

Для изотермического процесса

$$\delta Q = P dV = RT \frac{dV}{V}, \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = R \frac{dV}{V}.$$

Отсюда

$$S_2 - S_1 = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

Энтропия возросла. Поэтому адиабатическое расширение газа в пустоту — необратимый процесс.

Обратим внимание на следующую тривиальную, но довольно распространенную ошибку. Говорят, что в рассмотренном примере теплота не подводится, т. е.  $\delta Q = 0$ , а потому также  $dS = \delta Q/T = 0$ . Отсюда заключают, что  $S = \text{const}$ , т. е. энтропия в начальном и конечном состояниях одна и та же. Ошибка состоит в том, что равенством  $dS = \delta Q/T$  в приведенном примере пользоваться нельзя. Оно относится *только к квазиравновесным процессам*. Для неравновесных процессов это равенство не имеет места. По самому определению энтропии, даваемому интегралом (40.5), интеграл должен быть взят для произвольного, но обязательно *квазистатического процесса*, переводящего систему из начального состояния в конечное.

## § 42. Обобщение понятия энтропии на неравновесные состояния

1. Понятие энтропии, как оно введено выше, относится только к равновесным состояниям. Однако оно может быть обобщено и на неравновесные состояния. Рассмотрим это обобщение для того случая, когда система, находящаяся в неравновесном состоянии, может быть мысленно разбита на отдельные макроскопические подсистемы, каждая из которых практически находится в равновесии, так что ее внутреннее состояние можно характеризовать, например, двумя параметрами  $T$  и  $P$ . Вообще говоря, подсистемы могут совершать макроскопические движения. Параметры, характеризующие внутреннее состояние подсистем и их макроскопическое движение, могут плавно меняться от подсистемы к подсистеме. В этом случае говорят, что имеет место *локальное термодинамическое равновесие*. Примером может служить жидкость или газ в состоянии макроскопического движения, как оно понимается в гидродинамике и аэродинамике. Можно говорить об энтропии  $S_i$  каждой из подсистем в том смысле, в каком это понятие было введено в предыдущем параграфе. Тогда энтропию всей системы можно определить как сумму энтропий таких подсистем:

$$S = \sum S_i. \quad (42.1)$$

Макроскопические подсистемы, на которые мысленно разбивается вся система, должны быть выбраны настолько малыми, чтобы сумма (42.1) уже не менялась при дальнейшем дроблении системы. Мы не утверждаем, что это можно сделать всегда. Мы подчеркиваем только, что наше расширенное понятие энтропии пока что относится лишь к тем случаям, когда это сделать можно.

2. При таком обобщенном понимании энтропии теорема о ее возрастании остается в силе. Для доказательства рассмотрим сначала адиабатически изолированную систему, заключенную в жесткую оболочку и состоящую из  $n$  подсистем с температурами  $T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$ . Предположим сначала, что все подсистемы находятся в покое, химически не реагируют и не перемешиваются друг с другом (например, в результате диффузии), между ними может происходить только теплообмен. Если  $\delta Q_i$  — элементарное количество тепла, полученное  $i$ -й подсистемой в результате теплообмена, то, как было показано в § 16,

$$\sum_{i=1}^n \delta Q_i = 0. \quad (42.2)$$

В процессе теплообмена система, поскольку она изолирована, стремится к вполне определенному равновесному состоянию. В этом процессе одни подсистемы нагреваются, получая положительные количества тепла  $\delta Q_i$ , другие подсистемы охлаждаются — для них величины  $\delta Q_i$  отрицательны. На основании неравенства Клаузиуса можно написать для  $i$ -й подсистемы

$$\Delta S_i \geq \int \frac{\delta Q_i}{T_i},$$

а следовательно, для всей системы

$$\Delta S \geq \int \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i}. \quad (42.3)$$

Разобьем все подсистемы на две группы: более горячую группу I (с номерами подсистем от 1 до  $m$ ), для которой величины  $\delta Q_i$  отрицательны, и более холодную группу II (с номерами от  $m+1$  до  $n$ ), для которой величины  $\delta Q_i$  положительны. Запишем неравенство (42.3) в виде

$$\Delta S \geq \int \left( \sum_{i=1}^m \frac{\delta Q_i}{T_i} + \sum_{i=m+1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \right).$$

Первая сумма отрицательна, вторая — положительна. Очевидно, эти суммы можно представить в виде

$$\sum_{i=1}^m \frac{\delta Q_i}{T_i} = \frac{1}{T_I} \sum_{i=1}^m \delta Q_i = \frac{\delta Q_I}{T_I}, \quad \sum_{i=m+1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} = \frac{1}{T_{II}} \sum_{i=m+1}^n \delta Q_i = \frac{\delta Q_{II}}{T_{II}}.$$

Здесь  $\delta Q_I$  — полное количество тепла, полученное в элементарном процессе первой, а  $\delta Q_{II}$  — второй группой подсистем,  $T_I$  и  $T_{II}$  — надлежащим образом усредненные температуры подсистем этих групп. Очевидно, что  $T_I > T_{II}$ . Кроме того,  $\delta Q_I + \delta Q_{II} = 0$ ,  $\delta Q_I < 0$ . Последние два неравенства выражают тот факт, что в процессе теплообмена более теплое тело всегда охлаждается, а менее теплое — нагревается. Этот факт является следствием постулата Клаузиуса, выражающего второе начало термодинамики. Таким образом,

$$\Delta S \geq \int \left( \frac{\delta Q_I}{T_I} + \frac{Q_{II}}{T_{II}} \right) = \int \left( \frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I} \right) \delta Q_{II} > 0,$$

т. е. в результате теплообмена энтропия всей системы возрастает.

