

### 3.14. Второе начало в трактовке Больцмана

Прогресс термодинамики в XIX в. оказал большое влияние на развитие молекулярной физики. Основной молекулярной физики является статистическая механика. Исторически статистическая механика возникла из настоячивых попыток глубже понять смысл второго начала, что и было достигнуто трудами Максвелла, Гиббса, Больцмана и Смолуховского — четырех корифеев статистической механики. Оказалось, что, точно отображая картину молекулярных процессов, можно указать величину, зависящую от положения частиц в пространстве и от их скоростей, величину, вычисляемую на основе законов механики и теории вероятности и, главное, определяющую изменение состояния термодинамической системы точно так же, как определяется изменение состояния системы энтропией, т. е. при необратимых процессах в изолированной системе возрастающую, а при процессах обратимых остающуюся без изменения. Как известно, эта величина получила название *термодинамической вероятности*  $W$  состояния тела.

Классическая  $H$ -теорема Больцмана раскрыла (для идеального газа) функциональную связь этой величины с энтропией:

$$S = k \ln W. \quad (3.24)$$

Позже Планк указал, что тот же результат может быть получен методом функционального анализа. Оказалось, что в этом соотношении, которое определяет энтропию как величину, пропорциональную логарифму термодинамической вероятности, коэффициентом пропорциональности  $k$  для всех тел является одна и та же величина, так называемая *универсальная больцмановская константа*  $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град. Известно, что больцмановская константа простейшим образом связана с универсальной газовой постоянной  $R$ , а именно она равна универсальной газовой постоянной  $R$ , деленной на число Авогадро:

$$k = \frac{R}{N_A}.$$

Классическая статистика и квантовая статистика различаются исходными принципами в подсчете термодинамической вероятности. Помимо того, в статистике может быть произведено расчленение по методике на два направления: собственно статистику, когда термодинамическая вероятность определяется посредством анализа многомерного «фазового пространства» и движения точки, изображающей в фазовом пространстве состояние системы (методы ансамблей Гиббса), и комбинаторную статистику, когда ограничиваются изучением шестимерного «пространства координат и импульсов», в котором точка изображает состояние отдельной молекулы рассматриваемого тела (метод Больцмана).

Для современной термодинамики выводы статистики важны не только в умозрительном отношении; статистический метод вычисления энтропии и других термодинамических величин (внутренней энергии, теплоемкости, свободной энергии) сделался важнейшим методом изучения термодинамических свойств тел и решения прикладных задач, в частности расчета химических реакций.

Статистическому смыслу второго начала будет посвящена гл. V. Главное ее содержание — обзор и пояснение формул, определяющих термодинамическую вероятность, и изложение практически применяемых статистических приемов расчета энтропии. Здесь же мы ограничимся пока упоминанием замечательного, высказанного Больцманом, статистического выражения второго начала (в нашем обзоре — шестнадцатая формулировка второго начала): *природа стремится от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным*. Если учесть функциональную связь термодинамической вероятности с энтропией и вспомнить положение Клаузиуса, что энтропия всякой

изолированной системы стремится к максимуму, то приведенная формулировка Больцмана становится самоочевидной. Но понятно, что принципиально важным и поучительным является как раз обратный строй рассуждений, позволяющий предугадать свойства энтропии из молекулярно-кинетического рассмотрения системы и вывести невозможность перпетуум-мобиле второго рода из логически ясного положения Больцмана.

### 3.15. Принцип положительной работы

Статистическое понимание второго начала не оставляет сомнения в возможности его применения как принципа, определяющего направление самопроизвольных процессов, например, самопроизвольно протекающих химических реакций. Бертелло первый пытался установить общий принцип определения направления химических реакций. Более широкое признание получила та формулировка второго начала (в нашем обзоре семнадцатая), которую в целях расширения и уточнения принципа Бертелло предложил Нернст: *каждый процесс, происходящий в природе сам собой, может совершить положительную работу; в природе могут происходить только такие процессы, при которых может быть получена положительная работа.*

Это утверждение обычно называют принципом максимальной работы, хотя правильнее было бы называть его принципом положительной работы. Предвосхищая один из выводов этой главы (см. стр. 101), я упомяну здесь, пока без пояснений, ту формулировку принципа положительной работы, которая, как мне кажется, является и более строгой и более удобной для вывода следствий из этого принципа (в нашем обзоре — это восемнадцатая формулировка второго начала): *изолированная система проходит в самопроизвольном развитии такой ряд состояний, что если бы система была проведена через этот ряд состояний квазиравновесно, то на любом элементе процесса система производила бы в арифметическом смысле работу, поглощая эквивалентное количество тепла.*

Позже я покажу, что второе начало, высказанное в форме принципа положительной работы, так просто приводит к теории термодинамических потенциалов (без постулирования критериев равновесия, как это принужден был делать Гиббс), что уже одно это побуждает при изложении вопросов химической термодинамики уделить принципу положительной работы серьезное внимание.

## ЛОГИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕОРЕМЫ О СУЩЕСТВОВАНИИ ЭНТРОПИИ И АБСОЛЮТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Уже во введении, говоря, о современном состоянии термодинамики, я вкратце охарактеризовал существующие методы логического развития второго начала, в том числе и метод, предложенный мною. Не буду повторять сказанное там, но еще раз остановлюсь на причинах, оправдывающих изыскание и защиту нового по форме решения этой старой проблемы. Многие физики придерживаются мнения, что вопросы, связанные с уточнением логического развития термодинамики, якобы утратили свою актуальность. Такое мнение нельзя признать правильным.

В области термодинамики, как это часто бывает в науке, прогресс специальных теорий и их приложений значительно опередил необходимую работу над логическими основами. Наряду с этим новейшая физика привела к усложнению некоторых связанных с термодинамикой вопросов, которые раньше казались простыми. Например, теория вырождения идеального газа сделала неприемлемым тот обычный и, бесспорно, самый простой и наглядный метод развития второго начала, который был изложен в предыдущем