

---

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ**
**§ 9. Температура**

Физические величины, характеризующие макроскопические состояния тел, называют *термодинамическими*. Среди этих величин есть такие, которые наряду с термодинамическим имеют также и чисто механический смысл; таковы, например, энергия и объем. Существуют, однако, и другого рода величины, появляющиеся именно как результат чисто статистических закономерностей и вообще не имеющие смысла в применении к нематроскопическим системам; такова, например, энтропия.

В дальнейшем мы введем целый ряд соотношений между термодинамическими величинами, которые имеют место независимо от того, к каким именно конкретным телам эти величины относятся. Такие соотношения называют термодинамическими.

При использовании термодинамических величин обычно не представляют никакого интереса те ничтожные флуктуации, которые они испытывают. Соответственно этому мы и будем полностью пренебрегать этими флуктуациями, рассматривая термодинамические величины как меняющиеся лишь при изменении макроскопического состояния тела<sup>1)</sup>.

Рассмотрим два тела, находящиеся в тепловом равновесии друг с другом, причем оба тела вместе составляют замкнутую систему. Тогда энтропия  $S$  этой системы имеет наибольшее возможное (при данной энергии  $E$  системы) значение. Энергия  $E$  есть сумма энергий  $E_1$  и  $E_2$  каждого из тел:  $E = E_1 + E_2$ . То же самое касается энтропии  $S$  системы, причем энтропия каждого из тел является функцией энергии этого же тела:  $S = S_1(E_1) + S_2(E_2)$ . Поскольку  $E_2 = E - E_1$ , где  $E$  — постоянная, то  $S$  есть в действительности функция одной независимой переменной, и необходимое условие максимума можно написать в виде

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0,$$

откуда

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}.$$

---

<sup>1)</sup> Флуктуации же термодинамических величин будут рассмотрены в специально посвященной этому главе XII.

Этот вывод без труда обобщается на случай любого числа тел, находящихся в равновесии друг с другом.

Таким образом, если система находится в состоянии термодинамического равновесия, то производная энтропии по энергии для всех ее частей одинакова, т. е. постоянна вдоль всей системы. Величину, обратную производной энтропии тела  $S$  по его энергии  $E$ , называют его *абсолютной температурой*, или просто температурой  $T$ :

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \quad (9,1)$$

Температуры тел, находящихся в равновесии друг с другом, следовательно, одинаковы:  $T_1 = T_2$ .

Как и энтропия, температура является, очевидно, величиной чисто статистического характера, имеющей смысл исключительно для макроскопических тел.

Рассмотрим, далее, два тела, составляющие вместе замкнутую систему, но не находящиеся в равновесии друг с другом. Их температуры  $T_1$  и  $T_2$  различны. С течением времени между телами будет устанавливаться равновесие, причем их температуры будут постепенно выравниваться. Их общая энтропия  $S = S_1 + S_2$  должна при этом возрастать, т. е. ее производная по времени положительна:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} > 0.$$

Поскольку полная энергия сохраняется, то  $\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0$ , так что

$$\frac{dS}{dt} = \left( \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0.$$

Пусть температура второго тела выше температуры первого ( $T_2 > T_1$ ). Тогда  $dE_1/dt > 0$  (соответственно  $dE_2/dt < 0$ ). Другими словами, энергия второго тела уменьшается, а энергия первого увеличивается. Это свойство температуры можно сформулировать так: энергия переходит от тел с более высокой к телам с более низкой температурой.

Энтропия  $S$  есть безразмерная величина. Поэтому из определения (9,1) следует, что температура имеет размерность энергии и потому может измеряться в единицах энергии, например в эргах. Однако эрг оказывается в обычных условиях слишком большой величиной и на практике принято измерять температуру в особых единицах, называемых *градусами Кельвина* или просто *градусами*. Переводной коэффициент между эргами и градусами, т. е. число эргов в градусе, называется *постоянной Больцмана* и

обозначается обычно буквой  $k$ ; она равна<sup>1)</sup>

$$k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град.}$$

Мы условимся в дальнейшем во всех формулах подразумевать температуру измеренной в энергетических единицах. Для перехода при численных расчетах к температуре, измеренной в градусах, достаточно просто заменить  $T$  на  $kT$ . Постоянное же использование множителя  $k$ , единственное назначение которого состоит в напоминании об условных единицах измерения температуры, лишь загромождало бы формулы.

Если пользоваться температурой в градусах, то во избежание появления постоянной  $k$  в общих термодинамических соотношениях принято вводить этот множитель также и в определение энтропии, написав

$$S = k \ln \Delta \Gamma \quad (9,2)$$

вместо (7,7). Тогда формула (9,1) определения температуры, а с нею и все общие термодинамические соотношения, получаемые ниже в этой главе, не изменятся при переходе к градусам.

Таким образом, правило перехода к градусам состоит в замене в формулах

$$T \rightarrow kT, \quad S \rightarrow \frac{S}{k}. \quad (9,3)$$

## § 10. Макроскопическое движение

В отличие от микроскопического движения молекул, макроскопическим называют движение, в котором участвуют как целое отдельные макроскопические части тела. Рассмотрим вопрос о возможности макроскопического движения в состоянии термодинамического равновесия.

Разделим тело на большое число малых (но макроскопических) частей, и пусть  $M_a$ ,  $E_a$ ,  $P_a$  обозначают массу, энергию и импульс  $a$ -й части. Энтропия  $S_a$  каждой части есть функция ее внутренней энергии, т. е. разности между ее полной энергией  $E_a$  и кинетической энергией  $P_a^2/2M_a$  ее макроскопического движения<sup>2)</sup>. Поэтому полную энтропию тела можно написать в виде

$$S = \sum_a S_a \left( E_a - \frac{P_a^2}{2M_a} \right). \quad (10,1)$$

<sup>1)</sup> Укажем для справок еще переводной коэффициент между градусами и электронвольтами:

$$1 \text{ эв} = 11\,606 \text{ град.}$$

<sup>2)</sup> Тот факт, что энтропия тела есть функция только от его внутренней энергии, следует непосредственно из принципа относительности Галилея; число квантовых состояний, а потому и статистический вес (логарифму которого равна энтропия) должны быть одинаковыми во всех инерциальных системах отсчета, в частности и в той, в которой тело покоится.