

ТЕМПЕРАТУРА И ЭНТРОПИЯ

А.И.Осипов, Н.Н.Сысоев, А.В.Уваров

Популярное изложение основ термодинамики. Основное внимание уделено обсуждению фундаментальных понятий - температуры и энтропии. Рассматривается приложение понятия энтропии к смежным областям физики : биофизике, астрономии, теории информации и т.д.

Введение

Температура и энтропия – основные понятия физики. Однако они отсутствуют в механике, электродинамике, квантовой механике невзаимодействующих частиц. Понятия температуры и энтропии, строго говоря, имеют смысл только в системе многих взаимодействующих частиц в состоянии термодинамического (статистического) равновесия. Взаимодействие частиц необходимо, чтобы система пришла в состояние равновесия и оставалась в этом состоянии при медленном изменении внешних параметров, например, объема. Не каждая система может приходиться в состояние термодинамического равновесия. Например, механическая система, как обычный маятник, если не учитывать силы трения, никогда не придет в состояние равновесия. Более того, французский ученый А.Пуанкаре доказал, что механическое состояние в изолированной системе, т.е. в системе, не обменивающейся с окружающими телами ни веществом, ни энергией, с течением времени воспроизводится с заранее обусловленной точностью через конечный промежуток времени. Для системы, состоящей из N частиц, "время возврата" порядка 10^N . Для термодинамических систем масштабом числа частиц является число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$, поэтому время возврата намного больше времени существования Вселенной ($10^{17} - 10^{18}$ с). Следствия теоремы Пуанкаре противоречат нашему обыденному опыту. Рассмотрим такой пример. Пусть в пустом замкнутом сосуде находится малый сосуд, заполненный газом. В какой-то момент времени мы снимаем крышку с малого сосуда и газ равномерно заполняет весь объем. Это типичный пример установления равновесия, который мы часто наблюдаем в повседневной жизни и не только на этом объекте. Однако в соответствии с теоремой Пуанкаре через какое-то время газ должен снова, и причем самопроизвольно, собраться в малом сосуде. Вот этот процесс уже никто никогда не наблюдал. С точки зрения обыденного опыта возвращение газа в малый сосуд - это гигантская флуктуация, которая чрезвычайно маловероятна и ее можно не принимать во внимание. Последнее обстоятельство и объясняет, почему в "лабораторных" масштабах времени мы видим, что система, предоставленная самой себе, приходит в состояние равновесия. Таким образом, равновесное состояние выступает как состояние, в которое рано или поздно приходит изолированная от окружающей среды система или

система, находящаяся при определенных постоянных значениях внешних параметров и определенной постоянной температуре окружающих тел. В состоянии термодинамического равновесия макроскопические параметры (т.е. параметры, измеряемые с помощью макроскопических приборов) не изменяются с течением времени и в системе отсутствуют потоки любого типа (потоки тепла, массы, заряда и т.д.) [1]. Огромное число систем удовлетворяет этому условию. С другой стороны, разнообразие окружающего нас мира, в первую очередь, обязано существованию неравновесных систем (Земля с ее атмосферой, животный и растительный мир и т.д.).

Температура как количественная характеристика степени нагретости тела вошла в обиход после изобретения термометра. Одним из первых создателей термометров был Галилей (1592 г.). Заметим, что термометры были изобретены задолго до того, как люди поняли, что же они измеряют. Окончательное понимание температуры пришло лишь в первой четверти XX в. Иное дело с энтропией. Она не поддается непосредственному восприятию, и прибора для измерения энтропии нет. Понятие энтропии и сам термин "энтропия" были введены немецким физиком Р.Клаузиусом в 1865 г., причем с самого начала энтропия заняла важнейшее место в термодинамике.

Целью настоящей работы является обсуждение температуры и энтропии как основных понятий физики. Плодотворность этих понятий и причина их широкого распространения будут проанализированы и проиллюстрированы на нескольких примерах из разных областей физики и смежных наук.

1 Температура как характеристика равновесного состояния

Понятие температуры в повседневной жизни не требует объяснения. Когда мы говорим "холоднее" или "теплее", то мысленно подразумеваем, что температура ниже или выше. Иными словами, в повседневном обиходе температура выступает как количественная мера степени нагретости тела. Однако за кажущейся очевидностью этого понятия стоят вопросы, для ответа на которые физике потребовалось более двухсот лет. Перечислим некоторые из этих вопросов. При их формулировке и обсуждении целесообразно следовать историческому пути развития науки.

1. Изобретение первого термометра, как уже говорилось, связывают с именем Галилея. Появившиеся после Галилея многочисленные и усовершенствованные конструкции термометров позволяли измерять температуру. Однако сравнивать показания этих термометров практически было невозможно. Не были выбраны реперные точки и не была установлена шкала температур. Таким образом, первый вопрос - о градуировке термометров.

В 1724 г. амстердамский физик-любитель Д.Фаренгейт предложил принять за нуль градусов температуру смеси воды и льда с нашатырным спиртом. За вторую реперную точку он принял температуру плавления льда, обозначив ее числом 32°F. В этой шкале температура кипения воды соответствует 212 гра-

дусам. Шкала Фаренгейта традиционно применяется в ряде стран (например, в Англии и США).

В 1730 г. французский ученый А.Реомюр предложил шкалу, в которой один градус равен 1/80 части температурного интервала между точкой плавления льда (0°R) и кипения воды (80°R) $1^{\circ}\text{R}=1,25^{\circ}\text{C}$. До революции шкала Реомюра была принята в России. В настоящее время она практически вышла из употребления.

В 1742 г. шведским ученым А.Цельсием была предложена шкала, в которой интервал между температурами таяния льда и кипения воды был разделен на 100 равных частей. Первоначально точка таяния льда обозначалась числом 100, а кипения воды - 0. В 1750 г. было введено обратное обозначение, принятое сейчас. Перевод температур из шкал Фаренгейта и Реомюра в шкалу Цельсия производится по формуле $T^{\circ}\text{C}=\frac{5}{9}(T^{\circ}\text{F}-32^{\circ}\text{F})$.

Таким образом, ответ на первый вопрос о сопоставлении показателей различных термометров был найден. С практической точки зрения точка плавления льда не очень удобна для эталона: она зависит от давления и не очень хорошо воспроизводится. В 1954 г. на 10-й Генеральной конференции по мерам и весам за основную реперную точку была принята тройная точка воды - температура, при которой сосуществуют в равновесии все три фазы: пар-вода-лед. Тройная точка определяется так. При каждой температуре в равновесии со льдом находится пар при определенном давлении. Если постепенно повышать температуру, то в тот момент, когда лед начнет плавиться, все три фазы будут находиться в равновесии. Этому состоянию отвечает температура $0,01^{\circ}\text{C}$ и давление $4,58 \text{ мм.рт.ст.}$ (609 н/м^2).

2. Возможность измерения и сопоставления температур с помощью различных термометров (например, ртутных и спиртовых) молчаливо предполагает, что температура есть характеристика равновесного состояния и не зависит от конкретного материала термометра. Иными словами, температура есть характеристика не вещества, а состояния вещества. В противном случае, при фиксированных температурах реперных точек различные термометры в промежуточной области температур показали бы разные температуры, например, температуру окружающего воздуха, и нельзя было бы отдать предпочтение тому или иному показанию.

Чтобы доказать универсальность понятия температуры, а не привязывать ее к показаниям конкретного термометра, необходимо было найти способ измерения температуры, не зависящий от конкретного прибора. Такой способ был предложен Томсоном (впоследствии лорд Кельвин) в 1848 г. Он основан на утверждении, что коэффициент полезного действия обратимого цикла Карно η не зависит от рода рабочего тела (вторая теорема Карно). Как известно, коэффициент η в цикле Карно равен

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1)$$

или

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}, \quad (2)$$

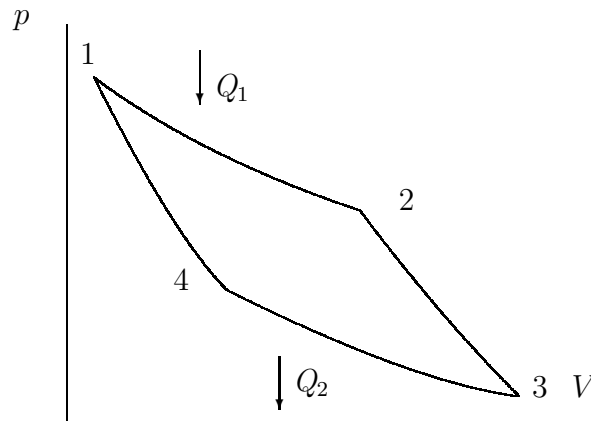


Рис 1: Цикл Карно, $p - V$ диаграмма. Участки 1-2 и 3-4 -изотермы, 2-3 и 1-4 - адиабаты.

