

ВЫПУСК

Библиотека КВАНТ

103



Я. А. Смородинский



Температура

Б Ю Р О



КВАНТУМ



БИБЛИОТЕЧКА

КВАНТ

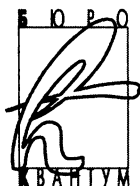
ВЫПУСК

103

Приложение к журналу
«Квант» № 5/2007

Я. А. Смородинский

Температура



Москва
2007

УДК 536.5(023)
ББК 22.36
С51

Серия
«Библиотечка «Квант»
основана в 1980 г.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Б.М.Болотовский, А.А.Варламов, В.Л.Гинзбург,
Г.С.Голицын, Ю.В.Гуляев, М.И.Каганов, С.С.Кротов,
С.П.Новиков, Ю.А.Осипьян (председатель),
В.В.Произволов, Н.Х.Розов, А.Л.Стасенко, В.Г.Сурдин,
В.М.Тихомиров, А.Р.Хохлов,
А.И.Черноуцан (ученый секретарь)

С51 Смородинский Я.А.

Температура. – 3-е издание. – М.: Бюро Квантум, 2007.
— 176 с. (Библиотечка «Квант». Вып. 103. Приложение к
журналу «Квант» № 5/2007.)

ISBN 5-85843-068-6

В книге рассказывается о том, как возникло понятие температуры и как создавалась температурная шкала. Описываются основные понятия термодинамики и статистической физики в той мере, в какой это можно сделать в рамках знаний учащихся старших классов. Специальные разделы посвящены методам измерения и получения низких температур, температурам таких интересных объектов, как звезды и черные дыры, высокотемпературной сверхпроводимости.

Для учащихся и учителей средних школ, лицеев и гимназий, для членов и руководителей физических кружков и факультативов, а также для всех тех, кому просто интересна физика

ББК 22.36

ISBN 5-85843-068-6

© Бюро Квантум, 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель популярной книги по физике двоякая. Прежде всего, из нее читатель может узнать нечто для себя новое. В этой книге про температуру собрано много фактов, о которых не написано в школьном учебнике. Хотя книга и популярная, но далеко не все, что в ней написано, можно понять до конца, поскольку не обо всем удастся хорошо рассказать без математики и без тех разделов физики, которые в школе не изучаются. Против этого недостатка есть только одно средство. Надо быть оптимистом. Пройдет время, читатель узнает и о статистической физике, и о квантовой механике. Тогда для него все рассказанное станет простым и понятным. На дорогах познания нет объездов; чтобы добраться до вершины, надо преодолеть подъемы и перевалы, какими бы тяжелыми они ни представлялись.

Но и не зная всех деталей, полезно в самом начале путешествия получить какое-то представление о том, где проходит дорога и в какие края она ведет. Именно этому должна помочь популярная книга; в этом и состоит ее вторая и, наверное, более важная цель.

В книге о температуре рассказывается о том, как возникают физические понятия, как появляются новые методы для измерения физических величин и как развитие физики приводит к тому, что старые, привычные понятия переходят во все новые и новые области физики, о самом существовании которых наши предшественники даже не подозревали.

В наше время физика превратилась в единую науку. Изучая один из разделов физики, мы неминуемо попадаем в другие, самые неожиданные ее области. И если физик сейчас спокойно рассуждает, как развивалась молодая Вселенная, или регистрирует события невообразимо малых масштабов, то он опирается на знания, добытые нашими предшественниками.

Интересно и поучительно, изучая физику, узнавать о трудах ученых прошлого, о том, как физика шла к своему единству, как удавалось преодолеть трудности и парадоксы, как исчезали заблуждения и рождалась истина. Однако история науки только тогда может чему-нибудь научить, если хорошо понимать ее современное содержание и ее цели.

В этой книге мы коснемся одной из глав этой истории – главы о тепле и температуре.

ВВЕДЕНИЕ

Что такое теплота – знают все. Из школьного учебника известно, что частицы в газах, жидкостях и твердых телах находятся в непрерывном хаотическом движении и что это движение воспринимается как тепло. Энергия неупорядоченного движения частиц, усредненная по их огромному числу, определяет температуру.

Но теория тепла возникла не сразу. Очень долго не могли понять ни что такое тепло, ни какая разница между температурой и теплом. Физика такая, какой мы знаем ее сейчас, – наука сравнительно молодая. Еще 200 лет назад законы природы представлялись как разрозненные правила, выведенные из опыта и почти не связанные между собой. Лишь механика могла соперничать с математикой своей строгостью и стойкостью. Только в механике умели выводить формулы, с помощью которых можно было аккуратно рассчитывать машины. К механике приближалась по строгости оптика (геометрическая оптика, как мы сейчас ее называем).

Физики стремились понять, что объединяет разные разделы науки о природе. Одни из них считали, что все явления надо объяснять, опираясь на механику, и что все в природе состоит из мельчайших частиц: атомов, монад, корпускул (как называли такие частицы в разное время). Другие настаивали на том, что первичным в природе являются жидкости и что Вселенная заполнена всепроникающей субстанцией – эфиром. Тепло также считали одной из жидкостей, и теория теплорода была весьма популярной основой учения о тепле. Многие связывали тепло с движением молекул. Так, в частности, думал М.В.Ломоносов. Но превратить общие рассуждения в строгую науку было нелегко. Понятие об атомах долго казалось не нужным для теории тепла. Происходили удивительные вещи – из наивных представлений о теплороде были выведены правильные результаты.

Лишь в середине XIX века теория теплоты стала приобретать современные очертания.

Науке о тепле и посвящена эта небольшая книга. Чтобы как-то ограничить себя, автор в качестве темы выбрал температуру.

ГРАДУСЫ И ТЕМПЕРАТУРА

История о том, как научились измерять температуру, интересна и необычна. Термометры были придуманы за много лет до того, как люди поняли, что именно они измеряют.

Измеряя углы на небе, расстояния на земле или даже время, люди знали, что они делают. О температуре же этого сказать было нельзя. Температура связана с весьма неопределенными понятиями тепла и холода, которые располагались в сознании человека где-то «рядом» с запахом, вкусом. Но запах и вкус почти не измеряли (по крайней мере, точно). Никто не спрашивал и не пытался определить, во сколько раз одно блюдо вкуснее другого или на сколько запах сена отличается от запаха роз. Теплые и холодные тела всегда можно было расположить в один ряд и на ощупь установить, какое из двух тел теплее.

Человек с незапамятных времен знал, что когда два тела плотно соприкасаются, между ними устанавливается (как мы сейчас говорим) тепловое равновесие. Опуская в воду руку, можно оценить, до какой степени вода нагрета.

Печь нагревает воздух в комнате. Металлический стержень, нагреваемый с одного конца, прогревается целиком. Всюду в природе существуют потоки тепла. В этом естествоиспытатели давно видели проявление великих законов природы.

О том, что такое потоки тепла, что такое тепловое равновесие и что означает степень нагрева тела, существовали разные мнения.

Античные ученые и схоласты средневековья сопоставляли с теплом и холодом свойства притяжения и отталкивания. Такое определение мало что могло объяснить. В нем таилось глубокое заблуждение, что тепло и холод – это разные вещи. Понять, что холод – недостаток тепла, а не другая субстанция, было не так легко. Такая ошибка повторялась не раз. Верили в две электрические жидкости – положительную и отрицательную, в два магнетизма – северный и южный, в два типа лучей – калорические и фригорические (т.е. лучей тепла и холода). Наука долго не могла избавиться от этого заблуждения.

И все же в этих понятиях отражалось новое понимание связи между нашими ощущениями и эффектами внешнего мира. Вот что писал философ XVII века Пьер Гассенди: «Холод производит особый и хорошо нам знакомый эффект на органы чувств; так как холод антагоничен теплу, то атомы, ему соответствующие, должны быть по своей природе противоположны создающим ощущение тепла. Тепло имеет свойство распространяться, а холод обычно сжимается; атомы, им соответствующие, должны иметь особые массы и особые формы, должны двигаться особым образом и генерировать то, что мы называем теплом».

Гассенди мог лишь догадываться о движении атомов и не имел представления о кинетической энергии, но все же не сомневался в объяснении тепла движением частиц, которых никто еще не видел. Такую смелость нельзя не отметить. Ведь и в наши дни мы объясняем свойства элементарных частиц, обращаясь к кваркам, которых также не обнаружили в свободном состоянии.

Наверное, врачи были первыми, кому понадобилась сравнительная и притом довольно точная шкала теплоты тела. Они очень давно заметили, что здоровье человека как-то связано с теплотой его тела и что лекарства способны изменять это качество. Лекарствам приписывалось охлаждающее или согревающее действие, и степень этого действия определялась градусами (ступенями – по-латыни). Однако холод и тепло не были противоположными качествами: тепло умерялось влажностью, а холод – сухостью. Великий врач древности Гален – он жил во II веке – учил, что действие лекарств надо оценивать по восьмиградусной шкале: четыре градуса тепла и столько же градусов холода. Лекарства надо было смешивать, чтобы они могли понизить жар или согреть испытывающего озноб.

Смешивание жидкостей вообще играло большую роль в учении Галена. Так, ученый утверждал, что темперамент человека создается смешением четырех жидкостей, о которых говорил еще Гиппократ.¹ Умеренность, соразмерность при смешивании по-латыни называется *temperatura*. Отсюда и происходит термин, прочно вошедший в актив современной науки, – *температура*. (Система жидкостей и градусов была не слишком логична, но все-таки идея была высказана – градусы появились в науке.) Однако в науке этот термин долго не использовался.

¹ Жидкостей было четыре: кровь, слизь, черная желчь, желтая желчь; они порождали сангвиников, флегматиков, меланхоликов и холериков (четыре темперамента).

Лишь в XVII веке стали говорить о температуре в современном смысле, новое слово понадобилось только тогда, когда научились измерять степень нагретости тела.

Врачи очень поздно поняли, что здоровые люди имеют практически одну и ту же температуру. Степень нагретости тела относили не к состоянию здоровья человека, а к его темпераменту. Врачи долго не понимали и того, что высокая температура (горячка) есть проявление болезни, а не сама болезнь.

В 1578 году Иоганн Гослерус издал книгу «Логика медика», в которой подробно описал такие взгляды. Он писал, что четвертый градус тепла считается нормальным для жителей экватора, а четвертый градус холода — для жителей полюса. Ноль градусов он приписывал для живущих на широтах 40–50°. Каждый градус тепла и холода он делил на три части, так что в итоге у него было 12 градусов тепла и столько же холода (по одному градусу на 10° широты). Таким образом, у Гослеруса получилась некая 24-градусная шкала, но как он измерял температуру, мы не знаем. Он полагал, что нормальной температуре жителя Антверпена (51°28′ северной широты) отвечает первый градус холода — и из этого значения врач должен исходить, прописывая лекарства. Таким образом, от древних врачей осталась (хотя и плохо определенная) 24-градусная шкала теплового действия лекарства.

Интересно, что вопросы, волновавшие ученых Запада, совсем не трогали философов Китая и Японии. У них не было никаких инструментов для того, чтобы определить, насколько тело теплое. Сопоставление явлению шкалы и числа, описание явлений формулами и числами было чуждо их философской системе. В этой системе не было места температуре: ученые и врачи спокойно обходились без этого понятия. В Китае термометр появился лишь в 1670 году, его привез туда миссионер Фердинанд Вербье. В те же годы в Японии математик Такаказу Секи писал книги, не уступающие европейским, но математические строгости не нашли плодородной почвы и исчезли.

Но все же интересно, что наука могла развиваться двумя разными путями, восточным и западным, и что только в XX веке эти пути сливаются в единый путь.

Уже в наше время от восточных философов в физику пришли слова *цвет* и *аромат* — слова, которые относят к скрытым свойствам элементарных частиц. В китайских книгах цвет, аромат и звук характеризовали формы активности материи.

Такие наблюдения наводят на интересные размышления, но нам пора вернуться к нашей теме. Если открыть «Словарь

церковно-славянского и русского языка», изданный в середине прошлого ² века, то мы прочтем там, что температура есть «мера сгущения теплорода, показываемая в градусах термометром». Посмотрим также слово «теплород»: «вещественная причина жара, тепла и холода; непостижимо тонкая жидкость, изливающаяся из Солнца и проникающая во все тела физического мира, невидимая, невесомая и только осязанием ощущаемая».

Так могли писать через два века после Галилея!

ОТ ГАЛИЛЕЯ ДО ЦЕЛЬСИЯ

Никто из современников Галилея не мог сравниться с ним в умении увидеть великие законы в простых явлениях. Все слышали о том, как много он узнал, размышляя о падении тел на Землю. Но не так хорошо известно, что он был одним из первых (если не первым), кто писал о механической природе тепла. Любопытен повод, который побудил Галилея к таким высказываниям.

Осенью 1618 года над Римом появились две кометы. Небесные события всегда вселяли в людей страх или надежду. Интерес к науке необычайно возрос. Люди требовали объяснений и прогнозов. Чезарини (ученик Галилея) пишет из Рима своему учителю в декабре этого же года: «Даже ничем не интересующиеся люди встряхнулись и даже последние лентяи всего города вскакивают со своих постелей, так что Вы можете себе представить, какое возбуждение вызвало появление двух комет и какие глупые разговоры оно породило». Возникла большая дискуссия о природе комет. Со стороны иезуитов выступает Орацио Грасси, с ним спорит ученик Галилея Марко Гвидуччи — консул Флорентийской академии. В обоих выступлениях много места занимают рассуждения об общих целях науки.

В спор вступает и Галилей, он публикует книгу, названную им «*El saggiaatore*» («Тот, кто взвешивает золото»), в которой очень подробно излагает свои взгляды на природу физических явлений. Эта книга считается одним из шедевров итальянской прозы и до сих пор служит несравненным образцом полемической литературы. В ней Галилей говорит, в частности, о нагревании твердых тел при трении и приводит другие доказательства механической природы тепла. Однако он не знал, что механическим путем можно нагреть не только твердые тела, но и жидкости и даже газы.

Во времена Галилея естествоиспытатели почти ничего не

² Теперь уже позапрошлого века. (Прим. ред.)

умели измерять. Даже самое простое измерение длины или объема встречало трудности, так как не существовало никаких общепринятых эталонов длины. Меры длины в разных местах были разные, и сравнивать их было хлопотным делом. Измерять время было еще сложнее. Существовали, конечно, в обиходе часы — солнечные, водяные, песочные, но все они совсем не годились для сколько-нибудь точного измерения небольших интервалов времени. Законы механики могли быть открыты Галилеем только потому, что он один из первых понял, как важно производить точные измерения.

К изучению тепловых явлений Галилей подошел с тех же позиций; прежде всего он занялся тем, как измерить температуру тела. Термометры, которые делал Галилей (около 1597 г.), состояли из стеклянного шара, наполненного воздухом; от нижней части шара отходила трубка, частично заполненная водой и заканчивавшаяся в сосуде, также наполненном водой. Когда воздух в шаре расширялся или сжимался, уровень воды в стеклянной трубке изменялся, что и служило указанием на степень нагрева, например, руки, прикоснувшейся к шару. Однако высота столбика зависела как от температуры, так и от атмосферного давления, и получать сколько-нибудь точные результаты с помощью такого термометра было невозможно. О барометре же во времена Галилея ничего не знали. Только ученик Галилея Торричелли смог установить связь между высотой столбика ртути и атмосферным давлением. При Галилее сама идея, что воздух может давить на землю, казалось неприемлемой. Итак, термометр Галилея измерял довольно неопределенную величину, но все же позволял сравнивать температуру в одно и то же время и в одном и том же месте.

Термометр Галилея не имел никакой шкалы, так что выразить его показания числом было невозможно. Нельзя было, конечно, и сравнивать показания разных термометров или показания одного прибора в разное время. В начале XVII века врач и анатом Санкторио из Падуанского университета с помощью довольно сложного термометра (который уже имел шкалу) начал измерять температуру человеческого тела, помещая конец изогнутой трубки в рот. Собственно, Санкторио изучал не саму температуру, а скорость ее повышения за время, пока маятник качнется 10 раз. По его мнению, динамика лучше отражала состояние здоровья пациента, чем стационарная температура. В 1612 году он издал в Венеции книгу «Комментарии к медицинскому искусству Галена» (авторитет Галена сохранялся более 150 лет), в которой описывал, как измерять «теплую и холодную

температуру воздуха во всех областях и частях тела...» Галилея и Санкторио можно считать первыми, кто понял пользу измерения температуры.

Надо иметь в виду, что из-за несовершенства термометра измерение температуры человеческого тела было делом непростым и занимало много времени – полчаса и больше. Доверия к таким процедурам у врачей не было, и это начинание не было поддержано. Только к концу XVII века в Голландии Боргаф и его ученики начали систематическое исследование температуры человеческого тела.

В Италии искусство изготовления термометров необычайно развилось в Тоскане, где члены Флорентийской академии впервые стали систематически измерять давление, влажность и температуру воздуха. Термометры были запаяны, их заполняли не водой, а спиртом, и ими можно было пользоваться даже тогда, когда вода замерзала. Флорентийские мастера были очень искусны. Они изготавливали стеклянные термометры, нанося на них деления, так что ими можно было измерять температуру с точностью примерно 1 градус (по современной шкале). В Академии были даже термометры, наполненные ртутью, но они не понравились академикам.

Термометры флорентийских мастеров представляли собой очень красивые приборы, почти произведения искусства. Но, как это бывает, после них искусство изготовления термометров резко упало. Флорентийские академики называли свою академию «Академией опыта». Она была учреждена во Флоренции в 1657 году, но еще в 1638 году Гаспар Энс опубликовал книгу «Математический чудотворец», в которой была глава «О термометре, или Дребблевом инструменте, посредством которого исследуется градус тепла или холода, находящегося в воздухе». Сочинение Энса знаменательно тем, что в нем описана 8-градусная температурная шкала и появилось слово «термометр». Слово «температура» встречалось и раньше. Так, его можно найти в книге Лерешона «Математические развлечения», вышедшей в 1624 году.; может быть, откуда его заимствовал и Энс.

Что же касается «Дребблева инструмента», то

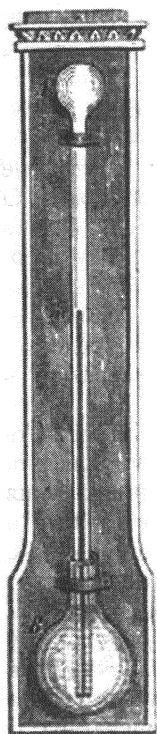


Рис. 1. Воздушный термометр Дреббля

речь шла о термометрах (рис. 1), изготовленных соотечественником Галилея Корнелием Дребблем, который занимался изучением расширения нагретых газов. Очень возможно, что Дреббл сам придумал термометр. Он много занимался исследованиями расширения тел и даже изобрел машину, которая работала на расширении жидкости. Назвал он ее «вечным двигателем», поскольку она работала без помощи человека.

На неодинаковой расширяемости при нагревании различных металлов основывается устройство металлических термометров (рис. 2)

История термометра многим обязана одному из удивительнейших людей XVII века – Отто фон Герике. Кроме того что он был бургомистром Магдебурга и часто разъезжал с дипломатическими поручениями по разным городам Европы, Герике оставил о себе хорошую память и в науке. Его опыт с магдебургскими полушариями, которые не могли разорвать 16 лошадей, вошел в историю физики. Для того чтобы откачать воздух из полушарий, Герике построил первый вакуумный насос. Он изготовил также первый барометр, похожий на прибор Галилея, но с очень длинной трубкой. Герике первый стал систематически измерять атмосферное давление и попытался обнаружить связь между изменением давления и погодой. Не удивительно, что Герике построил и сравнительно хороший термометр. Он состоял из латунного шара, заполненного воздухом, и изогнутой в форме буквы U трубки со спиртом. Как и в барометре, в термометре Герике температуру указывал деревянный человечек, который с помощью шнура и блока был связан с латунным поплавком, плававшим в открытом конце термометра.

Термометр Герике висел на стене его дома. Герике надо было знать температуру воздуха в каких-то абсолютных единицах, для того чтобы можно было сравнивать температуру воздуха в разных местах. Для этой цели на термометре Герике в середине шкалы стояла точка, около которой указатель останавливался при первых заморозках, – эту точку и выбрал Герике за начало шкалы. Ясно, что такой выбор был наивен, но все же Герике сделал первый шаг на пути к построению температурной шкалы.

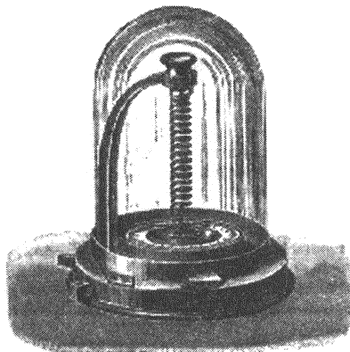


Рис. 2. Металлический термометр Брегета

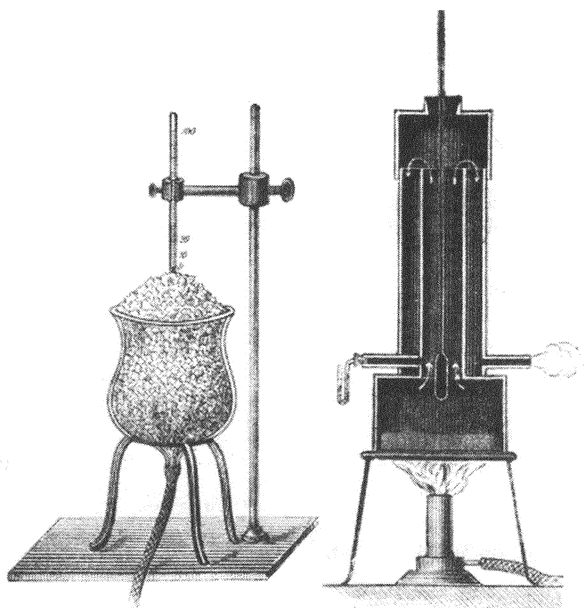


Рис. 3. Определение точки таяния льда и точки кипения воды

На возможность избрать в качестве опорных точек термометра точку кипения воды и точку таяния льда (рис.3) указал Гюйгенс в 1655 году. Он же предложил обозначить эти точки 100 градусов (100°) и ноль градусов (0°). Он прямо писал о том, что при таком выборе можно будет сравнивать температуру («наблюдательную степень теплоты», как он ее называл) в разных местах, не перенося один и тот же термометр с места на место.

Упомянем еще и работу Ньютона «О шкале степеней тепла и холода», опубликованную в 1701 году, в которой описана 12-градусная шкала. Ноль он поместил там же, где помещаем его сейчас и мы, — в точке замерзания воды, а 12° отвечали температуре здорового человека. Ньютон, таким образом, уже в очень четкой форме говорил о температурной шкале; по-видимому, и другие физики того времени вплотную подошли к этой идее. Но термометр еще не стал физическим инструментом.

Прошло еще немного времени, и мысль о постоянных точках на шкале температур стала общепринятой. В 1703 году Гийом Амонтон, комментируя Ньютона, описал в мемуарах Парижской академии новый термометр. В этом термометре измерялось не увеличение объема воздуха при нагревании, а изменение его

давления, для чего воздух запирался столбиком ртути. В новом термометре Амонтон ввел постоянные точки отсчета – точку кипения воды (он не знал еще, что эта температура зависит от давления) и, как это ни удивительно, «ту значительную степень холода», при которой воздух теряет всю свою упругость. Свой «абсолютный ноль» он выбрал со значительной ошибкой, поместив его по современной шкале примерно на 240° ниже нуля (но все же это было немалое достижение). К концу своей научной деятельности Амонтон построил и полностью запаянный термометр, сделав его, наконец, совсем не зависящим от давления атмосферы.

Много интересного в эволюции термометра сделал современник Ньютона Гук. Он усовершенствовал флорентийский термометр с градуированной шкалой и учредил первый эталон термометра, с которым сравнивались рабочие приборы.

Первый современный термометр был описан Даниэлем Фаренгейтом, известным инструментальным мастером. Современников удивило, что термометры, изготовленные Фаренгейтом, согласовывались между собой. «Секрет» Фаренгейта был просто в том, что он очень аккуратно наносил деления на шкалу, используя для этого несколько «опорных» постоянных точек. В 1709 году, когда зима в Англии была особенно суровой, Даниэль Фаренгейт построил спиртовой термометр, где нулевая точка отмечала самую низкую температуру той зимы. Эту температуру он получал, смешивая поваренную соль и нашатырь. В 1714 году Фаренгейт заменил спирт на ртуть которая расширялась и сжималась больше, чем спирт. Кроме «зимней» точки, Фаренгейт выбрал вторую точку, погружая прибор в смесь тающего льда, поваренной соли и нашатыря. Расстояние между этими двумя точками Фаренгейт разделил на 32 части. Свою шкалу он проверял, измеряя температуру человеческого тела. Новая точка попадала на 96° . Позднее появилась еще и четвертая «опорная» точка – точка кипения воды. Она находилась при 212° . Фаренгейт считал нормальной для человека температуру 96° , в то время как мы считаем $36,6^{\circ}$ по Цельсию ($36,6^{\circ}\text{C}$), т.е. 98° по Фаренгейту (98°F). Измерение температуры было в те времена делом нелегким и не быстрым. Термометр флорентийцев под мышку не поставить, столбик термометра падал быстро и медленно нагревался, когда конец длинной трубки брали в рот, как это описывал Санкторио. Наверное, Фаренгейт измерял температуру какого-то участка тела, до которого легко добраться, и тогда температура могла быть ниже. Даже в наше время не все пришли к согласию; американец считает, что у него нормальная

температура, если термометр покажет 98,5 °F, т.е. 37 °C. И это не заблуждение – американец берет термометр в рот, где температура немного выше. И в простых делах легко запутаться!

Разные термометры Фаренгейта можно было сверять друг с другом, сравнивая их показания в разных «опорных» точках шкалы. Поэтому они прославились своей точностью.

Во Франции в употребление вошла шкала Реомюра (около 1740 г.), построенная на точках замерзания воды (0°) и ее кипения (80°). Реомюр из своих измерений вывел, что вода расширяется между этими двумя точками на 80 тысячных своего объема.³

Современная шкала Цельсия была предложена в 1742 году. Шведскому ботанику не понравились отрицательные температуры, и он счел нужным, как и Делиль, перевернуть старую шкалу и поместить ноль в точку кипения воды, а 100° – в точку ее замерзания. Но такая шкала не завоевала популярности и была очень скоро «перевернута» обратно.

В 1727 году в Петербурге, в здании Кунсткамеры на Васильевском острове, открылась Астрономическая обсерватория. Среди приборов в ней были термометры с разными шкалами: Фаренгейта, Реомюра и Делиля – основателя обсерватории. Термометр Делиля показывал 0°, когда кипела вода, и 150° (у некоторых термометров 120°), когда таял лед. Таким образом Делиль хотел устранить отрицательные температуры. Можно добавить еще несколько слов о термометре со шкалой Делиля. Ртутные термометры петербургского академика Делиля были весьма популярны в России в первой половине XVIII века. Сохранился великолепно исполненный термометр Делиля в золоченой раме, сделанный резчиком и механиком Иваном Шориным в 1739 году. К нижней его части прикреплен гигрометр. Шкала этих термометров была разделена на 150 частей. Термометры были хорошо сделаны, но все же не продержались долго, уступив место термометрам Реомюра.

До революции в России была принята шкала Реомюра – термометры Реомюра висели на улицах и во всех домах. Лишь в 30-х годах они были вытеснены термометрами Цельсия. В Англии и США до сих пор распространен термометр Фаренгейта, и, читая английские книги, не следует удивляться, что мясо надо запекать при температуре 350–400 градусов и что температура ребенка 98 градусов не вызывает тревоги у матери.

К истории термометра следует добавить еще две даты. Мак-

³ Правильное значение 84/1000

симальный термометр (рис.4), т.е. термометр, у которого столбик ртути не падает, когда его убирают от пациента, был введен



Рис. 4. Медицинский максимальный термометр

в практику Эйткином в 1852 году, а современный вид медицинский термометр приобрел только в 1870 году, когда его сделал Клиффорд Олбат. По принципу устройства, с медицинскими термометрами схожи термометры для определения температуры морских глубин (рис.5).

После Цельсия вопрос о выборе опорных точек и о величине градуса был решен на многие годы. Градус Цельсия, определенный как $1/100$ «расстояния» по шкале термометра от точки кипения воды до точки ее замерзания, вошел в практику. Но физика и техника стали требовать более точного определения температуры, а для этого надо было решить, как точнее воспроизводить условия, при которых тает лед или кипит вода. Когда-то во времена Галилея даже тот факт, что процесс кипения воды зависит от давления, не очень волновал физиков. Но и при одном и том же давлении атмосферы кипение воды происходит при разных температурах в зависимости от количества примесей. Уже в наше время установлено, что если отложить по шкале температуры сто раз градус Цельсия от точки плавления льда, то мы «проскочим» точку кипения воды на несколько десятых процента. Градус Цельсия нельзя теперь определять как $1/100$ расстояния «плавление льда — кипение воды».

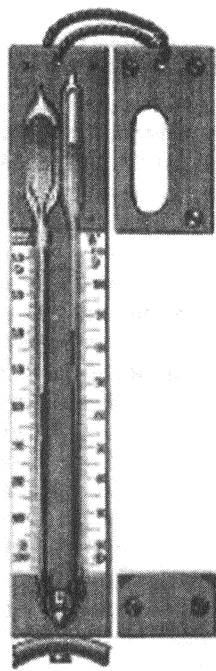


Рис. 5. Термометр для измерения температуры глубин моря Миллер-Каселла

Разделить на какое-то число равных частей шкалу тоже, оказывается, непростое дело. Если бы жидкость, заполняющая трубку термометра, расширялась равномерно, то задача бы упростилась. Но коэффициент расширения сам зависит от температуры, а для того чтобы проверить эту зависимость, надо иметь точный термометр. Чтобы выйти из

этого положения, приходится вводить промежуточные опорные точки, точки с температурой, фиксированной точками плавления или кипения (или тройными точками) каких-либо других веществ. Проблемами температурной шкалы и градуса Цельсия занялся новый раздел науки – метрология; при этом возникли и новые практические проблемы – проблемы, неведомые пионерам термометрии.

Современная промышленность использует очень широкий интервал температур. Еще больший интервал используется в научных исследованиях: от тысячных долей кельвина при изучении очень тонких квантовых свойств вещества до миллионов кельвинов в установках, исследующих пути достижения термоядерного синтеза. Эти температуры надо уметь не только создавать, но и точно измерять. Чтобы превратить простые слова учебника о градусе Цельсия (или о кельвине) в практическую единицу, потребовались многие десятилетия упорного труда.

ТЕПЛОТА И ТЕМПЕРАТУРА

Надо сказать, что и после создания термометра физики не сразу задумались о том, как зависят от температуры свойства тел. Только само явление теплового расширения находилось в кругу интересов физиков. Но и для этой задачи физики не были подготовлены. Шкала термометра строилась путем деления на равные части отрезка между двумя опорными точками. А можно ли утверждать, что градус вблизи $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ тот же, что и вблизи $100\text{ }^{\circ}\text{C}$? Да и что означают одни и те же градусы в окрестности разных температурах? Как их сравнить? Такие вопросы появились только в XIX веке. И хотя связь давления и объема газа была исследована еще в середине XVII века, закон зависимости этих величин от температуры был открыт только после того, как был пройден рубеж XIX века. Но к началу XIX века термометр стал совсем обычным прибором. Однако о том, что измеряет термометр, единого мнения не было еще долго.

К этому времени свойства газов были основательно исследованы. Связь давления газа с его объемом была выяснена еще в 1662 году. Знаменитый закон, который мы называем законом Бойля – Мариотта, на самом деле был обнаружен Тоунлеем, учеником Бойля, которому пришлось в голову сравнить столбцы чисел в лабораторном журнале своего учителя. Мариотт к этому закону имел слабое отношение, он занимался воздушными шарами, и то лишь 15 лет спустя, в 1679 году, и, конечно, использовал открытие Бойля. Впрочем, в истории науки таких

случаев много. Тот, кто увидел пользу от открытого явления и эффективно его использовал, становился порою рядом с первооткрывателем.

