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 $A', A'', A''', \ldots, A^n$, теплоотдающие $A_1, A_2, A_3, \ldots, A_n$. 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 неравновесен. В обоих случаях, не изменяя смысла этого уравнения, мы можем переписать его в следующем виде:

$$dS^i \geqslant \frac{\delta Q_1^i}{T_1} + \frac{\delta Q_2^i}{T_2} + \ldots + \frac{\delta Q_m^i}{T_m}. \qquad (3.18а)$$

Здесь T_1, T_2, ..., T_m — температуры теплоотдающих тел. Действительно, если процесс в отношении тела A^i равновесен, то температура тел, отдающих тепло телу A^i, такова же, как и температура тела A^i; все те члены правой части, которые не равны нулю, сохраняют после указанной замены прежнюю величину (члены же, которые были равны нулю, останутся равными нулю), и равенство не нарушится. Если процесс неравновесен, то произведенная замена усилит неравенство и все неравные нулю члены правой части (они все положительны) будут теперь иметь в знаменателе температуру, более высокую, чем T^i).

Алгебраическое приращение (арифметически — убыль) энтропии любого тела из категории теплоотдающих, например тела A_k, определяется уравнением

$$dS_k \geqslant \frac{\delta Q_k}{T_k}. \qquad (3.19)$$

Так как система по условию адиабатно изолирована, то очевидно, что теплота δQ_k, которую тело A_k отдает теплополучающим телам, равна по величине и противоположна по знаку сумме теплот, получаемых телами A', A'', ..., A^n от тела A_k:

$$\delta Q_k = -(\delta Q_k' + \delta Q_k'' + \ldots + \delta Q_k^n). \qquad (3.20)$$

Мы пишем, что δQ_k есть сумма n слагаемых (n — число теплополучающих тел), но понятно, что многие из этих слагаемых могут быть равны нулю. Итак,

$$dS_k \geqslant -\frac{\delta Q_k' + \delta Q_k'' + \ldots + \delta Q_k^n}{T_k}. \qquad (3.19а)$$

Приращение энтропии системы равно алгебраической сумме приращений энтропий всех тел (участков) системы:

$$dS = dS' + dS'' + \ldots + dS^i + \ldots + dS^n + dS_1 + dS_2 + \ldots + dS_k + \\ + \ldots + dS_m. \qquad (3.21)$$

Подставим (3.18а) и (3.19а) в правую часть (3.21). Тогда получим

$$dS \geqslant \left(\frac{\delta Q_1'}{T_1} + \ldots + \frac{\delta Q_m'}{T_m}\right) + \left(\frac{\delta Q_1''}{T_1} + \ldots + \frac{\delta Q_m''}{T_m}\right) + \ldots + \\ + \left(\frac{\delta Q_1^n}{T_1} + \ldots + \frac{\delta Q_m^n}{T_m}\right) - \frac{\delta Q_1' + \ldots + \delta Q_1^n}{T_1} - \frac{\delta Q_2' + \ldots + \delta Q_2''}{T_2} - \\ - \ldots - \frac{\delta Q_m' + \ldots + \delta Q_m'^n}{T_m}. \qquad (3.22)$$

Нетрудно видеть, что *правая часть этого выражения равна нулю*. Следовательно, *для изолированной системы всегда*

$$dS \geqslant 0. \qquad (3.23)$$

По смыслу вывода знак равенства относится к случаю, когда все процессы, протекающие внутри системы, равновесны; знак неравенства относится к случаю, когда хотя бы один из этих процессов неравновесен.