где Q_1 - количество теплоты, взятой от нагревателя, а Q_2 - отданной холодильнику, T_1 и T_2 - температуры нагревателя и холодильника. Измеряя значения Q_1 и Q_2 , можно определить отношение T_1/T_2 (см.рис. 1). Если задать одну из температур, например, проводить один из изотермических процессов при температуре тройной точки воды и приписать ей значение $273,16\text{K}$, то температура, связанная с любым другим изотермическим процессом в цикле Карно, будет равна

$$T = 273,16 \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (3)$$

Определяемая таким образом шкала температур не зависит от свойств рабочего тела, поэтому она называется абсолютной термодинамической шкалой температур или шкалой Кельвина. Один градус в этой шкале обозначается как 1K . Основной реперной точкой является температура тройной точки, которая полагается равной $273,16\text{K}$.

Выбор числового значения температуры тройной точки воды $273,16\text{K}$ без указания точности соответствует смыслу реперной точки, как точки отсчета. Эта цифра принимается за точное значение. В противоположность этому, значения температур других точек, определяемых экспериментально, всегда являются приближенными, точность которых зависит от точности эксперимента. Сама цифра $273,16\text{K}$ (или $0,016^\circ\text{C}$) выбрана таким образом, чтобы значения температур по абсолютной термодинамической шкале температур не отличались от старой шкалы Цельсия с двумя реперными точками.

3.Остался еще один вопрос, как сопоставить температуру тела с показаниями термометра. В повседневной жизни он обычно не возникает. Пусть мы измеряем температуру тела с помощью градусника. Показания термометра определяют температуру самого термометра. Почему температура термометра равна температуре тела? Наш повседневный опыт показывает, что если две системы находятся в тепловом контакте, т.е. разделены, например, тонкой теплопроводящей стенкой, то с течением времени они приходят в состояние

равновесия, которое характеризуется единой температурой. Однако термодинамика пошла еще дальше. Она утверждает, что две системы, находящиеся в равновесии с третьей, находятся в равновесии между собой, т.е. если $A \leftrightarrow C$ и $B \leftrightarrow C$, то $A \leftrightarrow B$ (закон термодинамической транзитивности). С первого взгляда это утверждение кажется тривиальным. Однако легко видеть, что оно не является таковым.

Например, кусок янтаря, натертый шерстью, будет притягивать нейтральный шарик из бузины C . Также будет вести себя и другой кусок янтаря B , но два куска янтаря не будут притягиваться друг к другу. В книге М.Земанского [2] приводится еще один пример. Женщина A любит мужчину C , женщина B также любит мужчину C . Но любит ли женщина A женщину B ?

Все сказанное о температуре можно сформулировать в виде следующего утверждения, которое по предложению Фаулера называется нулевым началом термодинамики: "Существует функция состояния - температура. Равенство температур во всех точках есть условие теплового равновесия двух систем или двух частей одной и той же системы". Этот закон вводит температуру как физическую величину, характеризующую равновесное состояние системы и не зависящую ни от конкретного строения объекта, ни от пути достижения данного состояния. В этом смысл термина функции состояния.

Приведенное утверждение, составляющее содержание нулевого начала - максимум того, что может сказать термодинамика о температуре. Физический смысл температуры или, иначе говоря, связь температуры с микроскопическими характеристиками объекта вскрывается в статистической физике, где рассматриваются конкретные модели объектов.

2 Предельно достижимые низкие и высокие температуры

В каких пределах может изменяться температура? Если воспользоваться термодинамической шкалой температур, то из соотношений (1) и (2) следует, что теоретически верхней границы для температуры не существует. Вместе с тем, из соотношения (2) видно, что количество тепла, переносимое в холодильник Q_2 , уменьшается с уменьшением температуры. Наименьшее возможное значение Q_2 равно нулю, а соответствующая температура T_2 равна абсолютному нулю. В термодинамике показывается, что при выборе положительного значения температуры в тройной точке термодинамическая температура всегда будет положительна. Таким образом, абсолютный нуль есть наинизшая температура. Говорить о температурах "холоднее" абсолютного нуля не имеет никакого смысла. В физике иногда используется понятие отрицательных температур (см.п.4). Они вводятся чисто формально и характеризуют неравновесное состояние системы. Температура же в прямом смысле слова, то есть в ее термодинамическом значении, является характеристикой равновесного состояния.

Отметим еще одно важное обстоятельство. В термодинамике доказывается,

что абсолютный нуль температур принципиально недостижим. Речь идет не о технических трудностях. Из таблицы 1 видно, что наука вплотную приблизилась к абсолютному нулю. Недостижимость абсолютного нуля температур является принципиальным следствием третьего начала термодинамики.

При первом знакомстве с термодинамикой утверждение о недостижимости абсолютного нуля, то есть об асимптотическом приближении к абсолютному нулю, воспринимается с трудом. Это чисто психологическая трудность, которую можно преодолеть, если перейти к логарифмической шкале температур, то есть вместо ввести новую температуру $T' = \ln T$. В этом случае абсолютному нулю температур будет соответствовать значение $-\infty$, асимптотическое приближение к которому уже кажется естественным. Термодинамика не запрещает использование логарифмической шкалы, как и любой другой шкалы, лишь бы новая температура была бы монотонно возрастающей функцией старой температуры. Однако с практической точки зрения использование логарифмической шкалы нецелесообразно. Физическую причину невозможности достижения абсолютного нуля можно пояснить на следующем примере. Одним из способов охлаждения вещества является метод адиабатического размагничивания. В этом методе кристалл сначала изотермически намагничивается. К кристаллу прикладывается магнитное поле таким образом, чтобы кристалл не нагревался. Магнитные моменты атомов (если они положительны) выстраиваются по полю, стрелкой на юг. Затем поле резко выключается. Кристалл размагничивается (без подвода тепла, то есть адиабатически). При размагничивании за счет обмена энергией между магнитными моментами и колебаниями атомов ориентация магнитных моментов приобретает хаотический характер, а сам кристалл охлаждается. Этот процесс можно повторять. Схематически он изображен на рис.2.

В силу третьего начала термодинамики при стремлении температуры к абсолютному нулю энтропия стремится к постоянному значению, не зависящему от давления, плотности и других термодинамических параметров. Поэтому $S(T = 0, H = 0) = S(T = 0, H)$. Из рис.2 видно, что в результате конечного числа циклов размагничивания невозможно достичь абсолютного нуля. С другой стороны, если бы третье начало термодинамики не выполнялось, то есть $S(T = 0, H = 0) > S(T = 0, H)$, то можно было бы достичь абсолютного нуля.

Определение абсолютного нуля температур в термодинамике не связано со свойствами конкретного вещества. Каково же поведение реальных веществ вблизи абсолютного нуля? Часто встречающееся в популярной литературе утверждение, что при $T = 0\text{K}$ прекращается всякое молекулярное движение, совершенно неправильно. При приближении к абсолютному нулю все вещества переходят в твердую фазу. Исключение составляет только гелий. Под давлением насыщенных паров он остается жидким и затвердевает лишь при давлениях, больших 25 атм. Физическая причина этого состоит в том, что даже при $T = 0\text{K}$ атомы гелия движутся (совершают так называемые "нулевые колебания"). Энергия этих колебаний порядка потенциальной энергии взаимодействия атома гелия с ближайшими соседями, что препятствует затвердеванию. В твердой фазе при 0K частицы также совершают "нулевые колебания", но их

Таблица I. Этапы 140 - летнего пути к абсолютному нулю

Дата	Исследователь	Страна	Этап	T, K
1860	Кирк	Шотландия	Первый шаг к глубокому охлаждению: достигнуты температуры ниже точки замерзания Hg	234,0
1877	Кайлете	Франция	Первый провел ожижение кислорода: исследован процесс дросселирования из сосуда с давлением; получен только слабый туман	90,2
1884	Вроблевский и Ользевский	Польша	Первое измерение свойств вещества при низких температурах: использованы малые количества жидких N_2 и O_2	77,3
1898	Дьюар	Англия	Первый провел ожижение водорода: использован эффект Джоуля - Томсона и противоточный теплообменник	20,4
1908	Каммерлинг - Оннес	Голландия	Первый провел ожижение гелия: использован тот же метод, что и у Дьюара; вскоре после этого откачкой паров гелия получена т-ра $1^{\circ}K$	4,2
1927	Симон	Германия и Англия	Создан гелиевый ожижитель: использовано адиабатическое расширение газа из сосуда с давлением с предварительным охлаждением жидким H_2	4,2
1933	Джиок и Мак-Дугалл	США	Первое адиабатическое размагничивание: идея впервые высказана Джиоком и Дебаем в 1926 г.	0,25
1934	Капица	СССР	Создан гелиевый ожижитель с использованием детандера (расширительной машины). Появилась возможность производить ожижение гелия без предварительного охлаждения жидким H_2	4,2
1946	Коллинз	США	Создана промышленная установка для ожижения гелия: использованы расширительные машины и противоточные обменники	2,0
1956	Симон и Курти	Англия	Первые эксперименты по ядерному охлаждению: использовано адиабатическое размагничивание ядерного холодильника из парамагнитной соли	10^{-5}
1960	Курти	Англия	Метод ядерного охлаждения	10^{-6}
1988	Уотт, Вестбрук, Филлипс, Голд	США	Метод лазерного охлаждения	$4 \cdot 10^{-5}$
1988-1995	Чу, Коэн -Таннидью, Филлипс	США	Метод лазерного охлаждения	$0,18 \cdot 10^{-6}$
1992	Касевич и Чу	США	Метод лазерного охлаждения	10^{-7}
1995	Андерсон, Эншер, Мэттьюз, Уимен, Корнелл	США	Метод лазерного охлаждения	$2 \cdot 10^{-8}$