Вторая половина газового закона была открыта еще через четверть века; в 1702 году Дальтон и Гей-Люссак измерили зависимость объема газа от температуры. Аккуратно сформулировать этот закон было не очень легко, так как для этого надо было уже уметь хорошо измерять температуру. Поэтому коэффициент α в законе Гей-Люссака

$$V = (1 + \alpha t) V_0 \quad (V_0 - \text{объем при } t = 0 \text{ } ^\circ\text{C})$$

долго просуществовал с ошибкой. Гей-Люссак считал его равным $1/266$, Карно принимал его равным $1/267$, Менделеев использовал почти современное значение $1/273$. Но к этому времени физики не очень продвинулись в понимании того, что же такое теплота.

Даже в механике долго путали разные понятия: сила, энергия, импульс. Механики XVIII века спорили о том, что является мерой движения – кинетическая энергия или количество движения. Спорящие стороны не могли различить действие силы за единицу времени, измеряемое изменением количества движения, и ее действие на единицу пути, измеряемое изменением кинетической энергии. Кинетическую энергию долго называли «живой силой» – в отличие от «мертвой силы», например потенциальной энергии сжатой пружины. Несовершенство языка науки тормозило ее развитие.

Понятия «тепло» и «температура» разделить было еще труднее. Когда нагревают тело, температура его повышается. Когда тепло перетекает от одного тела к другому, температура одного тела падает, а другого – повышается. Тепло во многих случаях ведет себя как ручей, текущий с горы в долину. Аналогия между теплом и жидкостью стала еще более убедительной после открытия электрических явлений; электрический ток также течет по проводам, как река, выравнивая потенциалы между двумя заряженными телами.

В 1893 году французский физик Бриллюэн писал так: «Что касается меня, то я остаюсь при убеждении, что определение температуры тела как количества энергии, потенциальной или кинетической, полной или частичной, одной обыкновенной материи представляется ошибочным. Температура, определяемая таким образом, будучи довольно просто связанной с термодинамическими свойствами газов, не имеет, по-видимому, никакой связи с условиями равновесия при излучении в пространство,

свободное от материи. В этом последнем случае неизбежное вмешательство эфира привело г. Буссинеска к совершенно иному определению температуры — определению, которое очень мало известно, но кажется мне гораздо более удовлетворительным и плодотворным...» Интересно посмотреть, что это за определение температуры, которое так понравилось Бриллюэну.

В давным-давно забытой всеми статье «Исследование принципов механики, молекулярного строения тел и новой теории совершенных газов», которая была напечатана в 1773 году, Буссинеск так определил температуру: «Можно назвать абсолютной температурой небольшого объема эфира половину живой силы, которой он обладает при единице массы, или количество, пропорциональное ей». Сейчас нелегко вложить смысл в это определение, мы привели его только для того, чтобы подчеркнуть, какими трудными для понимания порой оказываются вещи, которые потом становятся простыми.

Можно все же понять, почему появились столь непонятные нам высказывания. Дело в том, что кроме газов, которые не так уж трудно представить как собрание молекул (по крайней мере, в конце XIX века так уже считало большинство), существовало еще излучение. Излучение, источником которого могли служить, например, атомы газа, несет с собой энергию, интенсивность излучения (или распределение энергии по длине волны вдоль спектра) определяется температурой излучающего газа. Энергия излучения казалась не связанной с атомами, и понять его природу было очень трудно.

Трудной была и задача определения закона распределения энергии по спектру; над ее решением работали самые сильные физики того времени. К этой задаче мы еще вернемся, сейчас же надо лишь почувствовать, сколь трудно объяснить, куда уходит энергия, которую газ отдает на излучение. Электромагнитные волны считались тогда колебанием мировой среды — эфира, непрерывно заполняющего все пространство, а потому именно эфир и должен был быть носителем тепловой энергии и вместе с ней и температуры.

Развитие науки — необычайно интересный и сложный процесс. Можно любоваться красотой избранного пути, только находясь в его конце; вначале наука представляется запутанным лабиринтом, где почти все проходы кончаются тупиками. Но уроки истории науки часто не идут впрок: новые исследователи столь же уверенно устремляются по неверным дорогам, верный же путь удастся найти лишь тем, кто может преодолеть консерватизм своего мышления.

Трудности с излучением возникли не на пустом месте. Еще Кельвин не мог понять, какая доля энергии в газе приходится на колебания молекул. Молекулу представляли себе в виде очень маленького упругого шарика, подобного сложному, запутанному клубку пружинок, каждая из которых должна забирать свою долю энергии. Но такая модель явно противоречила опыту. Количество теплоты, которое надо затратить на нагревание газа на один градус, т.е. теплоемкость газа, было таким, какое должно было тратиться на движение молекулы как целого; на долю колебаний практически ничего не оставалось. Кельвин был в полном недоумении и даже думал, что теоремы кинетической теории тепла, открытые Максвеллом, неверны.

О кинетической теории мы еще будем говорить подробно. Здесь мы только подчеркнем, что к простому для нас сейчас представлению о движущихся атомах было не так-то легко привыкнуть. Главным препятствием этому было излучение, которое совсем не похоже на собрание атомов и казалось непрерывной средой.

Тепловое излучение обладало парадоксальным свойством, которое демонстрировали еще в конце XVIII века. Если в фокусе вогнутого зеркала помещали кусок льда, то термометр, находящийся в фокусе другого зеркала, тоже вогнутого, показывал понижение температуры. Непонятно, что происходило в пустом пространстве, если оно служит проводником не только тепла, но и холода – ведь тепло и холод долго считали разными субстанциями. Говорили о двух типах лучей – калорических и фригорических, но это только удаляло физиков от истины.

Парадоксы с излучением и теплоемкостью казались ловушкой, хитро подстроенной природой. Из этой ловушки физик, верящий в классическую физику, не мог выбраться. Кельвин пытался найти выход в том, что температура не связана с колебаниями молекул и определяется только их поступательным движением (совсем как у Буссинеска, рассуждавшего об эфире). А были и другие ученые, предшественники Кельвина, утверждавшие, что надо обращать внимание только на колебания молекул. Кинетическая теория газа с трудом пробивала себе дорогу, заполняя физику парадоксами.

Как мог знать Кельвин, что классическая физика в принципе не могла разрешить возникшие парадоксы? Решение пришло только с квантовой гипотезой Планка. Но еще до открытия Планка на правильный путь вступил Нернст. Именно он первый понял, что некоторые типы движения не участвуют на равных правах в распределении энергии, что они «замораживаются»

при низких температурах и вступают в игру только при высоких. Эти глубокие идеи позволили Нернсту угадать закономерности явлений вблизи абсолютного нуля, хотя их реальный смысл стал ясен лишь много позже — в квантовой механике.

Планк и Нернст принадлежали к тем физикам старого поколения, которые с энтузиазмом встретили новые идеи XX века. Именно они ввели Эйнштейна в круг крупнейших физиков своего времени. Оба они дожили до тех дней, когда их идеи вошли составной частью в великое здание квантовой физики.

ТЕПЛОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Понятие «тепловое равновесие» очень часто встречается в теории тепла, и нам необходимо сказать о нем несколько слов перед тем, как мы перейдем к дальнейшему рассказу. Наиболее просто понять, что такое тепловое равновесие, в случае одноатомного газа. Если газ в сосуде ведет себя так, что во всех точках сосуда температура одинакова, — естественно, что при этом и температура стенок сосуда также всегда одна и та же, — то газ находится в тепловом равновесии. Это значит, что в таком газе тепло не перетекает из одной части сосуда в другую, в нем не меняются ни давление, ни химический состав и вообще, с точки зрения классических тепловых явлений, в газе «ничего не происходит».

Великим законом природы мы должны считать тот факт, что тепло всегда перетекает от горячего тела к холодному, т. е. что температура соприкасающихся тел стремится выровняться. В механике процессы могут протекать по-разному: маятник может качаться в разных плоскостях, колесо можно вращать в любую сторону. С теплотой дело обстоит по-другому: горячий чайник остывает в комнате сам по себе, но сам по себе он не может нагреться; чтобы охладить холодильник, надо совершить работу. Можно нагреть комнату электрическим камином, но нельзя нагреть камин только за счет охлаждения комнаты. Тепло течет всегда так, чтобы температуры выравнивались, чтобы система переходила в состояние теплового равновесия. Переход в состояние теплового равновесия может быть сложным и достаточно долгим процессом.

Мы говорим, что сосуд теплоизолирован, когда поток тепла сведен к минимуму (так устроен, например, термос). Бывают и более хитрые случаи. В нагретой плазме температура электронов может отличаться от температуры ионов (это как бы смесь газов разной температуры), температура между ними выравнивается сравнительно медленно, так что в плазме в одном месте могут

быть две температуры. Каждая из систем – электроны и ионы – находится в тепловом равновесии; электроны – между собою, ионы – между собою. Поток же тепла между ионами и электронами мал, и поэтому температуры ионов и электронов выравниваются медленно. Мы встретимся с такими потоками, когда будем говорить о Вселенной или о магнитном охлаждении кристаллов.

Сейчас мы подчеркнем еще раз: в природе соприкасающиеся тела стремятся выровнять свои температуры. Если в систему не поступает энергия в виде тепла или в другой форме, то система переходит в состояние теплового равновесия, в котором потоки тепла в конце концов исчезают. Когда наступает тепловое равновесие, система «забывает» о своей истории. Доливая в стакан кипятка, мы теряем возможность узнать (без дополнительной информации), какая была температура в стакане и сколько мы долили кипятка. Размешивая ложечкой сахар в стакане, мы не можем заставить сахар выделиться обратно, двигая ложечку в обратном направлении. В стакане произошли необратимые процессы.

ТЕПЛОТА И ХОЛОД

О том, что такое теплота, издавна существовали разные мнения. В 1620 году Фрэнсис Бэкон, систематизируя данные об источниках тепла и холода, собирал их в таблицы. В этих таблицах можно было найти молнии и зарницы, пламя и болотные огни. Здесь же были ароматические травы, которые при внутреннем употреблении дают ощущение тепла. Из всего этого Бэкон каким-то образом делает вывод, что теплота есть «расширяющееся движение...» В 1658 году вышли в свет сочинения Пьера Гассенди. По его мнению, теплота и холод – это разные материи. Атомы холода острые (они имеют форму тетраэдров), проникая в жидкость, они скрепляют ее.

Представление кинетической теории тепла трудно проникало в физику. Более понятной казалась теория теплорода, приписывающая теплу свойства жидкости, перетекающей из одного тела в другое. Теплород был сродни флогистону, гипотетической субстанции, связанной с огнем, – иногда их даже путали. Теплород, казалось, хорошо объяснял свойства тепла. Химики объясняли горение и окисление выделением теплорода. Теория теплорода завоевала особенно широкое признание в последней четверти XVIII века. Этому способствовало появление первых законов сохранения. Недаром даже Лавуазье верил в теплород. Сохранение теплорода при тепловых процессах казалось столь

же естественным, как и сохранение вещества. Один из естествоиспытателей того времени писал: «...свету приписали два свойства: способность светить и способность нагревать. Те, которые считали свет колебанием эфира, полагали, что и теплота состоит из подобных же колебаний и движений, производимых эфиром в частицах тела. Но в новейшее время теплоту отделили от света и уже не считают непосредственным действием последнего».

Теория теплорода (мы бы говорили, модель теплорода) объясняла очень многое. Теория тепловых машин, построенная Карно, была основана на модели теплорода. И все-таки с моделью теплорода дело не вышло. Если бы тепло было какой-то жидкостью, то она, протекая, сохранялась бы: ее количество не должно было изменяться. Так и считали: сколько тепла забрали от нагревателя, столько получил и холодильник. На первый взгляд так оно и есть: охлаждается чайник, нагревается воздух. Но часто бывает совсем не так.

Первым, кто обратил на это внимание, был Бенджамин Томпсон, ставший впоследствии графом Румфордом. Он наблюдал за тем, как в Мюнхенском военном цейхгаузе сверлят стволы пушек. Раньше никто серьезно не задумывался, почему нагревается ствол. Румфорд же задал себе этот вопрос и не нашел ответа. Единственное решение могло бы состоять в том, что в стружках содержится меньше теплорода, чем в сплошной отливке, и избыток его и выделяется при сверлении. Но тогда стружку было бы легче нагреть, чем сплошной металл, у стружек была бы теплоемкость меньше, чем у сплошного металла, но это решительно противоречило опыту.

Еще бóльшая неприятность заключалась в том, что затупленные сверла «порождали» больше тепла, чем хорошо заточенные. Непонятным образом сверлением можно было добыть неограниченное количество тепла. Все это никак не укладывалось в простую модель перетекающего с места на место теплорода. Чаша весов склонялась к тому, чтобы связать природу теплоты с движением. К сожалению, точность опыта была в конце XVIII века еще очень мала, и хотя Румфорда поддерживали Дэви и Юнг, которые также говорили о роли колебаний и вращений молекул в любых веществах, вся эта история мало кого убедила.

Но теория остается бесплодной, пока гипотезы остаются словами и их смысл не переводится на язык чисел и формул. Связь энергии с теплотой была установлена в опыте Джеймса Джоуля (1843 г.), давшего количественную связь между работой и теплом. Джоуль показал, что, размешивая мешалкой жидкость и нагревая ее таким образом, надо тратить $460 \text{ кгс} \cdot \text{м}$ работы на

каждую большую калорию, полученную жидкостью.⁴ Несколько раньше Джоуля эту же величину, но с меньшей точностью, вычислил Роберт Майер, используя результаты опытов Гей-Люссака по расширению газов в пустоту.

Теперь модель неуничтожающейся жидкости, теплорода, стала помехой для дальнейшего развития теории и быстро сошла со сцены. Была еще одна трудность, которую встретила модель теплорода. Если теплород – жидкость, которая совершает работу при перетекании от более высокого уровня (от более высокой температуры) к более низкому, то нельзя было понять, что происходит в неоднородно нагретом теле в процессе выравнивания температуры. Куда девается работа, которая должна совершаться при перетекании теплорода?

Теплопроводность представляли себе в то время как некоторое волновое движение внутри тела, которое передается также от одного тела к другому. Но даже если не обращать внимания на «пропажу» работы, такая картина не могла объяснить, как передается тепло через вакуум – например, от Солнца к Земле. Говорили о колебаниях эфира, но получить из таких представлений сколько-нибудь убедительную теорию было нельзя. Теория явно терпела одну неудачу за другой.

О том, что теплота связана с движением, говорили многие естествоиспытатели. Особого упоминания заслуживает английский физик Роберт Гук, один из замечательных ученых XVII века. Ученик Бойля, он оказывал своими идеями большое влияние на учителя. По-видимому, Гук знал о законе всемирного тяготения независимо от Ньютона (об этом законе говорил и их современник Рен). Он много занимался оптическими явлениями. Гук очень ясно указывал на связь между теплотой и движением – колебаниями частиц в нагретом теле. Но, высказывая блестящие гипотезы, он не умел их проверить и не мог перевести свои идеи на язык математики. Поэтому открытие закона всемирного тяготения стало подвигом Ньютона, поэтому имя Гука редко упоминается и среди основателей теории тепла.

Правильные идеи, как мы уже говорили, высказывал М.В. Ломоносов. Многие философы, например Гоббс и Локк, говорили о теплоте как о движении. Стоит упомянуть и о том, что Локк, по-видимому, первый (около 1700 г.) писал о максимальной степени холода, которая «...означает прекращение движения неосязаемых частиц...» Но и философы не могли превратить

⁴ 1 кгс · м – это работа, производимая силой в 9,8 Н на пути в 1 м; 1 большая калория – это 1 килокалория (ккал), равная 10^3 кал.

неопределенные высказывания в физическую теорию, которую можно было проверить на опыте.

Дальше всех продвинулся Максвелл. Кинетическая теория тепла, созданная Максвеллом, позволила понять тепловые явления на основе классической механики. В работе Максвелла появилась формула для распределения движущихся частиц по скоростям; формула позволяла вычислить постоянные, характеризующие свойства тел, такие как теплопроводность и вязкость газа, и установить их зависимость от температуры. Подобно Ньютону, создавшему небесную механику, Максвелл положил начало статистической физике (или, как ее называли в прошлом веке, кинетической теории газов). Но и у Максвелла были предшественники.

Первая формула новой теории тепла была получена задолго до Максвелла английским любителем естествознания Уотерстоном. Но, как это бывает с «преждевременными» открытиями, ее мало кто заметил. В дальнейшем еще будет рассказано о работах Уотерстона. Сейчас же надо вернуться к термометру и температуре.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ШКАЛА

Во всех приборах, которые были изобретены в XVIII веке, измерение температуры сводилось к измерению длины столбика воды, спирта или ртути. Можно было, конечно, сделать два одинаковых термометра и добиться того, чтобы их показания были всегда одинаковыми. Но термометры работали только в ограниченном интервале температур. Наполняющие их вещества замерзали или кипели, и этими термометрами нельзя было измерять очень низкие или очень высокие температуры. Кроме того, полезно было знать соотношение между градусами в разных местах шкалы. Измеряя количество теплоты, которое требуется для нагревания какого-то тела на один градус, например при комнатной температуре и при температуре в 1000 градусов, нельзя было понять соотношение между градусами в этих точках. Перед зарождающейся термометрией возникли две задачи. Надо было, во-первых, установить «опорные» точки — условия, которым бы соответствовали какие-то точки на шкале термометра, в частности начало отсчета этой шкалы, и, во-вторых, придумать такое определение градуса, которое не зависело бы от конкретного термометра и могло бы быть использовано для построения шкалы в любом месте Земли в любое время.

Шкала Цельсия точно устанавливала положение двух точек: 0 и 100 градусов, расстояние между которыми на шкале было

разбито на равные части. Но роль каждого деления оставалась неопределенной. Необходимо было еще понять, что происходит в теле, когда ртуть в термометре (который находится с этим телом в контакте) поднимается на один градус. Проще всего было бы предположить, что при этом энергия тела (или содержащееся в теле тепло) увеличивается на одну и ту же величину. Такая величина, отнесенная к единице массы тела, называется удельной теплоемкостью. Но из опытов хорошо известно, что теплоемкость у разных тел разная и что даже у одного и того же тела она изменяется с температурой – в разных местах шкалы надо затратить разное количество теплоты, чтобы нагреть тело на один градус. Поэтому обычные вещества для такой цели не годятся.

Однако существует способ создать тело, которое приближенно обладает нужными качествами. Это идеальный газ, давление которого по закону Шарля изменяется линейно с температурой (при постоянном объеме). Реальные газы оказываются очень близки к идеальному, если давление газа, а значит, и его плотность достаточно малы.

Конечно, такой способ нельзя использовать при любых температурах и давлениях, так как все газы перестают когда-нибудь быть похожими на идеальный. Тем не менее, газовый термометр используется как эталонный почти для всех температур, достижимых в лаборатории.

Но как же все-таки определить температуру более строго? Если температура есть физическая величина, то должен же существовать способ ее определения, который хотя бы в принципе не зависел бы от того, какой материал используется для устройства термометра. На такой вопрос можно было ответить лишь после того, как возникла термодинамика.

Ответ нашел Клаузиус, основываясь на учении Карно о движении тепла.

САДИ КАРНО

Теория движения тепла имеет свой год рождения. В 1824 году в Париже выходит книга 28-летнего инженера Сади Карно «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу». Но эту поистине революционную работу поначалу практически никто не заметил. Ни один из крупных ученых не откликнулся на ее публикацию, никто не обратил внимания на слова, которые были в ней сказаны: «...чтобы рассмотреть принцип получения движения из тепла во всей полноте, надо его изучить независимо от какого-либо

агента, надо провести рассуждения, приложимые не только к паровым машинам, но и ко всем мыслимым тепловым машинам, каково бы ни было вещество, пущенное в дело, и каким бы образом на него ни производилось воздействие».

Программа, сформулированная в этих словах, была необычайно смелой. Может быть, только открытие закона инерции сравнимо с тем, что открыл Сади Карно. Карно умер в 1832 году, так и не услышав никакого отклика. Естествоиспытатели XIX века порой бывали поразительно глухими, когда речь шла о новых взглядах.

В 1834 году работа Карно, или, как тогда говорили, мемуар, была переработана и напечатана Клапейроном в журнале Политехнической школы в Париже. Клапейрон использовал в своем изложении, которое носило более строгий математический характер, графическое представление тепловых процессов. Популярны сейчас кривые – изотермы, адибаты – ведут свою историю от работ Клапейрона.

Мемуар Карно не был принят редакцией крупнейшего журнала «Анналы физики», редактором которого был Поггендорф. Статья же Клапейрона произвела на Поггендорфа столь сильное впечатление, что он сам перевел ее на немецкий язык и в 1843 году напечатал в своем журнале. В 1847 году английский перевод был опубликован в одном из лондонских журналов, в котором печатались наиболее интересные научные статьи. Но и после этого у статьи не нашлось достаточно внимательного читателя. Лишь в начале 50-х годов, более чем через четверть века, наступило, наконец, время для понимания идеи Карно. Объединившись с идеей Майера о сохранении энергии (опубликованной в 1845 г.), они легли в основу исследований Томсона и Клаузиуса, превратившись в два основных закона термодинамики – ее первое и второе начала.

Из записей в дневнике, опубликованных после смерти Сади Карно его братом, ясно видно, что Карно фактически знал о законе сохранения энергии. В этих записях Карно приводит вычисление механического эквивалента тепла, получая для него значение 3,6 джоуля на 1 калорию (правильное значение 4,2 Дж/кал). К сожалению, Ипполит Карно не оценил важности черновых заметок своего брата, если вообще он их читал. Заметки были напечатаны им лишь в 1878 году в приложении ко второму изданию «Размышлений о движущей силе огня...»

К этому времени термодинамика уже стала признанной наукой, и заметки Карно не могли оказать никакого влияния на

ее развитие. А между тем, в этих заметках было написано: «Тепло есть просто движущая сила, или, вернее, просто движение, изменившее свою форму. Если происходит уничтожение движущей силы, то одновременно должно создаваться тепло в количестве, в точности пропорциональном количеству уничтоженной движущей силы». Движущая сила, писал Карно, «...изменяет свою форму, но никогда не уничтожается».

Если бы Карно успел опубликовать свои записи, то закон сохранения энергии стал бы известен почти за 20 лет до работ Майера и Джоуля, о которых мы еще будем говорить. Да и его главная работа стала бы более понятной, если бы в ней был использован закон сохранения энергии.

Но в своем мемуаре Карно еще ничего не пишет об эквивалентности теплоты и работы. Разделяя точку зрения на то, что тепловые явления связаны с перетеканием теплорода, он строит все свои рассуждения на неверной основе. Тем не менее, ему удается получить правильные результаты. Нам работа Карно представляется совершенно удивительным образцом физической интуиции.

Попробуем несколько подробнее проследить за мыслями Карно. Он задал себе вопрос: каким образом возникает работа в тепловой машине и чем ограничена величина этой работы? Разные тепловые машины работают по-разному: одна дает большой эффект, с ее помощью можно произвести большие работы, другая работает хуже. Но можно ли безгранично улучшать машину?

ЛАЗАР КАРНО

Предшественником Сади Карно был его отец, военный инженер Лазар Карно, который вошел в историю Франции как Великий Карно. Своей известностью он обязан активным участием во Французской революции. Он был членом комитета общественного спасения при Робеспьере, одним из пяти членов Директории, военным министром и министром внутренних дел при Наполеоне. Кончил он свои дни в изгнании в Пруссии в 1823 году, за год до того, как книга его сына увидела свет. Еще до начала своей политической карьеры Лазар Карно размышлял о том, каков должен быть режим работы машины, чтобы обеспечить ее максимальную эффективность. Теория, построенная им в 1783 году, относилась к механическим машинам, работа которых описывалась уравнениями Ньютона. Центральные роли в ней были отведены понятиям механической работы и кинетической энергии (живой силе, как ее называли).

На современном нам языке Лазар Карно понял, что наиболее эффективно машина будет работать тогда, когда выполняется закон сохранения механической энергии. Для этого, писал Карно, надо избегать резких изменений в работе машины, так как в противоположном случае будет происходить одновременная потеря работы со стороны действующей силы, так что эффективность машины неизбежно уменьшится.

Принцип, связывающий очень медленную (адиабатическую) работу любой машины с ее эффективностью, остался в числе основных положений в физике. Этот принцип, полученный в наследство от отца, был с успехом использован в работе Сади Карно. Карно-младший обобщил его на любые тепловые машины, введя новое понятие обратимого цикла, одного из замечательных открытий прошлого века.

ИДЕАЛЬНЫЙ ЦИКЛ КАРНО

Ответ на вопрос, можно ли безгранично улучшать тепловую машину, требовал уточнения многих понятий. Прежде всего надо было понять, что одно нагретое тело само по себе не может произвести работу. Для того чтобы построить тепловой двигатель, необходимо иметь, кроме нагретого тела – нагревателя, еще и второе тело с более низкой температурой – холодильник. В обычной паровой машине нагреватель – это котел, в котором вода превращается в пар, а холодильник – конденсатор, в котором пар, совершив работу, конденсируется, превращаясь снова в воду.

Кроме нагревателя и холодильника должно существовать некоторое рабочее тело – жидкость или газ, которое переносит тепло и «по дороге» совершает работу.

Карно объясняет возникновение работы перетеканием теплорода от нагревателя к холодильнику. Поток теплорода можно сравнить с потоком воды, текущим через плотину и вращающим колесо турбины электростанции. Количество теплорода сохраняется (так же, как и количество воды), изменяется только «уровень» теплорода, который задается температурой. Итак, теплород течет от нагревателя к холодильнику и совершает при этом работу. Если, однако, продолжать аналогию между теплородом и водой, то мы быстро зайдем в тупик. Следуя этой аналогии, естественно было бы считать, что работа, которая совершается при «падении» теплорода, пропорциональна разности температур (разности «высот»). Такой вывод нас не может устроить. Действительно, если бы это было так, паровая машина была бы бессмысленна. После того как пар расширился, совер-

шил работу и сконденсировался (или просто охладился), нам надо его опять нагреть и заставить работать еще раз. На нагревание пришлось бы затратить ровно столько работы, сколько мы получили при охлаждении, — и то только в том случае, если все наши устройства работают без потерь.

Представим себе, что кому-то пришлось в голову построить гидроэлектростанцию на берегу горного озера, спуская воду через турбину в какой-то резервуар, например в другое озеро, расположенное на меньшей высоте. Чтобы избежать понижения уровня верхнего озера, будем перекачивать воду обратно с помощью насосов. Очевидно, что такая идея нелепа: работа, совершаемая насосами, будет никак не меньше работы, которую смогут совершить турбины. На самом деле часть работы будет даже потеряна на трение в турбине, на испарение воды и по разным другим причинам. Как бы мы ни устраивали насосы, включали бы их последовательно или параллельно, закон сохранения энергии не дал бы реализовать никакого полезного устройства, которое позволило бы получить выгоду из такого мероприятия.

Почему же в случае тепловой машины сжатие и расширение газа приводит к совершению полезной работы? В чем состоит разница между работой гидростанции и работой тепловой машины?

Размышления по этому поводу приводят нас к вопросу, который уже был поставлен, а именно: равноценны ли градусы на разных участках шкалы термометра? Для воды, падающей в горной речке с высоты одного метра, безразлично, где этот метр находится — в долине или высоко в горах, поскольку работа, которую можно получить от падения одного литра воды, будет одна и та же (разумеется, если пренебречь изменением g). Этот очевидный результат можно сформулировать и иначе. Можно сказать, что, измеряя энергию, выделяемую при падении воды, мы измеряем лишь разность ее уровней, но нельзя измерить высоту места, где это происходит.

Совсем иначе обстоит дело с нагреваемым паром, и это первое, что заметил Карно. Работа, которую может произвести пар, охлаждающийся от 100 до 99°C , не будет равна работе, которую совершит то же количество пара, охлаждаясь от 50 до 49°C . Причина состоит в том, что давление пара будет в этих случаях разное.

Однако кроме нагревателя и холодильника существует еще и рабочее тело — может быть, от его свойств тоже что-то зависит? Карно столкнулся с тем, что в задаче участвуют слишком много переменных. Он нашел блестящий выход, рассмотрев «круго-

вой» процесс – цикл, в котором рабочее тело сначала совершает работу, а потом возвращается в исходное состояние (используя для этого часть совершенной работы). Таким образом, в начале и в конце цикла все части тепловой машины (в том числе и рабочее тело) находятся в одном и том же состоянии, и поэтому после каждого отдельного цикла можно «подбить итог», так как следующий цикл будет во всем тождествен предыдущему.

Конструируя такой цикл, Карно рассматривал некоторую идеальную машину, о которой надо знать лишь то, что в ней есть устройство типа цилиндра с поршнем (или типа турбины), приводимое в движение расширяющимся рабочим телом, например газом. Температура газа может изменяться: его можно нагревать с помощью какой-то системы – нагревателя и охлаждать с помощью другой системы – холодильника. Кроме того, естественно предположить (в этом и состоит «идеальность» машины), что ни тепло, ни работа не пропадают: тепло не излучается наружу, а работа не тратится на преодоление трения.

Для того чтобы описать, что происходит с газом, надо знать, как изменяются его характеристики: объем V , давление p , температура T . Если температура газа не изменяется, то такой процесс называют изотермическим. Если не изменяется давление, то процесс называют изобарным. Если же не изменяется объем, то происходит изохорный процесс. Ясно, что можно придумать сколько угодно процессов, при которых изменяются все три величины: p , V , T . В цикле Карно как раз и используется процесс такого типа – так называемый адиабатический процесс. В адиабатическом процессе газ не получает тепла извне и не отдает его никуда; при этом ни одна из величин p , V , T не остается постоянной.

Изменение состояния газа в круговом процессе мы будем иллюстрировать графиком, на котором по осям отложены давление и объем газа. Так как мы будем иметь дело только с идеальным газом, то такой график можно нарисовать, зная законы Бойля – Мариотта и Гей-Люссака. Будем считать, что эти законы хорошо известны и даже известно, как они объединяются в универсальное уравнение Менделеева – Клапейрона для одного моля:

$$pV = RT,$$

где $T = t + 273,15$ – температура по шкале Кельвина (t – температура по шкале Цельсия), R – универсальная газовая постоянная.

Напомним еще, что отрезки кривых на графиках называют изотермой, если $T = \text{const}$, изобарой, если $p = \text{const}$, и изохорой,

если $V = \text{const}$. Отрезок кривой, описывающий адиабатический процесс, называют адиабатой.

Чтобы описать цикл Карно, используем мысленный опыт. Снабдим цилиндр с газом поршнем и будем переносить его с места на место. Для простоты рассуждений не будем обращать внимания на атмосферное давление, считая, что оно мало по сравнению с давлением газа под поршнем, или, наконец, полагая, что все происходит в вакууме. В таких условиях, если поршень оставить свободным, газ под ним будет расширяться.

Организуем следующий процесс, состоящий из четырех этапов.

I. Погрузим цилиндр в кипящую воду — нагреватель с температурой T_1 (это будет означать, что процесс изотермический) и дадим возможность газу расширяться. Подождем, пока он произведет некоторую работу, величину которой обозначим через A_1 . Так как в данном случае работа совершается при постоянной температуре, то на графике этот этап изобразится изотермой ab (рис.6). При расширении газ будет забирать тепло от нагревателя. Обозначим количество теплоты, полученное газом, через Q_1 .

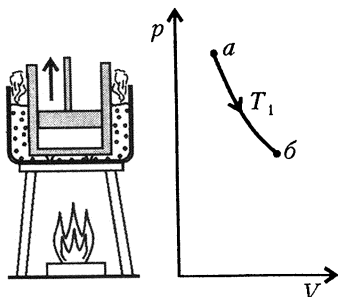


Рис. 6. Цикл Карно: этап I

II. Перенесем сосуд в термос и позволим газу продолжать расширяться и совершить еще работу A'_1 . Так как в термосе газу неоткуда получать тепло, то, совершая работу, газ охлаждается. Дадим ему охладиться до температуры холодильника T_2 . На графике этот процесс изобразится в виде адиабаты $bв$, более крутой кривой, чем изотерма ab (рис.7). На рисунке вместо термоса нарисован просто столик, на котором цилиндр не нагревается и не охлаждается.

