это соотношение.

Именно, в то время как основная система выполняет полезную работу, среда в свою очередь может обмениваться энергией с системой.

Поэтому баланс энергии в замкнутой системе (основная система + среда + объект работы) должен быть записан в виде

$$\delta E + \delta E_0 = \delta W, \quad (28,1)$$

где  $\delta E_0$  — изменение энергии среды, которое можно записать в виде

$$\delta E_0 = \delta Q_0 + \delta W_0.$$

Здесь  $\delta Q_0$  — тепло, переданное основной системе средой, и  $\delta W_0$  — работа, произведенная средой над системой. Размеры среды настолько велики, что при любых взаимодействиях с системой в среде происходит бесконечно медленный квазистатический процесс. Среда находится в состоянии равновесия с температурой  $T_0$  и давлением  $p_0$ , которое не нарушается при любых процессах в основной системе.

Поэтому для среды можно написать

$$\delta E_0 = T_0 \delta S_0 - p_0 \delta V_0. \quad (28,2)$$

Поскольку объем замкнутой системы (основная среда + система) должен оставаться постоянным, имеем

$$\delta V_0 + \delta V = 0. \quad (28,3)$$

Из (28,1), (28,2) и (28,3) находим

$$\delta W = \delta E + T_0 \delta S_0 + p_0 \delta V. \quad (28,4)$$

Напишем закон возрастания энергии в замкнутой системе (основная система + среда) в виде

$$\delta S + \delta S_0 \geq 0.$$

Заменяя в (28,4)  $\delta S_0$  на  $\delta S$ , находим

$$\delta W \geq \delta E - T_0 \delta S + p_0 \delta V = \delta R, \quad (28,5)$$

где величина  $R$  равна

$$R = E + p_0 V - T_0 S. \quad (28,6)$$

Согласно сказанному в предыдущем параграфе, наибольшая полезная работа может быть произведена над объектом работы при обратимом процессе, в данном случае обратимом процессе в системе, так как в среде процесс всегда обратим. При этом

в (28,4) должен быть оставлен только знак равенства, и мы приходим к соотношению

$$|\delta W|_{\text{макс}} = -\{\delta E + p_0 \delta V - T_0 \delta S\} = -\delta R. \quad (28,7)$$

Таким образом, максимальная полезная работа по абсолютной величине равна убыли величины  $R$ . В  $R$  входят как величины, относящиеся к системе (именно,  $E$ ,  $V$ ,  $S$ ), так и величины, относящиеся к среде ( $p_0$ ,  $T_0$ ).

Конкретное выражение для  $\delta W_{\text{макс}}$ , содержащее только характерные параметры системы, может быть получено лишь для некоторых специального вида процессов, происходящих в системе.

Предположим, что система совершает изотермический процесс  $T = T_0 = \text{const}$  и объем системы не изменяется. В случае системы, находящейся во внешнем поле сил при заданных  $T$  и  $V$ , состояние системы полностью определено. Если, однако, система находится во внешнем поле или является неоднородной, например, представляет собой смесь реагирующих веществ, то при заданных  $T$  и  $V$  состояние системы может измениться. Получаемая при этом работа

$$|-\delta W| > \delta(E - TS) = \delta F, \quad (28,8)$$

где обозначено

$$F = E - TS. \quad (28,9)$$

Величина  $F$ , являющаяся мерой работы, которая может быть получена при изотермо-изохорическом процессе, происходящем в системе, взаимодействующей со средой, именуется свободной энергией системы. Мы видим, что на получение полезной работы может быть затрачена лишь часть внутренней энергии системы. Часть же, равная  $(TS)$  и именуемая связанной энергией, остается в системе.

Другим важным случаем является процесс при постоянной температуре  $T = T_0 = \text{const}$  и постоянном давлении  $p = p_0 = \text{const}$ . При этом

$$|-\delta W| \geq \delta(E + pV - TS) = \delta\Phi, \quad (28,10)$$

где

$$\Phi = E + pV - TS, \quad (28,11)$$

носит название термодинамического потенциала Гиббса.

Термодинамический потенциал является мерой работы при изотермо-изобарическом процессе, подобно тому как свободная энергия служит мерой работы при изотермо-изохорическом процессе и внутренняя энергия — в теплоизолированной системе.

Можно легко показать, что полученные выражения справедливы не только при постоянстве температуры и давления или объема, но также и в том случае, когда равенства  $T = T_0$  и

$p = p_0$  или  $T = T_0$  и  $\Delta V = 0$  имеют место только в начальном и конечном состояниях системы. Действительно, например, при  $T_{\text{нач}} = T_{\text{кон}} = T_0$  и  $V_{\text{нач}} = V_{\text{кон}}$  имеем

$$-|\Delta W| = (E - T_0 S + p_0 V_{\text{кон}}) - (E - T_0 S + p_0 V_{\text{нач}}) = \Delta F.$$

### § 29. Свойства термодинамических потенциалов

Рассмотрим случай, когда работа ( $-\delta W$ ), производимая системой, находящейся в среде, равна нулю.

Тогда формула (28,5) приобретает вид

$$\delta R = \delta(E - T_0 S + p_0 V) \leq 0. \quad (29,1)$$

Знак равенства относится к обратимым процессам, знак неравенства — к необратимым. Величина  $R$  при всех процессах, происходящих в системе, взаимодействующей со средой, не увеличивается.

Для частных случаев выражение (29,1) упрощается.

В случае замкнутой системы  $\delta E = 0$  и  $\delta V = 0$ , так что (29,1) превращается в прежнее соотношение:

$$\delta S \geq 0. \quad (29,2)$$

Другими важными случаями являются изотермо-изохорический и изотермо-изобарический процессы, происходящие в системе, при которых ее температура или давление равны соответствующим величинам для среды. В первом случае  $T = T_0$  и  $\delta V = 0$ , так что имеет место неравенство

$$\delta(E - T_0 S) = \delta F \leq 0. \quad (29,3)$$

Во втором случае  $T = T_0$  и  $p = p_0$ . Тогда

$$\delta(E - T_0 S + p_0 V) = \delta\Phi \leq 0. \quad (29,4)$$

Таким образом, при необратимом изотермо-изохорическом процессе, происходящем в системе, взаимодействующей со средой, ее свободная энергия уменьшается. При обратимом изотермо-изохорическом процессе свободная энергия остается постоянной. Свободная энергия является аналогом энтропии и подобно энтропии служит критерием обратимости и необратимости процесса.

Если, например, некоторое вещество изотермически растворяется в значительном объеме растворителя, то температура и объем системы остаются постоянными. Свободная энергия образовавшегося раствора будет меньше, чем свободная энергия растворителя и растворенного вещества, так что процесс является необратимым.

Аналогичными свойствами обладает термодинамический потенциал, но при изотермо-изобарическом процессе. На практике