

применение третьего начала к метастабильным системам приводило к противоречиям, о которых было сказано выше.

Нужно еще заметить, что, хотя третье начало термодинамики является весьма важным положением, степень его важности для науки вряд ли можно сравнивать со степенью важности второго начала. В этом смысле термин «третье начало» является не вполне удачным.

### § 36. Статистический характер второго начала термодинамики

В предыдущих параграфах мы установили, что закон возрастания энтропии, представлявший в термодинамике непосредственное обобщение результатов опытов, приобретает новое, более глубокое и вместе с тем ясное содержание в свете рассуждений статистической физики. Закон возрастания энтропии с точки зрения статистической физики представляет выражение статистических закономерностей, проявляющихся в системах, состоящих из очень большого числа молекул. В этих системах благодаря силам межмолекулярного взаимодействия всегда происходит переход из менее вероятных в более вероятные состояния до тех пор, пока система не приходит в наиболее вероятное состояние — состояние полного статистического равновесия. Этот переход из неравновесного состояния в равновесное совершается путем сложных процессов, в которых принимает участие огромное число молекул. Механизм установления равновесия и характер происходящих при этом процессов во многих отношениях зависят от конкретных свойств системы.

Простейшим примером может служить установление равновесия — молекулярного хаоса — в идеальном газе. Молекулярный хаос устанавливается в результате соударений молекул со стенкой и между собой.

Сейчас нас будет интересовать вопрос не о том, как именно установится равновесие в системе, а лишь тот факт, что оно обязательно установится за тот или иной промежуток времени. Мы видели, что статистическая формулировка второго начала термодинамики отличается от термодинамической в одном весьма важном отношении: в ней употреблены слова: «наиболее вероятным ходом процессов», тогда как в термодинамике говорится просто о ходе процессов. Формулировка статистической физики имеет значительно менее категорический характер. Она насколько не исключает, а наоборот, предусматривает возможность процессов, в ходе которых система переходит из более вероятного в менее вероятное состояние и энтропия ее уменьшается. Существование таких процессов, названных флуктуациями, полностью отрицается в термодинамической формулировке второго начала.

Например, представим себе, что газ занимает половину свободного объема. Согласно законам термодинамики газ должен расшириться и занять весь объем, причем это расширение будет сопровождаться возрастанием энтропии. С точки зрения статистической физики такое поведение газа является наиболее вероятным. Однако не исключается и возможность того, что газ будет не расширяться, а сжиматься. В макроскопической системе последний процесс имеет вероятность ничтожно малую по сравнению с вероятностью процесса расширения. Поэтому на практике в макросистемах всегда будет наблюдаться первый процесс.

Большее значение имеют флуктуации, происходящие в системе, уже находящейся в равновесии. Представим себе тот же газ, наполняющий весь объем с равномерной плотностью и находящийся в состоянии равновесия. Если этот газ не будет подвергаться воздействию извне, то с точки зрения термодинамики он будет неопределенно долго находиться в этом состоянии. Статистическая физика утверждает, что, хотя подавляюще большую часть времени газ будет находиться в состоянии равновесия и занимать весь объем, не исключена возможность флуктуаций, в ходе которых газ будет самопроизвольно выходить из состояния равновесия. В частности, газ может самопроизвольно переходить в состояние, в котором он занимает не весь, а лишь часть объема. Вероятность такого перехода определяется формулой Больцмана.

Мы не будем сейчас останавливаться на разборе конкретных примеров флуктуаций, поскольку этому важному явлению будет посвящена гл. VIII. Подчеркнем лишь, что опыт целиком подтвердил предсказания статистики относительно существования в природе таких самопроизвольных процессов, идущих с уменьшением энтропии. Но тогда, естественно, возникает вопрос: не противоречит ли статистическая формулировка второго начала чисто термодинамической? Не следует ли из статистической формулировки второго начала, что построение вечного двигателя второго рода является трудной, но в принципе осуществимой задачей; нельзя ли для ее решения использовать флуктуационные процессы, идущие с убылью энтропии? Вопрос этот служил предметом дискуссии в течение ряда лет, и решение его оказалось весьма плодотворным для развития основных положений статистической физики. Но прежде чем дать ответ на этот вопрос, необходимо разобрать другой, не менее сложный вопрос, логически ему предшествующий: как вообще могло случиться, что, рассматривая молекулярные процессы, мы пришли к идее о необратимости?

Хорошо известно, что законы механики являются строго обратимыми. Это видно хотя бы из того факта, что уравнение

классической механики

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = F$$

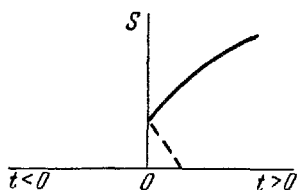


Рис. 44.

