

Ջերմադինամիկական պրոցես: Շրջելի և ոչ շրջելի պրոցեսներ: Քվազիստատիկ պրոցես:

Մակրոսկոպական մարմինների համախումբը, որոնք փոխանակվում են էներգիայով և փոխազդում են ինչպես միմյանց, այնպես էլ՝ այլ մարմինների հետ (արտաքին միջավայրի հետ), ընդունված է անվանել **ջերմադինամիկական համակարգ**: Ջերմադինամիկական համակարգի վիճակը տրվում է այդ համակարգի հատկությունները բնութագրող ֆիզիկական մեծությունների համախմբով, որոնք կոչվում են համակարգի *ջերմադինամիկական պարամետրեր* (վիճակի պարամետրեր): Սովորաբար, որպես վիճակի պարամետրեր ընտրվում են ջերմաստիճանը, ճնշումը, տեսակարար ծավալը: Եթե վիճակի պարամետրները ժամանակի ընթացքում մնում են անփոփոխ, ապա ասում են, որ համակարգը գտնվում է *ջերմադինամիկական հավասարակշռության* վիճակում: Իրականում, վիճակի պարամետրերը կարող են փոփոխվել: Մակրոսկոպական համակարգի անցումը մի ջերմադինամիկական վիճակից մյուսին, որի ժամանակ փոփոխվում է ջերմադինամիկական համակարգի վիճակը բնութագրող մակրոսկոպական պարամետրերից *գոնե մեկը* (օրինակ ջերմաստիճանը կամ ծավալը) կոչվում է *ջերմադինամիկական պրոցես*:

Ամեն մի պրոցես զուգակցվում է համակարգի ջերմադինամիկական հավասարակշռության խախտումով, այսինքն պրոցեսում մարմինը անցնում է ոչ հավասարակշռված վիճակների հաջորդականության միջով: Բայց եթե պրոցեսը կատարվի անվերջ դանդաղ (այդ դեպքում պրոցեսը կոչվում է *քվազիստատիկ*), ապա կարելի է հասնել նրան, որ ամեն մի միջանկյալ վիճակ լինի հավասարակշիռ: Այդպիսի հավասարակշիռ վիճակների հաջորդականությունից կազմված պրոցեսը անվանում են *հավասարակշիռ պրոցես*: Ուրեմն քվազիստատիկ պրոցեսները հավասարակշիռ պրոցեսներ են:

Պրոցեսները կարող են լինել *դարձելի* և ոչ *դարձելի*: Պրոցեսը կոչվում է *դարձելի*, եթե այն կարող է ընթանալ ինչպես ուղիղ, այնպես էլ հակադարձ ուղղություններով, ընդ որում, եթե հնարավոր է իրականացնել համակարգի ետադարձ անցումը վերջնական վիճակից նախնականին նույն միջանկյալ վիճակների միջով այնպես, որ արդյունքում ոչ մի փոփոխություն տեղի չունենա շրջակա միջավայրում և այդ համակարգում: Դարձելի պրոցեսը ֆիզիկական աբստրակցիա է, իրական պրոցեսների իդեալականացում: Որպես դարձելիությանը մոտեցող պրոցեսի օրինակ կարելի է դիտարկել երկար կախոցով ծանր ճոճանակի տատանումները: Այս դեպքում կինետիկ էներգիան գործնականորեն լրիվ վերածվում է պոտենցիալ էներգիայի և հակառակը: Տատանումները տեղի են ունենում երկար ժամանակ առանց լայնույթի նկատելի փոփոխության՝ միջավայրի դիմադրության և շփման ուժերի աննշան լինելու հետևանքով:

Ցանկացած պրոցես, որը չի բավարարում վերը նշված պայմաններին, կլինի *ոչ դարձելի* պրոցես: Շփման առկայությամբ կամ տաք մարմնից սառը մարմնին ջերմատվությամբ ուղեկցվող կամայական պրոցես *ոչ դարձելի է*: Ոչ դարձելի պրոցես է, օրինակ, գազի ընդարձակումը (նույնիսկ իդեալական) դատարկության մեջ: Ընդարձակվելով, գազը չի հաղթահարում միջավայրի դիմադրությունը, աշխատանք չի կատարում, սակայն, որպեսզի գազի բոլոր մոլեկուլները հավաքվեն նախկին ծավալում, այսինքն՝ գազը բերվի