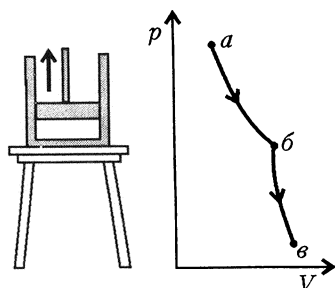


Рис. 7. Цикл Карно: этап II

III. Теперь, когда температура газа сравнялась с температурой холодильника, мы переставим сосуд в холодильник и начнем сжимать газ, следя за тем, чтобы его температура была все время постоянна и равна T_2 . На это мы затратим работу A_2 , отдав холо-

дильнику количество теплоты Q_2 . Остановим сжатие, когда давление и объем газа будут отвечать третьей вершине криволинейного четырехугольника (рис.8). Как выбирается точка z , мы увидим на четвертом этапе.

IV. Перенесем теперь обратно сосуд в термос и, продолжая сжимать газ, будем следить, чтобы он вернулся в исходное

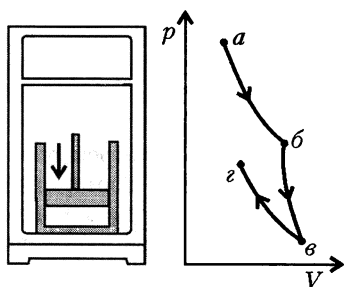


Рис. 8. Цикл Карно: этап III

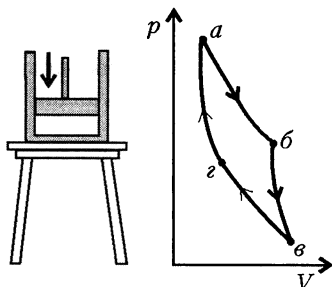


Рис. 9. Цикл Карно: этап IV

состояние, т.е. чтобы его давление и температура приобрели те значения, какие они имели в начале первого этапа (рис.9). Для этого, конечно, надо правильно выбрать величины давления и объема в конце третьего этапа, иначе можно не попасть в исходную точку. Зная законы идеального газа, эти величины нетрудно вычислить заранее. На этапе ga также придется затратить некоторую работу A'_2 .

В результате после четырех этапов рабочее тело не изменило своего состояния, нагреватель потерял количество теплоты Q_1 , а холодильник получил количество теплоты Q_2 . Количество теплоты $Q_1 - Q_2$ ушло на совершение работы.

Смысл всего сказанного пока сводится к тому, что тепловая машина не может использовать все тепло, полученное от нагревателя, часть тепла должна быть отдана холодильнику. Это заключение, конечно, не слишком неожиданное, хотя для того времени и не столь очевидное. Более существенно другое. Карно доказал, что описанный процесс является оптимальным

и что при этом доля использования тепла $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ зависит только от температур T_1 и T_2 и не зависит ни от каких других факторов, в частности от свойств рабочего тела. Это утверждение казалось противоречащим здравому смыслу; естественно было считать, что изменением характера процесса или свойств рабочего тела можно регулировать эффективность работы машины.

Теорема Карно и ее доказательство относятся к числу самых красивых построений в физике. С этой теоремы учение о тепле присоединялось к числу точных наук, к которым относились механика и оптика.

В открытии Карно удивительно то, что он не использовал закон сохранения энергии, когда писал свой мемуар. Перенос тепла для него был «падением» теплорода. Однако, пользуясь опытными данными об измерении теплоемкости газа при изменении его плотности, Карно пришел к заключению, что «падение теплорода производит больше движущей силы при низких градусах, чем при более высоких». Движущей силой Карно называл работу, производимую машиной за один цикл. Отсюда и название его мемуара.

ВЕЛИКАЯ ТЕОРЕМА КАРНО

Уточним рассуждения о цикле Карно. Если попытаться произвести все операции не мысленно, а на самом деле, то мы обнаружим, что часть тепла будет тратиться на нагревание стенок цилиндра, на неравномерное движение поршня и т.д. «Вредные» потери будут тем больше, чем больше разность температур между газом и внешней средой и чем больше скорость движения поршня. Поэтому будем предполагать, что поршень движется очень медленно и что разность температур, например между газом и нагревателем, очень мала. Это, конечно, не выполняется в реальных машинах, так как при таких условиях машина работала бы бесконечно медленно и ее мощность равнялась бы, строго говоря, нулю. Но мы, следуя за Карно, ищем условия для получения максимальной работы, и нам придется примириться с тем, что такая работа производится установкой с мощностью, равной нулю.

Нетрудно видеть, что так как в цикле не происходит потерь, то все операции – а их всего четыре – можно произвести в обратном порядке. Если обозначить этапы буквами $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, то цикл Карно можно записать так: $C = \delta\gamma\beta\alpha$ – формулу надо читать справа налево. Обратные операции мы обозначим буквами $\alpha^{-1}, \beta^{-1}, \gamma^{-1}, \delta^{-1}$. Так, операция α отвечает движению по изотерме от точки a до точки b , а операция α^{-1} отвечает обратному движению – от b к a . Если мы произведем последовательно операции α и α^{-1} , то, очевидно, вернем газ в исходное состояние. Это мы запишем так: $\alpha^{-1}\alpha = 1$.

Итак, цикл C мы можем в идеальном случае произвести в обратном порядке. Обозначим такой обратный цикл через

$C^{-1} = \alpha^{-1}\beta^{-1}\gamma^{-1}\delta^{-1}$. Ясно, что

$$C^{-1}C = \alpha^{-1}\beta^{-1}\gamma^{-1}\delta^{-1}\delta\gamma\beta\alpha = 1.$$

Это означает просто, что, проведя цикл C , а затем цикл C^{-1} , мы вернем все в исходное состояние: нагреватель получит обратно свою порцию тепла Q_1 , от холодильника будет отобрано тепло Q_2 , и на все это будет затрачена вся работа, выигранная в прямом цикле.

Заметим, что обратный цикл C^{-1} совсем не обязательно должен состоять из тех же этапов, что и прямой. Надо только, чтобы он возвращал систему из конечного состояния в начальное.

Докажем, что не существует тепловой машины, которая была бы менее выгодной, чем машина, использующая цикл Карно. Предположим, что кто-то такую тепловую машину придумал. Тогда с ее помощью можно реализовать обратный цикл C_1^{-1} , потратив на это всю работу, полученную в прямом цикле. Менее выгодная машина будет забирать от нагревателя больше тепла и больше отдавать холодильнику. Тогда, потратив всю работу, полученную в прямом цикле (цикл Карно), мы отберем у холодильника больше тепла и передадим больше тепла нагревателю. В результате двух циклов холодное тело потеряло тепло — холодильник охладился, а нагреватель нагрелся — приобрел тепло. Рабочее же тело, как обычно в круговом процессе, вернулось не изменившимся в исходное состояние. Процесса такого рода — «бесплатного» переноса тепла от холодильника к нагревателю — в природе быть не может; не может быть, следовательно, и цикла менее эффективного, чем цикл Карно.

Наш вывод полезно повторить с помощью рисунка. Верхний

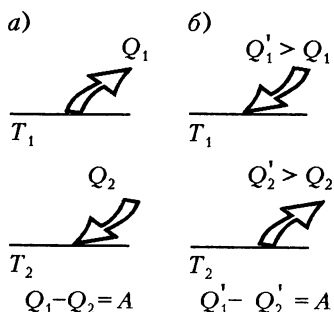


Рис. 10. Доказательство от противного

горизонтальный отрезок на рисунке 10, а — это нагреватель, нижний — холодильник. Стрелки показывают, что в цикле Карно от нагревателя взято тепло Q_1 , а холодильнику отдано Q_2 . По закону сохранения энергии разность $Q_1 - Q_2$ есть работа A , полученная за один цикл. Это значит, что разность $Q_1 - Q_2$ (при заданной работе) имеет определенное значение, в то же время величина Q_1 (или Q_2) ничем не определена и ее можно изменять.

На рисунке 10, б изображен обратный цикл D с Q'_1 большим, чем Q_1 в цикле Карно, т.е. цикл (если он прямой), производящий работу за счет большего количества теплоты, взятого у нагревателя; конечно, разность $Q'_1 - Q'_2$ остается той же, т.е. в цикле D и Q'_2 больше, чем Q_2 в цикле Карно. Такой (прямой) цикл работает менее эффективно, чем цикл Карно, так как из условия $Q'_1 > Q_1$ следует, что

$$\frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1} < \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

поскольку числители у обеих дробей одинаковые.

Таким образом, с помощью нового обратного цикла можно было бы перенести в нагреватель из холодильника больше тепла, чем было отнято у нагревателя в прямом цикле. Такого природа не допускает. Отсюда и вывод, сделанный выше.

Также невозможно, чтобы цикл D был более эффективным, чем цикл C . Доказательство просто повторяет предыдущее, только надо в качестве прямого цикла выбрать цикл D , а обратного — цикл C .

При обсуждении мы использовали обратимость циклов: если в прямом цикле переносится определенное количество теплоты при совершении работы, то в обратном цикле затрата той же работы совершается обратным переносом того же количества теплоты. Для этого важно, чтобы циклы были идеальными, ибо потери в прямом цикле, естественно, не возмещаются в обратном.

Итак, хотя формально количества теплоты Q_1 и Q_2 как будто бы ограничены лишь условием $Q_1 - Q_2 = A$, но предположение, что они могут быть разные в разных (обратимых) циклах, приводит к нарушению принципа, получившего название второго начала термодинамики: *невозможно осуществить процесс, в результате которого тепло было бы перенесено от холодного тела к горячему без совершения работы*. Второе начало термодинамики есть один из фундаментальных законов природы вместе с первым началом — законом сохранения энергии и ее преобразования.

Значит, величины Q_1 и Q_2 на самом деле не произвольны, а чем-то определяются. Чтобы в этом разобраться, надо строго рассчитать, что происходит в цикле Карно. Сам Карно этого делать еще не умел, а потому он не мог прийти к важному выводу, что отношение Q_1/Q_2 равно отношению заданных температур T_1/T_2 . Повторим, что если машины не идеальные, если их работа не обратима, то это только ухудшает положение

ние, так как возникают дополнительные потери. Карно же установил, что существует теоретический предел работы, которую может совершить тепловая машина. Карно не мог вывести формулу для величины этой работы, поэтому его труд остался незавершенным.

Закончим рассказ о Карно словами, которыми он сформулировал свою знаменитую теорему: «Движущая сила тепла не зависит от агентов, взятых для ее развития; ее количество определяется исключительно температурами тел, между которыми в конечном счете производится перенос теплорода».

КАК РАССУЖДАЛ КАРНО

Карно не мог рассуждать о тепловых машинах так, как мы рассуждаем сейчас. Он не мог воспользоваться вторым началом термодинамики, чтобы доказать универсальность коэффициента полезного действия тепловой машины. Второе начало термодинамики еще не было открыто. Так что, с нашей точки зрения, у Карно просто не было средств, чтобы сделать открытие. Карно не использовал и закон сохранения энергии (хотя догадывался о его существовании). Для него неуничтожаем был теплород, работа же возникала при «падении» теплорода с уровня высокой температуры T_1 на уровень низкой температуры T_2 . Счастливым образом «незнание» двух законов природы помогло Карно сделать великое открытие, пользуясь неверными представлениями.

Карно рассуждал примерно так. Пусть коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей на обратимом цикле, будет η . Это значит, что, взяв от нагревателя количество теплорода Q , машина совершает работу

$$A = \eta Q.$$

Взятое количество теплорода (ни капли его не потеряно!) перешло в холодильник.

Если есть другая обратимая машина с коэффициентом полезного действия $\eta' < \eta$, то для того чтобы вернуть теплород от холодильника к нагревателю, надо затратить работу

$$A' = \eta' Q.$$

(Та же формула, цикл обратим.) Но $\eta' < \eta$, а следовательно, $A' < A$. Так с помощью двух тепловых машин мы могли бы совершить чудо: получить без всяких затрат работу $A - A' > 0$, так как весь теплород вернулся в свое исходное место в нагревателе. Это и привело Карно к заключению о смысле КПД.

Очевидно, что обратное предположение $\eta' > \eta$, т.е. что есть цикл еще более эффективный, чем цикл Карно, приводит к такому же противоречию.

Так, исходя из неверной гипотезы о сохранении теплорода, Карно пришел к правильному выводу.

ПЛОТИНА И ТЕПЛОВАЯ МАШИНА

Полезно еще раз сравнить работу тепловой машины и турбины на гидростанции.

Если позабыть о потерях при работе турбины (больших на реальной турбине), то работа, совершаемая M килограммами воды, равна Mgh , где h — разность уровней воды, а g — ускорение силы тяжести. Эта величина — не что иное, как кинетическая энергия, которую приобретает груз массой M , падая с высоты h на Землю. Работа турбины обратима в том смысле, в котором мы говорили о цикле Карно: чтобы поднять обратно воду, надо затратить ту работу, которую совершила турбина в «прямом» процессе. Всем управляет один закон о сохранении энергии. Но представим себе, что можно было бы изменять ускорение силы тяжести. Тогда можно получить «даром» работу, если уменьшать g при перекачке воды на верхний уровень.

Однако рассуждая так, мы приходим к противоречию с законом сохранения энергии и должны заключить, что никаким способом g нельзя изменить, как это ни хотелось бы. Можно было бы возразить, ссылаясь на пример других планет, где ускорение силы тяжести либо больше, чем на Земле (как на Юпитере), либо меньше (как на астероидах). Но такая ссылка на далекие миры не помогает делу. Работа, затраченная на переход на малую планету для совершения обратного цикла и возвращения на Землю, полностью компенсирует желаемый выигрыш.

Во времена Карно казалось, что теплород похож на воду, а тепловая машина — на водяную мельницу. Теплород, переливаясь с высокого уровня (нагреватель) на низкий (холодильник), совершает работу. Понятие потенциальной энергии в то время еще не было сформулировано, и величину работы можно было определить только из опытных данных. Зато был популярен закон сохранения вещества, открытый Лавуазье и Ломоносовым. Поэтому было естественно считать теплород сохраняющейся жидкостью. Но аналогия не сработала, и Карно не мог доказать свою теорему, если бы не его интуиция. Он, как это бывает в истории великих открытий, видел результат,

хотя и не мог найти правильное доказательство. Чтобы доказать теорему Карно, надо было уметь рассчитать, надо было найти правильную связь между количеством теплоты, которое использует машина, и величиной работы, которую она производит.

Простая задача. Прервем ненадолго изложение и расскажем об одном происшествии, когда непонимание простых вопросов привело к комической ситуации.

Одна фирма, снабжающая жилые дома электроэнергией, агитировала своих клиентов не выключать нигде отопление на ночь. Аргумент для этого был, казалось бы, достаточно убедителен. Если комната остынет за ночь, то утром надо будет потратить на ее нагревание столько же тепла, сколько было сэкономлено за ночь. Поэтому выключать отопление бессмысленно.

Трудно сказать, скольких клиентов удалось убедить фирме, но легко показать, что аргумент абсолютно ошибочен. Для этого надо только спросить, куда девается тепло. Фирма была бы права лишь в том случае, если бы стены комнаты, выходящие на улицу или к соседям, были абсолютно теплоизолированы и тепло просто не утекало бы из квартиры. Но в таком случае не надо отапливать ее совсем. В действительности тепло уходит через стены – именно эти потери приходится восполнять, включая отопление.

Поток тепла, т.е. тепло, отдаваемое стеной комнаты в единицу времени, подчиняется формуле, установленной Ньютоном:

$$J = \gamma(T_1 - T_2),$$

где $T_1 - T_2$ – разность температур в комнате и на улице (или в соседней квартире), а γ – коэффициент, характеризующий теплопроводность стены и прилегающих к ней слоев воздуха. Поток J – единственный источник потерь тепла. Полные потери тем больше, чем больше интервал времени, в течение которого разность температур поддерживается постоянной. Поэтому единственный фактор, определяющий потери, это среднее значение $T_1 - T_2$ за сутки. Ясно, что, выключая на время отопление, мы уменьшаем разность $T_1 - T_2$ и, следовательно, уменьшаем поток тепла, а значит, экономим энергию, вопреки утверждениям фирмы, которая либо просто ошиблась, либо же убеждала клиентов потреблять больше энергии (а значит, и больше за нее платить).

История эта была рассказана американским учителем Бартлетом при получении медали Милликена в 1981 году. Медаль была присуждена ему за выдающуюся педагогическую деятельность.

ВЕЧНЫЕ ДВИГАТЕЛИ

Открытие теоремы Карно узаконило факт, о котором многие хотя и знали, но не понимали его фундаментального значения: *тепло перетекает от горячего тела к холодному и никогда не течет (без затраты энергии) в обратную сторону*. Мы до сих пор говорим: тепло течет, тепло перетекает, хотя и знаем, что никакого теплорода (которому положено течь) нет. Язык часто «помнит» то, что люди давно забыли.

Если бы тепло можно было на самом деле заставить перетекать, как воду, и, понижая его количество в одном месте, повышать в другом, тогда можно было бы, охлаждая улицу, нагревать комнату или, замораживая воду, нагревать за счет выделенной энергии суп или жарить бифштекс (получая к нему еще и мороженое вдобавок). Согласно второму началу термодинамики, это был бы вечный двигатель (второго рода), хотя его существование и не противоречит закону сохранения энергии.

Современному читателю такой вывод уже не покажется странным, хотя до сих пор еще очень многих людей не могут убедить никакие аргументы, и в журналы и институты поступают опровержения второго начала термодинамики и предложения, как получить энергию, охлаждая холодное тело. Иногда, правда, изобретателей тревожит, как избежать слишком сильного мороза около такой установки (такой вопрос был мне задан одним молодым изобретателем), но расстаться с надеждой, что можно достичь успеха, очень обидно!

ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Согласно воззрениям ученых начала XIX века, теплород должен сохраняться; работа производится за счет «падения» теплорода с высокого уровня на более низкий. Температура в такой теории играла роль потенциальной энергии, и если бы физики лучше понимали механику, то их должно было бы беспокоить, что у теплорода нет ничего похожего на кинетическую энергию.

Положение с теплом запутывалось еще и из-за того, что физики не очень хорошо понимали, что такое энергия. Сам термин «энергия» появился лишь в начале XIX века; он был введен в механику Юнгом. Поэтому, может быть, не следует удивляться, что превращения энергии и ее сохранение были открыты не физиком, а врачом Робертом Майером.

В 1840 году Майер в качестве корабельного врача отправился на остров Ява. В дневнике, который он вел весьма аккуратно,

сохранились две записи. В одной он записал свой разговор со штурманом, который рассказал ему, что во время бури вода в океане нагревается. Может быть, это и был первый шаг к открытию. Вторая запись относится к тому, что он заметил, когда пускал кровь (как это было принято в медицине в те годы) матросам, заболевшим воспалением легких. Майер обратил внимание на то, что местные врачи знали давно и не удивлялись этому. Венозная кровь у матросов не была темной, как это привык видеть европейский врач, кровь была ярко-красной. Майер придумал этому неожиданное объяснение. Человек похож на тепловую машину. Тепло, которое выделяется в его теле, возникает в результате сгорания пищевых продуктов. Животное тепло, о котором говорили и писали ученые, по сути дела, ничем не отличается от любого другого тепла: его производство требует топлива. Сгоревшие остатки – углекислый газ – кровь «отвозит» обратно в легкие. Кровь, наполняясь «дымом», сгоревшими продуктами, темнеет. В жарком климате тепла требуется мало, топлива расходуется меньше, сгорание происходит не столь интенсивно, и кровь почти не темнеет.

Главным в этой картине было предположение, что тепло выделяется за счет энергии химической реакции. Мысль, на наш взгляд, простая, но весьма неожиданная для ученых того времени. Даже замечание Майера о том, почему нагревается вода во время бури, не было принято учеными в Тюбингене, куда он обратился за поддержкой. Статья, которую он отправил в июле 1841 года в журнал Поггендорфа (о нем мы уже упоминали), была не замечена редактором. Майер даже не получил простого извещения от редакции. Работа была, правда, написана туманно – писал ее врач, физиком не занимавшийся. Статья носила название «О количественном и качественном определении сил. Сочинение Ю.Р. Майера, доктора медицины и хирургии, практического врача в Гейльбронне».

Через год Майер публикует в химическом журнале новую работу, уже подкрепленную вычислениями. На этот раз ему помог знаменитый химик Либих. Но только в 1845 году Майеру удалось опубликовать подробный труд «Органическое движение в его связи с обменом веществ» (название, как мы видим, тоже не очень привлекательное для физиков).

За это время Майер не только понял, что энергия превращается из одного вида в другой, но и нашел, опираясь на опыты Гей-Люссака, механический эквивалент тепла – 365 кгс · м/ккал.

Для биологов выводы Майера также были странными. Многие биологи (их называли виталистами) считали источником

деятельности живого организма некую специфическую жизненную силу. Современное понимание глубокой связи биологии и физики имеет свое начало в открытии Майера. Судьба Майера была тяжелой. Его травил учеными коллеги, его не понимали близкие. Десять лет он провел в психиатрической больнице. Лишь в последние несколько лет перед смертью (1878 г.) он получил признание.

В те же годы, когда Майер тщетно пытался убедить ученый мир в правильности своих идей о превращении энергии в тепло, в Англии похожие мысли развивал Джоуль. Первая работа Джоуля относится к 1841 году. Она была посвящена исследованию выделения тепла в проводниках с током. (Интересно, что в том же году Майер впервые вычислил тепловой эквивалент работы, сообщив о нем в письме к своему другу Бауру. Однако он опубликовал свои результаты позже.) Джоуль заключил из опытов, что тепло выделяется за счет работы батареи в результате происходящих в ней реакций. Отсюда Джоуль пришел к открытию закона, который сейчас называют законом Джоуля – Ленца.

Свою уверенность в природе тепла Джоуль подкрепил опытами и, как и Майер, определил механический эквивалент тепла. Такие опыты Джоуль производил в течение многих лет. Все опыты доказали, что тепло возникает в результате совершения работы. Тем самым было, наконец, показано, что теория неумиротворяемого теплорода неверна и должна быть забыта.

Джоуль тоже далеко не сразу завоевал признание современников. Слишком велико было влияние старых теорий, державшихся на вере в авторитеты, чтобы принять новые представления об эквивалентности тепла и работы.

Но все новые и новые опыты подтверждали эти идеи в самых разных условиях. Либих не забыл того, что он узнал от Майера, и в работе «О животном тепле» решительно защищал вывод о том, что все тепло, возникающее в живом организме, получается за счет сгорания пищи. В 1847 году идеи «о сохранении силы» (т. е. энергии) получили свое развитие в работах Гельмгольца (не оценившего в свое время заслуг Майера).

Так в 40-х годах XIX века в результате работ многих естествоиспытателей был сформулирован, наверное, самый «главный» закон природы – закон сохранения энергии, который применительно к тепловым процессам называют еще и первым началом термодинамики.

Интересно, что на пути признания этого закона встретилась еще одна трудность. В утверждение, что энергия не возникает из

ничего, что нельзя построить вечный двигатель, можно было, в конце концов, поверить. Трудно было понять, что энергия не может исчезать. Работа лошади тратится на трение в колесах телеги, тепло нагретой печки рассеивается безвозвратно по комнате. На каждом шагу мы видим, как исчезает энергия, как работа тратится впустую, и тем не менее говорим, что энергия сохраняется. Разрешен парадокс был лишь тогда, когда поняли, что тепло связано с движением молекул и что «исчезнувшая энергия» переходит в энергию этого движения.

Настало время вернуться к Карно. Ни Майер, ни Джоуль о нем не вспоминали. Объяснение закона сохранения энергии и принципа Карно было завершено Клаузиусом. Его работа была опубликована в 1850 году Поггендорфом в журнале, в котором не нашлось места работе Майера. Клаузиус первый заговорил об эквивалентности тепла и работы как о первом начале теории тепла и написал уравнение, которого не хватало Карно. Для этого надо было прежде всего сформулировать простое утверждение: *всякое тело имеет внутреннюю энергию, которую можно увеличить двумя путями – производя над телом работу и подводя к телу тепло*.⁵ Смысл этого утверждения заключен в союзе «и». Сказанное можно записать в виде формулы

$$\Delta U = Q + A.$$

В этой простой формуле заключен глубокий смысл. В механике энергия тела увеличивается, когда какие-либо внешние силы производят над этим телом работу. Это утверждение можно записать так:

$$\Delta U = A,$$

понимая, например, под A работу сжатия пружины, а под ΔU – увеличение ее потенциальной энергии. Но энергию пружины можно увеличить не только сжатием. Она увеличивается и при нагревании. Подводя к какой-либо системе тепло, мы также увеличиваем ее энергию.

Очень важно понимать, что по конечному состоянию системы нельзя никаким образом обнаружить, за счет чего система

⁵ Клаузиус утвердил в науке о тепле понятие энергии (точнее, внутренней энергии). Он взял это слово из механики: «Что касается... названий, то особенно подходящим мне представляется употребленное Томсоном слово «энергия», ибо величина, о которой здесь идет речь, вполне соответствует величине, обозначаемой этим именем в математике...» Другие физики предлагали названия «внутренняя теплота», «внутренняя работа», «функция действия».

увеличила свою энергию: за счет тепла или за счет работы. Сам Клаузиус называл U «теплом, содержащимся в теле», противопоставляя ему Q – «тепло, сообщенное телу». Сейчас U называют внутренней энергией (или просто энергией) тела, ΔU есть ее приращение.

Как мы сказали, энергию тела U можно изменить как подводя тепло, так и совершая работу, но эти вклады, так сказать, обезличиваются, превратившись в единую физическую величину – энергию U . Не существует величины, которую можно было бы назвать теплотой тела Q , как нет внутри тела величины, которую можно назвать работой A . К состоянию с одной и той же энергией U можно прийти разными способами, по-разному выбирая количество сообщаемой теплоты и работы, оставляя одной и той же лишь их сумму. В этом и заключалась главная «хитрость» природы, путь к пониманию которой оказался столь трудным и долгим.

Теперь мы можем закончить рассказ о цикле Карно и получить формулу для коэффициента полезного действия тепловой машины. Однако чтобы сделать это, нам надо знать формулу для работы газа (формулы для идеального газа нам будет достаточно, так как цикл Карно можно рассчитать для какого-либо одного тела).

Работа, которую надо затратить, чтобы сжать один моль идеального газа от объема V_0 до объема V при постоянной температуре, равна

$$A = RT \ln \frac{V_0}{V}.$$

Если $V_0 < V$ (газ расширяется), то $A < 0$ – работа совершается газом.

Формула эта выводится так. Состояние идеального газа, как мы знаем, удовлетворяет уравнению состояния Менделеева – Клапейрона ⁶

$$pV = RT$$

(мы будем считать, что у нас есть ровно один моль газа). Пусть газ находится в сосуде с поршнем. Приложим к поршню давление p . Поршень будет сжимать газ, производя работу. Если площадь поршня равна σ , то на поршень действует сила $p\sigma$. Если эта сила остается постоянной, то, сдвинув поршень на длину Δl ,

⁶ Интересно, что похожее уравнение было найдено в записях Карно.

сила произведет работу $\Delta A = p\sigma\Delta l$. Нетрудно видеть, что произведение $\sigma\Delta l$ есть не что иное как уменьшение объема газа, т.е. $-\Delta V$. Итак, выражение для работы, совершенной над газом, имеет вид

$$\Delta A = -p\Delta V \quad (\Delta A > 0, \text{ если } \Delta V < 0).$$

С помощью уравнения идеального газа исключим давление:

$$\Delta A = -\frac{RT}{V}\Delta V, \text{ или } \Delta V = -\frac{V}{RT}\Delta A,$$

Это и есть уравнение, которое нам надо решить. Те читатели, кто знаком с производными, знают, что это просто дифференциальное уравнение

$$-\frac{dV}{dA} = \frac{V}{RT},$$

решение которого есть

$$A = RT \ln \frac{V_0}{V},$$

где $V_0 = \text{const}$.

Повторим этот вывод более подробно.

Пусть газ сжимается от объема V до объема, например, $\frac{1}{2}V$ (т.е. $\Delta V = -\frac{1}{2}V$). Повторим эту операцию 10 раз. В конце этапов объем принимает значения $\frac{1}{2}V, \frac{1}{4}V, \frac{1}{8}V, \dots, \frac{1}{2^{10}}V$. Посмотрев на только что написанное уравнение для ΔA , мы увидим, что для того чтобы объем уменьшился от значения V до $\frac{1}{2}V$, надо совершить работу, примерно равную

$$\Delta A = \frac{2}{3}RT \text{ (первый этап: } V \rightarrow \frac{1}{2}V \text{)}.$$

Вместо того чтобы точно учитывать изменения объема в правой части, мы заменили V на полусумму $\frac{1}{2}\left(V + \frac{1}{2}V\right) = \frac{3}{4}V$ значений объема в начале и в конце этапа. Ясно, что, сужая этапы, т.е. уменьшая изменение объема, можно сделать ошибку этого приближения сколько угодно малой.

Вычислим таким же образом работу, совершаемую над газом на втором этапе. При этом мы опять заменим объем на полусумму $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}V + \frac{1}{4}V\right) = \frac{3}{8}V$. Чтобы снова уменьшить объем вдвое, надо поло-

жить $\Delta V = -\frac{1}{4}V$, откуда получаем

$$\Delta A = \frac{2}{3}RT \quad (\text{второй этап: } \frac{1}{2}V \rightarrow \frac{1}{4}V).$$

Дальше уже нетрудно увидеть, что на любом этапе при уменьшении объема в два раза совершается одна и та же работа

$$\Delta A = \frac{2}{3}RT.$$

Таким образом, затраченная работа будет расти в арифметической прогрессии, в то время как объем будет уменьшаться в прогрессии геометрической.

Мы можем теперь написать такие же формулы для случая, когда начальный объем V_0 уменьшается на каждом этапе лишь на очень маленькую часть $\frac{1}{n}V$, $n \gg 1$. В этом случае после N этапов ($N \gg 1$) отношение объемов будет равно

$$\frac{V}{V_0} = \left(1 - \frac{1}{n}\right)^N,$$

а совершенная работа будет равна

$$A = N \cdot \frac{1}{n}RT.$$

Исключая из этих формул N , получаем связь между изменением объема $\frac{V}{V_0}$ и работой A :

$$\frac{V}{V_0} = \left(1 - \frac{1}{n}\right)^{\frac{A}{RT}}.$$

Если теперь устремить n к ∞ , то выражение в больших скобках будет стремиться, как известно, к $1/e$:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{n}\right)^n = \frac{1}{\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n} = \frac{1}{e}.$$

Таким образом,

$$-\frac{V}{V_0} = e^{\frac{A}{RT}}, \text{ или } A = RT \ln \frac{V_0}{V}.$$

Полезно привести геометрическую иллюстрацию полученной формулы (рис.11). Нарисуем график функции $p(V, T)$ при постоянной T ,

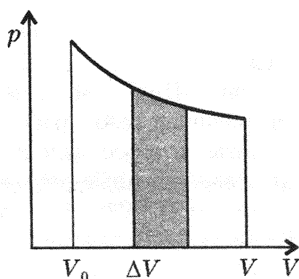


Рис. 11. Работа при изотермическом сжатии

т.е. гиперболу

$$p = \frac{RT}{V}.$$

Работа ΔA при изменении объема на ΔV есть площадь заштрихованной полоски, а вся работа на сжатие газа от объема V_0 до объема V равна, очевидно, площади фигуры под соответствующим участком гиперболы.

АДИАБАТА

Изучим теперь немного подробнее, как ведет себя газ в термосе, когда к нему не подводится тепло и от него оно не отбирается. В этом случае температура газа изменяется только за счет внутренней энергии газа. Если сосуд с газом теплоизолирован, то работа, которая совершается над газом, или работа, которую совершает газ, будет единственным источником изменения его внутренней энергии:

$$\Delta U = A = -p\Delta V = -\frac{RT}{V}\Delta V.$$

Если бы газ нагревался при постоянном объеме, то изменение энергии определялось бы лишь теплом, которое подводится к телу. В этом случае можно написать для энергии другую формулу:

$$\Delta U = c_V \Delta T,$$

где c_V – теплоемкость газа (на один моль) при постоянном объеме. Эта формула есть просто определение величины c_V .