3. Допустим теперь, что подсистемы не только обмениваются теплом, но и совершают макроскопическое движение. Если система изолирована, то благодаря внутренним процессам трения макроскопическое движение в конце концов прекратится, а его кинетическая энергия перейдет в тепло. Неравенство (42.3) сохраняет силу и в этом случае. Однако теперь все величины  $\delta Q_i$  возрастут, а с ними возрастет и величина, стоящая в правой части неравенства (42.3). Поэтому неравенство  $\Delta S \geq 0$  только усилится.

4. Освободимся теперь от ограничения, что адиабатическая оболочка, в которую заключена система, — жесткая. Пусть адиабатическая оболочка эластична. Тогда при ее растяжениях и сжатиях над системой будет производиться механическая работа, и в системе возникнет макроскопическое движение. Само по себе возникновение макроскопического движения непосредственно не влияет на энтропию системы, поскольку оно не сопровождается сообщением или отнятием тепла. Его влияние сказывается косвенно — через превращение в тепло кинетической энергии макроскопического движения. А такое превращение, как мы видели, ведет лишь к возрастанию энтропии. Поэтому нет необходимости предполагать, что оболочка жесткая. Достаточно, чтобы она лишь адиабатически изолировала систему.

5. Случаи, когда в системе происходят химические реакции или процессы перемешивания, в общем виде мы разбирать не будем. Частный случай смешения двух газов будет разобран в следующем параграфе. Здесь же ограничимся следующим замечанием. Доказательство неравенства (41.2) было проведено в общем виде для любых процессов, происходящих в системе. Единственное ограничение состоит в том, что начальное и конечное состояния системы должны быть равновесными. Естественно ожидать, что возрастание энтропии в неравновесном процессе, переводящем систему из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2, всегда происходит монотонно. Если это так, то неравенство (41.2) справедливо также для любых неравновесных состояний 1 и 2, из которых первое предшествует

второму. Для доказательства достаточно состояния 1 и 2 рассматривать как промежуточные неравновесные состояния в адиабатическом процессе, переводящем систему из равновесного состояния 3 в равновесное же состояние 4.

6. Если состояние системы таково, что ее нельзя разбить на макроскопические части, находящиеся в локальном термодинамическом равновесии, то приведенное обобщение понятия энтропии теряет смысл. Однако статистическая физика позволяет распространить понятие энтропии и закон ее возрастания и на такие состояния (см. § 80).

7. Клаузиус, рассматривая всю Вселенную как замкнутую систему, свел содержание второго закона термодинамики к утверждению: «Энтропия Вселенной стремится к максимуму». Когда этот максимум будет достигнут, во Вселенной прекратятся какие бы то ни было процессы. Действительно, каждый процесс приводил бы к возрастанию энтропии, а это невозможно, так как энтропия уже достигла своего предельного — максимального — значения. Таким образом, согласно Клаузиусу, во Вселенной в конце концов должно наступить абсолютно равновесное состояние, в котором никакие процессы уже невозможны. Такое состояние было названо *тепловой смертью Вселенной*. Собственно говоря, для такого вывода совсем не требуется привлекать понятие энтропии и закон ее возрастания. Действительно, этот вывод есть не что иное, как общее начало термодинамики, распространенное на всю Вселенную. Однако и общее начало термодинамики и закон возрастания энтропии получены путем обобщения опытных фактов, относящихся к *ограниченным системам*. Распространение их на всю Вселенную есть экстраполяция, для которой нет оснований. Вселенная в целом может эволюционировать непрерывно и монотонно, никогда не приходя в состояние термодинамического равновесия. Такая возможность допускается, например, общей теорией относительности: благодаря наличию гравитационных полей гигантские космологические системы могут непрерывно эволюционировать в сторону возрастания энтропии, никогда, однако, не приходя в состояние с максимумом энтропии, так как такого состояния вообще не существует. Другая критика концепции тепловой смерти Вселенной была дана Больцманом (см. § 80, пункт 6).

### § 43. Возрастание энтропии при диффузии газов.

#### Парадокс Гиббса

1. Пусть два идеальных газа 1 и 2 заключены в закрытом сосуде с твердыми адиабатическими стенками, так что объем сосуда  $V$  остается неизменным. В начальный момент газы отделены один от другого непроницаемой перегородкой и имеют общую температуру  $T$ . Затем перегородка убирается, и начинается необратимый процесс