симо 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

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

Мы видим, таким образом, что *для любого неравновесного цикла сумма приведенных теплот всегда есть величина отрицательная* (неравенство Клаузиуса). Уравнение и неравенство Клаузиуса в совокупности представляют собой в нашем обзоре четырнадцатую формулировку второго начала, сыгравшую немаловажную роль в историческом развитии аналитических методов термодинамики.

Для правильного понимания уравнения и неравенства Клаузиуса важно иметь в виду, что для «приведенной работы» имеют место аналогичные соотношения. Назовем приведенной работой отношение элемента работы к обобщенной силе $\delta A/P$. Очевидно, что в случае равновесного процесса элемент приведенной работы равен дифференциалу обобщенной координаты $dq = \frac{\delta A_{\text{равн}}}{P}$. Поскольку к концу цикла обобщенная координата как функция состояния приобретает первоначальное значение и, значит, $\oint dq = 0$, то, очевидно, что и

$$\oint \frac{\delta A_{\text{равн}}}{P} = 0, \qquad (3.14)$$

т. е. алгебраическая сумма приведенных работ каждого вида для любого равновесного цикла равна нулю (аналог уравнения Клаузиуса).

В случае неравновесного процесса алгебраически

$$\delta A_{\text{неравн}} < \delta A_{\text{равн}},$$

и, следовательно,

$$\frac{\delta A_{\text{неравн}}}{P} < dq,$$

причем здесь P означает равновесное значение обобщенной силы. Просуммировав последнее неравенство для цикла, получим

$$\oint \frac{\delta A_{\text{неравн}}}{P} < 0, \qquad (3.15)$$

т. е. алгебраическая сумма приведенных работ каждого вида для любого неравновесного цикла меньше нуля (аналог неравенства Клаузиуса).

Обычно в нашем распоряжении всегда имеются более или менее легкие способы непосредственного измерения различных обобщенных сил (интенсивностей) и обобщенных координат (экстенсивностей). Но если бы для какого-либо фактора экстенсивности работы q непосредственное измерение оказалось почему-либо затруднительным, то мы могли бы вычислить этот фактор как сумму приведенных работ

$$q_2 - q_1 = \int_1^2 \frac{\delta A_{\text{равн}}}{P}.$$

Например, могло бы оказаться, что нас интересует величина поверхности, возникающей при диспергировании жидкости, и что почему-либо непосредственное измерение этой поверхности трудно осуществимо, тогда как работа равновесного диспергирования и поверхностное натяжение, допустим, известны. В этом случае нам пришлось бы для вычисления поверхности прибегнуть к вышенаписанной формуле, где под P нужно было бы понимать поверхностное натяжение.

Энтропия представляет собой величину, имеющую статистическую основу, и не поддается непосредственному измерению. Естественно поэтому, что вычисление энтропии поневоле приходится проводить по формуле

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T}, \tag{3.16}$$

тогда как аналогичные формулы для других факторов экстенсивности редко находят себе применение.

3.11. Теорема о возрастании энтропии

Докажем следующую теорему: *когда все процессы, протекающие в адиабатно-изолированной системе, равновесны, то энтропия такой системы остается неизменной; если же хотя бы один из этих процессов неравновесен, то энтропия системы возрастает.* Иначе эту теорему можно сформулировать так: энтропия изолированной системы или остается неизменной, если процесс, испытываемый системой, обратим, или же возрастает, если процесс необратим.

Мысленно разобьем заданную систему на такие отдельные пространственные участки, чтобы каждый из них был физически однороден и характеризовался в каждый данный момент определенным значением температуры. Если отдельные части системы находятся в неравновесном состоянии, то эти части придется разбить на большое число малых участков. Мы будем предполагать, однако, что все выделенные таким образом участки еще достаточно велики, чтобы к ним можно было прилагать законы термодинамики. Каждый такой участок нам придется рассматривать как отдельное тело. В связи с этим в ближайших абзацах мы будем говорить о телах, подразумевая под телами упомянутые участки.

Как известно, под энтропией системы подразумевают сумму энтропий всех тел, входящих в состав системы.

Пусть система переходит из некоторого состояния *1* в некоторое с м е ж н о е состояние *2*. Все тела (участки) системы разделим на две категории: тела, которые при переходе системы *1* → *2* отдают тепло, и тела, которые получают тепло. Тела, входящие в состав системы, но не участвующие в теплообмене ($\delta Q = 0$), можно по произволу отнести к любой из двух указанных категорий. Теплополучающие тела обозначим A', A'', A''', ..., A^n, теплоотдающие A_1, A_2, A_3, ..., A_n. Так как по условию система адиабатно изолирована, то вся теплота, получаемая телами первой категории, переходит к ним от тел второй категории. Какое-либо тело A' может получать тепло одновременно от нескольких тел:

$$\delta Q^i = \delta Q_1^i + \delta Q_2^i + \ldots + \delta Q_m^i. \tag{3.17}$$

Здесь δQ_1^i означает тепло, получаемое телом A^i от первого теплоотдающего тела A_1; δQ_2^i — тепло, получаемое тем же телом A^i, от второго теплоотдающего тела A_2, и т. д. Мы пишем, что δQ^i есть сумма m слагаемых (m — число теплоотдающих тел); понятно, что многие из этих слагаемых могут быть равны нулю.

Приращение энтропии любого тела из категории теплополучающих, например тела A^i, определяется уравнением

$$dS^i \geqslant \frac{\delta Q_1^i + \delta Q_2^i + \ldots + \delta Q_m^i}{T^i}, \tag{3.18}$$

где T^i — абсолютная температура данного тела; знак равенства относится к случаю, когда по отношению к данному телу A^i процесс равновесен; знак неравенства относится к случаю, когда по отношению к данному телу процесс