Написанные две формулы отражают тот факт, что изменение внутренней энергии может происходить двумя путями: за счет тепла и за счет работы. Поэтому ΔU можно сосчитать, заменив адиабатический процесс на другой, состоящий из двух этапов. Сначала изменяют температуру при постоянном объеме. Тогда U увеличится на $c_V \Delta T$. После этого дают газу расширяться при $t = \text{const}$. При этом значение U будет оставаться постоянным, а совершенная газом работа как раз компенсирует то количество теплоты, которое было подведено на втором этапе. Приравнявая ΔU , вычисленные двумя способами, получаем

$$\frac{\Delta V}{V} + \frac{c_V}{R} \frac{\Delta T}{T} = 0.$$

Если c_V не зависит ни от T , ни от V (это верно для не очень больших изменений температуры идеального газа), то такое

уравнение можно решить. Легче всего проверить, что если мы положим

$$VT^{c_V/R} = \text{const} ,$$

то уравнение будет удовлетворено. Проверить это можно, подставив вместо V и T слегка измененные величины $V + \Delta V$ и $T + \Delta T$. Мы убедимся, что константа не изменится, если пренебречь $(\Delta V)^2$, $(\Delta T)^2$ и $\Delta V \cdot \Delta T$. Если вместо T ввести давление, то формула примет вид

$$pV^\gamma = \text{const}$$

(постоянная здесь, конечно, другая), где

$$\gamma = \frac{c_V + R}{c_V} .$$

Заметим еще, что величина R численно равна работе, которую совершает один моль идеального газа, если его температура повышается на один градус, а давление остается постоянным:

$$p\Delta V = R\Delta T .$$

Если нагревать газ не при постоянном объеме, а при постоянном давлении, то надо подвести к нему дополнительное количество теплоты, чтобы компенсировать потерю его энергии, затраченной на расширение газа (это знал еще Карно). Величину $c_V + R$ называют теплоемкостью при постоянном давлении и обозначают ее через c_p . Поэтому

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} ,$$

и связь между давлением идеального газа и его объемом в адиабатическом процессе имеет вид

$$pV^{c_p/c_V} = \text{const} .$$

Эту формулу называют уравнением адиабаты.¹⁷

ФУНКЦИЯ КАРНО

Карно, как мы уже знаем, доказал, что эффективность тепловой машины зависит только от температур нагревателя и холодильника, но не смог эту зависимость вывести анали-

¹⁷ Формулой $pV^n = \text{const}$, где n — некоторое число, описывают приближенно процессы с обычными газами.

тически, так как у него не было тех формул, которые мы только что получили. Эту зависимость вывел Клаузиус.

Вернемся к циклу Карно. Адиабаты в этом цикле соединяют изотермы с температурами T_1 и T_2 , для двух адиабат можно написать два уравнения:

$$VT_1^{c_v/R} = a_1, \quad VT_2^{c_v/R} = a_2,$$

где a_1 и a_2 — две разные постоянные. Адиабата обладает тем свойством, что если она соединяет две точки с температурами T_1 и T_2 , то отношение объемов V_1 и V_2 в этих точках зависит только от отношения температур:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{c_v/R}.$$

Используя это свойство для пар точек a, z и b, e (см. рис.9) в цикле Карно, мы можем заключить, что

$$\frac{V_b}{V_e} = \frac{V_a}{V_z},$$

или что объемы на концах двух изотерм цикла удовлетворяют соотношению

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_e}{V_z}.$$

Именно этого соотношения не хватало Карно.

Теперь мы вычислим работу, совершаемую в изотермическом процессе. Для первой изотермы ab работа, производимая газом, равна

$$|A_{ab}| = RT_1 \ln \frac{V_b}{V_a}.$$

Очевидно, что эта работа равна количеству теплоты Q_1 , полученному от нагревателя. Работа, производимая над газом, для второй изотермы есть

$$|A_{ez}| = RT_2 \ln \frac{V_e}{V_z}.$$

Эта работа, в свою очередь, равна количеству теплоты Q_2 , отданному холодильнику. Учитывая теперь соотношение между объемами, мы можем написать, что

$$\left| \frac{A_{ab}}{A_{ez}} \right| = \frac{T_1}{T_2},$$

или, наконец,

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}.$$

Отметим, что для получения этой формулы нам надо было знать уравнение адиабаты. Но чтобы вывести уравнение адиабаты, надо уметь переводить количество теплоты в работу. Теория неунничтожаемого теплорода для этого не годилась. Так что Карно не мог написать такой формулы. Он смог показать только, что отношение Q_1/Q_2 зависит от значений температур нагревателя и холодильника и что, более того, это есть отношение значений одной и той же функции от двух значений температуры: $f(T_1)/f(T_2)$. Функцию $f(T)$ называли функцией Карно.

Клаузиус показал (использовав закон сохранения энергии), что в качестве функции Карно можно просто взять значение температуры по термодинамической шкале (шкале Кельвина). Только после этого формула Карно могла быть написана так, как ее пишут сейчас. Функция Карно, определяющая эффективность тепловой машины, обычно задается как отношение использованного тепла $Q_1 - Q_2$ к полученному от нагревателя Q_1 . Следовательно, мы можем написать

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

Это и есть знаменитая формула для коэффициента полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно (напомним, что у Карно этих формул не было; их получил только Клаузиус):

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Она показывает, что доля тепла, которая может быть превращена в работу, зависит от двух температур – нагревателя и холодильника. В механике мы привыкли, что кинетическая энергия тела может быть целиком превращена в работу. С теплом такого сделать нельзя. К этому представлению о работе надо было привыкнуть. Оно привело к появлению новой науки – термодинамики.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУР

В развитии физики есть моменты, когда новые идеи изменяют весь дальнейший ход истории. Об этих моментах говорят как о великих открытиях. У всякого открытия бывают

предшественники; но только тогда, когда физические идеи находят точное математическое оформление, они начинают жить своей жизнью, не зависящей часто от своего создателя.

В первой половине XIX века появились три великие идеи, которые определили и сделали неизбежным рождение новой физики на рубеже следующего века. Это идея поля Фарадея – Максвелла, идея превращения и сохранения энергии Майера и идея термодинамики Карно. С разной степенью законченности появились эти идеи. Блеск математического аппарата Максвелла обусловил создание завершенной электродинамики. Почти без формул завоевала мир идея Майера. Карно доказал только одну теорему, из которой следовала простая формула $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, но за этой формулой скрывалась целая наука.

Подобно тому как создатель волновой теории света Френель, пользуясь моделью эфира для вывода формул оптики, получил законы, не зависящие от модели, так и Карно сумел извлечь из модели теплорода столь общие результаты, что их не могло поколебать все дальнейшее развитие физики. Термодинамика, возникшая из небольшой статьи Карно, и сейчас представляется необычайным созданием разума человека. После Карно – и это было одним из самых важных результатов его идеи – понятие температуры приобрело, наконец, точный смысл.

Когда-то Галилей открыл, что все тела, независимо от их природы, свободно падают с одним и тем же ускорением. Ньютон открыл, что сила притяжения тел не зависит от их природы и зависит только от их массы. Открытие Карно имеет столь же общий характер.

Теорема Карно была первым строгим результатом в теории тепла. Все, что было известно о тепле раньше, носило, так сказать, описательный характер. Физики (и инженеры) знали, как описывать разные тепловые процессы, знали, сколько тепла надо затрачивать на нагревание разных тел и сколько тепла выделяется при сгорании топлива. Короче, они умели сравнивать разные количества теплоты и измерять термометром температуру, но не понимали, что означают эти понятия.

Майер и Джоуль открыли связь между теплом и энергией, Карно понял, как происходит превращение тепла в работу. После этого настало время понять, что такое температура. Температура казалась похожей на энергию: добавляем тепло – повышается температура тела; тело совершает работу – его температура падает. Но такая простая связь существует, когда речь идет об одном теле. Сравнив тепловое поведение двух тел,

мы наткнемся на трудность. Легко сравнить, какое из двух тел теплее, а какое холоднее, но нельзя «отнять» у одного тела один градус и нагреть на тот же градус другое тело. Теплоемкости разных тел – количества теплоты, нужные для нагревания тел на один градус, – тоже разные, да еще и изменяются с температурой. Было ясно, что если два тела имеют одинаковую температуру, то отсюда совсем не следует, что в них заключена одинаковая энергия.

Температуру измеряли термометрами – по длине столбика ртути или спирта или по объему газа в запаянном приборе. Оба способа, конечно, не могут считаться безукоризненными. Ртутные и спиртовые термометры вообще не годятся для точных измерений: они основаны на предположении, что расширение ртути и спирта пропорционально изменению температуры, т.е. на предположении, которое, как очевидно, носит приближенный характер. Да и проверка этого приближения требует определения температуры каким-то другим методом.

В действительности физикам повезло. Измерение температуры газовым термометром оказывается хорошим методом, благодаря счастливому свойству газов вести себя при малых плотностях почти одинаково. Из школьного курса физики мы знаем, что газы хорошо описываются одним и тем же уравнением состояния.

Секрет удачи состоит в том, что почти все газы, которые встречаются в природе, переходят в жидкое состояние при очень низких температурах. Во времена Карно даже думали, что такие газы, как кислород, азот, всегда остаются газами (их и называли постоянными газами). Вдали же от точки сжижения газы ведут себя как идеальные. Поэтому газовый термометр до сих пор служит основным прибором для самых точных измерений температуры. В реальных условиях такие измерения – дело достаточно сложное, но основной принцип прост и хорошо понятен. Однако и газовый термометр далек от желанного идеала. Хорошо было физикам в прошлом веке, когда в лабораториях не было ни очень низких, ни очень высоких температур. Сейчас же достигаются температуры ниже -273°C и выше миллиона градусов.

Ясно, что температура должна быть определена, по крайней мере теоретически, без ссылок на свойства каких-либо конкретных веществ, пусть даже идеальных газов. Но прежде чем перейти к новым идеям, остановимся немного на вопросе о том, откуда взялась единица измерения температуры. Сначала она, как мы знаем, возникла случайно – поставили число 100 в точке

кипения воды. Этот акт имел важные последствия: в уравнении Менделеева – Клапейрона появилась универсальная газовая постоянная $R = 8,3157$ джоуль/градус. Такое число возникло только потому, что величина градуса была введена очень давно и все изменения, происходящие с газами, по привычке относили к довольно случайно выбранной шкале температур. Было бы удобнее сейчас изменить определение градуса и «привязать» его к уравнению идеальных газов. Для этого надо просто уменьшить величину градуса в 8,3157 раза и считать, что температура в такой «идеально-газовой» шкале

$$\Theta = 8,3157 T .$$

Тогда уравнение Менделеева – Клапейрона имело бы вид

$$pV = \Theta$$

и справа не было бы никакой постоянной. Но так пока не принято делать, и постоянную R в науке сохраняют, а величину градуса продолжают определять по старому термометру Цельсия.

Постоянная R имеет размерность джоуль/градус. Выбирая другую единицу для градуса, можно, как мы видели, сделать $R = 1$. Это значит, что градусы, калории и джоули в конце концов оказываются только разными единицами для измерения одной и той же величины – энергии. Связь калории с джоулем определяет механический эквивалент тепла; связь градуса и джоуля – постоянную Больцмана. Их существование – напоминание о том, что учение о теплоте и механика были разными науками.

ОТКРЫТИЕ ЛОРДА КЕЛЬВИНА

Вопросом о смысле температуры заинтересовался Уильям Томсон, впоследствии лорд Кельвин, который в 1848 году обнаружил, что из теоремы Карно можно сделать простой, но очень важный вывод. Кельвин заметил, что если работа цикла Карно зависит только от температур нагревателя и холодильника, то это позволяет установить новую температурную шкалу, которая не зависит от свойств рабочего тела. На цикл Карно можно смотреть как на устройство, которое позволяет измерять отношение двух температур T_1 и T_2 . Для этого надо использовать равенство

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2} .$$

Измеряя отношение количеств теплоты, взятого от нагревателя

и отданного холодильнику (или, что то же, измеряя отношение работ в двух изотермических этапах Карно), мы получаем отношение температур нагревателя и холодильника.

Таким образом, цикл Карно, если его можно провести между двумя телами (используя одно тело в качестве нагревателя, а другое в качестве холодильника), позволяет определить отношение температур этих двух тел. Шкала температур, определенная таким образом, называется термодинамической шкалой температур. Чтобы сама термодинамическая температура (а не только отношение) имела определенное значение, надо выбрать какое-то число для одной точки новой термодинамической шкалы: одно численное значение температуры должно быть задано произвольно. После этого все основные значения определяются в принципе с помощью цикла Карно.

К сожалению, при всей красоте теоретического построения шкалы Кельвина практически реализовать цикл Карно очень трудно. Трудно воспроизвести обратимый цикл, трудно избавиться от потерь. Измерять температуру надо научиться как-то иначе.

РЕАЛЬНАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУР

После Кельвина вопрос о температуре с теоретической точки зрения стал вполне ясным. Однако оставалась практическая проблема: на каком все же принципе следует построить шкалу эталонного термометра, который был бы пригоден для реальных измерений? В течение многих лет для температурной шкалы выбирались две точки – температура плавления льда и температура кипения воды, и расстояние между ними делилось на 100 частей, каждая из которых считалась градусом. Такая шкала с двумя опорными точками была принята во всем мире.

Эта шкала имела, однако, большой недостаток с точки зрения точности измерений. Для нее надо было уметь точно воспроизводить как условия плавления льда, так и условия кипения воды. Проще было обойтись только одной опорной точкой, например точкой плавления льда, и измерять температуру по отношению давлений, связанных с отношением температур уравнением состояния (или же организовав цикл Карно, но эта возможность почти всегда остается чисто теоретической).

Точка плавления льда, конечно, не очень удобна для эталона: она зависит от давления и вообще не очень хорошо воспроизводится. Поэтому за единственную опорную эталонную точку выбирается сейчас так называемая тройная точка воды – темпе-

ратура, при которой сосуществуют в равновесии все три ее фазы: пар, вода, лед. При каждой температуре надо льдом существует определенное давление паров воды. Если постепенно повышать температуру, то в тот момент, когда лед начнет плавиться, все три фазы будут находиться в равновесии. Этому состоянию отвечает температура $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. Точку $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$, сравнительно легко воспроизводимую в лаборатории, и принимают за эталонную точку термодинамической шкалы, полагая ее температуру равной точно $273,16\text{ K}$. Обычный ноль Цельсия соответствует $273,15\text{ K}$. Такое число выбрано исключительно для того, чтобы значения температур по новой шкале практически не отличались от старой шкалы Цельсия с двумя опорными точками.

Переход к новой шкале с тройной точкой воды как единственной опорной точкой прошел почти незамеченным. Такая реформа была проведена в 1954 году, и сейчас на вопрос о том, при какой температуре тает лед при нормальном давлении, надо отвечать: «приблизительно при $273,15\text{ K}$ » или «приблизительно при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ». На вопрос же о том, какова температура тройной точки воды, надо отвечать: «точно $273,16\text{ K}$ » или «точно $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ ».

С уточнением шкалы температур возникла неопределенность в величине градуса. Градус Кельвина, или следует говорить кельвин, отличается, строго говоря, от градуса Цельсия. По международному соглашению 1968 года кельвином называется $1/273,16$ часть температуры тройной точки воды по температурной шкале Кельвина (термодинамическая шкала температур).⁸ По этой шкале точка кипения воды с улучшением техники измерений «поехала» и приняла значение $99,975$ градуса, отсчитанное от точки плавления льда, которая расположена только на $0,1$ градуса ниже тройной точки воды. Следовательно, изменился и градус Цельсия, равный, по определению, $1/100$ части температуры кипения воды.

Если по-прежнему приписать температуре кипения воды значение $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, то абсолютный ноль по шкале Цельсия будет иметь теперь температуру $-273,22\text{ }^{\circ}\text{C}$ в то время как раньше было принято число $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Писать сейчас, что абсолютный ноль соответствует температуре $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$, нельзя, хотя по шкале Кельвина температура таяния льда и равна $273,15\text{ K}$. В этом сказывается различие между $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1 K . Формула $T\text{ K} = T\text{ }^{\circ}\text{C} + 273,15$ стала неточной. Она дает ошибку в $0,5\%$.

⁸ До 1968 года писали $^{\circ}\text{K}$, по соглашению 1968 года надо писать просто K.

Интересно, что идею о шкале с одной опорной точкой выдвинул еще в 1873 году Д.И. Менделеев, который предлагал определить величину одного градуса как такое повышение температуры, при котором давление газа (у Менделеева – водорода) увеличивается на 1 атм. При этом за исходную температуру выбиралась температура плавления льда при давлении 0,1 атм. Такой новый, или, как его в то время называли метрический, градус оказывался равным 0,2728 °С. Идея Менделеева была реализована (в несколько другом виде) лишь через 70 лет. Таким образом, имя Менделеева связано также и с современной шкалой термометра.

МЕЖДУНАРОДНАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУР

Шкалу с одной опорной точкой нетрудно согласовать со шкалой Кельвина – Менделеева, основанной на теореме Карно. Термодинамическая шкала (так называют шкалу Кельвина – Менделеева), как мы уже говорили, не изменяется, если все значения температур умножить на одно и то же число. Выбор опорной точки устраняет эту неоднозначность. Если, например, считать, что вода кипит при температуре $T_k = 373,15$ К, то никакого произвола не остается: значения температур уже нельзя ни на что умножить, так как значение T_k должно оставаться неизменным. Как обычно бывает, строгие, с теоретической точки зрения, методы оказываются непрактичными для повседневного использования в простых, не метрологических лабораториях. Термодинамической шкалой можно пользоваться только в специальных, хорошо оборудованных лабораториях. В обычных лабораториях пользуются шкалой, которая называется МПТШ68 (международная практическая температурная шкала, принятая в 1968 г.). По этой шкале температура кипения воды равна точно 100 °С, кроме того, есть другие опорные точки (довольно сложно воспроизводимые), которым также приписаны определенные значения температуры. Такая шкала, конечно, не вполне совпадает с термодинамической, так как температуры опорных точек на самом деле не абсолютно точны. Расхождение между МПТШ68 и термодинамической шкалой в районе точки кипения воды составляет 0,004–0,005 К. Таким образом, при измерении температуры в обычных лабораториях допускают ошибку в несколько десятых процента. Температура, по-видимому, есть самая неточная величина из тех, с которыми мы встречаемся почти на каждом шагу. Даже самые лучшие измерения дают ошибку $5 \cdot 10^{-3} \%$. Такую же точность имеет известное сейчас

значение газовой постоянной: $R = 8,3144 \pm 0,0026$. К этому же типу относится и современное значение механического эквивалента тепла, если определять величину калории теплоемкостью воды. Чтобы избежать лишней неопределенности, калорию определяют в СИ точным соотношением: $1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$ (точно!). Для сравнения со старыми измерениями переведем это значение в $\text{кгс} \cdot \text{м}$ и получим $1 \text{ большая калория} = 1 \text{ ккал} = 10^3 \text{ кал} = 427 \text{ кгс} \cdot \text{м}$.

Прецизионные тепловые измерения остаются и сейчас одними из самых трудных измерений в физической лаборатории.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Пытаться описывать движение каждого атома в отдельности – дело безнадежное, да и не нужное: никакой прибор не может уследить за всеми атомами. Еще в середине XIX века поняли, что к системам, состоящим из очень большого числа частиц, надо подходить с точки зрения теории вероятностей, рассматривая не свойства отдельных атомов, а усредняя эти свойства по большой их совокупности. Во второй половине XIX века возникла новая наука – статистическая физика, достигшая своего расцвета в работах Больцмана и Гиббса. Однако первые идеи зародились раньше. В этой связи стоит рассказать о замечательной истории англичанина Уотерстона.

В 1845 году в английскую академию наук, ее называют Лондонским Королевским обществом, была представлена работа Уотерстона. В ней было показано, что давление газа на стенки сосуда можно объяснить ударами атомов. Хотя сама идея о том, что газ состоит из атомов, была не нова, мало кто принимал всерьез утверждения, что атомы могут свободно двигаться в сосуде от стенки к стенке, а упругие свойства газа можно свести просто к классической механике атомов. Работа Уотерстона не понравилась членам ученого общества и была ими отклонена. Лишь много лет спустя ее нашел в архиве Рэлей⁹ и опубликовал в 1892 году в журнале Лондонского Королевского общества, который выходит и в наши дни.

Рэлей, между прочим, заметил, что Уотерстон поступил непредусмотрительно, не рассказав в начале статьи о своих предшественниках. Между тем, еще Д. Бернулли в 1727 году писал о связи давления газа с квадратом скорости движения его частиц. Если бы Уотерстон упомянул своего великого предше-

⁹ Рэлей – английский физик, один из создателей теории колебаний, в частности теории звука.

ственника, то, как писал Рэлей, у рецензента Королевского общества не хватило бы смелости объявить работу «бессмысленной, непригодной даже для чтения перед обществом». Это был печальный эпизод. То, что было сделано одним человеком и осталось незамеченным, было открыто впоследствии лишь в результате деятельности нескольких людей, а окончательная формула была написана Максвеллом только в 1859 году.

История эта поучительна. Сколько труда было потрачено на то, чтобы получить очень простую, на наш взгляд, формулу:

$$p = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle.$$

Здесь p — давление газа, n — количество молекул в 1 см^3 (концентрация газа), m — масса молекулы, $\langle v^2 \rangle$ — среднее арифметическое квадратов скоростей молекул.

СТОЛКНОВЕНИЯ В ИДЕАЛЬНОМ ГАЗЕ

Приведенная формула показывает, что давление газа прямо пропорционально числу молекул в единице объема, а значит, обратно пропорционально объему газа: $p \sim 1/V$. Это закон Бойля — Мариотта. Но он описывает поведение идеального газа. Значит, и формула, которую мы написали, справедлива для идеального газа.

Что же такое идеальный газ с точки зрения атомной теории? Иногда говорят, что это газ, состоящий из атомов, т. е. считают, что идеальный газ состоит из материальных точек. Но точки не имеют размеров и, следовательно, не сталкиваются друг с другом. А если это так, то их скорость не будет меняться со временем (разве только при столкновении со стенками). Предположим, что какой-то сосуд, имеющий форму куба, наполнили газом. Пусть газ был запущен в сосуд в виде струи так, что все молекулы летели бы, например, перпендикулярно какой-либо стенке и отражались в противоположную сторону, как от зеркала. Тогда молекулы газа летели бы между двумя стенками, совсем не действуя друг на друга. Ясно, что в действительности все происходит иначе. Молекул в сосуде очень много, они часто сталкиваются друг с другом, каждый раз меняя свою скорость.¹⁰ Поэтому очень быстро (и чем больше молекул, тем быстрее) скорости у разных молекул станут самыми различными, и в

¹⁰ Мы, конечно, считаем, что стенки сосуда имеют все время одну и ту же температуру и сосуд достаточно мал (чтобы можно было не считаться с изменением силы тяжести с высотой).

сосуде установится тепловое равновесие: давление и температура во всех местах внутри сосуда будут одинаковыми. В состоянии теплового равновесия во всех частях сосуда установится одно и то же «распределение скоростей». Молекулы в таком сосуде будут летать в полном беспорядке, так что во всех точках сосуда будет наблюдаться полный хаос.

То, что такое тепловое равновесие наступит, — очень важный факт, который, однако, трудно доказать строго. Но опыт подтверждает, что, несмотря на то что в сосуде с газом все время происходят столкновения беспорядочно движущихся молекул, приборы показывают неизменное давление и неизменную температуру.

Самое поразительное, что состояние теплового равновесия совершенно не зависит от того, как именно сталкиваются молекулы. Если они сталкиваются редко, то равновесие будет устанавливаться медленно, а если столкновения частые, равновесие установится быстро. В газе установление равновесия происходит настолько быстро, что в большинстве случаев мы можем не интересоваться, как именно равновесие устанавливается. Важно, что столкновения происходят и равновесие наступает. Но совершенно не важно, какие это столкновения. Газ может быть настолько разреженным, что частицы между собой вообще не сталкиваются, а сталкиваются лишь со стенками сосуда, — тепловое равновесие все равно установится.

Зато после того как в сосуде установилось состояние теплового равновесия, столкновения уже ничего не меняют: происходят они или нет, это уже не оказывает заметного влияния на давление и температуру газа. Именно поэтому имеет смысл рассматривать модель, в которой в состоянии теплового равновесия молекулы не обладают размерами и вовсе не сталкиваются. Такая модель молекул — материальных точек, не сталкивающихся между собой, но уже пришедших в состояние теплового равновесия, — и принимается обычно за модель идеального газа.

КАКУЮ СКОРОСТЬ ИМЕЮТ МОЛЕКУЛЫ?

У разных молекул скорости, конечно, разные. Чтобы вычислить давление газа, надо сделать какие-то предположения о том, как распределены молекулы по скоростям, т.е. какая доля молекул имеет заданную скорость. Крёниг (1856 г.) считал, что все молекулы движутся с одной и той же по величине скоростью и что каждая молекула движется в одном из трех возможных направлений, параллельных осям координат. Раньше Крёнига (но позже Уотерстона) этой задачей занимался

Джоуль (1851 г.). Он правильно понял связь между ударами молекул о стенки и давлением газа, но не смог получить верную формулу. Наконец, в 1857 году Клаузиус, не оставляя еще предположения о равных скоростях, вывел новую формулу. Только через два хода (1859 г.) Максвелл пришел к правильному выводу.

Когда молекула сталкивается со стенкой и отскакивает от нее, стенка получает некоторый импульс. Предположим сначала, что молекула отражается от стенки упруго. Пусть ось z направлена перпендикулярно стенке, а оси x и y расположены в ее плоскости. Разложим скорость молекулы на составляющие по трем осям (рис. 12). При упругом ударе угол падения равен углу отражения, поэтому составляющие скорости v_x и v_y не изменяются. Составляющие же v_z при упругом ударе меняют знак. Таким образом, легко сообразить, что молекула при ударе изменит свой импульс (количество движения) на величину $2mv_z$. Теперь надо сосчитать, сколько молекул ударится о стенку. Если расстояние между стенками, пересекающими ось z , равно l , то частица, ударившись о стенку, придет к ней в следующий раз через время, равное $2l/v_z$, независимо от величины других составляющих скорости. Значит, в единицу времени молекула ударится о стенку $v_z/(2l)$ раз.

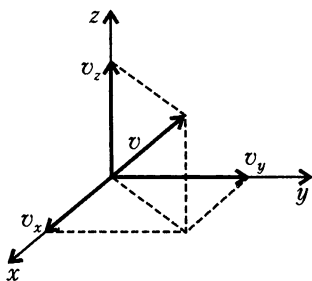


Рис. 12. Три составляющие скорости

Так как с каждым ударом частица передает стенке импульс $2mv_z$, то за единицу времени она передаст импульс mv_z^2/l . Чтобы получить величину давления, это выражение надо просуммировать по всем частицам (у каждой частицы своя v_z) и разделить на площадь стенки¹¹, т.е. на l^2 :

$$p = \frac{1}{l^3} \sum mv_z^2 = \frac{Nm}{l^3} \langle v_z^2 \rangle.$$

В этой формуле мы воспользовались определением среднего арифметического: $\sum v_z^2 = N \langle v_z^2 \rangle$, где N — общее число частиц.

¹¹ Для простоты мы считаем, что сосуд имеет форму куба объемом l^3 . Из соображений, о которых речь будет дальше, следует, что давление не может зависеть от формы сосуда — газ не «запоминает» форму.

Последнее преобразование состоит в том, что мы заменим $\langle v_z^2 \rangle$ на $\frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$. Так как $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ и слагаемые справа одинаковы (мы с самого начала исходили из того, что движение хаотично и ни одно из направлений в сосуде не имеет преимущества перед другими), то

$$\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_z^2 \rangle.$$

Заменяя еще отношение N/l^3 на концентрацию частиц n , мы получим формулу Уотерстона для давления.

Задача, как видите, несложная, и Уотерстон ее решил верно. Крёниг же предположил, что молекула при ударе передает стенке весь свой импульс, и получил результат, вдвое меньший.¹²

Можно, однако, подумать, что в выводе сделано одно очень важное упрощение: удар считался упругим. В действительности же это предположение, как ни удивительно, несущественно. Молекула может отразиться как угодно, но результат от этого не меняется. Предположение об упругом характере удара не меняет результат, зато делает вывод очень простым. Такое замечательное свойство — независимость результата от закона отражения — является следствием теплового равновесия между газом и стенками сосуда, температура которых постоянна. От того, каким именно образом отражаются молекулы от стенки, окончательный результат — тепловое равновесие — не изменяется.

Можно проиллюстрировать это важное свойство равновесия одним примером. Предположим, что в сосуд с газом поставлена легкая подвижная перегородка, которая разделяет газ на две части так, что плотность газа и его температура в обеих частях сосуда одинаковы. Пусть одна сторона перегородки полированная, а другая шероховатая, так что законы отражения молекул от перегородки с обеих сторон заведомо различны. Если давления на перегородку с разных сторон оказались бы тоже различными, она сдвинулась бы, чтобы выровнять давление. Тем самым, оказалось бы, что в равновесии плотности газа с разных сторон перегородки различаются, хотя давления и температуры в обеих частях сосуда одинаковы. Но этот вывод находится в противоречии с уравнением состояния: давление и температура определяют однозначно плотность газа. Значит, давление не

¹² Так было бы, если бы молекула прилипала в стенке, а не отскакивала от нее.

может зависеть от закона отражения молекул газа от стенок. Вот к каким общим заключениям приводит предположение о тепловом равновесии.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ МОЛЕКУЛ И ТЕМПЕРАТУРА

Нам остается связать удары молекул с температурой. Сформулируем сначала два предположения, которые позволят получить формулу Уотерстона. Так же, как и он, будем считать, что когда газ находится в тепловом равновесии, то: 1) молекулы газа сталкиваются лишь со стенкой и не сталкиваются между собой; 2) молекулы сталкиваются со стенкой упруго. Первое предположение означает, что мы имеем дело с идеальным газом, второе, как мы уже говорили, ничего не изменяет в результате, но упрощает вывод.

Теперь все совсем просто. Если формулу для давления переписать в виде $p = \frac{2}{3} n \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}$ и воспользоваться уравнением

Менделеева – Клапейрона $p = \frac{RT}{V}$, то можно записать

$$RT = \frac{2}{3} \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} N_A .$$

Мы заменили произведение nV на постоянную Авогадро N_A , так как по смыслу уравнения Менделеева – Клапейрона V есть объем одного моля, а n – число частиц в единице объема. Если обозначить R/N_A через k , то получим

$$\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT .$$

Постоянная k носит название постоянной Больцмана (она была введена Планком в 1899 г.).

Последняя формула показывает, что температура служит мерой кинетической энергии молекул. Если газ одноатомный, то вся его энергия есть энергия поступательного движения (для газа, молекулы которого состоят из нескольких атомов, формулы оказываются немного сложнее). Для одной из составляющих скорости, например v_x , мы можем написать

$$\frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} kT .$$

Такие же формулы мы можем написать и для двух остальных

составляющих. Говорят, что атом имеет три степени свободы, понимая под этим, что его движение задается тремя составляющими скоростями.

Формулы выглядят так, как будто бы на каждое из трех возможных перпендикулярных направлений движения приходится энергия, равная (в среднем) $\frac{1}{2}kT$ на каждую молекулу. Это утверждение – частный случай общего закона равнораспределения, породившего много споров в XIX веке.

Достоинство удивления, что все тот же Уотерстон докладывал в 1851 году Британской ассоциации: «Равновесие по давлению и температуре между двумя газами имеет место, когда числа атомов в единице объема равны и когда живая сила каждого атома одинакова». Если заметить, что «живой силой» называли кинетическую энергию (в отличие от «мертвой силы» – силы в современном смысле этого слова), то мы увидим в этом утверждении следствие закона равнораспределения.¹³ Но и на этот раз никто не обратил внимания на доклад Уотерстона.

