

# СТАТИСТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ У КУРСІ ЗАГАЛЬНОЇ ФІЗИКИ

І.О. Мороз, О.В. Яременко, Л.О. Яременко

Сумський педагогічний університет імені А.С. Макаренка  
[morozeitf@mail.ru](mailto:morozeitf@mail.ru)

*Х Міжнародна науково-практична конференція  
«Теорія та методика навчання фундаментальних  
дисциплін у вищій школі». – Кривий Ріг. – 2012 р. (7 ст.)*

Елементи термодинаміки, включаючи другий закон термодинаміки, в курсах загальної фізики вивчаються на першому курсі, тобто в період, коли у студентів уже сформовані достатньо чіткі уявлення про молекулярно-кінетичну будову речовини, але теоретична підготовка та математичний апарат ще не достатній для глибокого осмислення змісту другого закону термодинаміки.

Другий закон термодинаміки математично записується у вигляді:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

і формально включає в себе два твердження:

- всяка термодинамічна система володіє однозначною і адитивною функцією стану – ентропією;
- оборотні (квазістатичні) процеси в ізольованій системі відбуваються без зміни ентропії, а необоротні – із зростанням ентропії.

Таким чином, другий закон у рамках термодинаміки має абсолютно категоричне трактування: він забороняє протікання процесів, які в адиабатично ізольованій системі відбуваються самі по собі без зростання ентропії і ця формальна категоричність, як і саме поняття ентропії у студентів-першокурсників залишає без відповіді багато питань.

В даній роботі пропонується один із можливих варіантів обґрунтування статистичного змісту другого закону термодинаміки, який, на наш погляд, може бути розглянутий на початковому етапі вивчення загальної фізики і допоможе студентам зрозуміти зміст цього закону.

Розглянемо деяку макроскопічну систему. Нехай вона знаходиться у

рівноважному стані, тоді цей стан характеризується невеликим числом термодинамічних параметрів (тиск, температура, об'єм, напруженість зовнішнього силового поля тощо). Сукупність цих параметрів називається макростаном. У випадку, коли система не знаходиться у стані термодинамічної рівноваги, її завжди можна уявно розбити на достатньо малі, але ще макроскопічні області, у межах яких можна знехтувати відмінністю параметрів стану і говорити про макростан такої макроскопічної частини загальної не рівноважної системи. Якщо змінюються макропараметри стану, то ми говоримо, що відбувається термодинамічний процес. Термодинамічний метод дослідження не може розкрити механізм переходу системи від одного стану до іншого. З точки зору цього метода перехід від одного стану до іншого можливий лише у тому випадку, якщо при цьому не порушується баланс енергії і оборотні процеси в ізольованій системі можуть відбуватися так, щоб ентропія системи залишилась незмінною, а необоротні – здійснюються із зростанням ентропії.

В основі статистичного методу дослідження макроскопічних систем лежить (повністю доведене експериментально) твердження, що всі тіла складаються із молекул (атомів, або других мікроскопічних структурних елементів), які знаходяться у безперервному й хаотичному русі і взаємодіють між собою (окремий випадок – ідеальний газ, це модель системи, у якій взаємодією структурних елементів між собою можна знехтувати). Будь-який процес у системі відбувається внаслідок руху і взаємодії структурних елементів, які в подальшому будемо називати молекулами. Причому для простоти молекули будемо розглядати як матеріальні точки, які не мають внутрішньої структури. Стан кожної такої структурної частинки системи – молекули визначається лише її положенням у системі і тим, як вона рухається, тобто – її координатами ( $x, y, z$ ) та проєкціями імпульсу ( $p_x, p_y, p_z$ ). Зрозуміло, що у даний момент часу значення цих величин для різних молекул різне. Сукупність усіх величин, які характеризують всі молекули системи у даний момент називається її мікростаном. У наслідок руху та взаємодії молекул координати та проєкції імпульсу окремих молекул змінюються. Отже даному макростану (як рівноважному, так і не рівноважному) відповідає велике число мікростанів. Причому ці мікростани не мають переваги один над одним, тобто вони настають із однаковою ймовірністю.