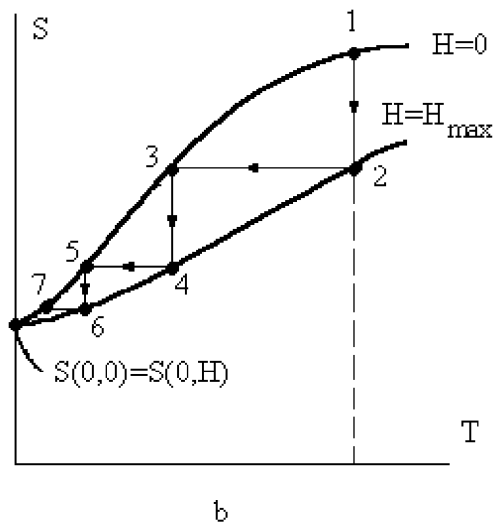
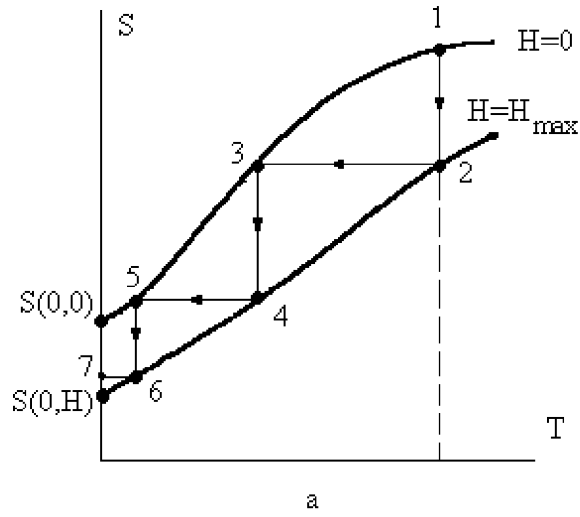


Рис 2: Приближение к абсолютному нулю путем последовательного проведения циклов адиабатического размагничивания. а - если $S(0,0)$ отличается от $S(0,H)$, то абсолютный нуль достигим; б - если $S(0,0)=S(0,H)$, абсолютный нуль недо-стижим.

энергия уже недостаточна для разрушения существующего порядка. Нулевая энергия имеет квантовое происхождение. Ее нельзя отнять у тела (превратив, например, в работу) без изменений структуры вещества. Значение нулевой энергии может быть достаточно большим. Так, нулевая энергия гелия в три раза больше, чем теплота испарения.

Еще более яркую картину движения при абсолютном нуле дает поведение электронного газа в металлах. Если считать электроны в металле свободным электронным газом, то при $T = 0$ максимальная скорость электронов соответствует энергии порядка нескольких электрон-вольт, что соответствует температуре $10^4 \div 10^5$ К. Хотя система электронов обладает значительной кинетической энергией, она вовсе не является "горячей", поскольку не может передать какую-либо часть своей энергии более холодному телу. Чтобы "горячий" электрон при $T = 0$ К мог отдать свою энергию, он должен перейти в более низкое энергетическое состояние, а при $T = 0$ К все нижележащие состояния заняты.

Обзор достижений на пути к низким температурам суммирован в табл.1 [2]. Научные достижения на пути к абсолютному нулю отмечены двумя Нобелевскими премиями по физике.

В 1913 г. нидерландскому физика Каммерлинг - Оннесу была присуждена Нобелевская премия с формулировкой "за исследование свойств тел при низких температурах, которые, в частности, привели к получению жидкого гелия". Решающим моментом в присуждении Каммерлинг - Оннесу Нобелевской премии явилось открытое им в 1911 г. явление сверхпроводимости, которое заключается в полном исчезновении сопротивления электрическому току, начиная с некоторой критической температуры, характерной для каждого тока (критические температуры чистых металлов лежат в интервале от нескольких сотых долей К до 9К). Важность этого открытия физики осознали очень быстро, что и привело к Нобелевской премии в 1913 г.

В 1997 г. Нобелевская премия по физике была присуждена Стивену Чу (США), Клоду Коэн-Таннидью (Франция) и Вильяму Д.Филлипсу (США) с формулировкой "за развитие методов охлаждения и захвата атомов ядерным излучением". В связи с присуждением этой премии отметим, что идея лазерного охлаждения, реализованная в работах нобелевских лауреатов, была предложена российским физиком В.С.Летоховым в 1977 г. В работах его группы впервые этим методом были достигнуты температуры 1,5К (1981 г.) и $3,5 \cdot 10^{-3}$ К (1984 г.). Дальнейшее усовершенствование этого метода позволило нобелевским лауреатам получить температуру $0,18 \cdot 10^{-6}$ К. В настоящее время предельно низкая температура, достигнутая методом лазерного охлаждения, составляет $2 \cdot 10^{-8}$ К.

Диапазон высоких температур, с точки зрения термодинамики, не ограничен. Температура естественных объектов такова: эффективная температура поверхности Солнца $5,78 \cdot 10^3$ К, температура в центре Солнца $1,55 \cdot 10^7$ К, температура во внутренних областях наиболее горячих звезд порядка $3 \cdot 10^9$ К. Интересно отметить, что температуру в центре Солнца можно правильно оценить, исходя из довольно грубых представлений. Будем считать, что Солнце имеет шарообразную форму и постоянную плотность, соответствующую идеальному газу атомов водорода. В соответствии с уравнением Клапейрона - Менделеева

$T = pm_H/(\rho k_B)$. Общая масса Солнца $m = 2,00 \cdot 10^{30}$, радиус $R_s = 6,96 \cdot 10^8$, масса атома водорода $m_H = 1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, плотность $\rho = 3m/(4\pi R_s^3) = 1,41 \cdot 10^3$ кг/м³, постоянная Больцмана $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Для давления в центре Солнца можно принять значение $p = 1,35 \cdot 10^{14}$ Н/м² ($p = \rho gR$, g - среднее ускорение свободного падения, $g = g_0/2$, g_0 - ускорение свободного падения на поверхности Солнца ($g_0 = 274$ м/с²)).

В таком случае

$$T = \frac{(1,67 \cdot 10^{-27})(1,35 \cdot 10^{14})}{(1,38 \cdot 10^{-23})(1,41 \cdot 10^3)} \text{К} = 1,16 \cdot 10^7 \text{К}$$

Как уже указывалось, верхнюю границу для температур в рамках термодинамики определить нельзя. Но ее можно определить, если воспользоваться стандартным приемом. Необходимо из мировых постоянных (c - скорость света в вакууме, \hbar - постоянная Планка, k_B - постоянная Больцмана и γ - гравитационная постоянная, входящая в закон тяготения Ньютона) составить комбинацию, имеющую размерность температуры. Она имеет вид

$$T_p = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\hbar c^5}{\gamma} \right)^{1/2} = 4,029 \cdot 10^{31} \text{К}$$

и называется планковской температурой. Эту температуру трудно сопоставить с каким-либо реальным объектом. Если рассматривать начальную стадию эволюции Вселенной по модели Гамова, то в момент времени $t \sim 10^{-34}$ с температура Вселенной, радиус которой в этот момент времени ~ 10 см (размер апельсина, как пишет Квасников [1]), порядка 10^{27} К.

Земные достижения в области высоких температур не менее впечатляющие. Нагрев металлических проводников электрическим током позволяет достичь температур в несколько тысяч градусов, нагрев в пламени ~ 5000 К, нагрев в сильных ударных волнах составляет десятки и сотни тысяч К, в электрическом разряде в газах диапазон изменения температур заключен в интервале от десятков тысяч до миллионов К, нагрев лазерным пучком - до нескольких миллионов К. Наконец, температура нагрева в зоне термоядерной реакции может составлять $10^7 - 10^8$ К [3].

3 Микроскопическая интерпретация температуры

В термодинамике температура определяется как макроскопическая характеристика равновесного состояния, обладающая определенными свойствами (нулевое начало термодинамики). Связь температуры с микрохарактеристиками среды в рамках термодинамики установить нельзя. Это может сделать только статистическая физика, поскольку она рассматривает конкретную микроскопическую структуру исследуемого объекта.

Рассмотрим три объекта разной природы: обычный газ, излучение и электронный газ в металлах.