Формула Уотерстона связывает две величины, природа которых его почтенным оппонентам представлялась несравнимой. Формула связывала энергию частиц с температурой и придавала, наконец, физический смысл понятию температуры – по крайней мере, температуры одноатомного идеального газа. И хотя сам автор не мог видеть всего богатства своей формулы, но именно ей суждено было стать первой формулой кинетической теории газов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ

Мы уже знаем, что на каждую степень свободы в одноатомном газе приходится энергия $\frac{1}{2}kT$. В единицах СИ можно было бы выбрать за градус температурной шкалы такую величину, при которой энергия, приходящаяся на одну степень свободы, изменяется на $1/2$ джоуля. В такой системе единиц

¹³ Как мы уже отмечали, в XVIII веке разница между силой и энергией не была еще четко понята. «Силу», заключенную в летящей пуле, путали с силой сжатой пружины. Лейбниц ввел названия «живая сила» для кинетической энергии (в действительности, удвоенной величины кинетической энергии) и «мертвая сила», например для силы давления гири на подставку. Эта путаница осталась в названии «лошадиная сила» – еще недавно употреблявшейся единицы мощности.

одно деление шкалы термометра соответствовало бы $0,7 \cdot 10^{23}$ К, а в формуле для энергии исчезла бы постоянная Больцмана. Эта величина, конечно, слишком велика для практических целей, поэтому градусы Кельвина (или Цельсия) продолжают господствовать в физике. Мы узнаем впоследствии, что в ядерной физике и особенно в астрофизике энергетическая температурная шкала становится удобной. Более практичная шкала получилась бы, если изменению температуры в один градус отвечало бы изменение энергии одной степени свободы атома, но рассчитанное не на один атом, а на N_A атомов, т.е. на $\frac{1}{2}R$. О такой шкале мы уже говорили и обозначили градус в этой шкале через Θ . Тогда энергия 1 моля одноатомного газа записывалась бы в виде $\frac{3}{2}\Theta$. Но такую шкалу никто не вводил.

Если газ не одноатомный, то часть энергии уходит на колебания атомов внутри молекул и на вращение самих молекул. Пусть, например, речь идет о двухатомной молекуле типа молекулы кислорода O_2 . Два атома кислорода, не объединенные в молекулу, характеризуются шестью степенями свободы. Число степеней свободы не изменится, когда атомы объединяются в молекулу O_2 .

У такой молекулы есть три поступательные степени свободы и две вращательные — молекула может вращаться вокруг двух осей (рис.13). (По не очень понятной в классической физике причине молекула не вращается вокруг своей оси — точнее, с этой степенью свободы не связана какая-либо энергия. Можно это объяснить тем, что атомы точечные и их нельзя раскрутить. Ситуация становится ясной лишь в квантовой механике. Если молекула состоит из трех или большего числа атомов, не расположенных на одной прямой, то вращение может происходить вокруг любого направления — говорят, что молекула в этом случае имеет три вращательные степени свободы.)

Остается еще шестая степень свободы — это колебания атомов друг относительно друга. Эти колебания нас и интересуют. В то время как поступательное движение и (как это можно доказать)

вращение получают по $\frac{1}{2}kT$ энергии, колебания получают целое

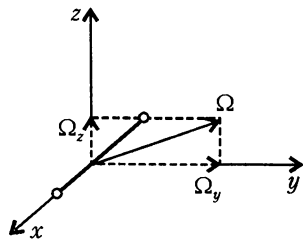


Рис. 13. Вращение двухатомной молекулы

kT . Понять это можно, заметив, что молекула как упругая пружинка имеет, кроме кинетической энергии, еще и потенциальную, которая забирает ровно половину всей энергии молекулы. Это нетрудно доказать и строго, рассмотрев движение упругой пружинки.

Таким образом, молекула O_2 имеет энергию

$$\frac{3}{2}kT + \frac{2}{2}kT + kT = \frac{7}{2}kT,$$

т.е. теплоемкость кислорода при постоянном объеме равна $\frac{7}{2}k$ на молекулу или $\frac{7}{2}R$ на моль.

По-другому обстоит дело в кристалле. В твердых телах частицы не могут свободно перемещаться в пространстве и в слишком сложных по строению веществах не вращаются. Поэтому практически все степени свободы относятся к колебаниям. Это значит, что теплоемкость моля составляет $3R$ – по R на каждое колебание (каждый атом может колебаться в трех направлениях). Так как R примерно равно $2 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, то теплоемкость всех веществ в твердом состоянии должна была бы равняться $6 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, что составляет содержание закона Дюлонга и Пти. Опыт показывает, однако, что не для всех твердых тел теплоемкость такая, кроме того, она зависит от температуры. Особенно яркое «несогласие» с законом Дюлонга и Пти было обнаружено у углерода.

Этот вывод казался в XIX веке очень странным, так как он противоречил закону равномерного распределения. Следствия отклонений от закона Дюлонга и Пти оказались, однако, более серьезными, чем можно было ожидать. Они предвещали катастрофу классической физики, разразившуюся в конце века. О ней будет рассказано дальше.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Мы уже заметили, что в калориях и градусах измеряется энергия. Отсюда можно прийти к выводу, что теплоемкость – величина безразмерная, т.е. величина, не зависящая от того, какая единица измерения выбрана для энергии: джоуль, калория или еще что-нибудь. То, что теплоемкость измеряется в Дж/К или кал/К, – дань привычке, не позволяющая нам отказаться от измерения температуры в градусах (в кельвинах).

Что же измеряет теплоемкость? Ведь для каждого вещества она имеет свое значение, да еще значение не постоянное, а зависящее от температуры. Повторим то, что мы уже знаем.

Теплоемкость одноатомного идеального газа имеет простой смысл. На каждую степень свободы приходится энергия, равная $\frac{1}{2}kT$. Если мы будем относить теплоемкость не к моллю, а к одному атому, то она будет равна $\frac{3}{2}k$ (в Дж/К) и будет показывать число степеней свободы атома, т.е. число измерений нашего трехмерного пространства.¹⁴

Если же дело касается теплоемкости более сложных газов или теплоемкости жидкостей и кристаллов, то в идеальном случае теплоемкость определяла бы число степеней свободы так, что каждое колебание считалось бы за две степени свободы. На самом деле положение более запутанное. В металлах, например, электроны, создающие электрический ток, почти не участвуют в тепловом движении. Их степени свободы как бы «замерзли». Поэтому теплоемкость твердого тела можно вычислить, совсем забыв про электроны и учитывая только колебания тяжелых ядер. Понять это странное явление удалось лишь тогда, когда была создана квантовая механика.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Все, что было сказано выше, есть следствие того факта, что газ, предоставленный самому себе и находящийся в постоянных внешних условиях (например, газ, заключенный в сосуд, стенки которого находятся при постоянной температуре), непременно приходит в состояние равновесия. С макроскопической точки зрения, в нем устанавливаются постоянная температура, постоянное давление, а если газ состоит из нескольких компонентов (как воздух), то и состав газа в разных местах в сосуде будет одинаков.

Молекулы газа даже в равновесии движутся беспорядочно, сталкиваясь между собой и со стенками сосуда, непрерывно меняя свою скорость. Однако не все изменяется столь хаотически. Как бы ни изменялась скорость, среднее значение ее квадрата остается постоянным. Это значит, что, если бы мы могли следить за какой-нибудь молекулой достаточно долго, мы увидели бы, что она будет то ускоряться, то замедляться, хотя в среднем квадрат ее скорости будет постоянным (средним по времени). Тот же результат получился бы, если бы мы, вместо того чтобы следить за одной молекулой, измерили в

¹⁴ В системе единиц, в которой $pV = \Theta$, теплоемкость одноатомного газа была бы равна $3/2$, т.е. половине числа степеней свободы атома. Такой смысл оказался «запрятан» в тепловых свойствах газа.

какой-то момент времени скорости множества разных молекул: среднее значение опять оказалось бы тем же (средним по числу молекул).¹⁵

Зададим вопрос: сколько молекул, т.е. какая их часть, движется с определенной скоростью в данный момент? Эту задачу решил Максвелл (общая теория статистических свойств физических систем была развита Больцманом и Гиббсом). Мы не будем выводить формулу распределения Максвелла. Для наших целей важно только то, что согласно этой формуле распределение молекул по скоростям определяется множителем, имеющим вид экспоненты, т.е.

$$f(v) \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

где $\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$ — кинетическая энергия молекулы.

Максвелл опубликовал свою формулу в 1859 году. Его вывод казался очень странным. Он не решал подробно уравнений для каждого из сталкивающихся атомов, а сразу получил условия для равновесного состояния системы из большого числа атомов. Но такие условия никак не следовали из механики. Не удивительно, что даже Томсон пытался проверять закон распределения, рассматривая механику бильярдных шаров.¹⁶ Максвелл возвращался вновь к выводу своей формулы в 1867 году. В новой работе он доказал, что полученное им распределение действительно не изменяется при соударениях молекул. Строгий вывод распределения Максвелла на самом деле оказался нелегким делом, в котором еще до сего времени не все прояснилось.

ЧТО ТАКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ?

На первый взгляд, во фразе «Столько-то молекул в газе имеют скорость, например, 200 м/с» нет ничего странного. Но это число «200» не может быть совершенно точным. Точных значений бесконечно много, а молекул хотя и много, но все-таки конечное число. Поэтому в каждый данный момент молекулы не могут иметь все возможные скорости. Но это и не

¹⁵ Внимательный читатель может спросить, почему при двух способах определения средней скорости результат будет одним и тем же. Среднее по времени ввел в физику Эйнштейн, и то, что среднее по времени равно среднему по числу молекул, до сих пор до конца не доказано.

¹⁶ Бильярд оказался популярной моделью для исследования поведения коллектива атомов. Теория сталкивающихся шаров на бильярдных столах разной формы развивалась в интересную область математики.

нужно. Всякую скорость мы измеряем с какой-то точностью, а поэтому на самом деле речь идет не точно о скорости 200 м/с, а о некотором интервале скоростей от $200 - \delta$ до $200 + \delta$, где δ — малая величина, отвечающая условиям опыта.

Если говорить не об абсолютной величине скорости, а, скажем, о составляющей v_x , то можно задать вопрос: сколько молекул (или, лучше, какая доля молекул) имеют составляющую скорости, лежащую в интервале от v_x до $v_x + \Delta v_x$? Такую величину можно записать в виде $\Delta n(v_x) = f(v_x) \Delta v_x$. Функцию $f(v_x)$ называют функцией распределения.

На рисунке 14 изображены две диаграммы. Ступенчатая линия описывает примерное распределение молекул, так что площадь каждого (n -го) прямоугольника (она равна $f_n \Delta v_x$) есть доля молекул, имеющих скорости, лежащие в соответствующем интервале. Величина интервала Δv_x выбрана равной единице. Такая диаграмма называется гистограммой. Если число ступенек гистограммы очень велико, то ступенчатую линию можно заменить гладкой (она также изображена на рисунке). Эта линия и есть функция распределения. Так как $f(v_x)$ определяет долю молекул, то площадь под всей кривой должна быть равна единице.

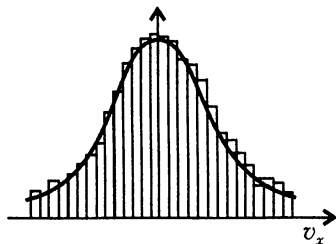


Рис. 14. Гистограмма и кривая распределения (для v_x)

Точно такие же графики — гистограммы — можно построить для функций распределения двух других составляющих: v_y и v_z .

Теперь напишем выражение для доли молекул, которые имеют составляющие скоростей v_x , v_y и v_z (также в некоторых интервалах вокруг этих значений). Это можно сделать так. Доля молекул, имеющих составляющую скорости v_x , равна $f(v_x) \Delta v_x$. Из этих молекул некоторая часть имеет вторую составляющую, равную v_y . Доля таких молекул, очевидно, равна

$$\Delta n(v_x, v_y) = f(v_y) f(v_x) \Delta v_x \Delta v_y.$$

Из числа этих молекул доля $f(v_z)$ будет иметь третью составляющую скорости v_z . Значит, доля всех молекул, имеющих скорость с составляющими v_x , v_y , v_z , будет равна

$$\Delta n(v_x, v_y, v_z) = f(v_z) f(v_y) f(v_x) \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z.$$

Функцию

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_z) f(v_y) f(v_x)$$

можно назвать функцией распределения молекул по скоростям. Все три функции распределения по составляющим скоростей взяты одинаковыми, так как в тепловом равновесии все три направления в пространстве ничем не отличаются друг от друга.

РАЗНЫЕ СРЕДНИЕ

Если принять, что закон распределения молекул по скоростям известен, то можно вычислить и разные характеристики этого распределения. Для среднего квадрата скорости получается уже известная нам формула:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m},$$

или для средней кинетической энергии:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

Можно найти и среднее значение абсолютной величины скорости:¹⁷

$$\langle |v| \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = 1,594 \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2}.$$

Наконец, наиболее часто встречаются молекулы со скоростью (это наиболее вероятная скорость)

$$\bar{v} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} = 1,414 \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2}.$$

Не следует удивляться, что молекулы со средней скоростью встречаются не очень часто. Абсолютная величина скорости — величина положительная, и число молекул, имеющих скорость меньше средней, всегда больше, чем число молекул, имеющих скорость больше средней (чтобы «уравновесить» молекулы с большими скоростями, надо иметь большее количество молекул с маленькими скоростями).¹⁸

¹⁷ Среднее значение составляющей скорости равно нулю, так как отрицательные и положительные значения составляющей равноправны. Вычисление средних сводится к вычислению интегралов и элементарно сделано быть не может.

¹⁸ Это хорошо известно статистикам. Число людей, получающих зарплату больше средней, всегда меньше, чем число людей, получающих зарплату меньше средней.

Если бы все молекулы имели одинаковые скорости, то все три средние величины были бы, конечно, равны друг другу. Их различие показывает, насколько разбросаны значения скоростей. Для того чтобы охарактеризовать разброс скоростей, оказывается удобным вычислить еще средний квадрат кинетической энергии:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{m^2}{4} \langle v^4 \rangle = \frac{15}{4} k^2 T^2.$$

Составим теперь разность, которая называется дисперсией:

$$\sigma = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{3}{2} k^2 T^2.$$

Мы обнаруживаем, что температура выступает еще в одном качестве: она характеризует «ширину», разброс распределения молекул по скоростям (или энергиям), т.е. величину естественного разброса кинетической энергии молекулы вокруг среднего ее значения.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА И ХАОС

Остановимся еще немного на распределении Максвелла. Прежде всего, описывая газ, перейдем, как говорят, из пространства координат в пространство скоростей. Это значит, что мы будем «изображать» каждую молекулу точкой с координатами, равными составляющим скоростей этой молекулы. Так, точка в начале координат соответствует покоящейся молекуле, точки на оси x — молекулам, движущимся с разными скоростями вдоль оси x , и т.д. Такое пространство изображено на рисунке 15. Представим себе кубик с одной из вершин в точке (x, y, z) и с ребрами, параллельными осям координат. Внутри этого кубика будут находиться точки, соответствующие молекулам, компоненты скоростей которых лежат в интервалах, определяемых координатами вершин кубика. Число таких молекул на самом деле все время меняется — молекулы сталкиваются друг с другом, изменяют свои скорости. Эти процессы будут приводить к тому, что точки в кубике будут то появляться, то исчезать. Если точка исчезла, значит, где-то в другом кубике (мы легко можем себе

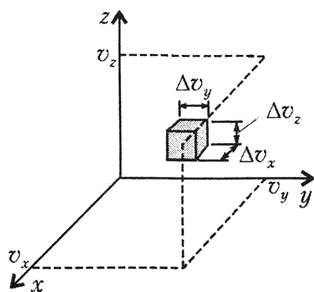


Рис. 15. Элементарный кубик в пространстве скоростей

представить, что все «пространство скоростей» разбито на такие кубики) появится новая точка.

Ясно, что общее число точек, которое равно полному числу молекул в газе, остается постоянным. Если бы нас попросили подробно описать, что происходит в каком-нибудь кубике, то это была бы непосильная задача. Однако нас не интересуют такие подробности, они нам просто ни к чему — все равно мы не знали бы, что с ними делать. На самом-то деле нас интересует, сколько молекул находится в этом кубике в среднем, и на этот вопрос дает ответ распределение Максвелла.

Нетрудно понять, что функция распределения может зависеть только от квадратов скоростей, ибо она, очевидно, не должна зависеть от их направлений. Если бы это было не так, то в каком-то направлении летело бы больше молекул, чем в другом, и весь газ двигался бы как целое.

Но мы знаем, что эта функция должна распадаться на три одинаковых множителя, каждый из которых зависит только от одной составляющей скорости (точнее, от ее квадрата). Квадрат скорости равен сумме квадратов составляющих: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Задача состоит в том, чтобы найти такую функцию от v^2 , которая распадалась бы на произведение трех одинаковых функций от v_x , v_y и v_z соответственно.

Можно показать, что единственная функция, удовлетворяющая этому условию, записывается в виде

$$f(v^2) \sim \exp(-\alpha v^2) = \exp(-\alpha v_x^2) \exp(-\alpha v_y^2) \exp(-\alpha v_z^2).$$

Дальнейшие расчеты требуют вычисления интегралов, мы их приводить не будем. Заметим только, что коэффициент

$$\alpha = \frac{m}{2kT}$$

находится из условия, чтобы среднее значение, например, $\langle v_x^2 \rangle$ удовлетворяло старому условию

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}.$$

Можно еще написать функцию, которая описывает распределение молекул по кинетической энергии, т. е. определяет долю молекул, имеющих кинетическую энергию в интервале ϵ , $\epsilon + \Delta\epsilon$. Такая функция имеет вид

$$f(\epsilon) = (2\pi kT)^{-3/2} \epsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right).$$

Эта функция также называется функцией распределения Максвелла.

Итак, распределения по всем осям не зависят друг от друга и подчиняются одному и тому же закону. Можно сказать, что вероятность для молекулы попасть в некоторый выбранный нами кубик, т.е. вероятность того, что в результате столкновений молекула приобретает скорость, отвечающую координатам внутри этого кубика, распадается на три множителя – вероятности каждой из составляющих скорости молекулы оказаться в интервале значений, отвечающем ребру кубика.

Такую задачу можно проиллюстрировать игрой в кости. Пусть мы бросаем три игральные кости, выкрашенные в разные цвета. Вероятность того, что на одной из костей, например красной, выпадет пятерка, равна $1/6$. Такова же вероятность того, что на зеленой кости выпадет тройка (или на желтой – четверка). Почти очевидно, что если мы будем бросать все три кости сразу, то вероятность любой комбинации, например 3 (красная) + 4 (зеленая) + 1 (желтая), будет равна произведению $\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{216}$. Основанием для такого решения служит интуитивная уверенность, что бросание каждой кости никак не зависит от бросания других, а потому все тройные комбинации чисел от 1, 1, 1 до 6, 6, 6 должны выпадать одинаково часто, т.е. иметь одинаковые вероятности.

Процесс распределения молекул по скоростям в результате столкновений, конечно, не похож на бросание костей. Этот процесс только демонстрирует, почему произошел распад на три множителя.

Вывод распределения Максвелла хотя и не очень прост, но кажется настолько логичным, что никакого другого распределения вроде бы и быть не может. Чтобы подчеркнуть, насколько ошибочными могут оказаться «очевидные» вещи, следует сказать, что распределение Максвелла не описывает газ, в котором существенную роль играют квантовые свойства (например, электроны в металле или газ, состоящий из фотонов). Для таких систем функция распределения выводится из совсем других предположений.

Газ, в котором молекулы распределены по Максвеллу, обладает замечательным свойством. Такое распределение не изменяется со временем. Каждая отдельная молекула изменяет свою скорость очень часто (сталкиваясь с другими молекулами). Но на место молекулы, выбывшей из кубика, приходит другая молекула. Если мы не различаем молекулы между собой (а это,

конечно, так!), то распределение молекул будет оставаться все время одним и тем же.

Если наполнить какой-либо сосуд газом, то через некоторое время распределение его молекул по скоростям станет равновесным, максвелловским. Это должно произойти совершенно независимо от того, какое распределение газ имел в начальный момент — молекулы его могли иметь, например, одинаковые скорости или двигаться еще как-нибудь, но после некоторого времени должно установиться равновесное распределение. Это утверждение должно показаться странным и даже не вполне правдоподобным. В задачах механики мы привыкли к тому, что надо задать начальные координаты и скорости, чтобы определить с помощью уравнений Ньютона положение и скорости частиц в более поздние (или более ранние) моменты времени. При этом разные начальные данные приведут к разным состояниям системы. В механике, как говорят, система «помнит» свои начальные условия, т. е. там всегда можно, в принципе, восстановить историю системы. В газе все происходит по-другому. Каким бы ни было распределение скоростей в нем в исходный момент времени, оно должно превратиться в одно и то же распределение Максвелла. В этом случае система «забывает» свою историю, и по распределению молекул газа в равновесии почти ничего нельзя узнать о том, в каком он был состоянии раньше.

История газа, которым мы заполнили сосуд, разбивается на два периода. В первый период молекулы сталкиваются между собой или со стенками и их распределение приближается к равновесному. Этим периодом занимается специальная наука о неравновесных системах. После нескольких сотен или тысяч соударений каждой молекулы газ практически переходит в равновесное состояние. Дальше соударения уже ничего не изменяют.

Не следует, конечно, забывать, что установление равновесия требует времени. Если столкновения редки или если при столкновениях скорость почти не изменяется, то равновесие устанавливается медленно — время «релаксации» в такой системе очень велико. Поэтому перед тем как применять законы теплового равновесия, надо убедиться в том, что такое равновесие существует. Между воздухом в комнате и воздухом на улице теплового равновесия нет. Закутанная в одеяло кастрюля с супом остывает медленно. Мы встретим и более интересные примеры такого рода.

Если совсем не учитывать столкновений, т.е. если газ доста-

точно разрежен, то мы придем к модели идеального газа, в котором столкновения нужны лишь для установления равновесия.¹⁹ Столкновения молекул приводят к тому, что уравнение состояния газа отличается от уравнения Менделеева – Клапейрона.

Равновесное состояние газа, о котором мы говорим, можно описать так: в равновесном газе существует молекулярный «хаос». Слово «хаос» надо понимать в том смысле, что система не сохранила никакой информации о своем прошлом.

Понятие «хаоса» позволяет упростить обоснование некоторых формул. Например, когда выводилась формула для давления газа на стенку сосуда, мы рассуждали о том, как молекула отражается от стенки. В действительности молекула, как правило, ударившись о стенку, прилипает к ней на некоторое время, а потом, оторвавшись, летит в какую-нибудь сторону, «забыв» о том, откуда она прилетела. Поэтому бессмысленно обсуждать процесс отражения и проще рассуждать так: поскольку свойства газа не зависят от направления, то количество движения, переносимое газом в сторону стенки, должно быть равно количеству движения, которое несут молекулы газа, летящие от стенки. Этот факт не должен зависеть ни от каких подробностей взаимодействия газа со стенкой, он связан только с хаотичностью движения молекул. Если бы оба потока (к стенке и от стенки) были разными, т.е. несли с собой разное количество движения, то на некотором расстоянии от стенки это можно было бы обнаружить – газ «запомнил» бы, что он отражался от стенки. Но это противоречит гипотезе, что газ «хаотичен» и ничего не «помнит».

А раз газ не «помнит» о стенке, то результат вывода не должен зависеть от свойств стенки и от того, как атомы газа отражались от нее. В частности, атомы не «помнят» о том, какую форму имеет сосуд, и формула распределения будет одинаковой для любого сосуда, о чем мы уже говорили.

Другой случай «забывчивости» газа обнаруживается, если взять сосуд с газом, разделенный перегородкой на две части. Если вынуть перегородку, то газ из обеих половинок перемешается, и ясно, что никакими способами нельзя опознать, какой атом находился в начале опыта в правой и какой в левой половине.

¹⁹ Если столкновений между молекулами почти нет, то равновесие, как уже говорилось, все же будет устанавливаться благодаря столкновениям со стенками.

Когда горячий чайник остывает, нагревая воздух в комнате, никаким способом нельзя впоследствии определить, почему нагрелся воздух. Всем ясно, что, измеряя температуры в разных точках комнаты вдали от чайника, нельзя определить форму чайника, который нагревает комнату. Это совсем не похоже на электромагнитное поле: свет, отражаясь от поверхности, переносит информацию о поверхности. Горящая лампа хорошо видна, освещенная собственным светом. Чайник же можно «увидеть» с помощью прибора, регистрирующего инфракрасные волны. Но инфракрасное излучение — это направленные электромагнитные волны, которые могут нагревать детектор. Испускаемые чайником, они не находятся в тепловом равновесии с воздухом, не рассеиваются его атомами, поэтому они могут передать образ чайника, который они «запомнили». Напротив, хаотическое движение молекул не может передать такой информации.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА И КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Начало отсчета шкалы температур лежит при $-273,15$ градусах по Цельсию. Эта точка называется абсолютным нулем. Ее смысл прояснился после того, как кинетическая теория газов связала давление газа с кинетической энергией его атомов. Из этой теории казалось ясным, что при абсолютном нуле прекращается всякое движение атомов и термодинамическая температура T есть просто мера их кинетической энергии.

Но это простое и почти наглядное объяснение было неверным. Электроны в металлах движутся с большими скоростями даже при $T = 0$. Квантовая механика заставила совсем по-иному посмотреть на движение электронов и атомов. Но она отнюдь не усложнила картину. Напротив, многие понятия получили в квантовой механике естественное объяснение. К ним относится и понятие о термодинамической температуре, и понятие об абсолютном нуле.

Но чтобы понять, что происходит с температурой в квантовой механике, надо иметь хоть какое-нибудь представление об этой науке. К сожалению, рассказать об этом в нескольких словах нельзя. Но, с другой стороны, нам и нужно очень немного. Поэтому придется поступить так: сообщить без доказательства некоторые сведения из квантовой механики, только стараться использовать как можно меньше таких фактов.

Сейчас нам надо знать, как ведет себя электрон, помещенный в магнитное поле. В квантовой механике это описывается следующим образом. Электрон можно сравнить (хотя это сравнение не

совсем точное) с вращающимся волчком. Более правильно говорить, что электрон, как и вращающийся волчок, имеет угловой момент, называемый спином, и не входить в подробности о его вращении. Со спином электрона связан и магнитный момент — электрон ведет себя в магнитном поле, как магнит.

Если электрон находится в постоянном магнитном поле, то, согласно правилам квантовой механики, его спин может быть направлен либо по полю — тогда проекция спина на направление поля равна $+\frac{1}{2}\hbar$, либо против поля и его проекция равна $-\frac{1}{2}\hbar$ (\hbar — постоянная Планка). Магнитный момент у электрона направлен против спина (заряд электрона $-e < 0$), и поэтому он может иметь, так же как и спин, две проекции на направление магнитного поля: $-\mu_0$, если спин направлен по полю ($\mu_0 > 0$), и $+\mu_0$, если спин направлен против поля. Величина μ_0 называется магнетон Бора и равна

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_0c}.$$

По величине магнетон Бора равен дипольному моменту двух зарядов $+e$ и $-e$, расположенных на расстоянии $l = 2 \cdot 10^{-13}$ м друг от друга ($-e$ — заряд электрона, m_0 — его масса). Численно $\mu_0 = 9,3 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл.

Потенциальная энергия магнитного момента μ в магнитном поле B равна $-\mu B$, где μ — проекция этого магнитного момента на направление поля. Знак минус указывает, что энергия минимальна, когда μ имеет наибольшее значение. Следовательно, потенциальная энергия электрона в поле равна либо $+\mu_0 B$, когда спин направлен по полю, либо $-\mu_0 B$, когда спин направлен против поля. Все эти рассуждения сводятся к тому, что в магнитном поле электрон может находиться в одном из двух состояний, а энергия этих состояний равна $\pm\mu_0 B$. При этом мы считаем, что электрон не имеет скорости поступательного движения — пусть, например, он связан в атоме.

На такой простой модели можно хорошо проиллюстрировать многие свойства, связанные с теплотой. Рассмотрим систему, состоящую из большого числа электронов, закрепленных в разных точках пространства. Например, пусть это будет много атомов, каждый из которых содержит электроны. Энергия такой системы в магнитном поле определяется тем, сколько электронов имеют спин, направленный по полю, и сколько — против поля. Если мы условно изобразим два возможных положения спина электрона двумя горизонтальными линиями,

$$\frac{\text{Спин по полю}}{+ \hbar \frac{eB}{2mc}} = \mu_0 B$$

$$\frac{\text{Спин против поля}}{- \hbar \frac{eB}{2mc}} = -\mu_0 B$$

Рис. 16. Энергия электрона в магнитном поле

написав около них значение энергии (рис.16), то схему распределения спинов электронов можно будет в дальнейшем изображать кружочками-электронами, нарисованными на этих линиях (мы, конечно, будем рисовать лишь несколько кружочков).

Систему электронов с магнитными моментами можно сравнить с идеальным газом. Роль скоростей атомов, вернее – их кинетической энергии, здесь играет энергия электрона в магнитном поле. Но кинетическая энергия может принимать любое положительное значение, а энергия в магнитном поле – только два значения. Замечательно, что это обстоятельство не изменяет основного закона статистики: в тепловом равновесии вероятность найти частицу в состоянии с энергией ϵ пропорциональна

$\exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)$. Как и в газе, при этом необходимо, чтобы тепловое равновесие атомов между собой могло реально достигаться. Для этого нужно, чтобы атомы идеального газа сталкивались, а магнитные моменты взаимодействовали бы как-то друг с другом. При этом условии закон статистики будет выполняться независимо от того, какой конкретно механизм приводит систему в состояние теплового равновесия.

Из всего, о чем было рассказано, можно заключить, что в тепловом равновесии число электронов $n\left(-\frac{1}{2}\right)$, имеющих энергию $-\mu_0 B$, будет больше, чем число электронов $n\left(+\frac{1}{2}\right)$, которые имеют энергию $+\mu_0 B$. Отношение этих двух чисел (их называют населенностями уровней) определяется отношением экспонент:

$$n\left(-\frac{1}{2}\right) / n\left(+\frac{1}{2}\right) = \exp\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) / \exp\left(-\frac{\mu_0 B}{kT}\right).$$

Эта простая формула замечательна тем, что она справедлива для систем из очень большого числа частиц и почти не зависит от того, как система устроена. Надо только, чтобы у системы были состояния с определенной энергией и чтобы существовал какой-либо путь к тепловому равновесию. Тогда конечное равновесное состояние системы будет определяться одним параметром – ее термодинамической температурой T . Такое свойство систем было

доказано американским физиком Гиббсом в самом начале XX века.

До открытия квантовой механики физики даже не подозревали, что существуют системы, которые имеют лишь конечное число возможных состояний. Поэтому они не могли представить того огромного количества красивых эффектов, которые связаны с такими простыми системами.

МАГНИТНЫЕ СТЕЛКИ

Пусть вместо электронов с магнитными моментами у нас есть много стрелок от компаса, укрепленных в беспорядке на иглах (рис. 17). Так как магнитным стрелкам положено смотреть на север, то они вначале будут колебаться около направления юг — север. Если бы трение в опоре отсутствовало и если бы стрелки не притягивались друг к другу, то такие их колебания продолжались бы сколь угодно долго. В действительности, конечно, колебания прекратятся, так как их энергия истратится на работу против сил трения в опоре, и все стрелки покажут на север. Кроме того, магнитные стрелки действуют друг на друга, их движения «сцеплены» — они могут передавать друг другу часть своей энергии. Нетрудно увидеть в этом поведении стрелок модель установления равновесия в системе спинов.

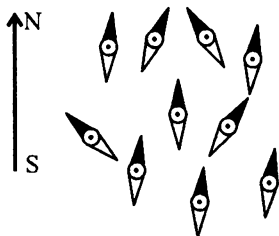


Рис. 17. Система магнитных стрелок

Опоры стрелок играют роль холодильника, которому стрелки передают свою кинетическую энергию. Остановившиеся стрелки похожи на систему спинов при температуре $T = 0$.²⁰ Температура «ноль» появилась из-за того, что энергия всегда передается от стрелок к опорам и равновесие может установиться лишь тогда, когда будет передана вся энергия.

