

обозначается обычно буквой k ; она равна¹⁾

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

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 движения²⁾. Поэтому полную энтропию тела можно написать в виде

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

¹⁾ Укажем для справок еще переводной коэффициент между градусами и электронвольтами:

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

²⁾ 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.

Будем предполагать тело замкнутым. Тогда наряду с энергией сохраняются полный импульс и полный момент импульса тела:

$$\sum_a \mathbf{P}_a = \text{const}, \quad \sum_a [\mathbf{r}_a \mathbf{P}_a] = \text{const} \quad (10,2)$$

(\mathbf{r}_a — радиусы-векторы частей тела). В состоянии равновесия полная энтропия S тела как функция импульсов \mathbf{P}_a имеет максимум при дополнительных условиях (10,2). Следуя известному методу неопределенных множителей Лагранжа, найдем необходимые условия максимума, приравняв нулю производные по \mathbf{P}_a от суммы

$$\sum_a \{S_a + \mathbf{a} \mathbf{P}_a + \mathbf{b} [\mathbf{r}_a \mathbf{P}_a]\}, \quad (10,3)$$

где \mathbf{a} , \mathbf{b} — постоянные векторы. Дифференцирование S_a по \mathbf{P}_a ¹⁾ даст в силу определения температуры:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_a} S_a \left(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a} \right) = - \frac{P_a}{M_a T} = - \frac{\mathbf{v}_a}{T}$$

($\mathbf{v}_a = \mathbf{P}_a / M_a$ — скорость a -й части тела). Поэтому, дифференцируя (10,3), найдем: $-\mathbf{v}_a / T + \mathbf{a} + [\mathbf{b} \mathbf{r}_a] = 0$, или

$$\mathbf{v}_a = \mathbf{u} + [\mathbf{\Omega} \mathbf{r}_a], \quad (10,4)$$

где $\mathbf{u} = T\mathbf{a}$, $\mathbf{\Omega} = T\mathbf{b}$ — постоянные векторы.

Полученный результат имеет простой физический смысл. Если скорости всех частей тела определяются формулой (10,4) с одинаковыми для всех частей \mathbf{u} и $\mathbf{\Omega}$, то это значит, что мы имеем дело с поступательным движением тела как целого с постоянной скоростью \mathbf{u} и его вращением как целого с постоянной угловой скоростью $\mathbf{\Omega}$. Таким образом, мы приходим к существенному результату: в термодинамическом равновесии замкнутая система может совершать лишь равномерное поступательное и вращательное движение как целое; никакие внутренние макроскопические движения в состоянии равновесия невозможны²⁾.

В дальнейшем мы будем обычно рассматривать неподвижные тела; соответственно, энергия E будет представлять собой внутреннюю энергию тела.

До сих пор использовалось лишь необходимое условие максимальности энтропии как функции импульсов, но не достаточное

¹⁾ Производную по вектору надо понимать как вектор, составляющие которого равны производным по составляющим вектора, по которому производится дифференцирование.

²⁾ Во избежание недоразумений отметим существующее исключение из этого правила: сверхтекучий жидкий гелий не может вращаться как целое. Это явление будет рассмотрено в другом томе этого курса; здесь укажем лишь, что приведенное доказательство в этом случае непригодно так как распределение скоростей подчиняется дополнительному условию (потенциальности сверхтекучего движения), при котором и должен отыскиваться максимум энтропии.

условие, налагаемое на ее вторые производные. Легко видеть, что последнее приводит к весьма важному заключению о том, что температура может быть только положительной: $T > 0^1$). Для этого нет даже необходимости фактически вычислять вторые производные, а достаточно произвести следующее рассуждение.

Рассмотрим неподвижное как целое замкнутое тело. Если бы температура была отрицательной, то энтропия возрастала бы при уменьшении своего аргумента. Ввиду стремления энтропии к возрастанию тело стремилось бы самопроизвольно распасться на разлетающиеся (с суммарным импульсом $\sum \mathbf{p}_a = 0$) части, так чтобы аргумент каждой из S_a в сумме (10,1) принял по возможности малое значение. Другими словами, при $T < 0$ было бы вообще невозможно существование равновесных тел.

Отметим, однако, уже здесь следующее обстоятельство. Хотя температура тела или какой-либо его отдельной части никогда не может быть отрицательной, могут оказаться возможными такие неполные равновесия, при которых отрицательна температура, соответствующая определенной части степеней свободы тела (подробнее об этом см. § 73).

§ 11. Адиабатический процесс

Среди различного рода внешних воздействий, испытываемых телом, особую группу составляют воздействия, сводящиеся к изменению внешних условий, в которых это тело находится. Под внешними условиями мы понимаем в широком смысле различные внешние поля. Практически наиболее часто роль внешних условий играет внешне заданный объем тела. В известном смысле этот случай тоже можно рассматривать как особого рода внешнее поле, так как ограничивающие объем стенки эквивалентны по своему действию потенциальному барьеру, препятствующему выходу молекул тела наружу.

Если тело не подвергается никаким другим воздействиям, кроме изменения внешних условий, то говорят, что тело *теплоизолировано*. Подчеркнем, что хотя теплоизолированное тело и не взаимодействует непосредственно с какими-либо другими телами, оно, вообще говоря, не является замкнутым, и его энергия может со временем меняться.

С чисто механической точки зрения теплоизолированное тело отличается от замкнутого лишь тем, что благодаря наличию переменного внешнего поля его функция Гамильтона (энергия) зависит явно от времени: $E = E(p, q, t)$. Если бы тело взаимодействовало также и непосредственно с другими телами, то оно само

¹⁾ Температура $T = 0$ (абсолютный нуль) лежит по шкале Цельсия при $-273,15^\circ$.