

Расширенную систему, т. е. совокупность основной системы и термостата, мы представляем себе как систему адиабатно-изолированную, т. е. считаем, что расширенная система отделена от окружающих тел теплонепроницаемой перегородкой, но допускаем возможность, что основная система производит или потребляет на себя какую-то работу, которую, для случая самопроизвольного перехода системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2, мы обозначим через  $A_{\text{факт}}$  в отличие от  $A_{\text{равн}}$ , означающего работу, которую система производит при равновесном изотермическом переходе из 1 в 2. Поскольку расширенная система является адиабатно-изолированной, то очевидно, что  $A_{\text{факт}} = -(U_2 - U_1)$ ; энтропия системы вследствие неравновесности самопроизвольного процесса увеличивается:  $S_2 - S_1 > 0$ . Для наглядности мы можем представить себе, что конечное состояние 2 отличается от исходного 1 тем, что в состоянии 2 существует равновесие между продуктами реакции и остатками исходных веществ, тогда как в начальном состоянии 1 имелись одни лишь исходные вещества. Между этими двумя состояниями наряду с только что рассмотренным самопроизвольным процессом мы можем осуществить равновесный изотермический переход, для чего потребуется сообщить нашей расширенной системе теплоту  $Q_{\text{равн}} = T(S_2 - S_1)$ , так что теперь эту расширенную систему уже не придется считать адиабатно-изолированной. Очевидно, что

$$(U_2 - U_1) + A_{\text{равн}} = Q_{\text{равн}} = T(S_2 - S_1) > 0.$$

Сопоставляя это соотношение с уравнением самопроизвольного процесса

$$(U_2 - U_1) + A_{\text{факт}} = Q_{\text{факт}} = 0,$$

находим, что

$$A_{\text{равн}} - A_{\text{факт}} > 0. \quad (3.31)$$

Итак, мы видим, что система, сопряженная с достаточно большим термостатом, при любом самопроизвольном переходе из одного состояния в другое производит только часть той работы, которую она может произвести при аналогичном переходе, осуществляемом равновесно-изотермически (принцип максимальной работы).

Если к условию, что система сопряжена с весьма большим термостатом, присоединить условие, что самопроизвольное развитие системы не осложнено затратой на систему работы ( $A_{\text{факт}} \geq 0$ ), то только что высказанную формулировку принципа максимальной работы можно перефразировать так: *если развитие системы, сопряженной с достаточно большим термостатом, не осложнено затратой на систему работы, то в ней самопроизвольно идут только такие процессы, которые, будучи проведены равновесно-изотермически, дали бы положительную работу (принцип положительной работы).*

### 3.25. Квазиравновесные процессы

Вместо того чтобы рассматривать самопроизвольный переход системы из начального состояния в конечное состояние равновесия, мы могли бы проанализировать отдельный элемент этого процесса. Мы так и поступим теперь, но, чтобы не загромождать изложение, не будем повторять с указанным изменением рассуждений, касающихся системы, сопряженной с термостатом, а обратимся к адиабатно-изолированной системе.

При самопроизвольном развитии система проходит через ряд неравновесных состояний. Анализируя элемент такого процесса, мы для общности должны считать, что из некоторого неравновесного состояния 1 (которое, вообще говоря, физически неоднородно, например в отношении температуры и плотности, а может быть, неоднородно и в отношении химического состава) система самопроизвольно переходит в смежное бесконечно близкое

тоже неравновесное состояние  $1'$ . Очевидно, что мы не можем сопоставить этот самопроизвольный переход с элементом равновесного процесса, так как в последнем случае все проходимые системой состояния являются равновесными. С другой стороны, чтобы иметь возможность применять в подобных весьма важных случаях уравнения термодинамики, переход системы из одного неравновесного состояния в другое неравновесное состояние мы непременно должны каким-то образом свести к совокупности равновесных процессов. Введем новое принципиально важное понятие о *квазиравновесном* процессе. Представлением о квазиравновесном процессе в скрытом виде нам уже пришлось пользоваться при обосновании теоремы о возрастании энтропии.

Мы должны представить себе, что система, находящаяся в каком-либо неравновесном состоянии (и в связи с этим физически или химически неоднородная), разбита на весьма большое число элементарно малых участков, настолько малых, что неоднородностью в пределах каждого участка можно пренебречь, но с молекулярной точки зрения еще достаточно больших, чтобы понятия температуры и тепла сохраняли для этих участков свой смысл. Иначе говоря, мы как бы заменяем рассматриваемую систему совокупностью большого числа весьма малых тел, находящихся в равновесных состояниях и подобранных таким образом, чтобы каждое из них возможно ближе подходило к состоянию соответствующего участка изучаемой неравновесной системы. Если бы мы термически изолировали друг от друга все эти «элементарные тела» (участки системы), то, таким образом, любое неравновесное состояние могло бы быть представлено нами как бесконечно близкое к нему равновесное состояние совокупности указанных элементарных тел. Равновесный процесс для такой совокупности элементарных тел, разобренных в отношении тепла и работы, мы будем называть квазиравновесным процессом системы, которую эта совокупность элементарных тел заменяет.

### 3.26. Принцип максимальной и принцип положительной работы для адиабатных процессов

Будем следить за самопроизвольным или же вынужденным неравновесным развитием некоторой системы, подчиненной только тому требованию, что эта система является адиабатно-изолированной. Для общности положим, что в данный момент времени система находится в термодинамическом неравновесном состоянии  $1$ , и в последующий момент времени она переходит в смежное неравновесное состояние  $1'$ . Наша задача состоит в том, чтобы установить направление этого самопроизвольного или же вынужденного неравновесного развития  $1 - 1'$ . Для этого мы должны воспользоваться основным термодинамическим неравенством (см. стр. 76)

$$\delta Q_{\text{равн}} > \delta Q_{\text{нерав}} = dU + \delta A.$$

Поскольку в различных участках системы температуры, так же как и другие параметры, могут быть неодинаковыми, то, как уже было пояснено выше, мы разобьем всю систему на множество ячеек, настолько малых, чтобы являлось допустимым с некоторым приближением пренебречь неоднородностями внутри каждой ячейки; эти ячейки должны быть, однако, достаточно большими сравнительно с размерами молекул, чтобы термодинамические понятия для них сохраняли свой смысл. Когда система в целом самопроизвольно переходит из состояния  $1$  в смежное состояние  $1'$ , то каждая из ее ячеек, например некоторая ячейка  $i$ , переходит, вообще говоря, неравновесно из состояния  $i$  в  $i'$ . При этом  $i$ -я ячейка получает теплоту  $q_i$  неравн, испытывает изменение энергии  $dU_i$  и производит работу  $\delta a_{i \text{ факт.}}$ . Тот же переход  $i$ -й ячейки из состояния  $i$  в  $i'$  можно было бы осуществить рав-