Если рассмотреть систему магнитных стрелок более внимательно, то мы выясним, что стрелки не останавливаются окончательно, а под влиянием ударов молекул воздуха и малых колебаний самих опор на самом деле колеблются с очень малой амплитудой, так что их энергия не опускается до нуля, а остается равной (в среднем) kT . Такое движение называется броунов-

²⁰ Конечно, стрелки примут температуру комнаты T , а не абсолютного нуля, но и при этом колебания практически прекратятся.

ким. Его теоретическое объяснение было дано Эйнштейном в 1905 году.

Модель электронов в магнитном поле (или магнитных стрелок) полезна для понимания того, что же такое абсолютный ноль температуры.

При любой температуре два возможных направления спина будут встречаться с разной вероятностью. При очень низких температурах почти все электроны будут находиться на нижнем уровне – их спины будут смотреть против поля. Верхний уровень будет практически пустым – не «заселенным». Чем выше температура, тем больше «заселяется» верхний уровень, и,

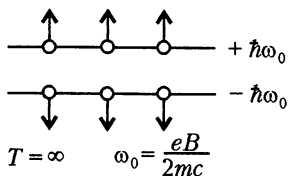


Рис. 18. Равные вероятности заселения уровней ($T = \infty$)

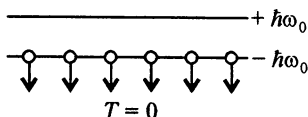


Рис. 19. Все электроны на нижнем уровне ($T = 0$)

например, при очень высоких температурах ($kT \gg \epsilon$) обе проекции спина будут иметь почти равные вероятности (рис.18). Если температура понижается, то все большая доля электронов будет иметь спины, направленные против поля. Если $T = 0$, то против поля окажутся направленными спины всех электронов (рис.19). Такое состояние системы отвечает абсолютному нулю температуры.

В квантовой теории понятие абсолютного нуля приобретает очень четкий смысл. Среди энергетических уровней любой квантовой системы есть один уровень, который обладает наинизшей энергией. В рассмотренном нами примере это состояние, при котором спины всех электронов направлены против поля. При абсолютном нуле система находится в основном состоянии, и поэтому она не может отдавать энергию никакой другой системе просто потому, что у нее нет более низких уровней, на которые она могла бы перейти, потеряв энергию.

Мы говорили, что не очень ясное представление об абсолютном нуле, связанное с законом Гей-Люссака, существовало давно. Но даже в начале XX века понятие абсолютного нуля еще казалось не вполне ясным. В «Детской энциклопедии», изданной в 1914 году, писали: «Итак, если при охлаждении газ сжимается, то, следовательно, объем его уменьшается. Является вопрос: не будет ли возможным исчезновение его, когда мы

доведем газ до состояния абсолютного холода?» Такие высказывания звучат сейчас наивно. Все же удивительно, как много было заключено в простой дроби $\frac{1}{266}$, появившейся в эмпирической формуле Гей-Люссака.²¹

НЕДОСТИЖИМОСТЬ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

Всем хорошо известно утверждение, что нельзя понизить температуру тела до абсолютного нуля, хотя и можно приблизиться к нему сколь угодно близко. Это утверждение напоминает известный парадокс об Ахиллесе и черепахе (его называют апорией Зенона). Парадокс состоит в следующем. Ахиллес, который бежит в 10 раз быстрее черепахи, должен ее догнать. Когда Ахиллес пробежит весь путь, который отделял его вначале от черепахи, черепаха сместится на $\frac{1}{10}$ пути. Ахиллес, конечно, быстро преодолеет и этот путь, но черепаха уйдет еще на $\frac{1}{100}$... Сколько бы раз Ахиллес не приближался к черепахе, она неизменно уходила бы вперед. Конечно, при другом подходе к задаче все станет на свое место. Сумма $1 + \frac{1}{10} + \frac{1}{100} + \dots$ равна $1\frac{1}{9}$, и в парадоксе нет ничего большего, чем в утверждении, что бесконечная десятичная дробь 1,11... имеет конечное значение. Для Зенона парадокс состоял в том, что Ахиллес должен пройти бесконечное число отрезков в конечное время.²²

Не будем спорить с Зеноном, а немного изменим его задачу. Допустим, что черепаха, которая была очень педантична, попросила Ахиллеса после каждого этапа (каждого члена в бесконечном ряду) делать какую-либо отметку или просто считать вслух этапы. Поскольку таких отметок должно быть сделано бесконечно много, то и время поединка сразу же становится бесконечным. Как бы быстро Ахиллес ни отмечал этапы, бесконечное число отметок он сделать не может. Так невинное бюрократическое усовершенствование сделало простую задачу невыполнимой. В

²¹ Напомним, что у Гей-Люссака $1/266$ – это неточное значение коэффициента расширения идеального газа (современное значение $1/273,15 \text{ K}^{-1}$).

²² Зенон не сомневался в том, что Ахиллес догонит черепаху, но делал вывод, что отрезок не может состоять из бесконечного числа частей.

таким виде эта задача становится похожей на задачу об абсолютном нуле.

Для того чтобы охладить тело до абсолютного нуля, необходимо отобрать у него конечное количество теплоты. Это количество теплоты легко вычислить, если известно, как зависит теплоемкость тела от температуры. Но можно ли отобрать у тела все это количество теплоты в один прием? Именно в этом и состоит трудность. При любом методе охлаждения температура понижается в заданное число раз, а не на заданную величину. Когда мы описывали термодинамическую шкалу, обнаружилось, что эта шкала обладает замечательной симметрией. Если все значения температур умножить на один и тот же множитель, то формулы останутся без изменений. Это значит, что на понижение температуры заданного тела от 100 до 99 градусов и от 200 до 198 градусов надо затратить одну и ту же энергию, так как $100 : 99 = 200 : 198$.

Но если в термодинамике во все расчеты входят только отношения температур, отношения объемов и т.д., то в любом процессе, используемом для охлаждения, конечная (низкая) температура будет пропорциональна начальной (высокой), т. е. любая операция понижения температуры может только изменить масштаб – уменьшить температуру в какое-то число раз. Так, в цикле Карно, как мы видели, выполняется соотношение $T_1/T_2 = Q_1/Q_2$. В него, очевидно, не входят ни количество теплоты, ни температура сами по себе, а входят только их отношения.

Теперь легко понять, что, для того чтобы понизить температуру какого-то тела до абсолютного нуля, надо совершить бесконечное число операций. Каждая операция – это может быть замкнутый цикл или отдельный процесс, например адиабатическое расширение охлаждающегося газа. В каждой операции совершается определенная конечная работа, и температура понижается в некоторое конечное число раз. А так как на каждую операцию уходит конечное время, то полное время, нужное для охлаждения до абсолютного нуля, будет бесконечным. Путь к абсолютному нулю в этом смысле похож на состязание Ахиллеса и черепахи.

Можно спросить: не изменится ли положение в кинетической теории газов? Нельзя ли, скажем, перевести все спины в системе электронов в низшее состояние (например, подождав, пока они излучат свой избыток энергии)? Но из этого ничего не получится. Если бы система находилась в бесконечном космосе, в полной пустоте, и излученная энергия уходила бы навсегда, то, конечно,

спины потеряли бы всю энергию и система перешла бы в состояние, отвечающее температуре абсолютного нуля. Но если система находится в каком-то замкнутом объеме, ограниченном стенками, температура которых поддерживается постоянной, то такая система будет иметь температуру стенок и сделать ее ниже этой температуры без совершения работы невозможно.

Квантовая механика и здесь вносит свои поправки. В классической физике считалось само собой разумеющимся, что от любой системы можно отнять сколь угодно малую порцию энергии, тем самым изменить температуру системы сколь угодно мало. В квантовых системах это не так. В модели спинов, которую мы только что обсуждали, минимальное изменение энергии равно $\hbar\omega$. Поэтому систему можно привести в состояние с $T = 0$, когда все спины направлены против поля. Но если учесть, что спины составляют обычно только часть какой-то большой системы, то они будут получать энергию от окружающих электронов (или других частиц) и состояние с $T = 0$ разрушится, как только установится тепловое равновесие. Тем не менее, состояние с температурой, очень близкой к абсолютному нулю, может «жить» в спиновой системе достаточно долгое время, так как время выравнивания температур оказывается большим.

ЭНТРОПИЯ

Пользуясь термометром, можно определить значение температуры любого тела. Правда, термометр показывает свою собственную температуру, а как она относится к температуре тела — не всегда просто выяснить. В нашей обыденной жизни мы часто говорим о температуре и большей частью забываем о сложных процессах, связанных с этим понятием. Научившись измерять температуру много лет назад, физики очень долго не могли понять, как температура связана с количеством теплоты. Очень трудно было догадаться, что у температуры есть связанная с ней величина — энтропия, увеличение которой, умноженное на температуру, определяет количество теплоты, полученное телом. Энтропия была открыта теоретически Клаузиусом и представляется одним из самых удивительных открытий, которыми столь богат XIX век.

Энтропия была введена в физику чисто теоретическим путем, так как не существовало прибора, которым ее можно было бы измерить. Нет даже способа сравнить энтропию двух разных систем, подобно тому как можно сравнивать температуру двух тел. Нельзя, например, взять два сосуда с разными газами и

сказать, какой из них имеет большую энтропию. Энтропию газа можно найти в таблицах, но нет прибора, подобного барометру или термометру, который бы показал величину энтропии.

Клаузиус пришел к понятию энтропии, пытаясь понять глубокий смысл исследований Карно. Карно, как мы уже знаем, доказал, что если между двумя «телами» — нагревателем и холодильником — существует обратимый термодинамический процесс, т.е. построена тепловая машина, которая совершает работу, отбирая от нагревателя теплоту Q_1 и отдавая часть этой теплоты Q_2 холодильнику, то Q_1 и Q_2 связаны с температурами T_1 и T_2 нагревателя и холодильника пропорцией

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Это соотношение справедливо для любой тепловой машины, если только она идеальна, т.е. если ее можно заставить работать в «обратную сторону» так, чтобы, совершая ту же работу, она отбирала от холодильника количество теплоты Q_2 и передавала нагревателю количество теплоты Q_1 .

Написанную пропорцию лучше переписать так: $Q_1/T_1 = -Q_2/T$. Знак «минус» поставлен как свидетельство того, что теплота Q_2 отнимается от рабочего газа. Отсюда следует, что

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Мы получили выражение, похожее на закон сохранения. При работе тепловой машины по циклу Карно величина Q_1/T_1 , «взятая» от нагревателя, равна величине Q_2/T_2 , «отданной» холодильнику.

Сам Карно, как мы знаем, пользовался моделью теплорода. Эта модель должна была приводить к какому-то соотношению, выражающему сохранение гипотетической тепловой жидкости. Модель была бы приемлемой, если бы выполнялось соотношение типа $|Q_1| = |Q_2|$. Это означало бы, что теплота сохраняется, а работа совершается за счет перехода теплоты с более высокого уровня на более низкий. Если бы температура была аналогом высоты, то работа, производимая машиной, должна была бы быть пропорциональной разности температур. Однако, как мы только что видели, в обратимом процессе сохраняется не количество теплоты (или теплорода), содержащееся в теле, а другая величина, изменение которой равно изменению подведенного количества теплоты, поделенному на температуру тела. Теплоту,

участвующую в процессе, надо «поделить» на температуру, только тогда мы получим величину, сохраняющуюся в обратимом процессе.

Изменим обозначения и будем писать ΔQ_1 вместо Q_1 и ΔQ_2 вместо $-Q_2$, подчеркивая, что речь идет о порции ΔQ_1 , полученной рабочим газом, и ΔQ_2 , потерянной им. Для цикла Карно

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0.$$

Клаузиус постулировал, что существует некоторая величина S , которая, подобно энергии, давлению, температуре, характеризует состояние газа. Когда к газу подводится небольшая порция количества теплоты ΔQ , то S возрастает на величину, равную

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}.$$

Величину S Клаузиус назвал энтропией.

После открытия Клаузиуса стало наконец ясно, почему было так трудно понять связь между теплотой и температурой. Оказалось, что нельзя говорить о количестве теплоты, заключенном в теле. Это понятие просто не имеет смысла. Теплота может переходить в работу, создаваться при трении и, вообще, никакой тенденции к сохранению не имеет. В то же время точный смысл имеет понятие количества теплоты, переданного телу или же отнятого от него. Теплота может передаваться, но, вообще говоря, не сохраняется. Сохраняющейся величиной в обратимом процессе оказалась совсем новая величина, о существовании которой никто раньше не подозревал. Это и была энтропия Клаузиуса.

Посмотрим, например, что происходит с энтропией газа в цикле Карно. Соотношение для цикла Карно, написанное выше, означает, что в обратимом цикле Карно энтропия рабочего газа на первом этапе цикла возрастает ровно настолько, насколько она уменьшается на третьем этапе. На втором этапе, на котором газ был изолирован и не получал тепла, его энтропия оставалась постоянной; также постоянной она оставалась и на четвертом этапе. Таким образом, в обратимом цикле Карно энтропия рабочего газа не изменяется. Не изменяется она и при адиабатическом процессе. К понятию энтропии можно прийти и другим путем, определив ее как величину, которая остается постоянной при адиабатическом процессе, подобно тому как температура постоянна при изотермическом процессе.

ЦИКЛ КАРНО НА ДИАГРАММЕ TS

Нарисуем цикл Карно на диаграмме в переменных T и S (рис.20). Первый этап – изотерма; она изображается на этом графике прямой, параллельной оси S . Второй этап –

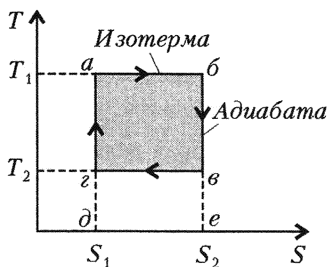


Рис. 20. Цикл Карно в переменных TS

адиабата; это прямая, параллельная оси T . Два последних этапа – вторая изотерма и вторая адиабата – дадут две другие стороны прямоугольника. Оси координат, на которых отложены энтропия и температура, очень удобны для изображения цикла Карно, график которого превращается в прямоугольник. На таком графике очень хорошо видно, что энтропия «перетекает» от нагревателя к холодильнику,

а потом обратно от холодильника к нагревателю, причем так, что в конце обратимого цикла энтропия рабочего газа возвращается к тому значению, которое она имела вначале.

Нетрудно найти графическое изображение работы.

Количество теплоты, получаемое от нагревателя, определяется формулой $T\Delta S$. Так как тепло отнимается от нагревателя при постоянной температуре, то полное количество теплоты, отнятое от нагревателя, равно $T_1(S_2 - S_1)$. На диаграмме эта величина изображается площадью прямоугольника $абед$.

Так же подсчитывается и количество теплоты, отданное холодильнику. Оно равно $T_2(S_2 - S_1)$. Эта величина изображается на диаграмме площадью прямоугольника $вгде$.

Таким образом, количество теплоты, перенесенное от нагревателя к холодильнику (а значит, и равная ему величина работы), равно площади выделенного прямоугольника $абвг$, изображающего цикл Карно. Площадь этого прямоугольника равна $(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$. Коэффициент полезного действия будет равен отношению площадей рассмотренных прямоугольников $абвг$ и $абед$.

Теперь легко поправить рассуждения Карно. Если представлять разность $T_1 - T_2$ как разность уровней, то роль падающей жидкости – тепловода – играет разность $S_2 - S_1$ значений энтропии газа в начале и конце процесса, а не количество какой-то субстанции, перенесенной рабочим газом от нагревателя к холодильнику.

Кроме цикла Карно, простого для теории, но неудобного для практического использования, существует множество других

циклов, в которых газы превращаются в жидкость, как в паровой машине, взрываются, как в двигателе автомобиля, и т.д. Цикл может состоять из изохор и адиабат (цикл Стирлинга), из изобар и адиабат. Их нетрудно изображать как в координатах p , V , так и в координатах T , S . Теорией таких циклов занимается техническая термодинамика. Рисуя диаграммы, полезно знать, что площади на диаграммах pV и TS для одного и того же цикла равны друг другу: в обоих случаях площадь, ограниченная кривой цикла, равна совершенной работе.

СОПРЯЖЕННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Напишем еще раз формулу для количества теплоты, подводимого к какой-то системе в обратимом процессе:

$$\Delta Q = T \Delta S.$$

Эта формула напоминает формулу для работы, совершаемой над телом:

$$\Delta A = -p \Delta V.$$

В левых частях обеих формул стоят величины количества теплоты и работы, для которых имеет смысл говорить лишь об их изменении: ΔQ и ΔA имеют вполне четкий физический смысл, но нет величин, которые можно было бы назвать теплотой Q или работой A , содержащимися в теле. Величины T и p похожи друг на друга: равенство температур и давлений – два условия равновесия, обе величины измеряются непосредственно, T – термометром, p – манометром.

Естественно ожидать, что должно быть что-то общее и у оставшихся двух величин – энтропии и объема. Одно такое свойство очевидно. Объем любой системы равен сумме объемов ее частей. Точно так же энтропия системы равна сумме энтропий ее частей. Объем и энтропия – величины аддитивные (или, как говорят, экстенсивные, в отличие от температуры и давления – величин интенсивных: T и p системы равны T и p любой ее части).

Величины p и V называют сопряженными. Также сопряженными величинами являются энтропия S и температура T .

ЭНТРОПИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Хотя энтропию нельзя измерить, ее можно вычислить теоретически. Проще всего это сделать для идеального газа.

Возьмем один моль газа при некоторой температуре T_0 . Пусть газ занимает объем V_0 . Переведем его в другое состояние

со значениями температуры и объема T и V . Сделаем это в два этапа. Сначала расширим газ изотермически так, чтобы его объем стал V , а на втором этапе нагреем его при постоянном объеме до температуры T . На первом этапе газ совершил работу (мы ее вычисляли), равную $RT_0 \ln \frac{V}{V_0}$. При этом газ получил от нагревателя количество теплоты, равное той же величине. Значит, его энтропия возросла на

$$S_1 - S_0 = \frac{1}{T_0} \left(RT_0 \ln \frac{V}{V_0} \right) = R \ln \frac{V}{V_0}.$$

На втором этапе для нагревания газа на ΔT затрачивается количество теплоты, равное $c_V \Delta T$. При этом энтропия газа возрастает на

$$\Delta S = c_V \frac{\Delta T}{T}.$$

Чтобы сосчитать изменение энтропии, когда температура изменяется на конечную величину от T_0 до T , нужно просуммировать все вклады ΔS , учитывая, что T растет. Это нетрудно сделать, если считать, что теплоемкость c_V остается в течение всего процесса постоянной.

Вычисление здесь надо производить по той же схеме, по которой мы вычисляли работу в изотермическом процессе. Для небольшого изменения объема мы писали

$$-\Delta A = p \Delta V = RT \frac{\Delta V}{V},$$

что привело к формуле (при $T = \text{const}$)

$$A = RT \ln \frac{V_0}{V}.$$

По аналогии мы можем написать и изменение энтропии при изменении температуры от T_0 до T :

$$S - S_1 = c_V \ln \frac{T}{T_0}.$$

Отсюда уже прямо вытекает формула для полного изменения энтропии:

$$S - S_0 = c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}.$$

Значения V_0 и T_0 могут быть выбраны произвольно, поэтому полученная формула позволяет вычислять только изменение энтропии, а не ее абсолютную величину.

Это обстоятельство не должно нас смущать. В любом процессе мы имеем дело только с изменениями энтропии и энергии и их абсолютные величины не входят в описание тепловых процессов. Абсолютная величина энтропии нам понадобилась бы для сравнения энтропий для разных веществ, например для водорода, кислорода и воды, в химической реакции. Такие расчеты научились делать только тогда, когда была установлена связь энтропии со статистикой, с вероятностью.

Но об этом речь будет впереди.

РЕАЛЬНЫЙ НЕОБРАТИМЫЙ МИР

Рассказывая о циклах Карно, мы всегда подчеркивали, что все процессы обратимы. В реальном мире так не бывает. Возьмем, например, сосуд с газом, разделенный на две части теплоизолирующей перегородкой. Предположим, что температуры в обеих половинах сосуда разные. Уберем перегородку. Температура начнет выравниваться (вместе с ней выравниется и давление). Никакой выгоды от такого процесса получить нельзя, разность температур исчезает, а никакой видимой работы не совершается. Нетрудно увидеть и причину такой потери. Процесс теплопроводности, т.е. процесс выравнивания температуры, необратим – не совершив работы, нельзя вернуть систему в исходное состояние.

С таким «исчезновением» возможной работы мы встречаемся на каждом шагу. Описывая изотермический процесс, при котором тепло переходит от нагревателя к рабочему газу, мы замечали, что этот процесс будет необратим, если между газом и нагревателем будет существовать хоть какая-либо разность температур. Необратимые процессы возникнут и внутри расширяющегося газа, если его температура не будет поддерживаться строго постоянной по всему объему. Поэтому на самом деле цикл Карно осуществить нельзя: для этого надо уничтожить все перепады температур. Но если это сделать, то тепло перестанет перетекать от нагревателя и машина работать не будет.

Что же происходит с газом, в котором протекает необратимый процесс? Рассмотрим опять сосуд с газом, разделенный на две половины, и считаем изменение энтропии газа при выравнивании температур. Процесс перемешивания газа можно описать так: каждая порция газа расширяется, и ее объем увеличивается в два раза. Будем для простоты считать, что в каждой половине сосуда находилось по $\frac{1}{2}$ моля газа и что в обеих половинах

давление одинаковое. Так как температура после смешивания приняла, очевидно, значение $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$, то изменение энтропии будет равно

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{1}{2} \left(c_V \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1} + R \ln 2 \right) + \frac{1}{2} \left(c_V \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2} + R \ln 2 \right) = \\ &= c_V \ln \frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}} + R \ln 2\end{aligned}$$

Заметим, что ΔS – это положительное число, так как $(T_1 + T_2)^2 \geq 4T_1 T_2$. Энтропия возросла. Только в обратимых процессах энтропия системы остается постоянной – потери энтропии одной частью компенсируются выигрышем другой. Энтропия нагревателя уменьшается ровно на столько, на сколько увеличивается энтропия рабочего газа, т.е. на $\frac{\Delta Q}{T}$. Модель теплорода работает хорошо, когда надо описывать передачу теплоты от нагревателя к рабочему газу. Но когда рабочий газ отдает количество теплоты холодильнику, то это количество теплоты меньше, чем то, которое он получил от нагревателя. В то же время энтропия $\frac{\Delta Q}{T}$, передаваемая холодильнику, в точности равна энтропии, полученной от нагревателя. В обратимом процессе от нагревателя к холодильнику в целости и сохранности передается энтропия, а не количество теплоты.

Если бы это знал Карно, то, наверное, он дальше рассуждал бы так. Если в цикле передается количество теплорода – предположим, что Карно так назвал бы энтропию, – равное $\frac{Q_1}{T_1}$, то, умножая эту величину на разность температур, получим, что работа, произведенная тепловой машиной, равна

$$\frac{Q_1}{T_1} (T_1 - T_2) = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

В этой формуле, конечно, мы узнаем выражение для работы идеального цикла с коэффициентом полезного действия $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ – выражение, полученное лишь Клаузиусом спустя много лет после смерти Карно.

И все-таки модель теплорода спасти нам не удастся. В необратимых процессах энтропия не сохраняется, и ее никак нельзя в таких процессах отождествлять с теплородом, который,

по самому своему смыслу, не должен ни создаваться вновь, ни исчезать бесследно. Так что с теплородом приходится все же распроститься.

ПЛАТА ЗА РАБОТУ

Мы говорили, что если попытаться реализовать идеальный цикл, то мы встретимся с неразрешимыми проблемами. Главное, надо проследить, чтобы температура газа всегда точно равнялась температуре холодильника (нагревателя) и чтобы расширение газа и его сжатие происходили очень медленно – иначе не будут успевать выравниваться температура и давление в газе. Такой цикл хотя и идеален, но ни на что не годится: его мощность будет строго равна нулю – любая работа потребует бесконечно большого времени. Чтобы получить какую-либо работу, приходится нарушать жесткие условия идеального цикла. Но как только условия будут нарушены, в игру войдет теплопроводность – между участками с разными температурами возникнет поток тепла и, как было сказано выше, возрастет энтропия.

При изотермическом расширении (на первом этапе цикла Карно) энтропия возрастет не на $\Delta Q_1/T_1$, а на большую величину. Точно так же при передаче теплоты холодильнику энтропия уменьшится не на $\Delta Q_2/T_2$, а на меньшую величину. В результате энтропия рабочего тела (газа) после всего цикла возрастет. Отсюда следует одна из самых важных теорем, гласящая, что изменение энтропии тела (или системы) всегда не меньше количества теплоты, подведенного к телу (системе), деленного на термодинамическую температуру тела:

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}.$$

Знак равенства отвечает обратимому (т.е. практически неосуществимому) процессу.

Возрастание энтропии – это плата за реальную работу тепловой машины, за то, что машина имеет мощность, отличную от нуля. Если мы хотим, чтобы какая-то машина совершила работу, то за это необходимо заплатить не только расходом энергии, но и возрастанием энтропии системы. Энергию можно вернуть, отдав обратно полученную работу. Возросшую энтропию уменьшить (без дополнительной работы) нельзя – в обратном цикле она еще больше возрастет.

Наверное, было бы разумнее изменить знак в определении энтропии – ведь если что-то теряется, то логично говорить об

уменьшении. В теории информации так и делают – говорят о «негэнтропии», т.е. энтропии с обратным знаком.

Платить энтропией надо не только за совершенную работу, надо платить и за любое измерение. Больному поставили термометр. Столбик ртути вначале не был виден. К термометру пошел поток тепла от тела больного, и столбик ртути поднялся вверх. Вместе с тем увеличилась энтропия термометра и уменьшилась (незначительно) энтропия больного. Энтропия системы «больной + термометр» возросла необратимо. Нельзя поставить термометр так, чтобы поток тепла не возникал, – для этого надо знать температуру больного заранее. Но именно такой информации вначале нет – иначе зачем было ставить термометр. Какое бы измерение не было произведено, за все надо заплатить энтропией.

В нашем мире любой выигрыш в работе, любое измерение обязательно приведут к увеличению энтропии. Возрастание энтропии сопровождает нас на каждом шагу. Трение, теплопроводность, диффузия, вязкость, джоулево тепло – вот некоторые из основных механизмов, которые увеличивают энтропию. Энтропия изолированной системы растет до тех пор, пока система не придет в состояние термодинамического равновесия, когда в ней прекратятся все необратимые процессы. В состоянии теплового равновесия энтропия достигает своего максимально возможного значения. Газ потому «забывает» о стенках и столкновениях, что в состоянии с максимальной энтропией ему нечем «заплатить» за информацию о характере ударов, ибо энтропия больше расти не может.

ЕЩЕ ОДНА ФОРМУЛА ДЛЯ ЭНТРОПИИ

Для энтропии, отнесенной к одному молю идеального газа, мы получили формулу

$$S - S_0 = c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}.$$

Если воспользоваться уравнением состояния $pV = RT$ и с его помощью исключить V , то получим

$$S - S_0 = (c_V + R) \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{p}{p_0},$$

или

$$S - S_0 = c_p \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{p}{p_0},$$

где $c_p = c_V + R$ – теплоемкость при постоянном давлении.

Можно теперь заключить, что выравнивание давлений при постоянной температуре также приводит к увеличению энтропии. Механизм выравнивания давлений состоит в том, что частицы газа, сталкиваясь, передают друг другу количество движения. При этом частицы газа, которые имеют в среднем большие скорости, передают часть своего импульса другим частицам: происходит торможение более быстрых частиц. Это – вязкость газа. Вязкость включается в действие, когда в газе (или жидкости) возникают разности давлений.²³ Когда давления выравниваются, мы опять можем забыть о том, что частицы сталкиваются между собой. Никаких воспоминаний об этих столкновениях в состоянии равновесия не сохранилось.

ДВА НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Мы прошли уже большую часть пути, и можно сделать краткую остановку. Позади осталась история о том, как из очень смутных представлений о теплоте и теплороде возникали новые понятия: энтропия, температура, внутренняя энергия. История теории теплоты оказалась похожей на запутанный детектив. Величины, которые заняли главное положение в этой науке, нельзя было наблюдать или измерить непосредственно.

Нельзя даже сказать, что новые понятия возникли из новых опытов. Только определение механического эквивалента теплоты в опытах Джоуля можно отнести к фундаментальным опытам в этой области, да и то Карно и Майер вычислили эту величину существенно раньше Джоуля, не производя никаких новых экспериментов. Стройное здание термодинамики явилось результатом размышлений о единстве физических законов, о глубокой связи, которая должна существовать между разными явлениями природы. Успех термодинамики показывает, насколько справедлива наша уверенность в том, что природа управляется простыми законами и что эти законы могут быть открыты и поняты. Самое удивительное в нашем мире – это то, что он познаваем человеком!

Законы, управляющие тепловыми явлениями, оказались простыми. Практически вся термодинамика строится на двух постулатах, которые называют началами. Они были сформулированы Клаузиусом и Томсоном.

²³ Вязкость существует и в твердых телах, только там ее трудно заметить. Звук, распространяющийся в твердом теле, затухает из-за вязкости – в свинце быстрее, в меди медленнее, а в сыре звуковые колебания совсем не возникают.

Первое начало термодинамики – это закон сохранения энергии. Он включает в себя принцип эквивалентности теплоты и механической работы (этим он отличается от закона сохранения энергии в механике), и его можно сформулировать так: изменение внутренней энергии системы равно сумме подведенного к ней количества теплоты и совершенной над ней механической работы.

Второе начало термодинамики связано с законом возрастания энтропии: энтропия замкнутой системы не может уменьшаться. Этот же принцип можно сформулировать и иначе: не существует такого процесса, единственным результатом которого было бы охлаждение одного тела и совершение механической работы. Нельзя превратить теплоту в работу целиком; доля теплоты, превращенной в работу, не может превышать значения, определяемого теоремой Карно.

В этот набор постулатов включается еще и третий – третье начало, именуемое также теоремой Нернста: никаким конечным числом операций нельзя охладить тело до температуры, равной абсолютному нулю.

Теорема Нернста есть на самом деле следствие квантовой механики. Об этом, конечно, Нернст не знал, но он ясно видел следствия своей теоремы для теории теплоты. В более точной формулировке теорема Нернста устанавливает значение энтропии при абсолютном нуле: энтропия перестает зависеть от температуры и давления и ее можно положить равной нулю при $T = 0$. В квантовой механике говорят, что при абсолютном нуле термодинамическая система находится в основном состоянии. Смысл энтропии в квантовой механике становится простым.

Два начала термодинамики объявляют невозможными вечные двигатели.

Первое начало запрещает вечный двигатель первого рода, т.е. двигатель, совершающий работу без затраты теплоты или внутренней энергии какой-либо системы. Этот запрет кажется сейчас уже тривиальным, к закону сохранения энергии привыкли в механике.

Второе начало объявляет вне закона вечный двигатель второго рода, добывающий энергию от одного нагревателя, т.е. работающий не на перепаде тепла, а лишь за счет теплоты одного тела. Это морозильник, который не только не подключен к сети, но и нагревает комнату за счет теплоты, отобранной от замороженных продуктов. Похожего закона в механике не было, и объяснить, почему нельзя построить вечный двигатель второго рода, очень трудно. Принцип возрастания энтропии – это

свойство нашего микромира, которое, быть может, и нельзя свести к другим, более простым законам.

Возрастание энтропии определяет и направление времени. Радиоактивный распад, торможение парашютиста, расход энергии пружины заведенных часов (или энергии электрической батареи) и, в конце концов, старение всех нас – все эти процессы происходит в одну и ту же «сторону», благодаря им мы отличаем будущее от прошедшего. Удивительно, что во всей известной нам Вселенной время течет в одну сторону. Рождение для всех наблюдателей предшествует гибели, причина всегда опережает следствие.

Всюду и всегда энтропия растет, задавая «стрелу времени», – так иногда называют то, что отличает «вчера» от «завтра».