остаётся неизменным при обращении знака времени. В области внутриаомных процессов также царит полная обратимость: из законов квантовой механики вытекает принцип микроскопической обратимости, устанавливающий, что для всех микроскопических атомных или молекулярных процессов вероятности прямых и обратных процессов равны друг другу. Таким образом, в элементарных законах молекулярных процессов отсутствует

необратимость. Все процессы строго симметричны по отношению к будущему и прошедшему. С другой стороны статистическая физика, основанная на молекулярных законах, приводит к появлению необратимости. На первый взгляд может показаться, что законы статистической физики противоречат законам молекулярного движения, на основе которых они были выведены. В действительности, однако, дело обстоит не так. Возрастание энтропии имеет место тогда, когда первоначально система находилась в некотором неравновесном состоянии. При этом наиболее вероятным поведением системы с течением времени будет переход ее в состояние равновесия. На рис. 44 по оси абсцисс отложено время, по оси ординат — энтропия; сплошной кривой изображен этот наиболее вероятный переход, пунктиром — мало вероятный переход в состояние с меньшей энтропией<sup>1)</sup>. Здесь направление времени, различие между начальным и конечным моментом времени выступают с полной очевидностью. Но если вдуматься внимательнее в это рассуждение, то можно заметить, что мы всегда начинаем рассмотрение с заведомо неравновесного состояния системы. В самой постановке задачи скрыта некоторая асимметрия; мы говорим: вначале задано неравновесное состояние; что будет происходить с системой, предоставленной самой себе, потом? Попробуем, однако, представить себе, откуда могло возникнуть это начальное неравновесное состояние. Оно могло возникнуть либо путем вмешательства в систему извне, либо в замкнутой

1) Следует отметить, что приведенные здесь и ниже рисунки нужно считать схемой, служащей для пояснения свойств энтропии. В действительности в системе, состоящей из частей, строго определено значение энтропии в течение некоторого конечного промежутка времени, но не в каждый данный момент. Поэтому график  $S(t)$  нельзя понимать буквально (см. В. Г. Левич, Введение в статистическую физику, Гостехиздат, 1954, § 35).

системе самопроизвольно. В первом случае ясно, что отсутствие симметрии в поведении системы по отношению к прошедшему нисколько не противоречит обратимости законов молекулярных процессов. Оно связано с асимметрией самих условий задачи: в прошлом система подвергалась воздействиям извне, в будущем она предоставлена самой себе. Более важным, но менее наглядным является такой случай, когда система не подвергалась никаким воздействиям извне, а пришла в данное (начальное для нашего предыдущего рассмотрения) состояние самопроизвольно, оставаясь все время замкнутой. Спрашивается, в каком состоянии замкнутая система находилась до того, как она пришла в данное состояние? Она могла прийти в данное неравновесное состояние из еще более неравновесного или, наоборот, из равновесного состояния. Но всякая макроскопическая система основную часть времени находится в состоянии статистического равновесия. Если мы спросим, в каком состоянии находилась система при  $t < 0$ , то из самых общих соображений ясно, что с подавляюще большой вероятностью она находилась в состоянии равновесия. Поэтому в данное неравновесное состояние система чаще всего приходит из равновесного состояния. Иными словами, для того чтобы система могла прийти в неравновесное состояние, заданное при  $t = 0$ , она при  $t < 0$  должна была испытать флуктуацию. На рис. 45 сплошной кривой изображен наиболее вероятный процесс, приводящий систему в состояние, которое являлось исходным для процессов, изображенных на рис. 44. Не исключено, конечно,

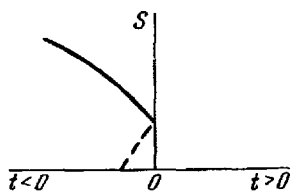


Рис. 45.

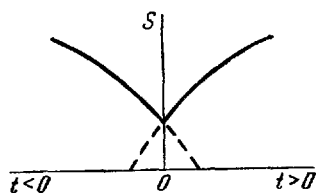


Рис. 46.

что данное при  $t = 0$  неравновесное состояние возникло из другого, еще более неравновесного состояния, как это изображено на рис. 45 пунктиром. Но поскольку вероятность найти замкнутую систему в неравновесном состоянии мала, такой случай является мало вероятным. Совместим теперь оба рисунка, т. е. рассмотрим весь процесс во времени. Тогда мы получим кривые, изображенные на рис. 46, совершенно симметричные по отношению к будущему и прошедшему. Асимметрия второго начала — указание на то, что энтропия будет возрастать в будущем,

оказывается, таким образом, связанной с асимметрией начального условия — заданием в начальный момент времени системы в неравновесном состоянии.