սկզբնական (նախնական) վիճակին, անհրաժեշտ է աշխատանք կատարել, հետևաբար արտաքին միջավայրում փոփոխություն առաջացնել:

Այսպիսով, բոլոր իրական պրոցեսները ոչ դարձելի են, քանի որ նրանք միշտ ուղեկցվում են էներգիայի դիսիպացիայով (ցրումով): Բայց և այնպես դարձելի պրոցեսների դիտարկումը կարևոր է երկու պատճառով: 1) Բնության մեջ և տեխնիկայում տեղի ունեցող պրոցեսների մեծամասնությունը մոտ են դարձելի լինելուն: 2) Դարձելի պրոցեսների համար ՕՕԳ-երը ամենամեծն են, ինչը հնարավորություն է տալիս նշել իրական շարժիչների ՕՕԳ-երի մեծացման ուղիները:

Ջերմադինամիկայում կարևոր նշանակություն ունեն այնպիսի պրոցեսները, երբ ջերմադինամիկական համակարգը պրոցեսի վերջում գալիս է սկզբնական վիճակին, և այդ վիճակը բնորոշող պարամետրերն ընդունում են նախնական արժեքները: Այդպիսի պրոցեսները կոչվում են *շրջանային* պրոցեսներ կամ *ցիկլեր*: Եթե համակարգն, անցնելով մի շարք վիճակներով, վերադառնում է իր սկզբնական վիճակին, ապա ասում են, որ տվյալ համակարգը կատարում է ցիկլ:

Ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքի Թոմսոնի և Կլաուզիուսի ձևակերպումները: Երկրորդ սետի հավերժական շարժիչ ստեղծելու անհնարինությունը:

Ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքը: Ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքը, արտահայտելով էներգիայի պահպանման և փոխակերպման օրենքը, հնարավորություն չի տալիս որոշել ջերմադինամիկական պրոցեսների ընթացքի ուղղությունը: Բացի այդ, կարելի է նշել առաջին սկզբունքին չհակասող պրոցեսներ, որոնցում էներգիան պահպանվում է, սակայն բնության մեջ նրանք տեղի չեն ունենում:

Ելնելով ջերմային մեքենաների աշխատանքի և բնության մեջ տեղի ունեցող երևույթների ուսումնասիրություններից, հնարավոր եղավ ձևակերպել հետևյալ եզրակացությունը, որը կոչվում է *ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենք*: Այս *օրենքով որոշվում* է, թե բնության մեջ որ պրոցեսներն են հնարավոր, ինչպես նաև՝ որոշվում է էներգիայի փոխակերպման հետ կապված *պրոցեսների ուղղությունը*: Ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքը ներկայացվում է տարբեր ձևակերպումներով:

1) Ըստ Կլաուզիուսի (գերմանական ֆիզիկոս) հնարավոր չեն այնպիսի պրոցեսներ, որոնց միակ և վերջնական արդյունքը լինի որոշ քանակի ջերմության անցումը ավելի պակաս տաք մարմնից ավելի տաք մարմնին: Այլ բառերով ջերմությունը ինքնաբերաբար չի կարող անցնել սառը մարմիններից տաք մարմիններին: Սա չի նշանակում որ այդպիսի պրոցես ընհանրապես հնարավոր չէ, բայց դա չի լինի *միակ և վերջնական արդյունք* (սառնարաններում դա տեղի է ունենում, բայց ուղեկցվում է կոմպրեսորի կատարվող աշխատանքով):

2) Ըստ Թոմսոնի (անգլիական ֆիզիկոս, լորդ Կելվին) հնարավոր չեն այնպիսի պրոցեսներ, որոնց միակ և վերջնական արդյունքը լինի որոշ քանակի ջերմության անջատումը որևէ մարմնից և լիովին այդ ջերմաքանակի վերածումը աշխատանքի: Այս

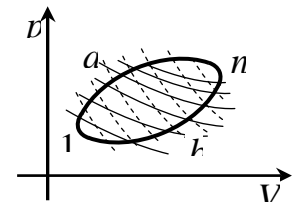
պնդումը նույնպես չի նշանակում որ ընդհանրապես այդպիսի պրոցես անհնարին է, բայց դա չի լինի *միակ և վերջնական արդյունք*:

