**№ 6-Дәріс**

**Тақырып**: Термодинамиканың екінші заңының статистикалық негіздемесі.

**Мақсаты**: Термодинамиканың екінші заңын статистикалық термодинамика тұрғысынан негіздеңіз.

Табиғатта макроскопиялық процестер белгілі бір бағытта жүреді. Мысалы, температураның теңелуі немесе идеал газдың бос кеңістікте таралуы. Осындай макроскопиялық процестерді талдап қарастыру термодинамиканың екінші бастамасы болып табылады. Термодинамиканың екінші заңы бойынша, адиабатты оқшауланған жүйеде энтропия өсетін немесе тұрақты болатын процестер ғана жүреді.

Больцманның тұжырымдауынша, термодинамиканың екінші заңының мағынасы: оқшауланған жүйе үлкен термодинамикалық ықтималдық бағытына қарай дамиды. Жүйе күйінің максималды ықтималдығы оның (жүйенің) тұрақты тепе-теңдік күйін сипаттайды. Олай болса, жүйе күйінің термодинамикалық ықтималдығы *W* мен оның энтропиясы *S* арасында функционалды байланыс *S = f (W)* болуы қажет.

Энтропия *(S)* мен ықтималдық *(W)* арасындағы байланысты табу үшін келесі пікірлерге сүйенеді. Жүйенің тепе-теңдікте тұрған екі бөлігінің біріншісі үшін *S1 = f (W1),* екіншісі үшін *S2 = f (W2)*. Тұтас жүйе үшін *S = S1 + S2 = f (W)*, мұнда *S* және *W* – тұтас жүйенің энтропиясы және термодинамикалық ықтималдығы. Алайда тәуелсіз екі оқиғаның біріккен ықтималдығы әр оқиға ықтималдықтарының көбейтіндісіне тең, яғни *W = W1⋅ W2*, сонда

*S = f (W) = f (W1⋅ W2)*. (2.27)

алдында қарастырғандарға байланысты

*f (W1⋅ W2) = f (W1) + f (W2)*. (2.28)

Функционалды (2)-теңдеуді шешу үшін оның *W1*  және *W2* бойынша дербес (жеке) туындыларын жазайық:

*W2 f ‘(W1⋅ W2) = f ‘(W1)* (2.29)

және

*W1 f ‘(W1⋅ W2) = f ‘(W2)*. (2.30)

(3)-теңдеуді (4)-ге бөлейік:

**, (2.31)

бұдан

*W2 f ‘(W2) = W1f ‘(W1) = const*, (2.32)

немесе

*f‘(W) dW = const⋅*. (2.33)

(7)-теңдеуді интегралдап, аламыз:

*S = f (W) = const⋅ln W + C*, (2.34)

мұндағы*С* – интегралдау тұрақтысы. *S = S1 + S2*және*W = W1⋅ W2*болатындықтан*С* = 0, сонда

*S = const⋅ln W*. (2.35)

(9)-теңдеудегі константа – универсал (әмбебап) константа, себебі теңдеуді қорыту кезінде заттардың қасиеттеріне байланысты шектеулер қойылған жоқ. Шынында, әртүрлі заттарды (оның ішінде идеал газды) бір-бірімен тепе-теңдікке келтіруге болады, бұл кезде (9)-теңдеу бәрі үшін бірдей орындалады. Сондықтан жеке жағдайлар үшін анықталған константаны барлық жүйелер үшін қолдануға болады. Константаны идеал газ үшін анықтау оңай, себебі тек идеал газдардың энтропиясын теориялық есептеуге болады. Нәтижесінде аламыз:

*const = k = ,* (2.36)

мұндағы *R* – универсал газ тұрақтысы; *N* – Авогадро саны; *k* – Больцман тұрақтысы.

Сонда универсалды (9)-теңдеу мына түрге келеді:

*S = klnW*. (2.37)

Осыдан табиғатта жүретін процестердің бағытын сипаттайтын термодинамиканың екінші заңының статистикалық сипаты бар деген қорытынды шығады. Бұл заң ықтималдықтың көбеюімен, яғни энтропияның өсуімен жүретін процестер ең ықтимал процестер болатынын көрсетеді.

Сөйтіп, термодинамиканың екінші заңы, статистикалық мәні болса да, кәдімгі термодинамикалық жүйелерге сөзсіз қолданылады. Бұл заңның тек қана өте кіші және шексіз үлкен жүйелер үшін шектеулері бар, сондықтан оны электрополяциалау дұрыс емес. Мысалы, термодинамиканың екінші заңын бүкіл әлем дүниесіне қолдануға болмайды. Клаузиус әлемнің энергиясы тұрақты, ал энтропиясы максимал мәнге ұмтылады дейді. Бұдан әлем өзінің түрлі бөліктерінде энергия айырмашылықтары бірте-бірте жойылып, энергия барлық бөліктерінде теңесіп тепе-теңдік күйге келсе ешқандай өмірлік процестер мүмкін болмай «жылулық өлімге» ұшырайды деген қорытынды шығады.

Больцман еңбектері Клаузиус көзқарастарының негізсіз екенін дәлелдейді. Больцман бойынша, әлем дүниесінде термодинамиканың екінші заңына қайшы келетін процестер (аз ықтималды болса да) сөзсіз жүреді, бірақ бұл процестер энергия айырмашылығына, демек энтропияның азаюына әкеледі. Термодинамикада зерттелетін жүйелер үшін термодинамиканың екінші заңы және одан шығатын көптеген салдарлар толығымен қолданылады.

Литература:

1.Оспанова А.К.,Омарова Р.А. Теоретические основы статистической термодинамики. Алматы. 2011.-с.103.

2.Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М. 1982.5 экз.