Представим себе теперь, что состояние замкнутой системы задано как равновесное состояние, отвечающее максимальному значению энтропии (рис. 47). Согласно положениям термодинамики во все дальнейшее время система будет находиться в равновесном состоянии и энтропия ее будет оставаться постоянной.

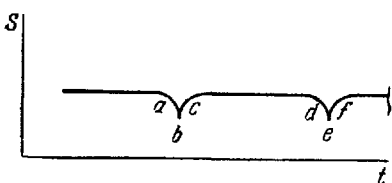


Рис. 47.

Статистическая физика допускает возможность самопроизвольного выхода системы из равновесного состояния — флуктуации. Как мы видели выше, вероятность флуктуации резко уменьшается с ее величиной. Поэтому, для того чтобы мы могли заметить флуктуацию, необходимо

наблюдать за системой в течение достаточно большого промежутка времени, во всяком случае много большего, чем время релаксации  $\tau$ . Кроме того, вероятность флуктуации весьма существенно зависит от размеров системы (числа частиц в ней). Если мы будем следить за поведением замкнутой системы, находящейся в момент времени  $t = 0$  в состоянии равновесия, то мы увидим, что энтропия этой системы будет убывать (участки  $ab$  и  $de$  на кривой рис. 47) и возрастать (участки  $bc$  и  $ef$ ) одинаково часто. Впрочем, это лишь совпадает со сказанным ранее; в сущности, процесс, изображенный на рис. 46, является частным случаем процесса, изображенного на рис. 47, и отвечает одному из зубцов на этом последнем.

Таким образом, мы видим, что если отрешиться от асимметрии в постановке вопроса, т. е. не задаваться в начальный момент времени мало вероятным (неравновесным) состоянием системы, то закон «возрастания» энтропии теряет свой односторонний смысл и становится симметричным по отношению к будущему и прошедшему. Это можно сформулировать еще и следующим образом: в течение достаточно большого промежутка времени в замкнутой системе число переходов из равновесного состояния в неравновесное равно числу обратных переходов из неравновесного состояния в равновесное. Это равенство возникает потому, что число первых равно большому числу начальных (равновесных) состояний, умноженному на малую вероятность флуктуации. Число вторых равно малому числу начальных (неравновесных) состояний, умноженному на большую вероятность перехода в равновесное состояние (релаксации). В системе, являющейся всегда замкнутой, энтропия возрастает и убывает одинаково часто.

В практике, однако, чаще всего приходится иметь дело с системами, находящимися в начальный момент времени в заданном неравновесном состоянии. В случае всегда замкнутой системы всякое неравновесное состояние можно рассматривать как флуктуацию. Если мы будем наблюдать за последующим изменением состояния системы в течение времени, сравнимого с временем релаксации или меньшим, то наиболее вероятным ходом процессов будет возрастание энтропии. Кажущаяся асимметрия возникает при этом из-за асимметрии в постановке задачи.

Возможно также, что в неравновесное состояние система попала в результате внешнего воздействия, которое после этого прекращается. В этом случае система является изолированной не всегда, а лишь начиная с некоторого момента времени. В дальнейшем ее энтропия будет возрастать. Здесь асимметричный ход энтропии связан с существом дела — наличием в прошлом воздействия на систему извне.

Мы видим, что различие между необратимыми и обратимыми процессами становится весьма условным и никакого противоречия между обратимостью законов механики и существованием необратимых процессов в статистике нет. В связи с условным характером понятий обратимости и необратимости возникает необходимость в более четком критерии необратимых и обратимых молекулярных процессов. Чтобы подойти к этой формулировке, рассмотрим еще один конкретный пример.

Представим себе некоторый объем в сосуде, занятом смесью двух газов. Пусть в некоторый начальный момент времени задано неравновесное состояние газа: в рассматриваемом объеме имеется отклонение состава газа от однородного на 1%. Если газ предоставлен самому себе, то с вероятностью порядка единицы по прошествии времени релаксации газы смешаются и система перейдет в состояние с однородной плотностью. При этом энтропия газа будет увеличиваться. С точки зрения чистой термодинамики мы имеем классический пример необратимого процесса. Разберем, однако, этот процесс более внимательно со статистической точки зрения. Система действительно самопроизвольно перейдет от неравномерного к равномерному распределению молекул в смеси. Но нельзя утверждать, что начальное состояние уже никогда не повторится и что система будет во все дальнейшее время находиться в состоянии с равномерным распределением молекул. Наоборот, в системе будут происходить флуктуации, в результате которых равномерность состава газа будет нарушаться. По прошествии достаточно большого времени в системе, предоставленной самой себе, обязательно произойдет флуктуация такого масштаба, что отклонение от однородности в выделенном объеме достигнет 1%, и система

вернется в начальное состояние. Возвращение системы в начальное состояние показывает, что процесс взаимной диффузии газов нельзя считать необратимым. Рассматриваемый процесс можно назвать процессом обращаемым.

