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 $-273{,}15°$.

по себе вовсе не имело бы функции Гамильтона, так как взаимодействие зависело бы не только от координат молекул данного тела, но и от координат молекул других тел.

Это обстоятельство приводит к тому, что закон возрастания энтропии оказывается справедливым не только для замкнутых систем, но и для теплоизолированных тел. Действительно, мы рассматриваем здесь внешнее поле как полностью заданную функцию координат и времени, пренебрегая, в частности, обратным действием самого тела на поле. Другими словами, поле является здесь чисто механическим, а не статистическим объектом, и в этом смысле можно сказать, что его энтропия равна нулю. Отсюда и вытекает сделанное выше утверждение.

Предположим, что тело теплоизолировано и что внешние условия, в которых находится тело, меняются достаточно медленно. Такой процесс носит название *адиабатического*. Покажем, что при адиабатическом процессе энтропия тела остается неизменной, т. е. процесс обратим.

Будем характеризовать внешние условия некоторыми параметрами, являющимися заданными функциями времени. Пусть, например, имеется всего один такой параметр, который обозначим буквой λ. Производная энтропии по времени dS/dt будет как-то зависеть от скорости $d\lambda/dt$ изменения параметра λ. Поскольку $d\lambda/dt$ мало, можно разложить dS/dt в ряд по степеням $d\lambda/dt$. Нулевой член этого разложения, не содержащий $d\lambda/dt$, исчезает, так как при $d\lambda/dt=0$ должно быть и $dS/dt=0$, поскольку энтропия замкнутой системы, находящейся в термодинамическом равновесии, при постоянных внешних условиях должна оставаться неизменной. Но и член первого порядка, пропорциональный $d\lambda/dt$, должен обращаться в нуль. В самом деле, этот член меняет свой знак при изменении знака $d\lambda/dt$, между тем как, согласно закону возрастания энтропии, dS/dt всегда положительно. Отсюда следует, что разложение dS/dt начинается с члена второго порядка, т. е. при малых $d\lambda/dt$ имеем

$$\frac{dS}{dt}=A\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)^2,$$

откуда

$$\frac{dS}{d\lambda}=A\frac{d\lambda}{dt}.$$

Следовательно, когда $d\lambda/dt$ стремится к нулю, обращается в нуль и $dS/d\lambda$, что доказывает обратимость адиабатического процесса.

Подчеркнем, что хотя адиабатический процесс обратим, отнюдь не всякий обратимый процесс адиабатичен. Условие обратимости процесса требует лишь постоянства полной энтропии всей замкнутой системы, а энтропии ее отдельных частей могут как возрастать, так и убывать. При адиабатическом же процессе выполняется более сильное условие — остается постоянной также и энтропия данного тела, которое само по себе составляет лишь часть замкнутой системы.

Выше мы определили адиабатический процесс как достаточно медленный. Точнее, внешние условия должны меняться настолько медленно, чтобы в каждый момент времени можно было считать тело находящимся в состоянии равновесия, соответствующего имеющимся в этот момент внешним условиям. Другими словами, процесс должен быть медленным по сравнению с процессами установления равновесия в данном теле [1]).

Выведем формулу, которая позволяет вычислять чисто термодинамическим путем различные средние значения. Для этого предположим, что тело совершает адиабатический процесс, и определим производную dE/dt от его энергии по времени. По определению термодинамическая энергия $E=\overline{E(p, q; \lambda)}$, где $E(p, q; \lambda)$ — функция Гамильтона тела, зависящая от λ как от параметра. Как известно из механики (см. I, § 40), полная производная по времени от функции Гамильтона равна ее частной производной по времени:

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial t}.$$

В данном случае $E(p, q; \lambda)$ зависит явно от времени посредством $\lambda(t)$, поэтому можно написать:

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}\frac{d\lambda}{dt}.$$

Поскольку операция усреднения по статистическому распределению и операция дифференцирования по времени могут, очевидно, производиться в произвольном порядке, имеем

$$\frac{dE}{dt} = \overline{\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt}} = \overline{\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}}\frac{d\lambda}{dt} \qquad (11,1)$$

(производная $\frac{d\lambda}{dt}$ есть заданная функция времени и может быть вынесена из-под знака среднего).

[1]) Фактически это условие может оказаться очень слабым, так что «медленный» адиабатический процесс может практически быть довольно «быстрым». Так, например, при расширении газа (скажем, в цилиндре с выдвигающимся поршнем) скорость поршня должна быть малой лишь по сравнению со скоростью звука в газе, т. е. практически может быть очень большой.

В общих курсах физики адиабатическое расширение (или сжатие) часто определяется как «достаточно быстрое». При этом имеется в виду другая сторона вопроса — процесс должен произойти настолько быстро, чтобы за это время тело не успело вступить в теплообмен с окружающей средой. Таким образом, имеется в виду условие, которое должно практически обеспечить теплоизолированность тела, а условие медленности по сравнению с процессами установления равновесия молчаливо подразумевается выполненным.

Очень существенно, что благодаря адиабатичности процесса стоящее в (11,1) среднее значение производной $\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}$ может пониматься как среднее по статистическому распределению, соответствующему равновесию при данном значении параметра λ, т. е. при имеющихся в данный момент времени внешних условиях.

Производную $\frac{dE}{dt}$ можно написать и в другом виде, рассматривая термодинамическую величину E как функцию от энтропии тела S и внешних параметров λ. Поскольку при адиабатическом процессе энтропия S остается постоянной, то имеем

$$\frac{dE}{dt}=\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S \frac{d\lambda}{dt}, \tag{11,2}$$

где буква под скобками показывает, что производная берется при постоянном S.

Сравнивая (11,1) с (11,2), находим

$$\overline{\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}}=\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S. \tag{11,3}$$

Это и есть искомая формула. Она позволяет вычислять термодинамическим путем средние (по равновесному статистическому распределению) значения величин вида $\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}$. С такими величинами сплошь и рядом приходится иметь дело при изучении свойств макроскопических тел, в связи с чем формула (11,3) играет в статистике весьма важную роль. Сюда относится вычисление различных сил, действующих на тело (причем параметрами λ являются координаты той или иной части тела; см. в следующем параграфе о давлении), вычисление магнитного или электрического момента тел (причем параметрами λ являются напряженности магнитного или электрического поля) и т. п.

Все рассуждения, которые мы провели здесь для классической механики, полностью переносятся и в квантовую теорию, только вместо энергии $E(p, q; \lambda)$ надо везде говорить о гамильтониане $\hat{H}$. Формула (11,3) примет при этом вид

$$\overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}}=\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S, \tag{11,4}$$

где черта означает полное статистическое усреднение, автоматически включающее в себя квантовомеханическое усреднение.