

тору ю могло бы совершить это тело в обратимом изотермическом процессе. Из (12.34) следует, что

$$U = F + TS, \quad (12.37)$$

т. е. внутренняя энергия тела равна сумме его свободной энергии и так называемой **связанной энергии** TS . Свое название произведение TS получило потому, что оно представляет собой ту часть внутренней энергии тела, которая не может быть передана в форме работы в изотермическом процессе. Это как бы «обесцененная» часть внутренней энергии, которая при прочих равных условиях тем больше, чем больше энтропия тела. Поэтому можно сказать, что энтропия тела служит мерой «обесцененности» его энергии.

§ 12.5. Статистическое истолкование второго закона термодинамики

1. До сих пор, рассматривая второй закон термодинамики и следствия из него, мы не интересовались внутренним строением тел. Мы все время пользовались термодинамическим методом исследования (§ 9.1). В этом параграфе нужно рассмотреть вопрос о связи второго закона термодинамики с молекулярно-кинетической теорией строения вещества. Выяснение этой связи позволит глубже уяснить физическую сущность второго закона термодинамики.

2. С молекулярно-кинетической точки зрения каждому состоянию тела (например, газа) соответствует определенное распределение его молекул по объему и определенное распределение молекул по скоростям. Предположим, например, что в сосуде находятся только три «меченые» молекулы газа a , b и c , а весь объем сосуда разбит на три равные части I, II и III. Отвлечемся, ради простоты, от влияния на состояние газа распределения молекул по скоростям, т. е. предположим, что различные состояния газа отличаются только распределением молекул a , b и c по трем ячейкам объема. Всего возможно 27 различных распределений, приведенных в табл. 9.

3. Молекулы газа движутся совершенно хаотично. Следовательно, если бы мы длительное время t наблюдали за возможными распределениями молекул a , b и c , то обнаружили бы, что, в среднем, все 27 распределений встречаются одинаково часто. Они, как говорят, равновозможны. В математике для характеристики степени возможности появления в заданных конкретных условиях некоторого определенного события вводят понятие **вероятности** ω этого события. В частности, если при данных условиях могут поочередно осуществляться N различных событий, которые все равновозможны, то вероятность какого-либо одного определенного события

$$\omega = \frac{1}{N}. \quad (12.38)$$

Таким образом, вероятность каждого из равновозможных распределений, приведенных в табл. 9, равна $1/27$. Однако вероятность каждого отдельного распределения, вычисляемая по формуле (12.38),

отлична от вероятности термодинамического состояния системы, соответствующего этому распределению. Это легче всего показать на примере, приведенном в таблице 9. Дело в том, что в однородном газе все молекулы одинаковы. Поэтому все состояния, соответствующие одним и тем же числам молекул в каждой ячейке, будут тождественными независимо от того, какие именно молекулы газа находятся в каждой ячейке. Так, например, распределения 4, 6 и 8 соответствуют одному и тому же состоянию, характеризующемуся наличием двух молекул в первой ячейке объема, одной — во второй ячейке и ни одной — в третьей. Вероятность такого состояния, очевидно, втрое больше вероятности каждого из распределений 4, 6 или 8, т. е. равна $3/27$. Вероятность состояния, соответствующего равномерному распределению молекул по объему, когда в каждой ячейке находится по одной какой-либо молекуле, равна $6/27$. В таблице 9 это будут распределения 22—27.

Таблица 9

№ распределения	Ячейки		
	I	II	III
1	<i>abc</i>	—	—
2	—	<i>abc</i>	—
3	—	—	<i>abc</i>
4	<i>ab</i>	<i>c</i>	—
5	<i>ab</i>	—	<i>c</i>
6	<i>ac</i>	<i>b</i>	—
7	<i>ac</i>	—	<i>b</i>
8	<i>bc</i>	<i>a</i>	—
9	<i>bc</i>	—	<i>a</i>
10	<i>c</i>	<i>ab</i>	—
11	—	<i>ab</i>	<i>c</i>
12	<i>b</i>	<i>ac</i>	—
13	—	<i>ac</i>	<i>b</i>
14	<i>a</i>	<i>bc</i>	—
15	—	<i>bc</i>	<i>a</i>
16	<i>c</i>	—	<i>ab</i>
17	—	<i>c</i>	<i>ab</i>
18	<i>b</i>	—	<i>ac</i>
19	—	<i>b</i>	<i>ac</i>
20	<i>a</i>	—	<i>bc</i>
21	—	<i>a</i>	<i>bc</i>
22	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
23	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>b</i>
24	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
25	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
26	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
27	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>

Следовательно, **вероятность** W какого-либо **состояния** тела больше вероятности ω отдельного распределения в P раз:

$$W = \omega P, \quad (12.39)$$

где P — так называемая **термодинамическая вероятность состояния**. Термодинамическая вероятность какого-либо состояния тела или системы равна числу всевозможных микрораспределений частиц по координатам и скоростям, соответствующих данному термодинамическому состоянию (макросостоянию). В отличие от ω и W , которые не могут быть больше единицы, P всегда больше или, в крайнем случае, равно единице.