3) Հայտնի է, որ ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքի համաձայն անհնարին է առաջին կարգի հավերժական շարժիչի ստեղծումը, քանի որ առանց էներգիա ստանալու հնարավոր չէ աշխատանք կատարել: Սակայն, օգտագործելով ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքով արգելված պրոցեսներ, կարելի էր ստեղծել շարժիչ, որոնք կկատարեին աշխատանք օվկիանոսներից ստացվող ջերմության հաշվին: Ըստ էության, այդպիսի շարժիչը հավասարազոր կլիներ հավերժական շարժիչին (դրան անվանում են երկրորդ կարգի հավերժական շարժիչ): Բայց այդպիսի շարժիչի աշխատանքը կհակասեր ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքին: Ուրեմն ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքը կարելի է ձևակերպել նաև հետևյալ կերպ՝ *անհնարին է կառուցել երկրորդ կարգի հավերժական շարժիչ, այսինքն մի շարժիչ, որն աշխատում է մի այլ մարմնի սառեցման հաշվին*:

Վլադիմիր անհավասարությունը: Էնտրոպիա: Էնտրոպիան որպես վիճակի ֆունկցիա:

Էնտրոպիայի աճման օրենքը: Իդեալական գազի Էնտրոպիայի հաշվարկը:

Որոշակի մարմնի հետ տեղի ունեցող ցիկլային պրոցեսի դիտարկումից ելնելով մենք կարող ենք նկատել, որ մարմնի մի վիճակից մյուսին անցման ժամանակ նրա ստացած կամ նրանից անջատված Q ջերմաքանակը ընդհանուր առմամբ կախված է մի վիճակից մյուսին անցման եղանակից, այսինքն չի որոշվում մարմնի սկզբնական և վերջնական վիճակներով: Այլ բառերով ասած՝ Q -ն վիճակի ֆունկցիա չէ: Սակայն պարզվում է, որ կարելի է գտնել Q -ի հետ կապված մի մեծություն, որը վիճակի ֆունկցիա է: Դրա համար հիշենք, որ դարձելի ցիկլով աշխատող ջերմային մեքենայի ՕԳԳ-ն կարելի է որոշել հետևյալ առնչություններով՝



$$\left(\frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) \Rightarrow \left(1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \Rightarrow \left(\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \right) \Rightarrow \left(\frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \right):$$

Ստացված արտահայտության մեջ (Q/T) -ն, որտեղ Q -ն T ջերմաստիճանում ջեռուցիչից *իզոթերմ ճանապարհով* մարմնի ստացած ջերմաքանակն է, անվանվում է *բերված ջերմաքանակ*: Կառնոյի ցիկլի դիտարկումից հետևում է, որ (Q/T) -ն նույնն է տարբեր իզոթերմների համար: Որպեսզի հասկանալի դառնա նրա առանձնահատկությունը, դիտարկենք մի որոշակի *1anb1* դարձելի ցիկլ, որը պատկերված է կից նկարում բերված pV դիագրամի վրա: Գրաֆիկի վրա տանենք մի շարք իրար անվերջ մոտ ադիաբատներ: *1an* և *nb1* գծերը կբաժանվեն մի շարք անվերջ փոքր հատվածների: Այս հատվածների կենտրոններով տանենք իզոթերմներ: Այդ դեպքում *1an* և *nb1* գծերը կարելի է համարել

բաղկացած մեծ թվով իզոթերմերից, որոնց վրա բանոդ մարմինը ստանում է δQ_{ai} ջեմություն T_{ai} ջերմաստիճանում և տալիս է δQ_{bi} ջեմություն T_{bi} -ում: Բայց երկու իզոթերմով և երկու ադիաբատով սահմանափակված մակերեսը Կառնոյի ցիկլ է, որի համար կարելի է գրել $\frac{\delta Q_{ai}}{T_{ai}} = \frac{|\delta Q_{bi}|}{T_{bi}}$: Եթե այժմ բոլոր հատվածների համար գրված արտահայտությունների ձախ և

աջ մասերը գումարենք, ապա կստանանք $\sum_i \frac{\delta Q_{ai}}{T_{ai}} = \sum_i \frac{|\delta Q_{bi}|}{T_{bi}}$, որից հետևում է, որ բերված