Мы вновь приходим, казалось бы, к полному противоречию с чистой термодинамикой. Однако в какой мере это противоречие имеет практическое значение, зависит от масштаба явления и времени, требуемого для возвращения системы в начальное состояние. Последнее можно считать, грубо говоря, обратно пропорциональным вероятности флуктуации соответствующего масштаба. Можно поэтому считать, что время, требуемое для возвращения системы в начальное состояние, тем больше, чем больше размеры системы и чем сильнее различие между начальным и равновесным состояниями. Обозначим это время, именуемое обычно временем возвращения, через  $\tau^*$ . Тогда очевидно, что если полное время наблюдения  $T$  мало по сравнению с  $\tau^*$ , то за время наблюдения система не успеет вернуться в начальное состояние. При этом процесс, идущий с возрастанием энтропии, является необратимым. Если же, наоборот, полное время наблюдения  $T$  велико по сравнению с временем возвращения  $\tau^*$ , то за время наблюдения система обязательно вернется в начальное состояние. В этом случае тот же процесс нужно считать обратимым. Впервые такую трактовку развил М. Смолуховский.

Таким образом, решающим в критерии обратимости и необратимости является отношение времени  $\tau^*$  и  $T$ .

Для получения представления о порядке величины времени возвращения  $\tau^*$  вычислим его для простейшей системы. Пусть в момент времени  $t=0$  идеальный газ, первоначально заключенный в левую половину сосуда, заполняет весь сосуд. Найдем, какое время потребует для того, чтобы в результате молекулярного движения все  $N$  молекул газа вновь собрались в левой половине сосуда с вероятностью, близкой к единице, например равной 0,9.

Вероятность того, что при одном измерении одна из молекул окажется в левой половине сосуда, равной  $\omega_1^{(1)} = \frac{1}{2}$ . Соответственно вероятность того, что при одном измерении две молекулы окажутся в левой половине сосуда, равна  $\omega_1^{(2)} = \left(\frac{1}{2}\right)^2$ , а вероятность нахождения  $N$  молекул при одном измерении  $\omega_1^{(N)} = \left(\frac{1}{2}\right)^N$ .

Вероятность того, что в левой половине при одном измерении не окажется  $N$  молекул, равна, очевидно  $\left(1 - \frac{1}{2^N}\right)$ . Веро-

ятность того, что при  $n$  измерениях в левой половине сосуда не окажется  $N$  молекул, равна  $\left(1 - \frac{1}{2^N}\right)^n$ .

Вероятность того, что после  $n$  измерений  $N$  молекул окажутся, в левой половине сосуда, равна

$$w_n^{(N)} = 1 - \left(1 - \frac{1}{2^N}\right)^n.$$

Положив, по условию,  $w_n^{(N)} = 0,9$ , находим

$$n \ln \left(1 - \frac{1}{2^N}\right) = \ln 0,1.$$

Поскольку  $N$  велико,  $\frac{1}{2^N} \ll 1$ , так что  $\ln \left(1 - \frac{1}{2^N}\right) \approx -\frac{1}{2^N}$ .

Тогда имеем  $\frac{n}{2^N} = 1$ .

Если измерения производятся через каждые  $\Delta t$  сек, то  $N$  молекул с вероятностью 0,9 окажутся вновь собравшимися в левую половину сосуда по прошествии времени

$$\tau^* = n \Delta t \approx 2^N \Delta t.$$

Если, например, измерения производятся каждые  $\Delta t = 1$  сек, то  $\tau^* = 2^N$  сек. Время возвращения чрезвычайно быстро растет с числом частиц в газе  $N$ .

Представления о числовом значении  $\tau^*$  дают цифры табл. 2.

Таблица 2

$N$	5	10	100	$10^5$	$10^{19}$
$\tau^*$ , сек	32	1024	$10^{32}$	$2^{10^5}$	$2^{10^{19}}$

Мы видим, что при достаточно малом числе частиц в системе время возвращения системы в первоначальное состояние является вполне реальным и может быть наблюдеено в течение обозримых промежутков времени.

