

тел (не входящих в систему), которые привлечены в качестве нагревателей или холодильников.

Таким образом, при обсуждении вопроса о возможности возвращения системы из 2 и 1 речь может идти только о такого рода воздействиях на систему, которые не связаны с затратой энергии и которые поэтому можно назвать воздействиями *конструктивными* (подобно задвиганию заслонок, отвертыванию крана, замыканию тока, устранению непроницаемых для тепла перегородок, сталкиванию тела, лежавшего на краю горизонтальной гладкой подставки, и т.д.).

Вышеприведенное определение необратимости — наиболее строгое. В то же время оно является наиболее рациональным и простым, что легко подтвердить анализом обычных примеров.

Первый пример — трение. При трении, какова бы ни была конкретная обстановка процесса, работа, направленная на преодоление сил трения, идет сначала на нагревание трущихся поверхностей, а затем благодаря теплоотдаче на нагревание глубже лежащих слоев — вещества трущихся тел и окружающих тел. Так как обратное некомпенсированное превращение тепла в работу невозможно, то всякий процесс, сопровождающийся трением, необратим.

Второй пример — теплоотдача при конечной разности температур. В этом случае, чтобы вернуть систему в исходное состояние без изменений в окружающих телах, надо было бы отнять теплоту у холодного тела, превратить ее некомпенсированно в работу, затратить полученную работу на увеличение внутренней энергии нагретого тела. Так как составной частью этого процесса должно было бы явиться некомпенсированное превращение тепла в работу, что невозможно, то и весь процесс в целом невозможен, а значит, процесс теплоотдачи при конечной разности температур необратим.

Третий пример — расширение газа в пустоту. В данном случае вопрос об обратимости сводится к тому, возможен ли процесс, единственный результат которого заключался бы в сжатии газа без изменения его внутренней энергии. На сжатие тела надо затратить работу; чтобы внутренняя энергия тела не увеличилась, надо отнять от него эквивалентное количество тепла; наконец, чтобы никаких изменений в окружающем мире не произошло, надо было бы эту отнятую у газа теплоту некомпенсированно превратить в работу, что невозможно. Значит, расширение газа в пустоту необратимо.

3.8. Равновесные и неравновесные процессы

Во введении в разделе о преимуществах статистики было отмечено, что термодинамическое содержание понятия равновесного состояния находится в некотором противоречии с выводами статистики. Абстрагируя (а именно, игнорируя флуктуации), в термодинамике считают, что тело находится в *равновесном состоянии, если все характеризующие его признаки (без влияния извне каких-либо процессов) во всех участках тела будут оставаться неизменными сколь угодно долго.*

В физике часто приходится рассматривать *стационарные состояния*. Понятие стационарности не совпадает с понятием равновесности. Понятие стационарности шире. Общим для этих понятий является требование, чтобы параметры, характеризующие состояние тела во всех его участках, оставались неизменными во времени. Если это требование соблюдено, мы уже имеем право назвать состояние стационарным. В частности, состояние называется стационарным тогда, когда эта неизменность параметров поддерживается протеканием какого-либо процесса, который извне воздействует на тело. Следовательно, легко может оказаться, что состояние является стационарным, но неравновесным. Например, кирпичная стена дома в случае установившейся холодной погоды может находиться в стационарном состоянии, если ее внутренняя поверхность получает в единицу времени такое же количест-

во теплоты, какое наружная отдает. Но это состояние стены неравновесно, так как распределение температуры здесь поддерживается процессом теплопередачи.

Одно и то же состояние тела может оказаться равновесным или же неравновесным в зависимости от того, взято ли данное тело изолированно или оно находится под действием внешних сил. Газ, заключенный в оболочку, может находиться в равновесном состоянии; то же состояние газа будет, конечно, неравновесным, если газ взят без оболочки, препятствующей ему расширяться. В поле тяжести плотность столба воздуха с высотой изменяется по барометрической формуле. Для того же столба воздуха, взятого изолированно, т. е. вне поля тяжести, это состояние с неодинаковой плотностью в разных слоях будет неравновесным.

Чтобы предусмотреть и устранить обычно возникающие трудности в доказательстве экстремальных теорем термодинамики, проанализируем и уточним понятие равновесного процесса. Сделаем соглашение называть процесс равновесным, если, во-первых, испытывая этот процесс, система проходит через ряд весьма близких друг к другу равновесных состояний и если, во-вторых, испытывая указанный процесс, система производит наибольшую работу, которую она способна произвести, проходя через заданный ряд состояний. Здесь мы говорили о «производстве работы» в алгебраическом смысле; может оказаться, что процесс по необходимости связан с затратой работы; чтобы он был равновесен, необходимо, чтобы затрата работы была минимальна.

Если система проходит через ряд бесконечно близких друг к другу равновесных состояний, то отсюда еще не следует, что процесс непременно равновесен; может оказаться, что, проходя через указанный ряд состояний, система производит при этом не наибольшую работу, которую она способна произвести, но работу, значительно меньшую. Учитывая, что в термодинамической диаграмме такой процесс подобно равновесному (и в противоположность неравновесному) можно изобразить графически (проведя линию через те бесконечно близкие друг к другу равновесные состояния, через которые последовательно проходит система), мы будем называть такие процессы псевдоравновесными.