Для обычного газа, если его считать идеальным, справедливо уравнение состояния Клапейрона - Менделеева

$$pV = \frac{m}{\mu}RT, \quad (4)$$

где p - давление, V - объем, μ - вес одного грамм-моля, T - абсолютная температура (температура в абсолютной термодинамической шкале), $R = N_A k_B$. Если теперь подсчитать давление, исходя из молекулярно-кинетических соображений, то получаем

$$p = \frac{2}{3}U, \quad (5)$$

где $U = n \overline{mv^2/2}$ - энергия единицы объема, $n = mN_A/\mu V$ - число частиц в единице объема. Сравнивая (5) и (4), получаем известную формулу Больцмана

$$\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2}k_B T \quad (6)$$

Таким образом, в обычном газе температура выступает как мера средней кинетической энергии молекул.

Совсем иная картина получается для излучения и электронного газа. Формулу для плотности энергии (5) в общем случае можно представить в виде

$$U = n\bar{\varepsilon}$$

где $\bar{\varepsilon}$ - средняя энергия одной частицы (атомы и молекулы, фотоны, электроны). Средняя энергия вычисляется следующим образом. Нужно сложить энергии всех частиц и полученную сумму разделить на полное число частиц. Этот способ практически не реализуем, поэтому поступают следующим образом. Вычисляют среднее число частиц $n(\varepsilon)$, имеющих энергию в интервале $\varepsilon, \varepsilon + \Delta\varepsilon$. ($n(\varepsilon)$ - плотность числа частиц с энергией в интервале $\varepsilon, \varepsilon + \Delta\varepsilon$ или функция распределения частиц по энергиям). В таком случае

$$n\bar{\varepsilon} = \sum n(\varepsilon)\varepsilon\Delta\varepsilon$$

Если $\Delta\varepsilon$ - достаточно мало, то суммирование можно заменить интегрированием.

Для трех рассматриваемых случаев значения $n(\varepsilon)$ различны. Для обычного газа $\varepsilon = mv^2/2$ и

$$n(\varepsilon) = n \frac{2}{\sqrt{\pi}(k_B T)^{3/2}} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

- максвелловское распределение, $\bar{\varepsilon} = \overline{mv^2/2} = \frac{3}{2}k_B T$.

Для излучения, которое можно рассматривать как газ фотонов с энергией $\varepsilon = \hbar\omega$, где ω - частота фотона

$$n(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) - 1}$$

$$\bar{\varepsilon} = \overline{\hbar\omega} = 2,70k_B T \quad (7)$$

Для электронного газа в металлах в приближении свободных электронов

$$n(\varepsilon) = n_e \frac{4\pi(2m_e)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}\right) + 1}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{m_e \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{5}\mu_0 \left[1 + \frac{5}{12}\pi^2 \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad (8)$$

где $\mu \approx \mu_0 = \hbar^2(3\pi^2 n_e)^{2/3}/(2m_e) \sim 10^5 \text{K}$, n_e, m_e - плотность электронов и масса одного электрона, соответственно.

Рассмотренные примеры относятся к частицам разной природы. Атомы газа описываются статистикой Больцмана, фотоны - статистикой Бозе -Эйнштейна, электроны - статистикой Ферми - Дирака. Различия в поведении этих частиц определяются различиями их квантовых свойств. Из сравнения формул (6-8) видно, что во всех случаях температура однозначно определяет среднюю энергию частиц. Однако только в обычном газе (газе классических частиц) температура выступает как мера средней кинетической энергии частиц. Если бы с помощью формулы (6) стали бы измерять температуру электронного газа T_e , т.е. считать, что $\bar{\varepsilon}$ равно $\frac{3}{2}k_B T_e$, то для T_e получили бы величину порядка 10^5K . Столь высокая цифра, как мы уже говорили, не имеет отношения к температуре, поскольку эту энергию, это "тепло" нельзя отобрать у электронов. Использовать можно только добавок энергии (второй член в формуле (8), который зависит уже от "настоящей" абсолютной температуры). Аналогичное положение с фотонным газом. Все фотоны движутся со скоростью света и эта величина не зависит от температуры, однако средняя энергия фотонов (или их средняя частота) линейно зависит от температуры. Этот эффект хорошо известен. В физике он выражается законом смещения Вина. В этом законе утверждается, что максимум функции $\varepsilon n(\varepsilon)$, достигаемый при $\varepsilon = \varepsilon_{max}$, связан с температурой равновесного излучения соотношением $\varepsilon_{max}/(k_B T) = 2,822$. Обычно закон смещения Вина записывается в виде

$$\lambda_{max} T = 898 \text{см} \cdot K$$

Вид приведенной формулы поясняет смысл слова "смещение": при изменении температуры происходит смещение максимума равновесного излучения. Так, например, Солнце, температура поверхности которого $T \approx 6000 \text{K}$ светит в видимом диапазоне. Горячие белые карлики, имеющие температуру $7 \cdot 10^4 \text{K}$, излучают в ультрафиолетовой области спектра. Холодные небесные тела, как Земля - в инфракрасной области спектра.

Один из наиболее ярких примеров, демонстрирующих зависимость максимума равновесного излучения от температуры, представляет обнаруженное в 1964 г. реликтовое космическое излучение (Нобелевская премия 1978 г.). В соответствии с теорией "горячей Вселенной", предложенной русским по происхождению физиком Гамовым, спустя примерно ~ 300000 лет после большого

взрыва излучение, имеющее температуру $\sim 4000\text{K}$, смогло оторваться от породившего его сгустка вещества. Это момент рождения реликтового излучения. До этого момента времени излучение не могло вырваться наружу, поскольку этот плазменный сгусток был не прозрачен для электромагнитных волн. Оторвавшееся излучение расширяется, взаимодействуя с гравитационными полями образовавшихся сгустков вещества, и охлаждается. В наше время, т.е. спустя 10-20 миллиардов лет после большого взрыва, температура этого первичного реликтового излучения, прожившего все эти годы, составляет примерно 3К. Эксперимент обнаружил изотропное фоновое излучение, исходящее не от звезд, туманностей и т.п., а из "пустого" пространства. Это излучение с хорошей степенью точности является равновесным и имеет температуру $T \approx 2,7\text{K}$, которая определяется с помощью закона Вина. Таким образом, сама природа предоставила нам пример охлаждающегося фотонного газа, температура которого падает обратно пропорционально радиусу Вселенной (или расстоянию между галактиками). Фотонный газ реликтового излучения, наполняющего Вселенную, расширяется как в огромном сосуде с поршнем.

В заключение еще раз подчеркнем, что строгое определение температуры как функции состояния дается нулевым началом термодинамики. В статистическую физику (в распределения (6-8)) температура входит как бы "по наследству" из термодинамики, поскольку должно выполняться необходимое условие: все термодинамические (макроскопические) величины, рассчитанные с помощью статистических распределений, должны совпадать с соответствующими термодинамическими выражениями. В статистической физике температура выступает как макроскопический параметр, определяющий для равновесной статистической системы саму структуру микроскопического состояния (см. формулы (6-8)). В простейшем случае, как в газе одноатомных частиц с максвелловским распределением по скоростям, температура выступает как мера средней кинетической энергии частиц.

4 Когда можно говорить о температуре неравновесной среды? Отрицательные температуры

Температура, как термодинамическое понятие, определена, строго говоря, только для равновесных состояний. Однако в ряде случаев можно с достаточной степенью точности говорить о температуре неравновесной системы. Предположим, что у нас есть две системы A и B с температурами T_A и T_B . Соединим эти две системы так, чтобы между ними был возможен тепловой контакт и изолируем составную систему $A + B$ от окружающей среды. Если теплообмен между системами A и B происходит достаточно медленно, то в каждый момент времени можно говорить о температурах T_A и T_B , хотя составная система $A + B$ не является равновесной. С течением времени система $A + B$ придет в равновесие и установится единая температура в A и B . Рассмотренный пример не является

академическим. К таким системам относятся, например, плазма с разными температурами электронов и тяжелых частиц, полупроводники в достаточно сильном электрическом поле, в котором температура электронов существенно больше температуры решетки и т.д. Общим для всех этих примеров является наличие разных, но пространственно совмещенных термодинамических систем.