ջերմաքանակների գումարը կախված չէ այն բանից, թե ինչ ճանապարհով է կատարվել 1-ին վիճակից n -րդ վիճակին անցումը, այլ կախված է միայն սկզբնական և վերջնական վիճակներից: Այն դեպքում, երբ ջերմային շարժիչը աշխատում է ոչ դարձելի ցիկլով (ինչպես բոլոր իրական շարժիչները), $\left(\frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}\right)$, կամ $\left(\frac{Q_1}{T_1} < \frac{|Q_2|}{T_2}\right) \Rightarrow \left(\frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} < 0\right)$: Հաշվի

առնելով, որ ըստ պայմանավորվածության համակարգի ստացած ջեմությունը համարվում է դրական, իսկ տրվածը՝ բացասական $\{(-|Q_2|) = Q_2\}$, կարող ենք գրել

$\left(\frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} < 0\right) \Rightarrow \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0\right)$: Բերված ջերմաքանակների գումարի համար կունենաք

$\sum_i \frac{\delta Q_{ai}}{T_{ai}} + \sum_i \frac{\delta Q_{bi}}{T_{bi}} = 0$ դարձելի ցիկլի համար և $\sum_i \frac{\delta Q_{ai}}{T_{ai}} + \sum_i \frac{\delta Q_{bi}}{T_{bi}} < 0$ ոչ դարձելի ցիկլի համար:

Ստացված արդյունքները կարելի է միավորել մեկ բանաձևի մեջ $\boxed{\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0}$ (հավա-

սարության նշանը դարձելի, անհավասարությանը՝ ոչ դարձելի պրոցեսների համար): Ստացված արտահայտությունը համակարգի վիճակի անընդհատ փոփոխության դեպքում ընդու-

նում է $\boxed{\int \frac{\delta Q}{T} \leq 0}$ տեսքը: Այս առնչությունը անվանում են *Կլաուզիուսի անհավասարություն*:

Դիցուք գործ ունենք *1anb1* (տես նկ.) շրջանային դարձելի ցիկլի հետ: Այդ դեպքում

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a}^n \frac{\delta Q}{T} + \int_{nb}^1 \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \int_{1a}^n \frac{\delta Q}{T} = - \int_{nb}^1 \frac{\delta Q}{T},$$

և քանի որ պրոցեսը դարձելի է, ապա $-\int_{nb}^1 \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b}^n \frac{\delta Q}{T}$, որտեղից հետևում է $\int_{1a}^n \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b}^n \frac{\delta Q}{T}$, կամ

$\int_{1a}^n \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b}^n \frac{\delta Q}{T}$: Սա նշանակում է, որ $\int \frac{\delta Q}{T}$ ինտեգրալի արժեքը կախված չէ այն բանից, թե ինչ

ուղիով է տեղի ունենում անցումը 1-ին վիճակից n -րդ վիճակին, իսկ դա իր հերթին նշանակում է, որ ինտեգրալը արտահայտում է մարմնի վիճակը բնութագրող մի որոշակի S

ֆունկցիայի փոփոխություն: Այդ ֆունկցիան անվանում են *էնտրոպիա* : Ուրեմն, որևէ

համակարգի էնտրոպիայի փոփոխությունը որոշվում է
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$
 բանաձևով:

Կլաուզիուսի անհավասարությունից հետևում է, որ դարձելի պրոցեսներում $\Delta S = 0$: Ջերմադինամիկայում ապացուցվում է, որ ոչ դարձելի պրոցեսներում $\Delta S > 0$: Այս պնդումները վերաբերվում են փակ (մեկուսացված) համակարգերին: Ուրեմն, *փակ համակարգի էնտրոպիան կարող է կամ աճել, կամ մնալ անփոփոխ՝ $\Delta S \geq 0$* : Էնտրոպիայի արժեքը որոշվում է հաստատունի ճշտությամբ, այսինքն՝ էնտրոպիայի փոփոխությունն է, որ ունի ֆիզիկական իմաստ:

Եթե համակարգը կատարում է հավասարակշիռ անցում մի վիճակից մյուսին, ապա էնտրոպիայի փոփոխությունը կարելի է որոշել
$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}$$
 բանաձևով:

