

Если тело помещено в среду, с которой оно находится в тепловом равновесии, и если мы не располагаем телами с более низкой температурой, то наименьшая часть внутренней энергии, которая непременно будет отдана в форме тепла, а не работы, равна произведению абсолютной температуры тела на его энтропию (Гельмгольц назвал эту величину TS связанной энергией).

Энтропия есть мера неполноценности (обесцененности) внутренней энергии. Возрастание энтропии при необратимых процессах происходит потому, что неравновесность процесса в еще большей степени обесценивает внутреннюю энергию.

Заметим, что вместо слов «неполноценность» и «обесцененность» внутренней энергии часто говорят «рассеяние» внутренней энергии, «деградация» ее, «энтропийность» ее. Все эти термины означают одно и то же.

§ 104. Статистический смысл энтропии

В противоположность первому началу второе начало термодинамики имеет статистическую основу. События микромира (соударения молекул, тепловое излучение атомов) подчинены закону распределения случайных событий, так называемому закону больших чисел; это сказывается в неполноценности тепла в сравнении с работой, или, что то же, в невозможности некомпенсированного превращения теплоты в работу.

Второе начало не приложимо к отдельной молекуле или к малому числу молекул. Иногда говорят, что оно в этом случае является неверным. Это не вполне так. Второе начало оказалось бы неверным, если бы оно содержало в себе какие-либо утверждения, касающиеся отдельной молекулы. Но легко видеть, что второе начало ничего не говорит по поводу того, каково должно быть поведение отдельной молекулы или малой группы молекул: оно в этом случае ничего не утверждает по той простой причине, что к отдельной молекуле неприменимо понятие тепла. Понятия — тепло, температура, энтропия — имеют смысл только по отношению к достаточно крупному агрегату молекул.

Статистический смысл второго начала был вскрыт с полной ясностью в особенности работами Больцмана и Гиббса. Больцман установил, что с молекулярно-кинетической точки зрения смысл второго начала заключается в следующем:

Природа стремится от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным.

Наиболее вероятным является равномерное распределение молекул по всему объему, занятому телом. Наиболее вероятным является некоторое вполне определенное распределение скоростей молекул — максвеллово распределение скоростей. Если в системе существует неравномерное распределение молекул по объему или отклоняющееся от закона Максвелла распределение скоростей, то, когда внешние

воздействия на систему будут устранены, в ней сами собой возникнут процессы, которые в конце концов приведут систему в наиболее вероятное состояние. С макрофизической точки зрения эти процессы будут заключаться в выравнивании плотности, в выравнивании температуры, в выравнивании давлений, в выравнивании так называемых химических потенциалов и т. д.

В зависимости от условий, в которые поставлено тело, то или иное состояние тела является наиболее вероятным. Так, в поле тяжести наиболее вероятным является некоторое вполне определенное распределение молекул; для газа это будет то распределение, которое отвечает барометрическому закону изменения плотности (§ 98).

Если мы представим себе, что внутри тела какая-либо молекула переставлена (перемещена) в другое место пространства или имеет другую скорость (причем энергия какой-нибудь другой молекулы тоже изменена так, чтобы в целом энергия тела оставалась неизменной), то от этого, понятно, термодинамическое состояние тела не изменится. Допустим, что мы подсчитали число всех молекулярных перестановок — таких, чтобы термодинамическое состояние тела при этом не изменилось. Для различных термодинамических состояний одного и того же тела это число будет, вообще говоря, неодинаково. Именно это число и называют *термодинамической вероятностью* состояния тела.

Чем больше объем тела (чем меньше его плотность) и чем больше молекулярно-кинетическая энергия тела (т. е. чем выше температура), тем соответственно больше и число молекулярных пространственно-энергетических перемещений, которые могут быть осуществлены без изменения термодинамического состояния тела, т. е. тем больше термодинамическая вероятность данного состояния тела.

Из сказанного выше ясно, что между энтропией тела и вероятностью состояния существует связь: обе эти величины возрастают, когда изолированная система испытывает необратимый процесс (§ 103). Соотношение, существующее между этими двумя величинами (для случая газа), можно установить, основываясь на простейших свойствах энтропии и вероятности состояния. Для этой цели надо только сопоставить, как изменяются эти две величины в зависимости от количества вещества при неизменности его термодинамического состояния. Вспомним, что энтропия газа пропорциональна его количеству. Возьмем какой-либо объем газа и осторожно, не изменяя состояния газа, разделим перегородкой этот объем газа на две части. Очевидно, что энтропия всего количества взятого газа будет равна с у м м е энтропий двух его частей:

$$S = S_a + S_b.$$

Теперь спросим себя: чему равна термодинамическая вероятность W всего взятого количества газа, если термодинамические вероят-