Сукупність мікростанів, за допомогою яких може реалізуватись даний макростан системи, називається термодинамічною ймовірністю ( $W$ ) системи. Якщо розглядати два можливі макростани системи, які

можуть реалізовуватись різною кількістю мікростанів, то, враховуючи рівноправність останніх, можна стверджувати, що більшу частину часу система буде перебувати у стані, якому відповідає більше число мікростанів, тобто такий стан є більш ймовірним. Тут на простих прикладах (типу кидання монети) можна якісно сформулювати поняття математичної ймовірності. Таким чином, приходимо до висновку, що чим більшою являється термодинамічна ймовірність ( $W$ ) даного стану системи, тим більша математична ймовірність ( $\omega$ ) того, що система буде перебувати у даному стані. Якщо з цієї точки зору розглядати необоротні процеси, які відбуваються самі по собі в адіабатично ізольованій системі і переводять систему із нерівноважного стану у більш рівноважний, то їх можна розглядати як перехід системи від менш ймовірного до більш ймовірного стану і, отже, найбільш ймовірний стан системи – це стан термодинамічної рівноваги, у якому необоротні процеси закінчуються і в ньому стають можливі лише оборотні процеси, а термодинамічна ймовірність досягає максимального значення.

Студентам уже відомо, що необоротні процеси відбуваються із зростанням ентропії системи до максимуму. Отже між ентропією і термодинамічною ймовірністю повинен існувати зв'язок. На існування такого зв'язку вперше вказав Больцман. Щоб записати відповідну залежність зазначимо наступне. Для математичної ймовірності справедлива теорема множення ймовірностей, яку часто використовують у фізиці (на відомих прикладах можна продемонструвати цю теорему). Згідно з цією теоремою, ймовірність складної події ( $a + b$ ), яка реалізується шляхом здійснення незалежних простих подій ( $a$ ) і ( $b$ ), дорівнює добутку ймовірності цих простих незалежних подій:

$$\omega_{(a+b)} = \omega_{(a)} \cdot \omega_{(b)}. \quad (1)$$

Якщо макроскопічну систему уявно розділити на дві частини ( $A$ ) і ( $B$ ), то, як доводиться у статистичній фізиці, термодинамічна ймовірність заданого макростану всієї системи дорівнює добутку термодинамічних ймовірностей окремих підсистем ( $A$ ) і ( $B$ ):

$$W_{(A+B)} = W_{(A)} \cdot W_{(B)}, \quad (2)$$

тобто для термодинамічної ймовірності, як і до математичної,

справедлива теорема множення<sup>1</sup> ймовірностей. Це пояснюється тим, що підсистеми взаємодіють між собою лише завдяки молекулам, які знаходяться у дуже тонкому прошарку, що відділяє ці підсистеми. А таких молекул дуже мало в порівнянні з загальним числом молекул у підсистемах. Тому термодинамічні стани підсистем ( $A$ ) і ( $B$ ) є практично незалежними.

Отже, між математичною й термодинамічною ймовірністю повинна існувати лінійна залежність. Як відомо, при необоротних процесах ентропія зростає, причому, як і термодинамічна ймовірність – до максимуму у стані рівноваги. Тобто є аналітична залежність і між ентропією та термодинамічною ймовірністю. Проте між ентропією та термодинамічною ймовірністю не може бути простої лінійної залежності, тому що остання являється мультиплікативною величиною, а ентропія – адитивною. Для пошуку виразу, який пов’язує ці величини скористаємося адитивністю ентропії  $S_{(A+B)} = S_{(A)} + S_{(B)}$  та теоремою про множення ймовірностей).

Візьмемо логарифм від обох частин рівності (2), опускаючи при цьому індекси, які відносяться до всієї системи:

$$\ln W = \ln W_A + \ln W_B . \quad (3)$$

Цей вираз говорить про те, що логарифм від мультиплікативної величини, як і ентропія, є величиною адитивною. Враховуючи те, що у ході самовільних процесів у адіабатичній системі і ентропія й термодинамічна ймовірність (і її логарифм) одночасно зростають до максимуму, можна стверджувати, що між ентропією і логарифмом термодинамічної ймовірності існує лінійний зв’язок, який можна записати у наступному вигляді:

$$S \sim \ln W .$$

Оскільки при необоротних процесах відбувається перехід системи від станів менш ймовірних до станів більш ймовірних, то останній вираз визначає не лише ентропію у статистичному змісті, але – й закон її зростання.

Коефіцієнт пропорційності, який потрібно записати, щоб останній вираз перетворився у рівність, повинен мати розмірність ентропії, тобто це може бути теплоємність або стала Больцмана. Більш детальний

---

<sup>1</sup> Про величини, які описуються рівностями аналогічними (1), говорять, що вони являються мультиплікативними.

