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 независимо от того, поглощается или выделяется при указанном переходе тепло, всегда алгебраически

$$\delta Q_{\text{равн}} > \delta Q_{\text{неравн}}.$$

Следовательно, всегда соблюдается неравенство (3.11).

Легко показать, что оно усиливается вследствие соглашения: подразумевать в этом неравенстве под величиной T не температуру системы (при неравновесном теплообмене эта величина может стать из-за градиента неопределенной), а температуру тех тел, от которых система получает или которым она отдает тепло. Когда система получает тепло ($\delta Q_{\text{неравн}} > 0$), то указанное неравенство усиливается потому, что в знаменателе правой части оказывается завышенная температура нагревателя; когда система отдает тепло ($\delta Q_{\text{неравн}} < 0$), то в знаменателе правой части оказывается заниженная температура холодильника, что по абсолютной величине увеличивает, но алгебраически опять-таки уменьшает правую часть неравенства.

Приведенный ход рассуждений был прост вследствие сделанного выше определения понятия равновесности процесса. По форме это определение не идентично установленному Каратеодори определению квазистатического процесса. Однако если обратиться к выражению элементарной работы (3.9) и рассматривать его не только как некоторое отвлеченное уравнение Пфаффа, но как уравнение, имеющее вполне определенный физический смысл, то окажется затруднительным возражать против того понимания равновесности (или квазистатичности), на котором я настаиваю. К обсуждению этого вопроса мы вернемся в дальнейшем (см. стр. 97), после того как будут рассмотрены важные для его разрешения понятия о стабильных и лабильных равновесиях.

3.10. Уравнение и неравенство Клаузиуса

Обратимся снова к представлению об энтропии как о сумме приведенных теплот равновесного процесса. Возьмем какое угодно тело и подвергнем его некоторой такой серии равновесных механических и термических воздействий, чтобы, пройдя ряд равновесных состояний, тело оказалось возвращенным в исходное состояние. Как было доказано, энтропия является однозначной функцией состояния; это означает, что в конце цикла энтропия приобретает первоначальное значение; следовательно, интеграл по циклу от энтропии равен нулю

$$\oint dS = 0.$$

Иначе говоря, *алгебраическая сумма приведенных теплот для любого равновесного термодинамического цикла равна нулю*:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T} = 0 \tag{3.12}$$

(уравнение Клаузиуса).

Рассмотрим теперь цикл, составленный полностью или хотя бы частично из неравновесных процессов. Очевидно, что и в этом случае интеграл по циклу от энтропии равен нулю, так как в конце цикла энтропия тела как однозначная функция состояния приобретает первоначальное значение. Для каждого неравновесного участка цикла по установленному выше неравенству

$$\frac{\delta Q_{\text{неравн}}}{T} < dS.$$

Суммируя это неравенство для всех участков цикла и учитывая, что сумма правых частей равна нулю, находим, что

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{неравн}}}{T} < 0. \tag{3.13}$$