Наоборот, при большом числе частиц время обращения становится необозримо большим. Нельзя ожидать, чтобы за реально наблюдаемые большие промежутки времени система с большим числом могла вернуться в первоначальное состояние. Заметим, что эксперименты полностью подтвердили расчетные значения времен возврата для скоплений в малых объемах небольшого числа коллоидных частиц (см. § 56).

Из сказанного ясно, что развитая выше точка зрения на обратимость и необратимость практически нисколько не



противоречит выводам термодинамики. Времена возвращения для процессов макроскопического масштаба оказываются столь большими, что для любого времени наблюдения неравенство  $\tau^* \gg T$  всегда удовлетворено. Поэтому процессы, являющиеся необратимыми с термодинамической точки зрения, можно считать необратимыми и со статистической точки зрения.

Теперь мы можем перейти к разбору второго вопроса, поставленного в начале этого параграфа: нельзя ли осуществить вечный двигатель второго рода, используя явление флуктуаций?

Представим себе, что у нас имеется некоторый механизм, который можно использовать для производства полезной работы флуктуации, происходящей в некоторой системе. Для конкретности представим себе, что механизм этот представляет поршень, который приводится в одностороннее движение флуктуациями плотности, происходящими в объеме газа под поршнем. Если бы такой механизм можно было практически осуществить, то можно было бы систематически получать полезную работу за счет тепловой энергии среды, т. е. построить вечный двигатель второго рода. Однако легко показать, что построение такого механизма невозможно.

В самом деле, какова бы ни была конструкция механизма, поршень и другие его части, так же как и газ или другая среда, состоят из атомов или молекул. Поэтому рабочий механизм, так же как и среда, будет испытывать флуктуации. Флуктуации механизма и среды являются независимыми друг от друга и происходят вообще говоря, в различные моменты времени и в различных направлениях. Пусть, например, поршень движется и производит работу при расширении газа. Но сам поршень также испытывает флуктуации и при этом смещается в сторону, противоположную той, в которую он движется при расширении. Благодаря независимости флуктуаций в газе и механизме среднее во времени смещение поршня оказывается в точности равным нулю. Следовательно, равна нулю и средняя работа, производимая поршнем.

Эти качественные соображения подтверждаются количественными расчетами различных схем такого рода рабочих механизмов.

Таким образом, систематическое получение полезной работы за счет малых флуктуаций, происходящих в некотором рабочем механизме, оказывается принципиально невозможным. Точно так же невозможно получить полезную работу за счет единичных больших флуктуаций: вероятность больших флуктуаций уменьшается несравненно быстрее, чем растет величина полезного эффекта.

Тем самым доказывается, что построение вечного двигателя второго рода, систематически производящего полезную работу

за счет флуктуаций, принципиально невозможно. Классическая формулировка второго начала — «невозможно построить вечный двигатель второго рода, т. е. приспособление, которое в течение продолжительного времени потребляло бы теплоту более низкой температуры и служило при этом источником полезной работы», — сохраняет полную силу.

В заключение мы должны остановиться на вопросе о так называемой «тепловой смерти» вселенной.

Теория тепловой смерти мира, выдвинутая Клаузиусом, заключается в следующем. В настоящее время вселенная не находится в состоянии теплового равновесия, в ней существуют разности температур, движение и т. п. Однако, поскольку вселенная представляет замкнутую систему, к которой применимы законы статистики и термодинамики, по истечении достаточно большого промежутка времени все разности температур, существующие во вселенной, выравняются и движение прекратится. Вселенная перейдет в состояние полного покоя, тепловой смерти.

Учение Клаузиуса подверглось критике со стороны большого числа физиков-материалистов, в первую очередь Больцмана.

В настоящее время с несомненностью выяснено, что нет никаких оснований для перенесения законов статистической физики — учения о законах движения молекулярных систем — на изменяющуюся во времени вселенную. Уже учет гравитационных явлений в рамках общей теории относительности показывает, что термодинамические свойства систем космического масштаба должны коренным образом отличаться от термодинамических свойств обычных замкнутых систем. В термодинамике, основанной на общей теории относительности, показывается, что энтропия систем космического масштаба не может стремиться к максимальному значению и достигнуть его и в них не может установиться тепловое равновесие<sup>1)</sup>.

Более полное изучение закономерностей поведения вселенной и, в частности, ее термодинамического поведения — дело будущего. Но уже сейчас ясно, что они несравненно сложнее, чем свойства обычных макроскопических молекулярных систем, и применение ко вселенной законов обычной термодинамики незаконно и недопустимо.

---

<sup>1)</sup> См. R. Tolman, *Relativity thermodynamics and cosmology*, Oxford, 1934.