Чтобы на примере конкретизировать это новое понятие, представим себе, что некоторое тело (скажем, газ) заключено в термически непроницаемый цилиндр с подвижным невесомым поршнем, который удерживается в покое штифтами, вставленными в стенки цилиндра. Представим себе, что в стенках цилиндра над поршнем имеются расположенные друг против друга два ряда тонких штифтов, которые слегка выступают из стенок, но легко могут быть вдвинуты вглубь. Допустим, что число этих штифтов чрезвычайно велико и что они расположены друг от друга на элементарно малом расстоянии. Введем в глубь стенок нижнюю пару штифтов, удерживающих поршень. Сила, которая уравновешивала давление газа, исчезнет, газ начнет расширяться, но едва он успеет расшириться на элементарно малый объем, немного отступив при этом поршень, как расширение окажется уже приостановленным, так как дальнейшему продвижению поршня мешает смежная пара штифтов. Через некоторое время вдвинем в глубь стенок следующую пару штифтов, удерживающих поршень. Снова произойдет элементарно малое расширение и т. д. В указанном процессе газ не выполняет никакой работы; вместе с тем легко представить себе условия, при которых газ, проходя через тот же ряд состояний, выполнил бы определенную работу (за счет подводимой к нему теплоты). Поэтому описанный процесс (при бесконечной близости штифтов друг к другу) представляет собой процесс псевдоравновесный. Чтобы данный процесс был равновесным, очевидно, нужно было бы удерживать поршень не штифтами, а грузом, и постепенно разгружать поршень, подводя в то же время к газу тепло в количестве, эквивалентном работе, производимой газом.

Нетрудно видеть, что равновесный процесс обратим, тогда как псевдоравновесный необратим. Действительно, в случае равновесного процесса в состав системы входит некое второе тело, отдающее тепло; если повторять все операции в обратном порядке, то это же самое второе тело получит обратно ранее отданную им теплоту, и в результате оно одновременно с газом вернется в исходное состояние. В случае же псевдоравновесного процесса система состоит из одного лишь газа, а мы знаем, что невозможно осуществить процесс, единственный результат которого заключался бы в уменьшении объема газа. Следовательно, описанный псевдоравновесный процесс расширения необратим и притом необратим в точно такой же мере, как и совершенно неравновесный процесс расширения газа в пустоту.

Конечно, в аспекте излагаемых соображений не может быть уменьшена роль двух общепризнанных условий, которые надо соблюдать, чтобы обеспечить равновесность процесса.

Первое условие заключается в том, что запрещается резко, скачком, изменять производимые воздействия; например, запрещается резко изменять давление, температуру среды и т. д. В силу этого условия равновесный процесс по необходимости должен слагаться из бесчисленного множества элементарных ступеней («ступени нагревания», «ступени охлаждения», «ступени давления»). В примере псевдоравновесного процесса, разобранного выше, это условие не было соблюдено, так как там при каждом вталкивании штифтов давление, оказываемое на газ, внезапно полностью устранялось.

Второе условие состоит в том, что процесс должен протекать в высшей степени медленно. Это условие является обязательным потому, что для каждой элементарной ступени процесса, переводящей систему из равновесного состояния в смежное, тоже равновесное состояние, требуется конечный промежуток времени; число же отдельных ступеней процесса бесконечно велико, и поэтому общая длительность процесса бесконечно велика.

3.9. Обоснование термодинамических неравенств

Пусть система переходит из состояния 1 в некоторое смежное состояние 2. Если этот переход равновесен, то приращение энтропии может быть вычислено по уравнению (3.8)

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T}.$$

Предусматривая необходимость исключить «псевдоравновесные» процессы, я выше мотивировал следующее определение: процесс является равновесным, если, испытывая этот процесс, система, во-первых, проходит через последовательный ряд равновесных состояний и, если, во-вторых, система производит при этом наибольшую работу, которую она способна произвести, проходя через заданный ряд равновесных состояний, т. е. $A_{\text{равн}} > A_{\text{неравн}}$. Как уже было сказано, «производство работы» здесь следует понимать в алгебраическом смысле; это значит, что процесс, который по необходимости связан с затратой работы, равновесен, когда затрата работы, минимальна. А так как в этом случае A есть величина отрицательная, то, следовательно, и $A_{\text{равн}} > A_{\text{неравн}}$. Согласно первому началу термодинамики как для равновесных, так и для неравновесных процессов (2.2)

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

А так как приращение внутренней энергии dU определяется только исходным и конечным состояниями системы и не зависит от того, как протекал процесс, то, сопоставляя равновесный и неравновесный переходы системы из 1 в 2, на основании неравенства $\delta A_{\text{равн}} > \delta A_{\text{неравн}}$ можно утверждать, что незави-