ХОЛОДИЛЬНИК

Хотя обратимость циклов в тепловой машине использовалась во многих рассуждениях и теориях, очень долго никому не приходило в голову, для чего может понадобиться на практике тепловая машина, которая работала бы в обратном направлении. Почему-то идея комнатного холодильника возникла сравнительно недавно. Комнатный холодильник, набитый льдом, появился в квартирах лишь в середине XIX века, а электрический холодильник, который стоит сейчас почти в каждой кухне, появился в продаже лишь в первых десятилетиях XX века.

Если оставить в стороне конструктивные соображения, то холодильник работает по тому же принципу, что и тепловая машина, только все операции проводятся в обратном порядке. Цикл C заменен на цикл C^{-1} (рис.21). При изотермическом расширении на этапе $гв$ количество теплоты ΔQ_2 от холодильника переходит к охлаждаемому газу. Далее газ адиабатически сжимается до давления, отвечающего точке $б$, в которой газ вступает в контакт с нагревателем (комнатой) и где он в процессе изотермического сжатия до точки $а$ передает нагревателю (в действительности – просто воздуху комнаты) количество теплоты ΔQ_1 . На это затрачивается работа. На последнем этапе газ адиабатически расширяется и «возвращается» в точку $в$. В холодильном

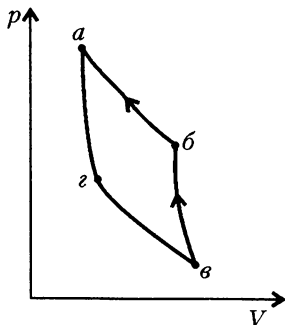


Рис. 21. Цикл холодильника

цикле на участке *вба* работает компрессор (в прямом цикле это был цилиндр с поршнем, который служил источником работы). Вместо компрессора в старых холодильниках давление газа повышалось нагреванием, после нагревания газ вытекал, расширяясь, в практически пустой сосуд. При расширении его температура уменьшалась.

Комнатный холодильник охлаждает продукты и нагревает комнату. Когда-то, когда холодильники только входили в быт, рекламировалась электрическая плита, которая поворотом рукоятки превращалась в холодильник. Была ли эта плита удобна и хороша, неизвестно, но она прекрасно демонстрировала основную идею обратимого цикла Карно.

Для холодильника не очень просто определить величину, подобную коэффициенту полезного действия у тепловой машины. На диаграмме TS (рис.22) видно, что от холодильника отнимается количество теплоты ΔQ_2 , равное площади прямоугольника *вгде*, а нагревателю отдается количество теплоты ΔQ_1 равное площади прямоугольника *абде*; избыток пополяется работой, совершаемой компрессором. Эту работу, казалось бы, можно сделать сколь угодно малой, если разность температур нагревателя и холодильника также достаточно мала. Однако на практике нагреватель задан. Температура нагревателя — это температура

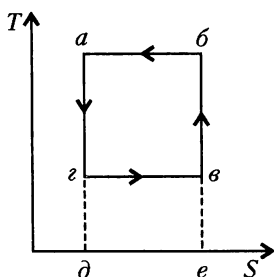


Рис. 22. Работа холодильника (не обязательно по циклу Карно)

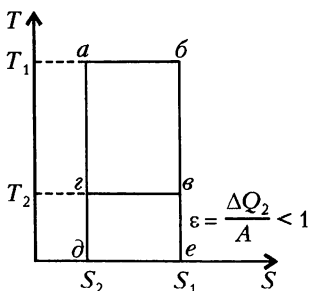


Рис. 23. Эффективность холодильника

комнаты. Ясно, что в очень холодной комнате охладить продукты легче, чем в жарко натопленной, и, в зависимости от условий, затраченная работа может сколько угодно превышать количество отобранного тепла, как это легко видеть на рисунке 23. Отношение величины отобранного у холодильника количества теплоты к величине произведенной работы, которое характеризует эффективность холодильника, может быть очень малым, если холодильник лишь слегка понижает температуру, но может быть и сколь угодно большим, если требуемая разность температур дол-

жна быть большой. Вряд ли стоит называть величину, которая может иметь любые значения от нуля до бесконечности, коэффициентом полезного действия. Ее принято называть эффективностью.

НАСОС ТОМСОНА

Сейчас никого не удивляет, что холодильник нагревает комнату. Из второго начала термодинамики следует, что нельзя построить прибор, который бы охлаждал какой-то объем, совсем не затрачивая работы. Было бы хорошо иметь кухонный комбайн, который замораживал бы продукты и варил обед, не требуя питания от сети. Это, однако, запрещено вторым началом термодинамики.

Но если не требовать от холодильника невозможного, а поставить перед ним более простую задачу обогрева кухни, в которой он стоит, то он, казалось бы, может это сделать почти бесплатно. Такую, на первый взгляд странную, установку придумал Томсон (Кельвин). Он ее назвал тепловым насосом. Если в кухне есть балкон, то можно поставить холодильник в пролет двери — дверцей на улицу, а задней стенкой в кухню. Откроем дверцу холодильника и включим его в сеть. Холодильник будет перекачивать теплоту, охлаждая улицу и нагревая комнату. Он может переносить много теплоты, затрачивая очень мало работы;

для этого надо только, чтобы перепад температур был небольшим. Тогда площадь кривой, изображающей цикл, будет маленькой (рис.24), а количество перенесенной теплоты — большим. Ошибки в этом рассуждении нет — мы просто использовали режим работы холодильника с большой эффективностью, о которой уже было рассказано. Тепловой насос — не очень полезный прибор, но он превосходно иллюстрирует разницу между первым и вторым началами термодинамики. Первое начало утверждает эквивалентность теплоты и работы, второе указывает на их принципиальное различие: чтобы получить работу, надо создать поток теплоты; последний, однако, обязательно сопровождается ростом энтропии, но не обязательно связан с большим изменением энергии системы.

Парадоксальность теплового насоса состоит в том, что он создает разность температур почти без затраты работы. В обыч-

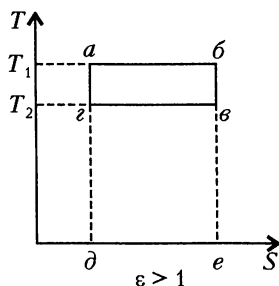


Рис. 24. Насос Томсона

ном же процессе теплопроводности разность температур исчезает без совершения работы. Если теперь построить тепловой двигатель, который бы работал на той разности температур, которую создал почти бесплатно тепловой насос, то такой двигатель будет выдавать работы не больше, чем было потрачено на создание этой разности (а в силу необратимых потерь даже меньше). Неравенство в законе энтропии работает честно в одну сторону: легко потерять энергию, ничего не получив взамен, но нельзя ее добыть, ничем за это не заплатив.

ФОРМУЛА БОЛЬЦМАНА

После Томсона и Нернста здание классической термодинамики было завершено.²⁴ Но к тому времени, когда в термодинамике завершились, так сказать, «отделочные работы», развился новый взгляд на физические явления, взгляд со стороны кинетической теории газов. Надо было соединить в одно целое то, что делал Максвелл, и то, чего достигли Томсон и Нернст. С точки зрения Максвелла, газ – это коллектив частиц, каждая из которых описывается уравнением механики Ньютона.

Большим успехом кинетической теории газов было объяснение давления и внутренней энергии. Мост между механикой и термодинамикой выглядел вполне надежным, если бы не одна его слабость – в механике не было места энтропии. Найти это место оказалось задачей необычайно трудной. Когда она была, наконец, решена в 1872 году Больцманом, то вновь повторилась старая история: Больцман встретил непонимание большинства своих коллег. Старое поколение не видело причин, которые оправдывали бы пересмотр вполне хорошей теории теплоты.

Больцман увидел, что энтропия появляется в кинетической теории как результат применения понятий теории вероятности к системам, на которые до него смотрели только с точки зрения механики. Формула, открытая Больцманом, имеет очень простой вид:

$$S = k \ln w.$$

Она связывает термодинамическую величину – энтропию – со статистической величиной w – вероятностью состояния. Коэффициент k был добавлен в эту формулу позже Планком, который и назвал его постоянной Больцмана.

²⁴ Термодинамика выглядела настолько завершенной, что ученик Гильберта Каратеодори придумал строгое изложение термодинамики (совсем, как в математике), основанное на аксиомах.

В физике есть короткие формулы, полные глубокого смысла. Они устанавливают связь между величинами, которые раньше считались имеющими совсем разную природу. Так, формула Ньютона $f = G \frac{m_1 m_2}{R^2}$ установила связь между массой и силой тяготения; формула Эйнштейна $E = mc^2$ объединила два совершенно разных в классической механике понятия – массу и энергию; формула Планка $\hbar\omega = \epsilon$ открыла связь между частотой и энергией кванта; формула Хаббла $v = HR$ – связь между расстоянием до галактик и скоростью их разбегания. Это все великие формулы, и формула Больцмана занимает среди них почетное место, а сам Больцман остался в истории как один из главных создателей статистической физики.

Чтобы понять смысл формулы Больцмана, рассмотрим сосуд объемом V_0 , в котором находится идеальный газ. Атомы газа беспорядочно движутся внутри сосуда. С течением времени каждый атом побывает одинаково часто (с одинаковой вероятностью) практически во всех частях сосуда. Не делая большой ошибки, можно сказать, что половину всего времени каждый атом проводит в правой, а половину времени – в левой половине сосуда. Также можно утверждать, что если сосуд мысленно разделен на четыре равные части, то в каждой из них атом проводит одну четверть всего времени. Продолжая эти рассуждения, можно заключить, что в каждом выделенном объеме V (независимо от его формы) атом проводит долю времени, равную V/V_0 , если V_0 – объем всего сосуда. Этот факт можно описать так: вероятность найти атом в объеме V равна $w = V/V_0$.

Соберем теперь все интервалы времени, когда наш атом, мы обозначим его атом 1, находится в объеме V , и будем следить за другим атомом – атомом 2. Этому атому нет никакого дела до поведения и местонахождения атома 1. Поэтому независимо от того, где находится атом 1, атом 2 долю времени V/V_0 также проводит в объеме V . Это значит, что за некоторое большое время τ атом 1 будет находиться в объеме V в течение времени

$$\tau_1 = \frac{V}{V_0} \tau.$$

За это же время τ_1 атом 2 будет находиться в том же объеме V в течение времени

$$\tau_2 = \frac{V}{V_0} \tau_1 = \left(\frac{V}{V_0} \right)^2 \tau.$$

Отсюда можно заключить, что вероятность найти в объеме V

атомы 1 и 2 вместе равна $w_2 = (V/V_0)^2$. Это рассуждение можно продолжить, включив в него и другие атомы.

Таким образом, вероятность найти в объеме V все N_A атомов (весь моль) равна

$$w_{N_A} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{N_A}.$$

Эта вероятность относится к такому странному состоянию, когда газ, заполняющий весь сосуд, случайно сожмется и займет объем V . Постоянная Авогадро N_A невообразимо велика, поэтому w_{N_A} очень мала: никогда не бывает, чтобы газ сам очистил хотя бы самую незначительную долю объема, т.е. чтобы V отличалось от V_0 на сколько-нибудь заметную величину.

Если мы теперь сравним формулу для вероятности с выражением для энтропии идеального газа (при $T = T_0$)

$$S - S_0 = R \ln \frac{V}{V_0},$$

или, для одной молекулы,

$$S - S_0 = k \ln \frac{V}{V_0},$$

то увидим, что²⁵

$$S - S_0 = k \ln w.$$

Это и есть формула Больцмана для идеального газа при $T = \text{const.}$

КАК ЗАВИСИТ S ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Доказательство формулы Больцмана для газа, в котором меняется температура, существенно более сложно. Мы приведем не вполне строгое рассуждение. Для этого вспомним, что мы говорили в связи с распределением скоростей Максвелла. Будем следить за тем, как движутся атомы в пространстве скоростей, т.е. как изменяется скорость атомов со временем. В отличие от обычного пространства, пространства координат, в котором атом мог находиться в любой точке с равной вероятностью, в пространстве скоростей его «координаты» v принимают

²⁵ На самом деле мы вычисляем не саму энтропию, а ее приращение при переходе от объема V_0 к объему V . Энтропия исходного состояния газа (температура T_0 , объем V_0) остается неопределенной постоянной. Это относится и ко всем дальнейшим формулам.

лишь значения, близкие к среднему значению скорости

$$v_{\text{ср}} = \alpha \sqrt{kT_0}.$$

Мы не будем уточнять, о какой именно средней скорости идет речь, и оставим коэффициент α без внимания. Скорость атомов, как это следует из распределения Максвелла, не равна точно $v_{\text{ср}}$. Но можно сказать, что большая часть атомов имеет скорость, которая отличается от $v_{\text{ср}}$ не более чем на $\beta \sqrt{kT_0}$, где β — еще одна постоянная, точный смысл которой нам не важен.

Такое утверждение можно оправдать, если вспомнить, что говорилось о дисперсии — разбросе значений v^2 (или энергии) около среднего значения (строго обосновать утверждение сложно). Можно сказать, что в пространстве скоростей подавляющая часть молекул оказывается в объеме, все точки которого находятся на расстоянии не больше чем примерно $\beta \sqrt{kT_0}$ от точки, отвечающей значению составляющей средней скорости.

Таким образом, в пространстве скоростей почти все атомы находятся в объеме, примерно равном $\beta^3 (kT_0)^{3/2}$. Если температура газа изменилась до значения T , то этому изменению в пространстве скоростей отвечает картина, в которой почти все атомы «столпились» в меньшем объеме, если $T \leq T_0$, или «разбежались» в больший объем, если $T > T_0$.

Вычислить вероятность такого события совсем просто. Надо действовать так же, как действовали мы при вычислении вероятности «собираания» газа в меньший объем в обычном пространстве. Вероятность эта равна

$$w = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3N_A/2}.$$

Заметьте, что коэффициенты α и β исчезли из формулы — потому-то мы и не стали ими интересоваться. Энтропия равна логарифму этого выражения, умноженному на R . Значит,

$$S - S_0 = c_V \ln \frac{T}{T_0} \quad (\text{при } V = V_0),$$

так как $c_V = \frac{3}{2} N_A k$ есть теплоемкость 1 моля одноатомного газа при постоянном объеме.

Выведенная формула совпадает с той, которая была получена из термодинамики. Однако если сравнить этот вывод со старым выводом, в котором вычислялись количество теплоты и работа и совсем не упоминалась вероятность, то приходится удивляться, сколь разные точки зрения в физике приводят в конце концов к

одним и тем же формулам. Возможность смотреть на физические явления с самых разных точек зрения – характерное свойство современной науки. Научиться этому – первейшая задача естествоиспытателя.

ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ

Совсем по-другому появляются энтропия и температура в системах, в которых действуют законы квантовой механики. В таких системах, как, например, атомное ядро, нельзя измерять у частиц (нуклонов) их координаты и скорости. Да это никому и не нужно. Атомное ядро характеризуется тем, какие значения энергии оно может иметь, – эти значения энергии составляют то, что называют спектром атомного ядра.²⁶

Если атомное ядро получило извне большую энергию, например оно захватило нейтрон, то после такого акта оно с примерно равной вероятностью может оказаться в одном из многих «конечных» состояний. Объем ядра почти не изменяется, поэтому свобода выбора конечного состояния ограничивается выбором энергии. Задача становится похожей на задачу вычисления вероятности в пространстве скоростей. Однако в случае ядра мы ничего не знаем о скоростях нуклонов. Зато мы знаем, что у ядра есть много уровней энергии. В каждом маленьком интервале энергии (если сама энергия не очень мала) расположено сравнительно много уровней, и мы можем говорить о числе уровней Δn на единичный интервал энергии ΔE . Такую величину $\Delta n / \Delta E$ называют плотностью состояний и обозначают $\rho(E)$. Можно высказать такую гипотезу: вероятность найти ядро (после захвата нейтрона) в некотором состоянии пропорциональна плотности состояний в том интервале энергии, в который попадает ядро по закону сохранения энергии.

Если принять какую-то плотность состояния за стандартную, эталонную ρ_0 и относить плотности состояний к этой произвольно выбранной единице, то для энтропии по формуле Больцмана получим

$$S = k \ln \frac{\rho}{\rho_0}.$$

Такой грубой формулой можно пользоваться для приближенно-

²⁶ Каждое состояние ядра описывается не только энергией, а еще рядом других характеристик: спином, четностью и т.д. О них мы подробно говорить не будем, но они важны, так как может быть много состояний с одной энергией, отличающихся другими характеристиками

го описания систем с достаточно большим числом степеней свободы. Она нашла, например, красивое применение для описания ядерных реакций.

ТЕМПЕРАТУРА АТОМНЫХ ЯДЕР

В 1937 году Бор предложил описывать ядерные реакции с помощью модели составного, или компаунд-ядра. Идея этой модели состояла в том, что реакция, которая происходит при столкновении нейтрона с ядром, описывается в два этапа. Первый этап состоит в захвате нейтрона ядром. Если энергия нейтрона невелика, то он быстро растрчивает ее. Нейтрон притягивается ядром, и эта энергия притяжения «разбазаривается» между нуклонами, так что внутри ядра устанавливается некоторое статистическое распределение. Чем больше энергии попадает в ядро, тем больше оно «возбуждается» и попадает в область, характеризующуюся высокой плотностью состояний, которая очень быстро растет с энергией возбуждения. В таком состоянии ядро оставаться долго не может. Подобно нагретой жидкой капле, ядро должно отдать избыточную энергию и охладиться. Излишек энергии будут уносить «испаряющиеся» частицы.

Этот процесс может быть описан аналогично испарению с поверхности нагретой капли. Испаряющиеся молекулы распределяются по Максвеллу, с тем только отличием, что распределение здесь описывает не покоящийся (как целое) газ, а поток молекул, вытекающих из жидкости.²⁷ Чтобы описать процесс испарения частиц из ядра, надо знать температуру ядра. Но мы знаем только энергию возбуждения и плотность уровней, температуру же ядра мы измерить не можем. Ни один из приборов, известных термометристам, даже в принципе не подходит для выполнения такой задачи. Зато температуру ядра можно вычислить.

Если немного возбудить ядро, добавив ему энергию ΔE , то его энтропия возрастет на

$$\Delta S = \frac{\Delta E}{T},$$

так как увеличение энергии ядра и подвод тепла к ядру — это одно

²⁷ В таком распределении появляется лишний множитель v_z (z — нормаль к поверхности), учитывающий тот факт, что поток частиц пропорционален произведению их плотности на составляющую их скорости.

и то же. Подставляя сюда значение ΔS из предыдущей формулы, получим²⁸

$$\frac{1}{T} = k \frac{\Delta \ln \rho}{\Delta E},$$

т.е. обратная температура равна (с точностью до постоянного множителя) скорости изменения логарифма плотности состояний с энергией возбуждения. Чем сильнее возбуждение, тем больше плотность состояний и тем больше температура ядра.

Написанная формула кажется не похожей на те формулы, с которыми мы имели дело раньше. И действительно, говоря об атомном ядре как квантовой системе, мы описываем его возможные состояния как систему отдельных дискретных уровней. При описании же идеального газа, например, его состояние характеризовалось скоростями молекул. Только этим и объясняется различие в формулах.

Формула для энтропии идеального газа выводилась из вероятности найти N частиц в одном и том же объеме пространства скоростей. Чтобы получить формулу, которая была только что записана для ядра, оценим объем, который занимает газ в пространстве скоростей. Обозначим среднюю скорость молекул газа через $v_{\text{ср}}$. Как и раньше, не имеет значения, какая это скорость — средняя, наиболее вероятная или средняя квадратичная, все они отличаются лишь численным коэффициентом, который не играет роли при выводе. Тогда интересующий нас объем представляет собой шаровой слой, сосредоточенный около сферы с радиусом $v_{\text{ср}}$. Толщина такого слоя равна, очевидно, ширине распределения Максвелла, которая, как мы знаем, пропорциональна корню квадратному из температуры: $(kT)^{1/2}$ или, что то же, пропорциональна той же средней скорости $v_{\text{ср}}$. Таким образом, объем шарового слоя Ω оказывается равен $\Omega = \alpha v^3$, при этом численное значение α нас не интересует. Эту формулу можно интерпретировать и как объем шара.

Формулы, связанные с вероятностями для систем из очень многих частиц, обладают замечательной особенностью не требовать для себя слишком точного определения. Так, в нашем случае не существенно, о чем говорить: об объеме шара, или об объеме шарового слоя, или даже об объеме куба со стороной $v_{\text{ср}}$. Это свойство когда-то очень удивило физиков, и для него

²⁸ Здесь учтено, что $\Delta \ln \frac{\rho}{\rho_0} = \Delta (\ln \rho - \ln \rho_0) = \Delta \ln \rho$, поскольку $\rho_0 = \text{const}$ и $\Delta \ln \rho_0 = 0$.

было придумано специальное название – *нечувствительность энтропии*.

Теперь можно утверждать, что вероятность найти N молекул в объеме Ω есть

$$\Omega^N \sim v^{3N}$$

(опять мы опускаем коэффициент). По определению энтропия равна

$$S = k \ln \Omega^N = \frac{3}{2} Nk \ln E + \text{const}.$$

В константу включен вклад от опущенных факторов. Эту формулу можно переписать теперь так:

$$\Omega^N = A e^{S/k}.$$

Здесь A – постоянный множитель. Мы видим, что роль плотности уровней играет объем Ω^N . Этим и устанавливается соответствие между старыми и новыми формулами.

Температуру ядра естественно измерять не в кельвинах, а в энергетических единицах, т.е. в джоулях, избавившись, наконец, от постоянной Больцмана k . Однако джоуль – единица слишком большая, поэтому температуру (так же как и энергию возбуждения ядра) принято измерять в миллионах электрон-вольт: $1 \text{ МэВ} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ Дж}$ или $1 \text{ МэВ} = 10^{10} \text{ К}$.

Конечно, применение к ядру понятия температуры не очень обосновано. Число частиц в ядре невелико, и ядро не забывает полностью свою историю. Тем не менее, во многих случаях спектр скоростей нейтронов, вылетающих из возбужденного ядра, очень похож на спектр молекул, испаряющихся из нагретой капли. Только температура, которой отвечает распределение частиц, очень большая. Можно показать, что температура ядра растет примерно как корень квадратный из энергии возбуждения и составляет (в энергетических единицах) примерно 1–1,5 МэВ при энергии возбуждения 10 МэВ в области ядер с атомной массой порядка 100. Это соответствует приблизительно 10^{10} К , так что нейтронный «пар» над ядром на самом деле очень горячий!

Пример с температурой ядра интересен для нас еще и тем, что в ядре в единицах энергии измеряют две величины – величину энергии возбуждения и температуру, показывающую, как изменяется плотность уровней с ростом энергии возбуждения. Именно это различие между количеством теплоты и температурой трудно было понять нашим предкам.

СПИНЫ В РЕШЕТКЕ

Предположим, что у нас есть кристаллическая решетка, в узлах которой расположены неподвижные одинаковые атомы. Пусть у каждого атома есть угловой момент – спин и связанный со спином магнитный момент. О похожей системе – системе электронов – мы уже говорили выше.

Все, что нам надо знать об атомах, – это то, что если абсолютная величина спина атома равна $s\hbar$, то его проекция на направление магнитного поля может принимать не любые значения, а лишь $2s + 1$ значений, равных

$$-s\hbar, -(s-1)\hbar, \dots, (s-1)\hbar, s\hbar.$$

Магнитный момент атома направлен по его спину, а потому его проекция на магнитное поле также принимает $2s + 1$ значений.

Если мы обозначим максимальную величину проекции магнитного момента через $g\mu_s$, то его возможные проекции будут

$$-g\mu_s, -g\mu(s-1), \dots, g\mu(s-1), g\mu_s.$$

Обозначение магнитного момента тремя буквами имеет смысл, поскольку μ – это единица измерения. Если магнитный момент связан с электронами (как в рассмотренной раньше модели), то $\mu = \mu_0$ – магнетону Бора и магнитный момент gs измеряется в магнетонах Бора. Если магнитный момент связан с ядром, то

$\mu = \mu_N$ – ядерному магнетону $\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p c}$, где M_p – масса

протона, и магнитный момент измеряется в ядерных магнетонах $\mu_N = 0,51 \cdot 10^{-26}$ Дж/Тл. Единицы выбраны так, чтобы после умножения на величину магнитного поля получалась бы энергия в электронвольтах. Наконец, g – это отношение магнитного момента к угловому, так называемое гиромагнитное отношение. Оно может быть положительным и отрицательным. У протона $g = 2,8$, у нейтрона $g = -1,9$. У одних ядер $g < 0$ (как у Земли), у других $g > 0$. Полезно вспомнить, что у электрона $g = -1$.

Во внешнем магнитном поле энергия магнитного момента атома равна $\epsilon_m = -mg\mu_0 B$, где m принимает одно из $2s + 1$ значений:

$$m = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s.$$

Этот вывод можно сформулировать немного иначе. Ядро в магнитном поле имеет $2s + 1$ уровней энергии таких, что разность энергий между уровнями постоянна и пропорциональна величине магнитного поля. Можно это утверждение принять на веру и не разбираться в доказательстве вообще.

РАВНОВЕСИЕ СПИНОВ И ТЕМПЕРАТУРА

Пусть сначала никакого магнитного поля нет. Тогда повороты спинов не влияют на энергию, и спин с одинаковой вероятностью имеет любую из $2s + 1$ проекций. Условно мы изобразим эту картину так, что на каждом из $2s + 1$ уровней, которые имеют одну и ту же энергию, нарисуем одинаковое число кружочков (рис.25). После включения магнитного поля в первый момент количество атомов на каждом уровне не успеет измениться, хотя энергии уровней станут разными согласно формуле $\epsilon_m = -mg\mu_0 B$.

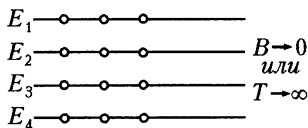


Рис. 25. Распределение атомов без магнитного поля

Если бы атомы были полностью изолированы, то их спины, как свободные магнитные стрелки, не могли бы остановиться — для остановки нужно трение в опоре. Роль трения для атомов будет играть их взаимодействие с другими атомами, с которыми они обмениваются энергией. Это и будет процессом установления теплового равновесия. В результате через некоторое время распределение спинов атомов по уровням будет описываться формулой, похожей на формулу Максвелла, а именно — число атомов, которые будут находиться на m -м уровне и иметь энергию ϵ_m , пропорционально знакомой уже экспоненте:

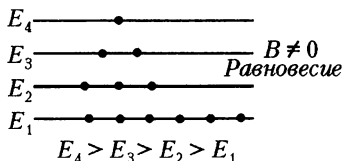
$$w(m) = A \exp\left(-\frac{\epsilon_m}{kT}\right) = A \exp\left(\frac{mg\mu_0 B}{kT}\right).$$

Коэффициент A определяется из условия, что полное число ядер задано и равно, например, N :

$$A \sum_{m=-s}^s w(m) = N.$$

Сумму, она есть геометрическая прогрессия с отношением соседних членов, равным $\exp\left(\frac{g\mu_0 B}{kT}\right)$, легко вычислить (мы предоставляем это читателю).

Распределение спинов атомов в тепловом равновесии иллюстрируется рисунком 26.



Мы видим, что можно говорить о спиновой температуре ато-

Рис. 26. Спины в магнитном поле в тепловом равновесии

мов. Это есть величина, которая определяет закон распределения спинов по разным проекциям в магнитном поле. Если температура очень велика ($T \rightarrow \infty$), то экспонента становится равной единице и все $w(m)$ становятся равными друг другу.

Распределение спинов атомов по уровням в магнитном поле приводит почти сразу к неожиданному парадоксу.

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Хотя всегда утверждается – и это утверждение правильно, – что абсолютный ноль представляет собой самую низкую из возможных температур, физики часто говорят и об отрицательных температурах.

Пусть атом имеет спин $\frac{1}{2}$ и, соответственно, имеет в магнитном поле два состояния с $m = \pm \frac{1}{2}$. Если магнитный момент атома положителен ($g > 0$), то у большей части атомов спины направлены по полю. Даже при $T = \infty$ вероятности обоих направлений, как мы видели, только сравниваются. Это значит, что, сколько бы ни подводить к системе тепла, нельзя сделать так, чтобы состояние с большей энергией встречалось чаще – было бы больше «заселено», чем состояние с меньшей энергией. Тем не менее, такой обратной заселенности можно достичь с помощью небольшой хитрости. Для этого надо быстро изменить направление магнитного поля на противоположное. Чтобы описать новую ситуацию, надо во всех формулах заменить B на $-B$. Но это то же самое, что изменить T на $-T$. Распределение спинов после «поворота» поля будет выглядеть так, как будто их температура стала отрицательной. Уровень с большей энергией заселен больше (рис.27)!

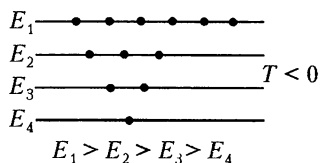


Рис. 27. Распределение при отрицательной температуре

То, что нельзя было сделать, отбирая тепло, оказалось сравнительно просто сделать, управляя магнитным полем. У системы уровней немного, и переставить их местами оказалось возможным.

Что будет с такой системой дальше? Ясно, что система спинов будет возвращаться в состояние теплового равновесия. Спины атомов будут переворачиваться благодаря электромагнитному взаимодействию атомов. Избыток энергии будет уходить в другие части системы, и спины атомов распределятся так, как должно быть при температуре T . Такой процесс очень похож на

передачу теплоты – избыток энергии отдается более холодным частям системы. Избыток энергии возник, конечно, когда к системе спинов была добавлена энергия при обращении направления магнитного поля.

Этот результат можно описать и более формально. Для этого запишем отношение населенностей двух уровней:

$$\alpha = \frac{w(\epsilon_1)}{w(\epsilon_2)} = \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right),$$

где $\Delta = \epsilon_1 - \epsilon_2$ – разность энергий двух уровней. Из формулы видно, что в нормальной ситуации, когда T изменяется от 0 до ∞ , α изменяется от 0 до 1; интервалу же изменений α от 1 до ∞ , когда верхний уровень более заселен, надо сопоставить значения T от $-\infty$ до 0. Населенность описывается разрывной функцией от T ; равной населенности двух уровней отвечают два значения температуры: $T = \pm\infty$, так как $\alpha(\pm\infty) = 1$.

Таким образом, относительная населенность верхнего уровня (величина α) описывается температурой несколько парадоксальным образом. Населенность растет, когда температура повышается от нуля до бесконечности. Но $T = \infty$ отвечает не самому большому значению α . Населенность может расти и дальше (от 1 до ∞), если температура будет расти, оставаясь отрицательной, от $-\infty$ до 0. В этом смысле можно сказать, что отрицательные температуры лежат «выше» $T = \infty$. Описание поведения α было бы проще, если бы мы пользовались величиной, обратной температуре: $\beta = 1/T$. Нетрудно увидеть, что, когда α изменяется от 0 до ∞ , то β уменьшается монотонно, без всяких скачков от ∞ до $-\infty$. «Обратная температура» $1/T$ часто оказывается более удобной величиной.

Перевернутое (инверсное) заселение уровней используется в лазерной технике.

Когда уровней только два, температура определяется просто – из логарифма отношения населенностей. Однако если уровней много, то положение усложняется. Далеко не всегда «неправильную» населенность уровней можно описать одним параметром – температурой.

Если можно изменить энергию всех уровней ϵ_m на $-\epsilon_m$, то понятие отрицательной температуры имеет четкий смысл. Именно так обстоит дело для энергии спинов в магнитном поле. Мы видели, что если спин атома равен s , то система имеет $2s + 1$ состояний со значениями энергии, составляющими арифметическую прогрессию. Интервалы между уровнями одинаковы, и замена B на $-B$ изменяет только порядок уровней, не изменяя

их расстояния, так что вся схема уровней не деформируется. Именно поэтому мы и рассмотрели пример с магнитным моментом.

Если же схема уровней не так проста и интервалы между уровнями разные, то мы не можем простым образом «перевернуть» населенности уровней, и, строго говоря, отрицательная температура для такой системы не имеет смысла. Однако и в этом случае можно говорить о температуре, разной для разных участков спектра уровней, выбирая участок так, чтобы внутри них можно было считать интервалы одинаковыми. В таком случае можно говорить о разных температурах в разных участках спектра. Установление равновесия и здесь состоит в изменении населенности в сторону правильного, равновесного распределения. И опять второе начало термодинамики укажет нам направление тепловых потоков.