Կիրառելով այս արտահայտությունը՝ գտնենք իդեալական գազի հետ տեղի ունեցող պրոցեսներում էնտրոպիայի փոփոխությունը :

$$\begin{aligned} \text{Քանի որ } dU &= \frac{m}{\mu} c_{\mu V} dT \text{ և } \delta A = p dV = \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V}, \text{ ապա } \Delta S = \frac{m}{\mu} c_{\mu V} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ \Rightarrow \Delta S &= \frac{m}{\mu} \left(c_{\mu V} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \end{aligned}$$

այսինքն, իդեալական գազի էնտրոպիայի փոփոխությունը մի վիճակից մյուսին անցնելիս կախված չէ ($1 \rightarrow 2$) պրոցեսի անցման տեսակից (եղանակից):

Քանի որ ադիաբատ պրոցեսի համար $\delta Q = 0$, ապա $\Delta S = 0$ և, հետևաբար, $S = \text{const}$, այսինքն՝ ադիաբատ դարձելի պրոցեսի ընթացքում համակարգի էնտրոպիան մնում է հաստատուն : Իզոթերմ պրոցեսի դեպքում, երբ $T_1 = T_2$, ունենում ենք՝

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_1}{V_2} : \text{ Իզոխոր պրոցեսում } (V_1 = V_2) \text{՝ } \Delta S = \frac{m}{\mu} c_{\mu V} \ln \frac{T_2}{T_1} :$$

Մակրոսկոպական համակարգի մակրո և միկրովիճակներ: Վիճակագրական կշիռ:
Էնտրոպիայի վիճակագրական իմաստը: Բոլցմանի բանաձևը: Էնտրոպիայի աճման օրենքի վիճակագրական մեկնաբանությունը:

Ջերմադինամիկայում ուսումնասիրվող պրոցեսներն ու հասկացությունները քննարկվում են նաև վիճակագրական ֆիզիկայի տեսանկյունից: Մասնավորապես, էնտրո-

պիսի հասկացության ավելի խոր իմաստը բացահայտվում է վիճակագրական ֆիզիկայում, կապելով այն համակարգի վիճակի **ջերմադինամիկական հավանականության** հետ:

Ինչպես հայտնի է, երբ համակարգի վիճակը բնութագրվում է այն նկարագրող մակրոսկոպական (p, V, T) պարամետրերի օգնությամբ, ապա այդպիսի վիճակը կոչվում է *մակրովիճակ*, որն էլ դիտվում է փորձով: Երբ համակարգը գտնվում է հավասարակշիռ վիճակում, համակարգը նկարագրող պարամետրերը մնում են հաստատուն և, հետևաբար, մակրովիճակը չի փոփոխվում: Դրա հետ միասին, համակարգը կազմող մասնիկները անընդհատ տեղաշարժվում են և հարվածների արդյունքում փոփոխում են իրենց իմպուլսը, ինչի հետևանքով համակարգի միկրովիճակները փոփոխվում են: Այստեղից հետևում է, որ ամեն մի մակրովիճակ իրականացվում է տարբեր եղանակներով, որոնցից յուրաքանչյուրին համապատասխանում է համակարգի որոշակի միկրովիճակ: Վիճակագրական ֆիզիկայում համակարգի տվյալ մակրովիճակն իրականացնող միկրովիճակների թիվը կոչվում է համակարգի *W ջերմադինամիկական հավանականություն* կամ *վիճակագրական կշիռ*: Պարզաբանենք օրինակով:

- 1)

•	•	•	•	•
---	---	---	---	---
- 2)

•	•	•	•	•
---	---	---	---	---
- 3)

•	•	•	•	•
---	---	---	---	---
- 4)

•	•	•	•	•
---	---	---	---	---
- 5)

•	•	•	•	•
---	---	---	---	---

Դիցուք անոթում գտնվում է գազի վեց մոլեկուլ՝ a, b, c, d, e, f :

Մտովի անոթը բաժանենք երեք հավասար մասերի: Անկանոն կերպով խառնվելով՝ մոլեկուլներն առաջացնում են [1), 2), 3), 4), 5)] մակրոբաշխումներ, որոնք ներկայացված են կից նկարում: Ցանկացած մակրոբաշխում, օրինակ 1)-ը, երբ անոթի յուրաքանչյուր մասում գտնվում է երկուական մոլեկուլ, իրագործվում է մի շարք միկրոբաշխումներով, որոնք ներկայացված են հաջորդ նկարում: Մաթեմատիկայում ցույց է տրվում, որ *վիճակագրական կշիռը (ջերմադինամիկական հավանականությունը)*, այսինքն N մասնիկների միկրոբաշխումներն n վիճակներով (օրինակ՝ վեց մասնիկ անոթի

a	b	c	d	e	f
f	b	c	d	e	a
b	c	d	e	f	a
c	d	e	f	a	b
d	e	f	a	b	c

երեք մասերում) որոշվում է $W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}$ բանաձևով, որտեղ N_1 -ը մասնիկների թիվն