В повседневной практике мы часто используем понятие температуры применительно к неравномерно нагретым объектам. Например, мы говорим о распределении температуры по высоте для такого неравновесного образования, как атмосфера. В самой нижней части атмосферы, тропосфере, температура убывает в среднем на 6К при подъеме на 1 км. Тем не менее, в этом случае также можно говорить о температуре, поскольку теплообмен между двумя близко расположенными областями A и B незначителен. С другой стороны, существует много примеров, когда понятие температуры не имеет смысла. Это относится к системам, состояние которых далеко от равновесного. Например, газ во фронте сильной ударной волны или газ, подвергнутый интенсивному лазерному облучению. Особый случай сильно неравновесных состояний в квантовых системах с конечным числом энергетических уровней можно описывать с помощью отрицательных температур. Рассмотрим кристаллическую решетку, в узлах которой расположены одинаковые атомы или ионы. Предположим, что каждый атом обладает угловым моментом - ядерным спином и связанным с ним магнитным моментом. Система ядерных спинов очень слабо связана с колебаниями атомов в кристаллической решетке и поэтому достаточно хорошо изолирована: равновесие между самими ядерными спинами за счет взаимодействия магнитных полей (равновесие в спиновой подсистеме) наступает за доли секунды. Равновесие же между ядерными спинами и колеблющимися атомами (равновесие между спиновой системой и решеткой) наступает за время, измеряемое минутами. Если ядерный спин равен $\hbar/2$, то во внешнем магнитном поле H такая система будет обладать лишь двумя энергетическими уровнями, соответствующими ориентации ядерного момента по направлению магнитного поля (нижний энергетический уровень ϵ_1 , если магнитный момент положительный) и против поля (верхний уровень ϵ_2). В равновесии при температуре T отношение числа частиц на верхнем уровне n_2 к числу частиц на нижнем уровне n_1 будет равно

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{k_B T}\right) \quad (9)$$

При любой конечной температуре $n_2 < n_1$ и только при $T = \infty$ $n_2 = n_1 \equiv n_\infty$. Предположим, что мы нашли способ перезаселения верхнего уровня и перевели систему в состояние, где $\tilde{n}_2 > n_\infty$, а $\tilde{n}_1 < n_\infty$ ($n_1 + n_2 = \tilde{n}_1 + \tilde{n}_2 = 2n_\infty$). "Температуру" такой системы можно определить, воспользовавшись формулой

$$\frac{\tilde{n}_2}{\tilde{n}_1} = \exp\left(-\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{k_B \tilde{T}}\right) \quad (10)$$

Легко видеть, что $\tilde{T} < 0$.

При $\tilde{n}_2 = n_1$ и $\tilde{n}_1 = n_2$ "температура" системы $\tilde{T} = -T$ (см.рис.3).

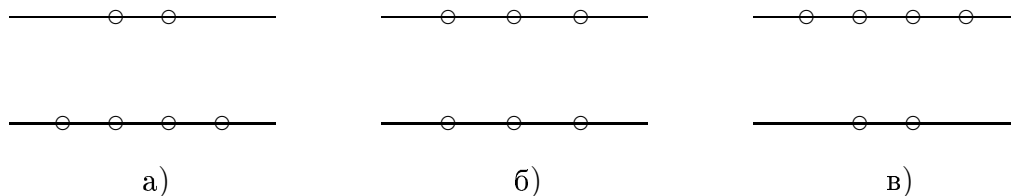


Рис 3: Схематическое изображение заселенностей энергетических уровней при разных температурах: а) T , б) ∞ , в) $-T$.

Эти рассуждения вводят отрицательную температуру формальным путем. Однако это понятие удобно, например, при анализе экспериментов по ядерному магнитному резонансу. Действительно, если быстро изменить направление магнитного поля на обратное, то в этой системе нижний уровень станет верхним, а верхний - нижним и мы получим систему с инверсной заселенностью, которая описывается формулой

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{k_B T}\right) \quad (11)$$

Для формального определения температуры такой инвертированной системы необходимо формулу (11) преобразовать к виду (9), поскольку в данном случае именно формула (9) формально определяет температуру. Формулу (11) можно свести к (9), если T заменить на $-T$.

Чтобы лучше понять смысл отрицательной температуры, сделаем три замечания.

1. Отрицательные температуры не означают проникновение в область температур ниже абсолютного нуля. Температур ниже 0К не существует. Отрицательные температуры с формальной точки зрения лежат выше $T = \infty$ (см.рис.3).

Тело при отрицательных температурах "горячее", чем при положительных. Температурная шкала от холодных тел к горячим имеет вид

$$+0\text{К}, \dots + 300\text{К} \dots + \infty\text{К}, -\infty\text{К}, \dots, -300\text{К}, \dots - 0\text{К}$$

Если привести, например, в тепловой контакт две системы с $T = 300\text{К}$ и $T = -300\text{К}$, то составная система в первые моменты времени будет иметь температуру не 0К, а $\pm\infty$. При температурах $\pm\infty$ заселенности всех уровней, в соответствии с формулой (9), в среднем будут одинаковы.

2. Система с отрицательной температурой не является равновесной. В практических задачах система с отрицательной температурой входит как часть в систему с положительной температурой. Например, система ядерных спинов, имеющая отрицательную температуру, связана с атомами решетки, колебания которой всегда характеризуются конечной положительной температурой (температурой решетки). Если такую суммарную систему изолировать, то она с

течением времени придет в состояние равновесия и будет иметь температуру выше первоначальной температуры решетки.

3. В проведенном рассмотрении очень важно, что система, которая может перейти в состояние с отрицательной температурой, должна обладать конечным числом энергетических уровней. В противном случае отрицательной температуре будет соответствовать бесконечная энергия. Например, для поступательного движения, спектр энергии которого измеряется от 0 до ∞ (релятивистскими эффектами пренебрегается), достижение состояний с отрицательными температурами невозможно. Нельзя создать максвелловское распределение с отрицательной температурой.

Подчеркнем еще раз, что введение отрицательной температуры - это способ описания частного случая неравновесной системы, в которой распределение частиц по уровням инвертировано по отношению к равновесному. Такое состояние можно создать для системы с одинаковыми интервалами между уровнями энергии. Если же система уровней достаточно сложна, то нельзя простым способом перевернуть заселенности уровней и отрицательная температура для такой системы не имеет смысла. Можно говорить лишь об отрицательной температуре на отдельных уровнях с инверсной заселенностью.

5 Теплота и энтропия

Энтропия принадлежит к числу важнейших понятий физики. Введенная в 1865 г. Клаузиусом в рамках термодинамики, энтропия сначала быстро завоевала другие области физики, а потом проникла и в смежные науки, например, в теорию информации. Понятие энтропии с самого начала оказалось трудным для восприятия в отличие от температуры. Эти трудности сохранились и сейчас для тех, кто впервые знакомится с термодинамикой. Они носят чисто психологический характер и связаны с невозможностью непосредственного восприятия энтропии, с отсутствием "градусника", который бы измерял энтропию, как измеряют температуру. Вместе с тем, более глубокое понимание температуры, завершившееся формулировкой "нулевого начала", показывает, что понятие температуры и энтропии одинаковы по сложности. Понятие температуры вводится "нулевым началом", понятие энтропии - "вторым началом". В формулировке Зоммерфельда оно звучит так: "Каждая термодинамическая система обладает функцией состояния, называемой энтропией. Энтропия вычисляется следующим образом. Система переводится из произвольно выбранного начального состояния в соответствующее конечное состояние через последовательность состояний равновесия, вычисляются все подводимые при этом порции тепла δQ , делятся каждая на соответствующую ей абсолютную температуру и все полученные таким образом значения суммируются. При реальных (в современной терминологии необратимых) процессах энтропия замкнутой системы возрастает".

Таким образом,

$$S = \sum \frac{\delta Q_i}{T_i} \quad (12)$$

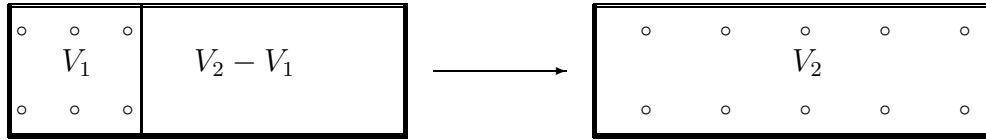


Рис 4:

или

$$\Delta S = S_A - S_B = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (13)$$

Подчеркнем, что выбор отдельных обратимых процессов в (12) или пути интегрирования в (13) может не иметь ничего общего с тем, каким образом в действительности система переходит из состояния В в состояние А. Реальные процессы, как правило, необратимы. Однако, в равенствах (12) и (13) δQ соответствуют обратимым переходам. Поскольку энтропия является функцией состояния, т.е. величиной, которая не зависит от того, каким путем было достигнуто это состояние, то выбор пути обратимого процесса не имеет значения.

В качестве примера рассмотрим изменение энтропии при расширении газа в пустоту. Пусть первоначально газ находился в объеме V_1 , объем $V_2 - V_1$ пустой (см. рис.4).

После удаления перегородки газ свободно расширяется, занимая весь объем V_2 . Этот процесс является необратимым. Газ самопроизвольно не может вернуться в первоначальное состояние, т.е. снова оказаться в объеме V_1 (вероятность такой гигантской флуктуации чрезвычайно мала). В соответствии со вторым началом, энтропия в таком процессе должна возрастать. Вместе с тем, величина

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (14)$$

т.к. расширение газа происходит без подвода тепла. Ошибка в рассуждении состоит в том, что выражение (14) не является энтропией. В формуле (13) стоит δQ , соответствующее мысленному обратимому процессу. В качестве такого мыслимого процесса удобно выбрать обратимый изотермический процесс расширения с участием поршня и с подводом тепла δQ (см.рис.5).

В этом случае в соответствии с первым началом термодинамики $\delta Q = dU + pdV$. Если ограничиться случаем идеального газа, для которого U зависит

только от температуры и поэтому $dU = 0$, то $\delta Q = pdV$ и

$$\Delta S = S_{V_2} - S_{V_1} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (15)$$

Расчет проведен для одного моля газа, поэтому $pV = RT$.

Вернемся к анализу самого понятия энтропии. Второе начало термодинамики вводит энтропию формальным путем как некую новую функцию состояния, не вскрывая ее физического смысла. Термодинамика не устанавливает связь энтропии с внутренними молекулярными свойствами системы и не дает способа, с помощью которого эту связь можно установить. В этом состоит основная трудность для всех, начинающих изучать термодинамику.

Свойства и физический смысл энтропии раскрывается, как и в случае с температурой, в рамках статистической физики. Прежде, чем обсуждать физический смысл энтропии, ответим на вопрос, зачем потребовалось вводить это понятие. В практике тепловых измерений точно фиксируется количество теплоты, переданное и отнятое у тела в определенном процессе. Например, при нагревании 1г воды на 1°C необходимо затратить (приблизительно) 1 калорию (1 кал=4,1868 Дж). С другой стороны, говорить о количестве теплоты, содержащейся в теле, бессмысленно. Тепло может переходить в работу, создаваться при трении, но не сохраняется. В общем случае можно сказать, что тепло передается, но не сохраняется. Сохраняющейся величиной в определенных условиях является энтропия. Например, энтропия сохраняется при обратимом адиабатическом процессе, когда отсутствует передача тепла. Изменение энтропии при возвращении системы в исходное состояние после произвольного кругового обратимого процесса также равно нулю. Это следует из соотношения (2), которое можно переписать в виде

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Приращение энтропии на изотерме 1-2 компенсируется убыванием энтропии на изотерме 3-4. Изменение энтропии на адиабатах 2-3 и 4-1 равно нулю.

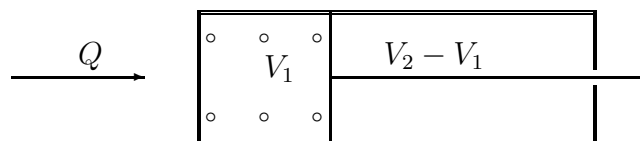


Рис 5:

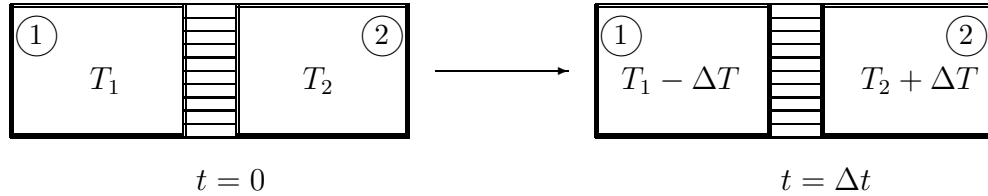


Рис 6:

Из факта возвращения энтропии к своему первоначальному значению после произвольного обратимого кругового процесса следует вывод, что энтропия в данном состоянии не зависит от способа достижения этого состояния, а определяется параметрами этого состояния, т.е. является функцией состояния, как утверждает второе начало. Таким образом, можно говорить о количестве энтропии в данном состоянии. В этом принципиальное отличие энтропии от теплоты. В общем случае для энтропии нет закона сохранения. При обратимых процессах энтропия может переходить от системы к окружающей среде и наоборот. При необратимых процессах суммарная энтропия может только возрастать.

Приведем несколько примеров. Пусть между двумя одинаковыми телами, имеющими температуры T_1 и T_2 , устанавливается тепловой контакт. Спустя короткий промежуток времени Δt тепло начинает переходить от одного тела к другому (см.рис.6).

Найдем суммарное изменение энтропии. Тело с температурой T_1 за время Δt передает телу с температурой T_2 количество тепла $dQ_1 = -mc\Delta T_1$ (знак ΔT_1 пока не определен), а тело с температурой T_2 получает $dQ_2 = mc\Delta T_2$, c - удельная теплоемкость, а m - масса тела. Поскольку $dQ_1 = -dQ_2$, то $\Delta T_1 = -\Delta T_2 = \Delta T$. Изменение энтропии каждого тела равно $\Delta S_1 = -mc\Delta T/T_1$ и $\Delta S_2 = mc\Delta T/T_2$ (считается, что $\Delta T/T_1, \Delta T/T_2 \ll 1$). Суммарное изменение энтропии

$$\Delta S = mc\Delta T \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

и изменение температуры

$$\Delta T = \frac{T_1 T_2}{mc} \left(\frac{\Delta S}{T_1 - T_2} \right)$$

Поскольку $\Delta S > 0$, то ΔT будет иметь тот же знак, что и $T_1 - T_2$. Это значит, что при $T_1 > T_2$ тепло будет переходить от горячего тела к холодному.

Процесс перехода тепла можно сделать обратимым, если теплообмен между телами с температурами T_1 и T_2 осуществлять с помощью цикла Карно. В этом случае за один прямой цикл Карно тело 1 теряет энтропию $\Delta S_1 = \frac{|Q_1|}{T_1}$, а тело 2 приобретает энтропию $\Delta S_2 = \frac{|Q_2|}{T_2}$, причем в соответствии с формулой (2)

$\Delta S_1 = \Delta S_2$, однако $|Q_2| \neq |Q_1|$. Количество тепла, равное разности $|Q_1| - |Q_2|$, переходит в работу.

Если теперь заставить машину Карно работать в противоположном направлении, т.е. не получать выигрыш в виде работы, а затрачивать внешнюю энергию на производство работы, то можно осуществить переход тепла от холодного тела к горячему. Так работает холодильник. Последовательное осуществление прямого и обратного циклов Карно обеспечивает обратимый перенос тепла сначала от горячего тела к холодному, а потом наоборот.

Необходимость введения энтропии не ограничивается потребностью замены количества тепла на функцию состояния. Все термодинамические величины образуют пары, их называют парами сопряженных величин. Например, давление и объем. Они входят в выражение для работы $\Delta A = p\Delta V$. Какая величина сопряжена температуре? Поскольку выражение для количества тепла, переданного в обратимом процессе, имеет вид $\Delta Q = T\Delta S$, то можно говорить, что сопряженной величиной для температуры является энтропия. С введением энтропии завершился этап формирования основных понятий термодинамики.

6 Физический смысл энтропии. Принцип Больцмана.

Физический смысл энтропии выясняется при рассмотрении микросостояний вещества. Больцман был первым, кто установил связь энтропии с вероятностью состояния. В формулировке Планка утверждение, выражающее эту связь и называемое принципом Больцмана, представляется простой формулой

$$S = k_B \ln W \quad (16)$$

Сам Больцман никогда не писал этой формулы. Это сделал Планк. Ему же принадлежит введение постоянной Больцмана k_B . Термин "принцип Больцмана" был введен Эйнштейном.

Термодинамическая вероятность состояния W или статистический вес этого состояния - это число способов (число микросостояний), с помощью которых можно реализовать данное равновесное макросостояние. На квантовом языке статистический вес или кратность вырождения равна числу различных квантовых состояний с данной энергией.

Подчеркнем, что термодинамическая вероятность W отличается от математической вероятности, которая всегда выражается некоторой дробью, меньшей или равной единице. Указанное различие несущественно, поскольку в большинстве практических расчетов вычисляется разность энтропий $S - S_0 = k_B \ln W/W_0$, т.е. относительная вероятность W/W_0 .

Установление связи между столь несхожими понятиями, как энтропия и вероятность, является важнейшим научным достижением. Энтропия и вероятность - величины разной природы. Энтропия - величина физическая, а термодинамическая вероятность - математическая. Численное значение физической

величины зависит от выбранной системы единиц, математическая величина - это число, число способов. Согласованность левой и правой частей (16) обеспечивается постоянной Больцмана. Эта же постоянная обеспечивает совпадение термодинамической энтропии с энтропией, определяемой из принципа Больцмана.

Покажем это на примере необратимого расширения идеального газа, рассмотренном в предыдущем разделе, т.е. получим формулу (15) с помощью формулы (16). Пусть в начальном состоянии В газ занимает объем V_1 , а в конечном состоянии А - V_2 . Рассмотрим сначала одну частицу. Термодинамическая вероятность нахождения одной частицы в произвольном объеме V будет пропорциональна V . Действительно, разобьем мысленно весь объем V на n одинаковых ячеек, каждая из которых соответствует одному состоянию. Чем больше объем V , тем больше ячеек, т.е. тем больше возможных равновероятных состояний. Размер ячеек не существен, поскольку нас интересует отношение вероятностей. Таким образом,

$$\frac{W_B}{W_A} = \frac{V_1}{V_2} \quad (17)$$

Поскольку в идеальном газе взаимодействием частиц можно пренебречь, то выражение (17) справедливо для любой молекулы, а для всех N частиц

$$\frac{W_B}{W_A} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N \quad (18)$$

Поясним формулу (18). Для одной частицы число состояний в В равно n . Для двух частиц число состояний будет n^2 , т.к. при каждом из n состояний первой частицы возможно n состояний второй и т.д.

Для одного моля ($N = N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$)

$$S_A - S_B = k_B N_A \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

что совпадает с (15).

Принцип Больцмана позволяет понять причину роста энтропии при необратимых процессах. Предположим, что мы мгновенно убираем перегородку, соединяющую объемы V_1 и $V_2 - V_1$. Перед каждой частицей газа появляется возможность побывать в новых состояниях, содержащихся в объеме $V_2 - V_1$. Вероятность того, что все частицы снова соберутся в объеме V_2 пропорциональна $\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N$, т.е. ничтожно мала. В принципе, она отличается от нуля, но для достижения этого состояния при $N \sim N_A$ потребуется время, значительно превышающее время существования Вселенной. Таким образом, при необратимых процессах эволюция системы идет в сторону освоения новых незанятых состояний, т.е. в сторону увеличения вероятности W , а, следовательно, и энтропии.

До сих пор речь шла об изменении энтропии при переходе из одного состояния в другое. В каких пределах изменяются абсолютные значения энтропии? В соответствии с третьим началом термодинамики энтропия любой системы при

$T \rightarrow 0$ стремится к нулю. В соответствии с принципом Больцмана, состояние с $S=0$ соответствует термодинамической вероятности $W=1$. Физически это означает, что рассматриваемая система может находиться только в единственном микроскопическом состоянии. Других микросостояний не существует.

Абсолютной верхней границы энтропии не существует. Значение энтропии зависит от внутренней энергии, объема и других параметров системы. Если мы создадим неравновесное состояние в изолированной оболочке (например, путем взрыва в изолированном от внешней среды бункере), то энтропия такой системы будет со временем возрастать и достигнет максимума в состоянии равновесия. Физически это означает, что в состоянии равновесия система обладает максимально возможным числом микросостояний, с помощью которых реализуется данное макросостояние.

7 Триумфальное шествие энтропии

Среди всех физических величин, вошедших в науку в XIX веке, энтропия занимает особое место в силу своей необыкновенной судьбы. С самого начала энтропия утвердилась в теории тепловых машин. Однако очень скоро рамки этой теории оказались ей тесны и она проникла в другие области физики, прежде всего, в теорию излучения (см. п.7.1). Экспансия энтропии этим не ограничилась. В отличие, например, от других термодинамических величин, энтропия довольно быстро перешагнула границы физики. Она вторглась в смежные области: космологию (см. пп.7.2 и 7.3), биологию (см. п.7.4), и, наконец, в теорию информации (см. п.7.5). Триумфальное шествие энтропии продолжается и на этом пути в будущем могут быть получены очень интересные результаты. Здесь же мы ограничимся только кратким рассмотрением перечисленных примеров.

7.1 Энтропия теплового излучения

Тепловое (температурное) излучение - это электромагнитное излучение, находящееся в равновесии со стенками сосуда, ограничивающим его объем. Такое излучение существует, например, в топке с постоянной температурой стенок. Основной компонент солнечного излучения - непрерывное излучение фотосферы - приближенно можно также считать равновесным излучением, соответствующим температуре поверхности Солнца (аналог стенок), приближенно равной 6000 К.

В современной физике спектральная плотность энергии теплового излучения $U_\omega(T)$ рассчитывается, исходя из представлений об излучении как о совокупности частиц - фотонов, подчиняющихся статистике Бозе - Эйнштейна. В рамках этой статистики $U_\omega(T)$, отнесенная к единице объема, выражается известной формулой Планка

$$U_\omega(T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (19)$$

Сам Планк получил эту формулу в 1900 г. за 24 года до формулировки квантовой статистики Бозе - Эйнштейна, интерпретируя имеющиеся экспериментальные данные о спектральной плотности энергии излучения.

Первоначальный ход рассуждений Планка, приведший его к выводу формулы (19), основан на термодинамических представлениях. Целесообразно привести этот вывод [4].

До Планка для U_ω было известно два выражения: формула Вина, справедливая в области малых длин волн (или больших частот) и формула Рэля - Джинса, справедливая для больших длин волн (или малых частот).

Планк предложил интерполяционную формулу для любых длин волн, в которой обратная величина второй производной энтропии по энергии представлялась в виде суммы соответствующих обратных производных, полученных с помощью формул Вина и Рэля - Джинса. Из этой формулы непосредственно и следует формула Планка.

Этот вывод не удовлетворил Планка в силу необоснованности интерполяционной процедуры (??) и он привел новое доказательство справедливости (19). В основе этого доказательства лежала формула Больцмана $S = k_B \ln W$ и явная гипотеза о квантовании энергии осциллятора.

Подчеркнем, что при всех вариантах вывода формулы (19) Планк исходил из термодинамических соображений. Термодинамика, в силу своей общности, смогла воспринять идею квантования, не изменяя своих основ. Более того, термодинамика оказалась, по существу, единственной наукой, основные положения которой не поколебала квантовая революция.

7.2 Энтропия черных дыр

Среди небесных тел особое место занимают черные дыры. Этот класс объектов характеризуется тем, что их поле тяготения столь велико, что никакие частицы, включая кванты света, не могут вырваться изнутри такого объекта и уйти на бесконечность. Прямых доказательств существования черных дыр в космосе пока нет. Однако большинство физиков считают, что рентгеновские источники в некоторых двойных системах представляют собой звездные черные дыры. Кроме того, предполагается, что интенсивное излучение ядер галактик и квазаров есть результат существования массивных и сверхмассивных черных дыр в центре этих объектов.

С точки зрения классических представлений черная дыра для внешнего наблюдателя - это объект, у которого можно измерить только глобальные характеристики: массу, вращательный момент и полный электрический заряд. Термодинамика, а затем и квантовая механика, внесли свои коррективы в эту точку зрения [5].

Рассмотрим простейшую ситуацию. Пусть в поле притяжения черной дыры попало горячее тело с некоторым запасом энтропии. Черная дыра, в конце концов, поглотит тело. В соответствии со вторым началом термодинамики, полная энтропия замкнутой системы (черная дыра плюс тело) не может уменьшиться. Следовательно, поглощенное тело должно увеличивать энтропию самой черной

дыры на величину, не меньшую исходной энтропии тела. Таким образом, черной дыре следует приписать энтропию, которая также должна входить в число наблюдаемых параметров. Приписав черной дыре энтропию, необходимо приписать ей и температуру. В этом случае черная дыра выступает как источник излучения.

Физический механиз излучения черной дыры состоит в следующем. В сильном поле тяготения черной дыры на ее поверхности рождаются пары фотонов (и других частиц). Энергия этих пар фотонов равна нулю, поэтому закон сохранения энергии не нарушается. После рождения пары фотонов один из них уходит в черную дыру, приобретая отрицательную (потенциальную) энергию, а второй приобретает освободившуюся положительную энергию и уходит на бесконечность.

Термодинамика позволяет сделать еще один существенный вывод. Согласно современным представлениям, одним из механизмов образования черных дыр является гравитационное сжатие вещества в таких условиях, когда противодействие внутреннего давления сжатию за счет гравитационных сил оказывается недостаточным. Как ведет себя энтропия в процессе сжатия, приводящего к образованию черной дыры?

Энтропия черной дыры массы M по теоретическим оценкам

$$S \sim k_B \cdot 10^{75} \left(\frac{M}{M_\odot} \right)^2$$

где M_\odot - масса Солнца.

Энтропия такой же сжимающейся массы

$$S \sim k_B \frac{M}{m} \sim k_B 10^{57} \frac{M}{M_\odot}$$

где $m = 1,6 \cdot 10^{-24}$ г. При написании этой формулы предполагалось, что на каждую частицу массы m приходится энтропия порядка постоянной Больцмана k_B . Напомним, что в соответствии с принципом Больцмана масштаб измерений энтропии служит постоянной k_B .

Из сравнения последних двух формул видно, что процесс коллапса с образованием черной дыры сильно необратим. Энтропия в таком процессе возрастает почти на 20 порядков при $M \sim M_\odot$.

7.3 Энтропия Вселенной, теория теловой смерти

Наиболее драматическая формулировка второго начала принадлежит Клаузиусу:

1. Энергия Мира постоянна.
2. Энтропия Мира стремится к максимуму.

Из этой формулировки следует, что в конце эволюционного процесса Вселенная должна прийти в состояние термодинамического равновесия (в состоянии "тепловой смерти"), которому соответствует полная дезорганизация системы.

Представление о "тепловой смерти" Вселенной, вытекающее из формулировки 2-го начала, предложенной Клаузиусом, представляет собой пример неправомерного перенесения законов термодинамики в область, где она уже не работает.

Законы термодинамики применимы, как известно, только к термодинамическим системам. Одним из обязательных признаков термодинамической системы является аддитивность некоторых ее характеристик, например, энергии. Это свойство состоит в следующем. Если равновесную систему разбить на отдельные равновесные макроскопические части, то энергия всей системы будет суммой энергий отдельных ее частей. Таким образом, энергия системы должна быть пропорциональна ее объему. Этим признаком Вселенная не обладает. Гравитационное взаимодействие является дальнедействующим и неэкранируемым, поэтому гравитационная энергия Вселенной не пропорциональна ее объему. Полная энергия Вселенной также не пропорциональна объему и поэтому не является аддитивной величиной. Кроме того, Вселенная расширяется, т.е. она не находится в стационарном состоянии. Таким образом, говорить об энтропии Вселенной в термодинамическом смысле нельзя, поскольку Вселенная не является термодинамической системой.

Однако во Вселенной можно выделить подсистемы, к которым применимо термодинамическое описание. Такими подсистемами являются, например, все компактные объекты (звезды, планеты и др.) или реликтовое излучение (тепловое излучение с температурой 2,73 К, см. раздел 3).

Расчеты показывают, что полная энтропия всех наблюдаемых компактных объектов ничтожно мала по сравнению с энтропией реликтового излучения. Причина этого, прежде всего, в том, что число реликтовых фотонов очень велико. На каждый атом во Вселенной приходится примерно 10^9 фотонов.

Энтропийное рассмотрение компонент Вселенной позволяет сделать еще один вывод. По современным оценкам, полная энтропия той части Вселенной, которая доступна наблюдению, порядка $10^{90} k_B$. С другой стороны, энтропия вещества этой же части Вселенной, сконденсированной в черную дыру, составляет порядка $10^{124} k_B$. Сравнение этих цифр показывает, насколько далека окружающая нас часть Вселенной от максимально неупорядоченного состояния.

7.4 Энтропия и жизнь

Вопрос об отношении жизни ко второму началу термодинамики - это вопрос о том, является ли жизнь "островком сопротивления" второму началу. Действительно, эволюция жизни на Земле идет от простого к сложному, а второе начало термодинамики предсказывает обратный путь эволюции - от сложного к простому. Указанное противоречие объясняется в рамках термодинамики необратимых процессов. Живой организм, как открытая термодинамическая система, потребляет энтропии меньше, чем выбрасывает ее в окружающую среду. Величина энтропии в пищевых продуктах меньше, чем в продуктах выделения. Иными словами, живой организм существует за счет того, что имеет возможность выбросить энтропию, вырабатываемую в нем вследствие необратимых

процессов, в окружающую среду. Именно это обстоятельство дало право Шредингеру сказать, что "организм питается отрицательной энтропией".

Отметим, что для живого организма определение энтропии представляет известные трудности, поскольку в соответствии с термодинамикой, для вычисления энтропии необходимо указать способ создания или уничтожения организма обратимым путем.

Все сказанное относится и к жизни на Земле в целом. Земля получает энергию от Солнца и практически столько же отдает ее в космическое пространство, поскольку энергетическое состояние поверхности Земли в среднем по времени не меняется. Энтропийный баланс Земли за год можно приближенно оценить следующим образом. Солнце передает Земле количество энтропии, равное U/T_s , где $U \approx \pi R_e^2 n_{min} \kappa$, R_e - радиус Земли, κ - солнечная постоянная, равная количеству энергии, переносимому излучением в течение одной минуты через площадку в 1^2 , перпендикулярную к солнечным лучам и расположенную вне земной атмосферы на среднегодовом расстоянии от Солнца, $\kappa = 2 \text{ кал/см}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, n_{min} - число минут в году, $U = 4 \cdot 10^{24} \text{ кал} \cdot \text{год}^{-1}$, $T_s \approx 6000 \text{ К}$ - температура поверхности Солнца. Земля отдает в космическое пространство количество энтропии, равное U/T_e , где температура поверхности Земли $T_e \approx 300 \text{ К}$. Таким образом, в целом энтропийный баланс Земли отрицательный

$$\Delta S = 4 \cdot 10^{24} \left(\frac{1}{6000} - \frac{1}{300} \right) \approx -10^{22} \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$$

. Земля отдает больше энтропии, чем получает. Прирост энтропии обязан производству энтропии за счет неравновесных процессов на Земле. В число неравновесных процессов в первую очередь входят процессы, связанные с обеспечением жизнедеятельности на земле. Технический прогресс также приводит к росту энтропии, хотя пока этот вклад составляет лишь доли процента в общем балансе энтропии. Он станет заметным, если увеличится в сотни раз. Последствия такого увеличения будут катастрофическими. Земля задохнется от избытка энтропии и перейдет в новое состояние. Например, наступит Великое оледенение, которое понизит температуру Земли, что увеличит отток энтропии в космическое пространство [6].

7.5 Энтропия и информация.

Связь между энтропией и информацией можно проследить на следующем примере [7, 8]. Рассмотрим тело при абсолютном нуле температуры и пусть мы имеем полную информацию о координатах и импульсах каждой частицы. Для простоты положим, что импульсы всех частиц равны нулю. В этом случае термодинамическая вероятность равна единице, а энтропия - нулю. При конечных температурах энтропия в равновесии достигает максимума. Можно измерить все макропараметры, характеризующие данное макросостояние. Однако, мы практически ничего не знаем о микросостоянии системы. Точнее говоря, мы знаем, что данное макросостояние можно реализовать с помощью очень большого числа микросостояний.

Таким образом, нулевой энтропии соответствует полная информация (степень незнания равна нулю), а максимальной энтропии - полное незнание микросостояний (степень незнания максимальна).

В теории информации энтропия определяется следующим образом. Пусть P - априорная вероятность некоторого события (вероятность до получения сообщения), а P_1 - вероятность этого события после получения сообщения. Для простоты будем считать, что $P_1 = 1$.

В теории информации количество информации определяется следующим образом. Пусть ситуация содержит P равновероятных ответов. Знание точного ответа (после проведения эксперимента) дает количество информации

$$I = K \lg P$$

Например, при игре в орлянку возможны два ответа (монета падает той или другой стороной на пол, т.е. $P = 2$). При бросании кости из 6 возможных вариантов выпадает 1, т.е. $P = 6$.

Если в качестве основания логарифма выбрать 2 и положить $K = 1$, то при бросании монеты мы получаем информацию

$$I = \lg_2 2 = 1$$

Это количество информации по определению равно одному биту.

Физический смысл I - это мера нашего незнания. Другими словами, I - это та информация, которую мы можем получить, решив задачу. В рассматриваемом выше примере - тело при абсолютном нуле температуры - мера нашего незнания равна нулю, т.к. $P = 1$. После проведения опыта мы получаем нулевую информацию $I = 0$, т.к. все было известно до опыта. Если рассматривать тело при конечных температурах, то до проведения опыта число микросостояний, а, следовательно, и P , очень велико. После проведения опыта мы получаем очень большую информацию, поскольку нам становятся известными координаты и импульсы всех частиц.

Аналогия между информацией и энтропией S , определяемой из принципа Больцмана, очевидна. Достаточно положить множитель K равным постоянной Больцмана k_B и использовать натуральный логарифм. Именно по этой причине величину I называют еще информационной энтропией. Информационная энтропия (количество информации) была определена по аналогии с обычной энтропией и она обладает целым рядом свойств, присущих обычной энтропии: аддитивность, экстремальные свойства и т.д. Однако, отождествлять обычную энтропию с информационной нельзя, поскольку не ясно, какое отношение имеет второе начало к информации.

Заключение

Температура и энтропия являются фундаментальными физическими понятиями. Научный возраст этих понятий различен. О количественных измерениях "тепла", что на нашем языке соответствует температуре, известно еще

со времен Галилея (с конца XVI века). Понятие же энтропии было введено сравнительно недавно (в 1865 г.). С введением понятия энтропии температура приобрела четкий термодинамический смысл. Энтропия вместе с температурой образуют пару сопряженных величин, аналогичную другой паре - давлению и объему. Тем самым завершился этап формирования основных понятий термодинамики. Следующий этап начался с физической интерпретации температуры и энтропии. Трактовка температуры как меры средней кинетической энергии молекул в газе с максвелловским распределением по скоростям, а в дальнейшем как модуля канонического распределения в статистике Больцмана, Ферми - Дирака и Бозе - Эйнштейна, позволила перекинуть мостик между термодинамикой и статистической физикой. Трактовка энтропии с помощью принципа Больцмана, т.е. через вероятность состояний или его статистический вес позволила энтропии выйти за пределы термодинамики и равновесной статистической физики и проникнуть в другие области, например, в теорию информации.

Научный потенциал энтропии этими достижениями отнюдь не исчерпан. В перспективе проникновение энтропии в новую область науки - в синергетику, которая описывает самоорганизацию в самых разных средах, включая и социальную.

Литература

- [1] Квасников И.А. Молекулярная физика. М.:Эдиториал УРСС, 1998.
- [2] Заманский М. Температуры очень низкие и очень высокие. М.:Мир, 1968.
- [3] Смородинский Я.А. Температура. М.:Наука (библ."Квант", вып.12), 1981.
- [4] Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика.М.: Изд-во иностр.л-ры, 1955.
- [5] Киржнин Д.А. Горячие "черные дыры". Новое в понимании природы теплоты. Соросовский образ. журнал, 1997, N6, с.84.
- [6] Ребане К.К. Энергия, энтропия, среда обитания. Таллин, Валгус, 1984.
- [7] Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии.М.: Наука, 1967.
- [8] Бриллюэн Л. Наука и теория информации. М.Гос. изд-во физ. - мат. л-ры, 1960.