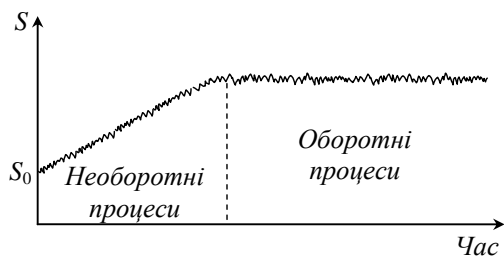
аналіз, що у останньому виразі потрібно в якості коефіцієнта пропорційності між ентропією й термодинамічною ймовірністю вибрати сталу Больцмана. Тому можемо записати одну із найважливіших формул статистичної фізики – формулу Больцмана:

$$S = \kappa \ln W, \quad (4)$$

яка є математичним записом другого закону термодинаміки у статистичній його трактовці. Можна показати, що ентропія (4), яка введена на основі статистичних положень, співпадає із термодинамічною ентропією  $\left( dS \geq \frac{dQ}{T} \right)$ .

Таким чином, на відміну від термодинаміки, у якій другий закон дає категоричне заперечення процесів, які в адіабатичній системі могли б іти самі по собі без росту ентропії, статистичне його трактування допускає можливість таких процесів. Дійсно, як свідчить досвід, у будь-якому стані системи можуть бути відхилення від середнього значення будь-якого параметра і – від монотонності зміни значення параметрів (у тому числі й ентропії) у ході процесів. Ці відхилення називають флуктуаціями. Тому в статистичній трактовці другий закон термодинаміки формулюється менш категорично. З цієї точки зору найбільш ймовірним ходом необоротних процесів в ізольованій системі є процеси із зростанням ентропії. Це твердження не заперечує можливість процесів, у яких ентропія може зменшуватись. Тому реально графік зміни ентропії системи з часом схематично можна зобразити так (на рис. 1.). Можна показати, що величина відносних флуктуацій термодинамічних параметрів пропорційна величині  $\left( \frac{1}{\sqrt{N}} \right)$ , де  $N$  - число

частинок. Таким чином, у системах з великою кількістю частинок, які і є предметом вивчення термодинаміки та статистичної фізики, флуктуації дуже малі, а значить флуктуації, які можливо експериментально зафіксувати, зустрічаються надзвичайно рідко, що й узгоджує категоричне трактування другого закону в рамках термодинаміки з ймовірнісною – у рамках статистичної фізики.



*Рис. 1. Зміна ентропії при переході системи від нерівноважного до рівноважного стану*

У системі з малим числом частинок відхилення від середніх значень (флуктуації) значні і такі системи термодинаміка не розглядає. Нижньою межею законів термодинаміки є система з малою кількістю частинок. Такі системи вивчає механіка. Верхньою є достатньо великі макросистеми, які піддаються лабораторним дослідженням. Тому закони термодинаміки поширювати на системи астрономічних масштабів, тим більше – на весь Всесвіт у цілому не можна. Якщо це зробити, то ми зіткнемося з проблемою так званої теплової смерті Всесвіту.

При розгляді статистичного змісту другого закону термодинаміки і обговоренні графіка, схематично зображеного на рис. 1, необхідно наголосити, що термодинаміка однозначно стверджує про єдино можливий процес у нерівноважно ізольованій системі - необоротний процес переходу в рівноважний стан. Статистична трактовка допускає можливість самовільного переходу системи в ще більш нерівноважний стан. Для пояснення цього протиріччя розглянемо, до яких можливих практичних наслідків воно може привести. Нехай є посудина, уявно розділена на дві рівні частини. Ймовірність того, що одна із молекул знаходиться у вибраній частині посудини дорівнює  $\frac{1}{2}$ . Тоді ймовірність

того, що всі  $N$  молекул одночасно будуть в одній половинці буде дорівнювати  $\left(\frac{1}{2}\right)^N$ . Ця величина практично нескінченно мала, якщо

кількість частинок  $N$  велика. Реальні системи містять число частинок порівнянне з числом Авогадро і зрозуміло, ймовірність того, що всі молекули можуть зібратися в одній половинці посудини, буде надзвичайно малою. Можна зробити розрахунок не лише для такої великої флуктуації, але і для дуже малої, наприклад, для самовільного стиснення газу на  $10^{-12}$  свого об'єму. І в цьому випадку ймовірність такого переходу буде надзвичайно малою. Отже згадана вище

суперечність термодинамічного і статистичного тлумачення другого закону термодинаміки має скоріше символічне, ніж практичне значення.

Запропоновані методичні міркування, на погляд авторів, будуть корисними при поясненні і вивченні законів термодинаміки.

#### Література

1. Кикоин А. К., Кикоин И. К. Молекулярная физика. - М.: Наука, 1976.
2. І.О. Мороз , О.В. Яременко. Молекулярна фізика. – Суми.: «МакДен», 2010.