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, разобщенных 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 $q_{i\,\text{неравн}}$, 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 равновесно, для чего потребовалось бы сообщить этой ячейке тепло $\delta q_{i\ \text{равн}}$, причем ячейка, испытав то же самое изменение энергии $dU_i$, произвела бы работу $\delta a_{i\ \text{равн}}$.

Применим основное термодинамическое неравенство к каждой ячейке:

$$dU_i + \delta a_{i\ \text{равн}} = \delta q_{i\ \text{равн}} > \delta q_{i\ \text{неравн}} = dU_i + \delta a_{i\ \text{факт}}.$$

Проведем такое же сопоставление для всех других ячеек и, выписав одно под другим аналогичные соотношения для всех ячеек, просуммируем их. Поскольку в каждом соотношении правая часть меньше левой,то и сумма всех правых частей меньше суммы левых частей. Ясно, что сумма $\sum \delta a_{i\ \text{факт}}$ равна работе $\delta A$, фактически произведенной системой при переходе системы из состояния *1* в *1'*. Сумма изменений энергии ячеек $\sum dU_i$ равна изменению энергии системы $dU$. Сумма теплот, полученных ячейками, равна теплоте, фактически полученной системой $\delta Q_{\text{факт}}$, а так как по условию система адиабатно изолирована, то $\delta Q_{\text{факт}}$ и упомянутая сумма равны нулю.

Величина $\sum \delta q_{i\ \text{равн}}$ представляет собой сумму теплот, которые были бы получены всеми ячейками системы, если бы мы перевели каждую из них из состояния $i$ в состояние $i'$ равновесно; следовательно, по сделанному выше определению указанная сумма есть элемент тепла квазиравновесного перехода системы из состояния *1* в *1'*:

$$\sum \delta q_{i\ \text{равн}} = \delta Q_{\text{квазиравн}}.$$

Аналогично

$$\sum \delta a_{i\ \text{равн}} = \delta A_{\text{квазиравн}}.$$

Что касается суммы энергий, то так как она от характера процесса не зависит, то это будет та же самая величина $dU$, которая стоит в левой части суммарного неравенства.

Итак, получаем

$$dU + \delta A_{\text{квазиравн}} = \delta Q_{\text{квазиравн}} > \delta Q_{\text{факт}} = dU + \delta A_{\text{факт}},$$

т. е. принципиально важное обобщение основного термодинамического неравенства для сопоставления элемента неравновесного процесса с элементом квазиравновесного процесса. Поскольку по условию адиабатности

$$\delta Q_{\text{факт}} = 0, \text{ то } dU = -\delta A_{\text{факт}}$$

и, стало быть,

$$\delta Q_{\text{квазиравн}} = \delta (A_{\text{квазиравн}} - A_{\text{факт}}) > 0. \tag{3.32}$$

Мы приходим, таким образом, к следующему утверждению: *адиабатно-изолированная система в самопроизвольном или в вынужденном неравновесном развитии проходит такой ряд состояний, что если бы провели систему через этот ряд состояний квазиравновесно, то на любом элементе процесса система производила бы работу, бо́льшую, чем в случае самопроизвольного или же вынужденного неравновесного перехода* (принцип максимальной работы).

Если неравновесное развитие системы вызвано затратой работы, то величина $A_{\text{факт}}$ является отрицательной, и хотя величина $A_{\text{квазиравн}}$ больше, чем $A_{\text{факт}}$, но все же может оказаться, что и величина $A_{\text{квазиравн}}$ есть величина отрицательная.

Обратимся теперь к случаю изолированной системы. По смыслу вывода очевидно, что высказанное положение справедливо не только для адиабатно изолированной системы, но также и для абсолютно изолированной системы. Теперь, однако, не только $\delta Q_{\text{факт}} = 0$, но и $\delta A_{\text{факт}} = 0$, и энергия системы остается неизменной ($U = \text{const}$). Стало быть, для изолированной системы

$$\delta Q_{\text{квазиравн}} = \delta A_{\text{квазиравн}} > 0. \tag{3.33}$$

Отсюда следует, что *изолированная система проходит в самопроизвольном развитии такой ряд состояний, что если бы система была проведена через этот ряд состояний квазиравновесно, то на любом элементе процесса система производила бы (в арифметическом смысле) работу, поглощая эквивалентное количество тепла* (п р и н ц и п п о л о ж и т е л ь н о й р а б о т ы).