է առաջին վիճակում (անոթի առաջին մասում), N_2 -ը մասնիկների թիվը երկրորդ վիճակում (անոթի երկրորդ մասում), N_n -ը մասնիկների թիվը n -երորդ վիճակում (անոթի n -երորդ մասում): Հաշվենք նկարում բերված 1), 2), 3), 4), 5) մակրովիճակների ջերմադինամիկական հավանականությունները, երբ 6 մոլեկուլներ բաշխվում են անոթի 3 մասերում:

$$W = \frac{6!}{2!2!2!} = 90 \quad (1\text{-ին վիճակի համար}), \quad W = \frac{6!}{3!2!1!} = 60 \quad (2\text{-րդ վիճակի համար}),$$

$$W = \frac{6!}{3!3!0!} = 20 \quad (3\text{-րդ վիճակի համար}), \quad W = \frac{6!}{4!2!0!} = 15 \quad (4\text{-րդ վիճակի համար}), \quad W = \frac{6!}{6!0!0!} = 1$$

(5-րդ վիճակի համար):

Ինչպես հետևում է հաշվումներից, հավասարաչափ բաշխում իրականացնող եղանակների թիվը ամենամեծն է, հետևաբար կարելի է ասել, որ այդ վիճակի

ջերմադինամիկական հավանականությունը ամենամեծն է : Մյուս կողմից, ջերմադինամիկայից հայտնի է, որ հավասարակշիռ վիճակին համապատասխանում է էնտրոպիայի ամենամեծ արժեքը: Այս փաստը հնարավորություն տվեց Բոլցմանին ենթադրել, որ ***S*** **էնտրոպիայի** և ***W*** **ջերմադինամիկական հավանականության** միջև գոյություն ունի որոշակի կապ, որը նա ներկայացրեց $S = k \ln W$ բանձնով: Այստեղ *k* -ն Բոլցմանի հաստատունն է: Այսպիսով, էնտրոպիան ուղիղ համեմատական է ջերմադինամիկական հավանականության լոգարիթմին:

էնտրոպիայի վիճակագրական իմաստն այն է, որ մեկուսացած համակարգի էնտրոպիայի մեծացումը կախված է այդ համակարգի ավելի քիչ հավանական վիճակից ավելի մեծ հավանականություն ունեցող վիճակի անցման հետ:

Յուրաքանչյուր մարմին, որպես կանոն, բացարձակ զրո ջերմաստիճանում գտնվում է մի վիճակում, որի ջերմադինամիկական հավանականությունը հավասար է մեկի: Համաձայն Բոլցմանի բանաձևի, այդ դեպքում էնտրոպիան հավասար է զրոյի: Այստեղից հետևում է, որ ցանկացած *մարմնի էնտրոպիան ձգտում է զրոյի, եթե ջերմաստիճանը ձգտում է զրոյի*: Այս պնդումն անվանում են *Ներնստի թեորեմ* կամ ջերմադինամիկայի *երրորդ սկզբունք*: Ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքի վիճակագրական բնութագիրը բացահայտող ձևակերպումներից մեկը Բոլցմանի ձևակերպումն է. *բնության մեջ բոլոր պրոցեսներն ընթանում են վիճակի հավանականության մեծացումն ուղղությամբ*: Օրինակ, գազերում դիֆուզիայի պրոցեսն ընթանում է այն պատճառով, որ մոլեկուլների հավասարաչափ բաշխումն ամբողջ ծավալով վիճակագրորեն ավելի հավանական է: Ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքը շատ թվով մասնիկներից բաղկացած փակ համակարգերի համար իրագործվող վիճակագրական օրենք է: Երկրորդ օրենքը կիրառելի չէ անվերջ թվով մասնիկներից բաղկացած համակարգերի համար, քանի որ այդպիսի համակարգերի համար բոլոր վիճակները հավասարահավանական են: