

# Постоянная Больцмана, энергетический смысл температуры и термодинамическая необратимость

М.И. Калинин и С. А. Кононогов,

*ВНИИМС, Москва, Озерная ул. 46*

*(Измерительная техника, 2005, № 7, с. 5-8)*

## 1. Введение

В работе [1] проанализирована проблема выбора фундаментальных физических констант (ФФК), их классификации, точности определения и связи с фундаментальными физическими теориями (взаимодействиями). Как указано в этой работе, в настоящее время предпочтительным является набор ФФК, связанный с хорошо разработанными и в основном подтвержденными экспериментально моделями объединения электрослабых и сильных взаимодействий и теорией гравитации. В этот набор включается также и постоянная Больцмана  $k$ , связанная с тепловыми явлениями, и играющая огромную роль в термометрии, процессах электромагнитного излучения, электрических процессах и во многих других областях науки и техники.

Одной из основных физических величин, характеризующих состояние макроскопических тел и определяющих характер протекания тепловых процессов, является температура. Интуитивно понятие температура появилось как мера нашего ощущения тепла и холода. В физике температура вводится как величина, позволяющая описывать тепловое равновесие между двумя системами, находящимися в тепловом контакте, следующим утверждением (иногда называемым нулевым началом термодинамики): «Существует функция состояния системы, называемая температурой. Равенство температур во всех точках есть условие теплового равновесия двух систем или двух частей одной системы». Количественно же температура определяется указанием способа ее измерения с помощью того или иного термометра на основе его уравнения состояния. Такое

определение не фиксирует ни начало отсчета, ни единицу измерения температуры. Развитие термометрии сопровождалось введением различных температурных шкал (Цельсия, Кельвина, Фаренгейта, ...). Сейчас в физике, метрологии и технике используется термодинамическая шкала температур. Термодинамическая температура входит в число величин, положенных в основу Международной системы единиц (СИ), наряду с массой, длиной, временем и др. За единицу ее измерения принята величина *кельвин* (К), равная  $1/273,16$  части термодинамической температуры тройной точки воды [2].

## 2. Энергетический смысл температуры

Неоднозначность введения температуры нулевым началом термодинамики дает возможность выбора другой единицы ее измерения, более адекватной физическому механизму ее возникновения. Заметим, что постоянная Больцмана и температура всегда входят в основные физические законы в виде произведения  $kT$ . И даже когда та или иная характеристика системы определяется через постоянную Больцмана, она обязательно входит в формулировку некоторого закона, содержащую температуру таким образом, что в результате всегда возникает произведение  $kT$ . Например, закон теплопроводности утверждает, что тепло передается от более нагретого тела к менее нагретому, и количество передаваемой теплоты пропорционально градиенту температуры  $\bar{\nabla}T$ . При этом коэффициент теплопроводности оказывается пропорциональным первой степени постоянной Больцмана. То же самое имеет место и для теплоемкости. И т.д. Можно предположить, что это не случайное совпадение, а общее положение.

Статистическая физика рассматривает термодинамическую систему как совокупность большого числа движущихся молекул. Описать точно движение молекул в термодинамической системе невозможно из-за их огромного числа и наличия неучтенного влияния окружающей среды.

Такую систему описывают методами теории вероятностей. Состояние системы задается функцией распределения координат и импульсов молекул  $F(t, q, p)$ , где  $t$  – время,  $q$  – совокупность координат всех молекул системы, а  $p$  – совокупность импульсов всех молекул. Все макроскопические величины, характеризующие систему и процессы, происходящие в ней, описываются с помощью усреднения по ансамблю частиц, то есть с помощью интегрирования соответствующих динамических функций с функцией распределения. Температура является характеристикой равновесной системы. В равновесном состоянии система молекул описывается функцией распределения Гиббса [3]

$$F(q, p) = Z^{-1} \exp\{-[U(q) + P(p)]/kT\}, \quad (1)$$

где  $U(q)$  – потенциальная энергия всех молекул системы, включая и энергию их взаимодействия,  $P(p)$  – кинетическая энергия молекул системы,  $Z$  – конфигурационный интеграл, равный

$$Z = \int dqdp \exp\{-[U(q) + P(p)]/kT\} \quad (2)$$

Из этих выражений видно, что температура, являясь внешним параметром, входит в определение функции распределения только в виде комбинации  $\theta = kT$ . Эта связь была установлена Планком [4]. При вычислении всех макроскопических характеристик системы и процессов, проходящих в них, мы будем получать зависимость именно от величины  $\theta$ , а не отдельно от термодинамической температуры  $T$ .

Выражения (1), (2) описывают классическую систему многих частиц. В тех случаях, когда классическое описание перестает быть справедливым, в частности при низких температурах  $kT \rightarrow 0$ , следует перейти к квантовой статистической механике. В квантовом случае равновесная система описывается матрицей плотности [5]

$$\rho(q, q') = Z^{-1} \sum_n \psi_n^*(q') \exp(-E_n / kT) \psi_n(q), \quad (3)$$

где статистическая сумма  $Z$  определяется выражением

$$Z = \sum_n \exp(-E_n / kT), \quad (4)$$

а  $\psi_n(q)$  – собственная функция гамильтониана  $H$  рассматриваемой молекулярной системы, соответствующая уровню энергии  $E_n$ . Равновесное состояние квантовой системы также оказывается зависящим от комбинации величин  $kT=\theta$ .

Таким образом, в равновесной статистической механике и в классическом, и в квантовом случаях все характеристики системы, связанные с тепловыми явлениями, должны определяться величиной  $\theta=kT$ . Было бы естественно принять за температуру именно эту величину. Единицей измерения  $\theta$  является единица измерения энергии. В системе СИ это джоуль. Естественность такого предположения следует и из теоремы вириала, которая прямо связывает среднюю кинетическую энергию движения молекул системы  $P_i$ , приходящуюся на одну степень свободы, с температурой:  $P_i = kT/2$ .

Можно показать, что и в термодинамике все зависимости от температуры  $T$  можно свести к зависимости от величины  $kT=\theta$ . При рассмотрении цикла Карно на основании первого и второго начал термодинамики устанавливается, что отношение количества теплоты  $Q_1$ , поглощенного при более высокой «эмпирической» температуре  $\tau_1$ , к количеству теплоты  $Q_2$ , отданному при более низкой температуре  $\tau_2$ , пропорционально отношению двух одинаковых функций от каждой из этих двух температур [2]:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Phi(\tau_1)}{\Phi(\tau_2)}, \quad (5)$$

где  $\Phi(\tau)$  – некоторая неопределенная функция. У. Томсон (лорд Кельвин) в 1848 году пришел к мысли, что это соотношение можно использовать для определения отношения любых двух температур. Приняв простейшую линейную форму для этой функции, он определил  $\Phi(\tau)=\tau$ . В дальнейшем определение единицы измерения температуры «градус» и при-

равнивание температуры тройной точки воды равной 273,16 К определило и выбор термодинамической температуры  $\tau=T$ . Если же выбрать  $\tau=\theta$ , то соотношение (5) остается справедливым, но в качестве характеристики, которую можно называть температурой уже будет выступать величина  $\theta=kT$ , имеющая размерность энергии.

Для бесконечно малого цикла Карно приращение количества теплоты  $\delta Q$  вдоль изотермы будет выражаться соотношением

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (6)$$

Этим выражением определяется функция состояния  $S$  – энтропия, а термодинамическая температура  $T$  является интегрирующим делителем, связывающим полный дифференциал  $dS$  с бесконечно малым приращением теплоты  $\delta Q$ , не являющимся полным дифференциалом [6]. В выражении (6) в качестве интегрирующего делителя вместо термодинамической температуры  $T$  можно использовать энергетическую характеристику  $\theta$  (температуру). При этом необходимо переопределить энтропию

$$\frac{\delta Q}{\theta} = d \frac{S}{k}. \quad (7)$$

Величина  $S' = S/k$  является безразмерной величиной. Ее можно рассматривать как безразмерную энтропию.

В статистической механике для классической системы с этой термодинамической энтропией связана величина [3]

$$S = -k \int dqdp F(t, q, p) \ln F(t, q, p), \quad (8)$$

а для квантовой системы – величина [5]

$$S = -k \sum_n p_n \ln p_n, \quad (9)$$

где  $p_n$  – вероятность состояния  $n$ . Из этих выражений видно, что вся содержательная часть понятия энтропия содержится в безразмерных интеграле или сумме, тогда как множитель  $k$  стоит в них для обеспечения необходимой размерности [4], связанной с определением термодинамиче-

ской температуры  $T$ . Естественней было бы связать  $k$  с температурой  $T$ , а не с энтропией  $S$ .

Такое предположение согласуется с определением энтропии в теории информации Шеннона [7]. Информационная энтропия Шеннона определяется для произвольной системы (необязательно термодинамической) характеризующейся некоторым набором случайных переменных, формулами вида (8), (9) без постоянной Больцмана. То есть информационная энтропия по определению является величиной безразмерной. Энтропия в статистической механике получается из информационной энтропии умножением на постоянную Больцмана.

### **3. Динамические основы возникновения необратимости и температура**

Приведенные в предыдущем пункте соображения по энергетическому характеру понятия температура являются чисто эвристическими и базируются на простом замечании, что постоянная Больцмана и температура всегда присутствуют в физических законах в виде произведения  $kT$ . Строго говоря, эти соображения относятся к равновесным системам и ничего не говорят о причинах возникновения этого феномена «температура», о его физической сущности. Что же первично: энергия или температура? Температура определяет энергию движения молекул, или механическая энергия определяет температуру?

В работах Планка [4] рассматривался вопрос о механическом смысле температуры и энтропии. Он отметил, что первичным понятием следует считать энтропию, а не температуру. Энтропия определена «для всех типов состояний и изменений состояния, в то время как температура выводится из этого понятия лишь при добавлении специального условия теплового равновесия, при котором энтропия достигает своего максимума. ... Тепловое равновесие можно определить только как конечное со-

стояние к которому стремятся все необратимые процессы. Таким образом, вопрос о температуре с необходимостью приводит нас к вопросу о природе необратимости; в свою очередь необратимость находит свое исчерпывающее обоснование в существовании функции энтропии».

Действительно, в изолированной системе  $N$  частиц, не взаимодействующих с внешним миром, движение молекул определяется уравнениями Ньютона, является детерминированным (не случайным) и обратимым. Вследствие этой микроскопической обратимости молекулярного движения, макроскопическое поведение изолированной системы также является обратимым. В системе не возникает необратимой эволюции к равновесному состоянию. Более того, в силу теоремы возвращения Пуанкаре [8], такого равновесного состояния в системе не существует. Следовательно, в такой системе нельзя ввести и понятие температуры, являющейся характеристикой равновесного состояния.

В течение трех последних десятилетий неуклонно растет число работ, посвященных изучению сложных динамических систем, возникновению в них хаоса, самоорганизации, необратимости. Показано, что в гамильтоновых системах с большим числом степеней свободы вследствие сильной неустойчивости движения в фазовом пространстве очень быстро возникает сильное запутывание траекторий частиц и их перемешивание. То есть чисто механически возникает хаотическое движение. Однако такой хаос, называемый динамическим, не приводит к возникновению термодинамической необратимости в системе. Ее движение остается обратимым, и не возникает характеристики системы, подобной температуре. Необратимость в системе возникает при взаимодействии системы с термостатом (внешним окружением). Однако вопрос о том, как это происходит, до сих пор далек от окончательного разрешения.

Н.Н. Боголюбов в своей работе [9] показал на примере очень простой модели, как в микроскопически обратимой механической системе

может возникнуть равновесное состояние и необратимый переход к нему, а, следовательно, и как появляется в системе такая характеристика, как температура. Рассмотрена модельная система – один осциллятор, взаимодействующий с термостатом, состоящим из  $N$  осцилляторов. Основываясь на уравнениях Гамильтона для  $N+1$  осцилляторов этой совокупной системы, он математически строго показал, что при  $N \rightarrow \infty$  и некотором условии, накладываемом на спектр колебаний частиц термостата, функция распределения рассматриваемой системы (фиксированного осциллятора) при  $t \rightarrow \infty$  стремится к равновесному распределению Гиббса (1). В результате оказывается, что в первоначально детерминированной системе, в которой не было никакой температуры, возникает необратимая эволюция ее состояния к равновесному, характеризующемуся параметром  $\theta$ .

Рассмотренная Н.Н. Боголюбовым модель проясняет некоторые очень существенные черты поведения системы при возникновении в ней необратимости, равновесного состояния и основной его характеристики – температуры. Во-первых, в полностью изолированной системе вследствие микроскопической обратимости молекулярного движения не возникает равновесного состояния, и значит нельзя определить температуру. Во-вторых, при взаимодействии системы с конечным термостатом в ней возникает микроскопическая необратимость, которая, однако, не приводит к макроскопической (термодинамической) необратимости, если термостат по величине сравним с самой системой. В этом случае равновесное распределение опять-таки не устанавливается.

При переходе же к бесконечно большому термостату ( $N \rightarrow \infty$ ) в системе возникает термодинамическая необратимость и система со временем переходит в равновесное состояние. Этот переход осуществляется за счет выравнивания средних кинетических энергий движения частиц системы и термостата, которые характеризуются величиной  $\theta$ . Эта величина

через постоянную Больцмана и определяет термодинамическую температуру системы  $T$ . Естественно тогда в качестве температуры принять величину  $\theta$  и измерять ее в энергетических единицах.

#### 4. Заключение

Таким образом, мы можем принять в качестве естественной меры температуры энергетическую величину  $\theta$ . Она является абсолютной температурой. Для нее не нужно никаких реперных точек. Действительно, единица измерения величины  $\theta$  (Дж) уже определена размерностями трех основных физических величин системы СИ: массы, времени и расстояния. Необходимость иметь среди основных единиц физических величин температуру отпадает.

В работе [1] указаны некоторые представления о природе ФФК. Согласно одному из них некоторые ФФК или их комбинации могут рассматриваться как естественные масштабы, характеризующие основные единицы физических величин: времени, длины, массы, ..., которые в принципе достаточны для описания всех физических явлений. Проведенный в разделах 2 и 3 анализ показывает, что постоянная Больцмана может рассматриваться как раз как константа, характеризующая единицу температуры. Энтропию же естественней выбирать безразмерной величиной. Температура в энергетических единицах достаточно полно и адекватно описывает все тепловые явления. И переход к энергетической шкале температуры эквивалентен принятию значения постоянной Больцмана равным единице. Такой переход мог бы быть осуществлен фиксацией некоторого значения  $k$  как абсолютно точного, определенного без погрешности. Так поступили со значением скорости света в 1983 г.

Конечно, в практической термометрии и во всех отраслях практической деятельности такой переход к энергетической шкале температур в настоящее время не представляется достаточно простым. Однако такой

переход к температуре  $\theta$  является принципиально важным в метрологии и физике при определении набора основных единиц физических величин и основных фундаментальных физических констант [1].

### **Список литературы:**

1. С.А. Кононогов, В.Н. Мельников. Фундаментальные физические константы, гравитационная постоянная и проект космического эксперимента SEE. Измерительная техника, 2005 , №6, с. 3
2. Т. Куинн. Температура. М., Мир, 1985.
3. Р. Балеску. Равновесная статистическая механика, Т.1, М., Мир, 1978.
4. М. Планк. «О механическом смысле температуры и энтропии». Избранные труды, М. Наука, 1975, с.111.
5. А. Исихара. Статистическая физика. М., Мир, 1973.
6. И.П. Базаров. Термодинамика. М., Высшая школа, 1991.
7. К. Шеннон. Работы по теории информации и кибернетике. М., 1963.
8. В.В. Немыцкий, В.В. Степанов. Качественная теория дифференциальных уравнений. М., Гостехиздат, 1950.
9. Н.Н. Боголюбов. «Один пример установления статистического равновесия в системе, связанной с термостатом». Избранные труды в 3 томах. Т. 2, Киев, Наукова думка, 1970, с. 77.