4. Л. Больцман показал, что между энтропией S системы и термодинамической вероятностью P ее состояния существует следующая связь, называемая **формулой Больцмана**.

$$S = k \ln P + \text{const}, \quad (12.40)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана.

Выше было указано, что второй закон термодинамики эквивалентен утверждению о невозможности убывания энтропии замкнутой системы. Формула Больцмана позволяет дать следующее **статистическое истолкование** этого закона:

термодинамическая вероятность состояния замкнутой системы при всех происходящих в ней процессах не может убывать.

Следовательно, при всяком процессе, протекающем в замкнутой системе, изменение термодинамической вероятности ее состояния ΔP положительно или равно нулю:

$$\Delta P = P_2 - P_1 \geq 0. \quad (12.41)$$

В случае обратимого процесса $\Delta P = 0$, т. е. термодинамическая вероятность P не изменяется, а в случае необратимого процесса $\Delta P > 0$ и P возрастает. Поэтому необратимый процесс можно определить как процесс, обратный которому переводит систему из более вероятного состояния в менее вероятное. Ясно, что самопроизвольное протекание такого процесса маловероятно, хотя в принципе и возможно. Для его практического осуществления требуется одновременное протекание какого-либо другого (компенсирующего) процесса во внешних телах. По второму закону термодинамики компенсирующий процесс должен быть таким, чтобы термодинамическая вероятность состояния системы всех тел, участвующих в осуществлении обратного и компенсирующего процессов, **в о з р а с т а л а**. Примером необратимого процесса служит преобразование при трении упорядоченного поступательного движения молекул тел в их хаотическое тепловое движение. Равномерное распределение частиц газа или жидкости по объему более вероятно, чем неравномерное. Это обуславливает необратимость процесса диффузии.

Итак, *второй закон термодинамики является статистическим законом*. Он выражает необходимые закономерности хаотического дви-

жения большого числа частиц, входящих в состав замкнутой системы.

5. Совершенно ничем не оправдано распространение второго начала термодинамики, установленного для замкнутых земных систем на всю безграничную Вселенную. Такая экстраполяция привела некоторых физиков и философов-идеалистов к выводу о неизбежности выравнивания температур всех тел Вселенной и прекращения всяких иных форм движения, кроме хаотического теплового движения. Это состояние Р. Клаузиус назвал «тепловой смертью» Вселенной.

Философская несостоятельность вывода о неизбежности «тепловой смерти» Вселенной была вскрыта Ф. Энгельсом. В «Диалектике природы» Ф. Энгельс указывает: «Неуничтожаемость движения надо понимать не только в количественном, но и в качественном смысле»¹. Согласно же выводу Клаузиуса «... энергия теряется, если не количественно, то качественно»², что с неизбежностью приводит к признанию «толчка извне», т. е. сотворения мира. Энгельс предостерегает от поверхностного опровержения гипотезы Клаузиуса путем ссылки на неисчерпаемость общей энергии Вселенной, так как оно не доказывает главного — вечности круговорота различных форм движения во Вселенной.

Теория Клаузиуса была подвергнута критике Л. Больцманом, а затем М. Смолуховским и другими физиками-материалистами, которые показали, что в связи с бесконечностью Вселенной в отдельных частях ее неизбежны флуктуации (см. § 12.6), нарушающие тепловое равновесие, причем величина и продолжительность таких флуктуаций может быть весьма велика. Можно доказать математическую порочность обобщения законов статистической физики, в том числе и второго закона термодинамики, на всю бесконечную Вселенную. Для такой системы все состояния равновероятны, а поэтому нет наиболее вероятного (равновесного) состояния, соответствующего «тепловой смерти».

§ 12.6. Флуктуации

1. Вторым законом термодинамики неприменим к системам или их частям, состоящим из сравнительно небольшого числа частиц. Например, в достаточно сильно разреженных газах возможны значительные случайные отклонения от равномерного распределения молекул по объему. Вследствие этого плотность газа в том или ином месте может отличаться от средней плотности, соответствующей равновесному состоянию при заданных температуре и давлении. Равным образом могут происходить случайные отклонения температуры, давления и других физических величин от их средних значений. Все эти явления называют **флуктуациями** соответствующих величин (флуктуации плотности, температуры, давления и т. д.).

2. Остановимся кратко на вопросе о количественной оценке флуктуаций произвольной физической величины. Если M — истинное

¹ К. Маркс, Ф. Энгельс. Сочинения, т. 20, стр. 360.

² Там же, стр. 600.