ности двух его частей равны W_a и W_b ? Чтобы правильно ответить на этот вопрос, надо иметь в виду, что вероятность какого-либо совокупного события равна произведению вероятностей отдельных событий. Например, пусть вероятность выигрыша по лотерейному билету есть P_1 . Допустим, что мы имеем еще другой лотерейный билет, для которого вероятность выигрыша есть P_2 ; тогда вероятность, что мы выиграем по одному из них, будет $P_1 + P_2$, но вероятность, что выиграют *одновременно* оба билета, будет равна произведению $P_1 P_2$. Аналогично вероятность состояния W всего взятого количества газа равна произведению вероятностей двух его частей:

$$W = W_a W_b.$$

Итак, суммированию энтропий соответствует умножение термодинамических вероятностей. Такого рода связь между величинами имеет место тогда, когда первая из этих величин S пропорциональна логарифму второй величины W . Следовательно, *энтропия газа пропорциональна логарифму его термодинамической вероятности*¹⁾:

$$S = k \ln W + \text{const.} \quad (21)$$

Больцман показал, что коэффициент пропорциональности k для 1 моля равен универсальной газовой постоянной R , разделенной на число молекул в 1 моле:

$$k = \frac{R}{N} = 1,371 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/градус.}$$

Термодинамическая вероятность является мерой хаотичности молекулярных движений и «рассеяния» молекул (т. е. беспорядочности их размещения и широты их разброса в пространстве). Но термодинамическая вероятность имеет чрезмерно огромное численное значение, поэтому энтропия, пропорциональная логарифму термодинамической вероятности (причем коэффициент пропорциональности весьма мал), представляет собой более удобную меру хаотичности, порождаемой тепловым движением частиц.

Только для кристаллов при температурах, близких к абсолютному нулю, термодинамическая вероятность выражается малым числом, так как в этом случае размещение в пространстве частиц тела вполне упорядочено силами их взаимодействия, а энергия колебательного движения частиц ничтожна. *В пределе, для абсолютного*

¹⁾ Считают, что приведенная формула, связывающая энтропию с термодинамической вероятностью, справедлива не только для газов, но также и для жидкостей и для твердых тел. Разрешение этого вопроса усложняется необходимостью учитывать в этом случае проявление сил поверхностного натяжения, вследствие которых невозможно, например, разделить каплю жидкости на две капли так, чтобы термодинамическое состояние жидкости осталось совершенно неизменным.

нуля температуры (когда термодинамическая вероятность размещения частиц может считаться равной единице), *энтропия* по соотношению (21) *становится равной нулю*. В связи с этим, как было показано экспериментально и теоретически Нернстом (1907—1911 гг.), *теплоемкость кристаллических тел вблизи абсолютного нуля становится исчезающе малой*. Нернст показал также, что равновесное сжатие и растяжение кристаллического тела при температуре абсолютного нуля не должно вызывать изменения энтропии, остающейся равной нулю (строго упорядоченное размещение частиц тела в пространстве в этом случае однозначно определяется совокупным действием сил взаимодействия и внешних сжимающих или растягивающих сил). Иначе говоря, *изотерма абсолютного нуля для кристаллических тел является вместе с тем адиабатой* (в этом заключается сущность *теплого закона Нернста*).

§ 105. Теоремы о термодинамическом равновесии. Свободная энергия и термодинамический потенциал

Некоторые весьма общие теоремы о термодинамическом равновесии были установлены во второй половине прошлого столетия Клаузиусом и Гельмгольцем и вслед за ними, в наиболее строгой форме, Гиббсом. Эти теоремы основаны на учении об энтропии, которое Гельмгольц и Гиббс развили в учение о термодинамических потенциалах. Мы ограничимся здесь кратким пояснением некоторых наиболее важных понятий и выводов.

Процесс, испытываемый изолированной системой, может быть или обратимым, или же необратимым. В первом случае энтропия изолированной системы остается неизменной, во втором — энтропия возрастает. Отсюда ясно, что *когда энтропия системы достигнет максимума, изолированная система будет пребывать в состоянии устойчивого равновесия*. Она может быть выведена из этого состояния только посредством внешних воздействий.

Возьмем, например, стакан воды и, изолировав его в тепловом отношении от окружающей среды, бросим в него достаточно большой кусок медного купороса. Часть медного купороса растворится и при этом температура воды несколько понизится (растворение многих других тел сопровождается, напротив, повышением температуры). Растворение приостановится тогда, когда энтропия системы — в данном случае сумма энтропий медного купороса и его водного раствора — достигнет максимума.

На практике часто приходится иметь дело с системами, которые в тепловом отношении не только не изолированы от окружающей их среды, но, напротив, поставлены в такие условия, что, несмотря на протекающие в них процессы, температура их все время поддерживается примерно постоянной.