Случай неравных интервалов очень распространен в спектрах атомов, где магнитный момент атомов имеет сложную природу, так как создается движением многих электронов и их спинов. Понятие отрицательных температур стало важным понятием в оптике, и особенно в физике лазеров.

Для всех рассуждений было очень важно, что система может иметь ограниченный спектр уровней энергии. Только в этом случае у системы кроме самого нижнего уровня есть и самый верхний, эту систему можно «перевернуть» — заменить T на $-T$ и получить картину, отвечающую формально $T < 0$.

Для поступательного движения, при котором энергия может изменяться от 0 до ∞ , отрицательные температуры невозможны — для таких систем нельзя создать распределение, отвечающее отрицательным температурам.

НИЗКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Интерес к получению низких температур возник не только из практических соображений. Физиков давно интересовал вопрос, можно ли превратить в жидкость газы, такие как воздух, кислород, водород. Начало этой истории относится к 1877 году.

Почти за сто лет до этой даты, в 1783 году, Лавуазье писал: «...если бы мы могли погрузить Землю в некую весьма холодную область, например в атмосферу Юпитера или Сатурна, то все наши реки и океаны превратились бы в горы. Воздух (или, по крайней мере, некоторые его компоненты) перестал бы быть невидимым и превратился бы в жидкость. Превращение такого рода открыло бы возможность получения новых жидкостей, о

которых мы до сих пор не имеем никакого понятия». Лавуазье не видел другого пути сжижения воздуха, кроме как перенести его на другую, холодную планету. Получать тепло было привычно, «делать» холод не позволяла даже фантазия.

В 1877 году горный инженер Кальете из французского города Шатильон обнаружил капли жидкого ацетилена в лабораторном сосуде, в котором неожиданно открылась течь. Резкое понижение давления вызвало образование тумана. Почти в те же дни Пикте сообщил из Женевы о последовательном, каскадном сжижении разных газов, завершившемся получением жидкого кислорода при температуре -140°C и давлении 320 атмосфер. Температура в опытах Кальете оценивалась в -200°C . Техники занялись постройкой холодильных аппаратов. В 1879 году из Австралии в Англию отправился первый рефрижератор, груженный мясом. По-видимому, первый из патентов на холодильные устройства, датированный 1887 годом, был выдан Сименсу. Уже в 1888 году в Астрахани была построена большая холодильная машина для замораживания рыбы. А двумя годами ранее газета «Петербургский листок» писала: «...дело дошло до поставки на дом холодной температуры. Для этого предполагается устроить резервуары с концентрированным аммиаком, который, испаряясь, произведет весьма заметное понижение температуры».

Но эти устройства давали мало холода. Жидкий воздух был получен Клодом в 1902 году. Все методы сжижения были основаны на охлаждении газа при расширении с совершением работы (в поршневом или турбинном двигателе) либо при расширении в пустоту, когда работа совершается против сил притяжения молекул внутри самого газа.

В этой истории надо упомянуть Дьюара, который в 1898 году получил жидкий водород, снизив температуру примерно до 20 К.

Наконец, в 1908 году Камерлинг-Оннес в Голландии получил и жидкий гелий. Температура, которая была им впоследствии достигнута, только на один градус отличалась от абсолютного нуля.

В 1939 году П.Л.Капица доказал большую эффективность ожижительных машин, в которых газ совершает работу с помощью турбины. Турбодетандеры получили с тех пор большое распространение. Он же предложил и конструкцию эффективной установки для сжижения гелия.

МАКСИМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА

Появление отрицательных температур – не единственный сюрприз, преподнесенный квантовой механикой.

Мы знаем, что не всегда нагревание тела сопровождается повышением его температуры. Когда тает лед, то поступающая теплота уходит на превращение льда в воду, на разрушение кристаллов. Удельная теплота плавления льда $81 \text{ ккал/кг} = 3,4 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$ – это энергия, которая уходит на разрушение связей в кристалле. Только после того как лед весь расплавится, температура начнет повышаться и будет повышаться до тех пор, пока приток тепла не прекратится. Такой же процесс можно наблюдать при 100°C , когда вода начнет кипеть. Фазовые переходы лед \rightarrow вода, вода \rightarrow пар иллюстрируют различие между теплотой и температурой. Только для одноатомного газа

энергия системы пропорциональна температуре: $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$, в более сложных системах энергия и температура – разные характеристики теплового состояния тела.

На примере атомного ядра мы видели, что температура связана с плотностью состояний энергии в системе. Эта связь описывается формулой

$$\rho \sim \exp S, \quad \frac{1}{kT} = \frac{\Delta \ln \rho}{\Delta E}.$$

Как зависит плотность уровней ρ (или ее логарифм) от энергии, в общем виде сказать нельзя – у каждой физической системы свое распределение уровней.

Не задумываясь пока о физическом смысле формул, предположим, что ρ зависит от энергии по закону $\ln \rho \sim AE$, или $\rho \sim \exp(AE)$, где A – какая-то постоянная величина. Система с таким свойством обладает удивительной особенностью – ее температура не зависит от энергии. Действительно, для принятой зависимости $\ln \rho$ от E изменение $\ln \rho$ пропорционально изменению E и температура определяется формулой

$$\frac{1}{kT} = \frac{\Delta(AE)}{\Delta E}, \quad \text{т.е.} \quad \frac{1}{kT} = A.$$

Система будет поглощать тепло без какого-либо повышения температуры: можно сказать, что она характеризуется бесконечной «скрытой теплотой». Отсюда следует, что если у какой-либо системы логарифм плотности состояний при большой энергии стал пропорциональным самой энергии, то температура такой системы стремится к постоянному значению. У такой системы

существует максимальная температура, выше которой ее нельзя нагреть, сколько бы мы ни подводили к ней тепла. Этот пример помогает понять смысл температуры. Количество теплоты, поглощенной телом, расходуется двумя разными путями. В классической физике времен Максвелла и Больцмана считалось, что энергия распределяется между степенями свободы частиц так, что каждая поступательная (и вращательная) степень свободы получает по $\frac{1}{2}kT$ энергии, а каждое из колебаний – по kT (из

которых $\frac{1}{2}kT$ уходит в потенциальную энергию). Число степеней свободы, т.е. число координат, которым определяется положение молекулы в пространстве, естественно, задано. Поэтому, вступая в противоречие с опытом, классическая статистика приходила к выводу, что теплоемкость не зависит от температуры и что на повышение температуры на один градус, скажем, газа, требуется затратить одно и то же количество теплоты.

В квантовой механике выяснилось, что в процессе создания теплового равновесия участвуют не все степени свободы; напротив, существуют «замороженные» степени свободы, которые вступают в игру только с повышением температуры.

Таким образом, часть тепла уходит не на увеличение кинетической и потенциальной энергии, а на создание новых степеней свободы. Во время фазового перехода лед \rightarrow вода на это уходит вся подводимая теплота, поэтому температура остается постоянной. В одноатомном газе, напротив, вся теплота уходит на увеличение кинетической энергии атомов.

Надо подчеркнуть, что описанная система с максимальной температурой не может быть реализована, потому что процесс создания новых степеней свободы не может продолжаться бесконечно долго – система в конце концов испарится.

НЕОЖИДАННЫЙ ПАРАДОКС

Система, в которой плотность состояний энергии росла по закону $\ln \rho = AE$, помогла нам понять, что происходит при фазовом переходе. Интересно посмотреть, что происходит в системе, в которой плотность состояний растет еще быстрее, например по закону $\ln \rho = BE^2$. В такой системе

$$kT = \frac{1}{2BE}, \text{ так как } \frac{\Delta \ln \rho}{\Delta E} = 2BE.$$

Формула не может не удивить читателя – в этой системе температура падает, если к ней подводить тепло. Такую ситуа-

цию, казалось бы, можно выдумать лишь в сказке, в которой разбойники сжигают пленника на костре, а пленник кричит, что ему холодно. Если такая система излучает свет и таким образом теряет энергию, то температура ее растет. Ясно, что мы встречаемся с неустойчивой системой, которая тем больше «разгорается», чем больше мы отнимаем от нее энергии. Конечно, само понятие температуры становится в такой системе не очень четким.

Как это ни странно, но с такими системами астрономы и физики встретились в космосе. Это черные дыры, о которых много говорят в последние годы. О них еще речь впереди.

МАГНИТНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ

Схема уровней атомов в кристаллах поможет нам разобраться в интересном методе охлаждения, который можно придумать, только хорошо зная квантовую механику.

При низких температурах прекращается почти всякое движение – поступательное, вращательное. Однако даже при температурах, меньших 1 К, спины атомов продолжают вести себя, как атомы идеального газа, – они обмениваются энергией (хотя и слабо) и их положение в пространстве (их проекции на направление магнитного поля) может изменяться почти свободно. В таких элементах, как редкоземельные, электроны заполняют внутренние оболочки атомов, и их спины почти не чувствуют других электронов. Следовательно, и магнитные моменты ведут себя, как свободные.

На этом свойстве электронов основан метод получения сверхнизких температур – магнитное охлаждение.

Если наложить на кристалл, в который входят атомы редкоземельных элементов, магнитное поле и позаботиться о том, чтобы кристалл не нагрелся (т.е. включать поле изотермически), то, как говорилось, спустя небольшое время все магнитные моменты (если они положительны, т.е. если $g > 0$) установятся по полю, так сказать стрелкой на юг. Здесь надо подчеркнуть, что после выключения поля кристалл со спиновой системой оказывается не в изотермических условиях, а в адиабатических, т.е. он теплоизолирован. Если теперь быстро выключить магнитное поле, то возникнет необычная картина. Поля нет, все спины направлены в одну сторону, а не разбросаны хаотически, как это должно было быть в тепловом равновесии. Правда, мы предположили, что, кроме движения спинов, в системе ничего не происходит (движением атомов, их колебаниями мы пренебрегли). Теперь надо уточнить картину. Атомы в кристаллической

решетке на самом деле колеблются, так как решетка имеет некоторую температуру T . Интенсивность колебаний и определяется этим значением T . Движение атомов передается и спинам, так как при движении зарядов возникает слабое переменное магнитное поле. Поэтому спины находятся не в полной изоляции, а в «термосе», имеющем температуру T .

Когда с помощью внешнего магнитного поля все спины оказываются выстроенными в одном направлении, то возникает порядок, который не может сохраняться без поля. Спины должны изменять свое направление (в результате взаимодействия с колеблющимися атомами) и стремиться расположиться хаотически — так, чтобы любая из проекций спина встречалась с одинаковой вероятностью. При таком процессе должен возникнуть обмен энергией между спинами и колебаниями атомов.

Однако на первый взгляд трудно понять, в какую сторону будет передаваться энергия — будут ли колебания атомов усиливаться или же ослабляться. Чтобы ответить на этот вопрос, надо привлечь на помощь энтропию. Энтропия спинов должна возрастать; это значит, что должен возникнуть поток тепла от решетки (колебаний атомов), которая находится в тепловом равновесии, к спинам: спины возвратятся в хаотическое состояние, а колебания атомов несколько затухнут.

Это означает, что кристалл охладился. Так следует из теории. На рисунке 28 схематически изображено, как изменяются температура и энтропия в такой системе. Верхняя кривая описывает

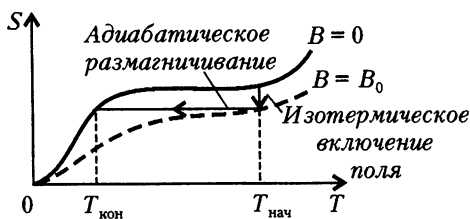


Рис. 28. Адиабатическое размагничивание. Энтропия как функция температуры без поля ($B = 0$) и в поле ($B = B_0$)

зависимость энтропии кристалла от температуры, когда величина поля равна нулю; нижняя кривая — та же зависимость при включенном внешнем поле. Обе кривые сходятся к одной точке при $T = 0$. Это есть следствие теоремы Нернста, о которой мы уже говорили. Если поле выключают быстро, так что энтропия кристалла не изменяется (это и называется адиабатическим размагничиванием), то температура падает, поскольку точки с

одним и тем же значением S лежат на разных кривых при разных T . Опыты подтвердили предсказания.

Можно ли было придумать такой способ охлаждения, если не знать тонкости теории?

Метод магнитного охлаждения был предложен в 1926 году Джиоком в США и независимо (даже несколькими неделями раньше) Дебаем в Германии. Этим методом были достигнуты температуры примерно до 0,003 К. Более низких температур получить таким способом не удастся, так как спины перестают двигаться свободно; их упорядоченность (все смотрят в одну сторону), возникающая из-за взаимодействия между ними (как между стрелками компасов, расположенных друг около друга), не разрушается слабым тепловым движением атомов.

Можно спуститься по температурной шкале еще ниже, если использовать очень большие магнитные поля – в несколько тесла. В таких полях можно ориентировать магнитные моменты ядер и повторять все описанные операции уже не с электронами, а с ядрами.

В 1956 году Симон достиг таким способом температуру 0,000016 К. К сожалению, этот рекорд не вполне реален. Ядра очень слабо взаимодействуют с электронами (такое взаимодействие называют сверхтонким), и ядрам почти невозможно получить от решетки энтропию. Ядра на самом деле медленно нагреваются, а температура решетки не падает – решетка успевает восполнить потерянное тепло из окружающей среды (несмотря на всяческие ухищрения экспериментаторов). Путь в область милликельвинов (тысячных кельвина) казался закрытым.



Рис. 29. Энтропия ^3He в жидкой и твердой фазах

Как охладить до 0,001 К и ниже не иллюзорную систему спинов, а кусок вещества? Оказывается, возможно и это!

Растворение соли понижает температуру раствора. Этот простой и хорошо известный эффект помог физикам. Оказалось, что если растворять газообразный гелий с атомной массой 3 (^3He) в обычном жидком гелии, то температура раствора понижается. Так получают температуру до 0,001 К.

Но есть более хитрый способ; его придумал И.Я. Померанчук.

Способ этот тоже связан с ${}^3\text{He}$. Чтобы понять, в чем состоит этот метод, надо нарисовать кривые энтропии двух фаз ${}^3\text{He}$ – твердого и жидкого – вблизи абсолютного нуля (рис.29). Согласно квантовой механике, при абсолютном нуле все системы находятся в своем наини́зшем состоянии и энтропия такого состояния равна нулю²⁹ – энергия же минимальная. При этом, что очень важно, энтропии обеих фаз (жидкости и твердого тела) при $T = 0$ одинаковы, переход одной фазы в другую происходит без изменения энтропии, без изменения энергии. Это свойство было постулировано Нернстом и является одной из формулировок третьего начала термодинамики.

Для метода Померанчука важно, что кривые расположены так, что при одной и той же температуре энтропия твердой фазы больше энтропии жидкой фазы. Если бы кривые расположились иначе, метода не существовало бы.

Суть метода можно понять из рисунка 29. Если вести процесс охлаждения, адиабатически сжимая жидкость и переводя ее в твердую фазу, то, как это видно из рисунка, температура ${}^3\text{He}$ будет понижаться. Так получена сейчас температура около 0,001 К. При 0,002 К жидкий ${}^3\text{He}$ становится, подобно ${}^4\text{He}$, сверхтекучим, и в этой области сейчас открылся необычайно сложный и интересный мир физических явлений. Их описание, к сожалению, уже выходит за рамки нашей темы.

Внешне метод Померанчука похож на магнитное охлаждение. В действительности эта аналогия даже более глубокая. Весь эффект связан с тем, что ядра ${}^3\text{He}$ имеют спин (ядра обычного ${}^4\text{He}$ спина не имеют). В жидком ${}^3\text{He}$ спины при очень низких температурах упорядочиваются, выстраиваются параллельно друг другу. В твердом ${}^3\text{He}$ эти же спины «раскиданы» в беспорядке вплоть до температуры около 0,003 К. Переход из жидкого состояния в твердое похож поэтому на адиабатическое выключение магнитного поля (спины разбрасываются), а обратный переход – это намагничивание. Энтропия твердой фазы (при той же температуре) больше энтропии жидкости из-за спинов. Следует иметь в виду, что на самом деле картина расположения спинов в твердом ${}^3\text{He}$ более сложная, но для объяснения эффекта достаточно описанной схемы.

²⁹ Точнее, она обращается в постоянную, одинаковую для обеих фаз. Сравнение абсолютных значений энтропии разных веществ, не превращающихся одно в другое, не имеет смысла.

Физика низких температур вступила сейчас в новую эпоху. Область милликельвинов сулит еще много сюрпризов.

ЗАДАЧА ДЛЯ РАЗВЛЕЧЕНИЯ

Мы уже много рассказали о температуре и тепловых процессах. Может быть, читатель понял, как нелегко было обнаружить в процессах передачи тепла энтропию и как ее появление в физике преобразило всю науку. Наверное, будет полезным посмотреть на простом примере, как работают в паре температура и энтропия.

Проиллюстрируем понятие энергии в гидродинамике.

Воспользуемся еще раз двумя бассейнами, уровни воды в которых будут разными. Вода может перетекать из одного бассейна в другой. Поставим между бассейнами турбинку, которая, как аккумулятор, будет «собирать» энергию, поднимая, скажем, груз на некоторую высоту. Запасемся еще и насосом, который, если понадобится, будет перекачивать воду обратно. У нас получилась примитивная модель гидростанции. Если потерь на трение нет (так, конечно, не бывает), то легко понять, что вода будет перетекать из одного бассейна в другой до тех пор, пока уровни не выравняются. Потенциальная энергия воды перейдет в потенциальную энергию груза. Если груз опустить, то с помощью насоса можно перекачать всю спущенную воду обратно. Конечно, на самом деле всю воду перекачать не удастся, какие-то потери будут, но ими мы пренебрежем и будем считать нашу установку обратимой.

Если бы турбинки не было, то уровни все равно бы выравнивались, только вся энергия бесполезно превратилась бы в тепло и перекачать воду обратно было бы нечем. Накопив энергию, можно ее использовать для разных целей. Можно, в частности, перекачать воду из третьего бассейна, расположенного еще ниже, в верхний. Короче говоря, можно сделать все, что позволяет закон сохранения энергии.

Построим теперь тепловую машину, по возможности близкую к той, которая была нами описана.

Возьмем три куба, сделанных из одного материала и одинаковых размеров. Пусть кубы нагреты до разных температур — два до 300 К, а один до 100 К. В дополнение к трем кубам есть еще тепловая машина, которая может работать на любом перепаде температур. До какой максимальной температуры можно нагреть один из кубов? ³⁰

³⁰ Эта задача предлагалась на экзамене в Кембридже.

Возьмем сначала два куба с температурами 100 и 300 К и плотно прижмем их друг к другу. Температуры кубов выравниваются. Если для простоты считать, что теплоемкость материала кубов равна единице и не зависит от температуры, то конечная температура окажется равной 200 К, но часть энергии пропадет без всякой пользы. Если подключить тепловую машину, то, по крайней мере, эту часть энергии можно превратить в работу.

Чтобы узнать, какую работу можно получить, надо использовать второе начало термодинамики. Максимальную работу мы получим, если процесс будет обратимым, т.е. если энтропия всей системы не увеличивается и тем самым выполняется условие

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Напомним, что Q_1 есть тепло, отнятое от горячего тела при температуре T_1 , а Q_2 — тепло, отданное холодному телу при температуре T_2 . Когда от горячего тела отнималось тепло Q_1 , то температура этого тела должна была понизиться на

$$\Delta T_1 = -\frac{Q_1}{c} = -Q_1,$$

так как теплоемкость $c = 1$ (разумеется, соответствующих единиц измерения). Точно так же температура холодного тела повысится, когда к нему подводится тепло Q_2 , на величину

$$\Delta T_2 = Q_2.$$

Теперь надо использовать условие обратимости процесса, которое написано выше. Подставим в него выражения для Q_1 и Q_2 и перепишем полученное условие так:

$$T_1 \Delta T_2 + T_2 \Delta T_1 = 0.$$

Это условие можно записать и иначе:

$$(T_1 + \Delta T_1)(T_2 + \Delta T_2) = T_1 T_2,$$

если пренебречь малой величиной $\Delta T_1 \Delta T_2$. Такое равенство означает, что, после того как температуры T_1 и T_2 в результате обратимого процесса изменились на ΔT_1 и ΔT_2 (ясно, что ΔT_1 и ΔT_2 разных знаков: если T_2 возрастает, то T_1 убывает), площадь прямоугольника с длинами сторон T_1 и T_2 осталась постоянной:

$$T_1 T_2 = \text{const}.$$

Такому соотношению должны удовлетворять температуры двух кубов в начале и в конце процесса, если процесс обратим.

Теперь у нас есть все, что надо для расчетов. Начнем с того, что построим тепловую машину из двух кубов с температурами 300 и 100 К. Когда в обратимом процессе температуры кубов выравниваются, конечная температура T определится из соотношения

$$T_1 T_2 = T^2 .$$

Значит, $T = (300 \cdot 100)^{1/2}$ К ≈ 173 К .

Простое продолжение состояло бы в том, чтобы работу, которая была получена на первом этапе, превратить в тепло и отдать это тепло третьему кубу. Температура его при этом поднялась бы до 354 К. Это следует из закона сохранения энергии – первого начала термодинамики. Энергия наших кубов численно равна их температуре, так что работа, запасенная на первом этапе, равна

$$A = 300 + 100 - 2 \cdot 173 = 54 .$$

Такое решение, однако, неправильно! Правильный ответ состоит в том, что запасенную работу надо использовать для работы холодильника, охлаждая систему двух кубов с температурой 173 К и нагревая куб с температурой 300 К. Этот новый этап описывается не условием $T_1 T_2 = \text{const}$, а другим условием:

$$T_3 T^2 = \text{const} .$$

Появление T^2 связано с тем, что охлаждение системы кубов описывается условием

$$Q = -2\Delta T , \text{ т.е. } \Delta S = -\frac{2\Delta T}{T} ,$$

и уравнением Карно

$$2T\Delta T_3 + T_3\Delta T = 0 .$$

Рассуждая почти так же, как раньше, получим уже написанное условие $T_3 T^2 = \text{const}$.

Обозначая конечные температуры через x и y , получаем

$$T^2 T_3 = x^2 y .$$

Одного уравнения для вычисления двух температур мало. Второе уравнение дает первое начало термодинамики:

$$A + 2T + T_3 = 2x + y .$$

Подставляя значения A , T и T_3 , получаем систему

$$x^2 y = (300)^2 \cdot 100 ,$$

$$2x + y = 700 .$$

В итоге находим

$$x = 150, y = 400.$$

Итак, температуру горячего куба можно довести до 400 К, охладив при этом два других куба до 150 К.

Все рассуждения можно сделать короче и, главное, почти автоматически, если воспользоваться энтропией. Энтропия для куба, если его теплоемкость постоянна, равна

$$S = k \ln T + C,$$

где постоянная C не зависит от температуры.³¹ Условие обратимости означает, что энтропия системы, состоящей из трех кубов, не изменяется. Максимальное нагревание одного куба достигается, очевидно, тогда, когда температуры двух других сравниваются (иначе с их помощью можно было бы получить еще работу). Вспоминая, что энтропии кубов складываются, получим

$$\ln x + \ln x + \ln y = \ln 300 + \ln 300 + \ln 100,$$

или

$$x^2 y = (300)^2 \cdot 100,$$

т.е. получим первое уравнение системы, которое было найдено более длинным путем. Второе уравнение, естественно, остается прежним.

Если еще раз попытаться сравнить задачу о трех кубах с задачей о трех бассейнах, то мы увидим, что роль потенциальной энергии играет логарифм температуры – энтропия – и вместо одного закона сохранения энергии появляются два начала термодинамики: первое определило сумму температур, второе – сумму их логарифмов.³² Главное в задаче о трех кубах – это то, что никакими способами нельзя понизить температуру холодного куба – это запрещает второе начало. В задаче о бассейнах работу, полученную от одной турбины, можно использовать для понижения уровня воды в третьем, самом низком бассейне.

Сравнить обе задачи очень полезно.

В дополнение ко всему можно еще вспомнить о том, что

³¹ Это выражение мы получали для идеального газа. При выводе использовалось только одно свойство газа – независимость теплоемкости от температуры. Поэтому оно верно и в нашем случае.

³² Условию одинаковой массы кубов в задаче о бассейнах будет отвечать одинаковая площадь бассейнов

говорилось о низких температурах. Формула

$$S = k \ln T$$

не может быть верной, если температура низкая. Вблизи $T = 0$ энтропия не может стремиться к $-\infty$, а должна стремиться к нулю, так как любая система при $T = 0$ находится в упорядоченном состоянии и ее энтропия должна исчезать. Поэтому надо быть внимательным к тому, о каких температурах идет речь. Для температур, которые выбраны были в задаче, все обстоит благополучно.

ЧЕРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

В те годы, когда еще была популярна теория теплорода, большие споры вызывал вопрос о том, куда девается теплород, когда тепло тратится на излучение.

В цикле Карно тепло отбиралось от нагревателя расширяющимся газом. Тепло в газе тратилось на увеличение кинетической энергии его молекул, так что физический процесс передачи тепла — как и кому оно передается — был понятен и прост (конечно, после того как кинетическая теория газов утвердилась в физике). Но тепло передается от одного тела к другому не только при контакте. Солнце передает тепло на Землю через космический вакуум. Еще Архимед знал, что можно фокусировать тепловые лучи с помощью огромных зеркал. Опытами по фокусированию тепловых лучей занимались многие физики XVIII века.³³ В конце концов они решили, что свет и тепло — явления одного типа, и потому тепло, как и свет, есть колебания эфира. Заблуждение исчезло не скоро.

Природа разыгрывала с физиками порой комические истории. Когда все уверились в том, что для распространения света требуется эфир, он оказался лишним. Когда же физики были уверены, что тепло — это теплород, который существует сам по себе и которому носитель не нужен, оказалось, что теплорода никакого нет, а тепло переносится электромагнитными волнами.

Но если свет переносит тепло, то он, в принципе, может быть рабочим телом в тепловой машине. Свет должен тогда иметь и

³³ В 1778 году в книге Шееле «О свете и огне» впервые появился термин «лучистая теплота». Шееле заметил, что кроме тепла, которое поднимается над огнем вместе с воздухом, есть тепло, которое мы ощущаем, стоя лицом к огню. Но тепло задерживалось стеклом, а свет нет, и это долго ставило в тупик ученых. «Свет и тепло — все-таки вещи разные», — заключали они.

энергию, и энтропию, и температуру. Более того, для света должно иметь смысл и тепловое равновесие.

Если бы был прав Ньютон и свет состоял бы из отдельных частиц, то описание его как идеального газа имело бы шансы на успех. Но хотя свет состоит из фотонов, невозможно точно определить, сколько фотонов находится в заданном объеме, — фотоны поглощаются и излучаются стенками, и их число определить невозможно. Как мы увидим, даже их среднее число зависит от температуры.

Нагретое тело испускает свет: при низких температурах — это инфракрасное излучение, при высоких — видимое, в космосе галактики излучают в рентгеновской области и даже в области γ -излучения.³⁴ Излучение любого источника описывается свойствами спектра, т.е. заданием энергии, приходящейся на разные его участки. Функция распределения для излучения имеет смысл, похожий на смысл функции распределения атомов по скоростям. Если начать с гистограммы, т.е. с диаграммы, показывающей, сколько энергии заключено в участке спектра шириной $\Delta\nu$ при значениях, близких к ν , то потом эту гистограмму можно заменить непрерывной функцией и говорить о плотности энергии излучения.

Представление о температуре излучения и о функции распределения для спектра излучения нагретого тела было первым успехом новой физики. Много труда было потрачено на то, чтобы идею о тепловом равновесии использовать для описания излучения. Дело началось с того, что ввели в рассмотрение замкнутый объем, в котором находятся электромагнитные волны. Волны могут излучаться и поглощаться стенками сосуда, которые имеют определенную температуру T , каким-то образом все время поддерживаемую. Сейчас подобный сосуд называют резонатором. В резонаторе обычно создается электромагнитное поле с очень узким спектром, почти монохроматическим, но можно «расстроить» резонатор так, чтобы в него попали волны с самыми разными частотами. Лучистая теплота, по терминологии прошлого века, все время будет уходить из стенок внутрь резонатора, но так как стенки не могут без конца отдавать свою энергию, то должно в конце концов уста-

³⁴ Можно напомнить, что излучение нагретого тела содержит, вообще говоря, все частоты, но основная часть энергии сосредоточена в сравнительно узком участке спектра. Где лежит этот участок спектра (где у спектра максимум) и какова его форма — задача, которой занимались физики в конце XIX века.

новиться термодинамическое равновесие, определяемое одной-единственной величиной T . В состоянии равновесия энергия, которая излучается стенками, должна в точности компенсироваться энергией, которая стенками поглощается. Компенсация должна выполняться для каждого интервала частот излучения. Естественно считать, что в равновесии излучение имеет ту же температуру T , что и стенки.

Из самых общих соображений можно утверждать, что электромагнитное поле внутри резонатора является такой же системой, как и идеальный газ, в том смысле, что поле обменивается энергией со стенками (излучение поглощается и испускается) и что этот процесс приводит к тепловому, термодинамическому равновесию.

Когда такая задача была сформулирована, то решение поначалу оказалось слишком трудным. Именно здесь и разыгралась катастрофа, оставшаяся в истории под названием ультрафиолетовой.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ КАТАСТРОФА

Первая попытка решения задачи состояла в том, чтобы уподобить атомы в стенках сосуда газу или, вернее, набору колеблющихся зарядов — осцилляторов, каждый из которых, как это положено по теореме Максвелла, имеет в среднем энергию kT (половина этой величины приходится на кинетическую энергию, половина — на потенциальную). После этого можно было, пользуясь методами термодинамики, рассчитать и плотность энергии излучения. Число осцилляторов Рэлей (который впервые вывел формулу) считал пропорциональным $\nu^2 \Delta\nu$ для каждого интервала частот. Формула Рэрея получается из подсчета числа возможных колебаний атомов. Но при этом возникают трудности с теоремой о равномерном распределении. Приписывая каждому осциллятору энергию, равную kT , Рэлей получил для плотности энергии, находящейся в равновесии со стенками, формулу, носящую название формулы Рэрея — Джинса:

$$f(\nu) \Delta\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} \Delta\nu.$$

При низких частотах эта формула согласуется с опытом, но с ростом частоты число осцилляторов растет беспредельно, и если мы каждому осциллятору будем приписывать энергию kT , то энергия излучения окажется бесконечной. Электромагнитное поле, если его рассматривать с позиций кинетической теории

газов, оказывается ненасытным: сколько бы энергии ни отдавала стенка, эта энергия перерабатывалась бы в колебания все больших и больших частот. Термодинамическое равновесие между стенками и электромагнитным полем в рамках классической физики оказывалось невозможным.

Попытку исправить дело сделал Вин. Он заинтересовался формулой распределения энергии для ультрафиолетового участка спектра и обнаружил, что количество энергии в нем хорошо описывается формулой (опять в интервале от ν до $\nu + \Delta\nu$)

$$f(\nu)\Delta\nu = a\nu^3 \exp\left(-\frac{b\nu}{T}\right)\Delta\nu,$$

где a и b — некоторые постоянные. Смысл этой формулы был неясным. Никакого отношения к кинетической теории она не имела и для малых частот была непригодна.

Сложилось странное положение. Одна формула была хороша с теоретической точки зрения, но приводила к абсурду; вторая справлялась с катастрофой при высоких частотах, но была, очевидно, неверна при низких. В рассуждениях был где-то порок. Порок лежал в основах теории, и логика не могла помочь его найти. Нужно было разорвать логику. Это и сделал Планк.

НОВАЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ ПОСТОЯННАЯ

Ключ к загадке был скрыт в формуле Вина. В ней сразу бросается в глаза появление новой постоянной b в показателе экспоненты. В те времена температуру никто не умножал на постоянную Больцмана (она, как мы говорили, была введена лишь Планком). Но если показатель экспоненты написать в виде $\frac{b\nu}{T} = \frac{bk\nu}{kT}$, то вместо коэффициента b в формулу для распределения войдет новый коэффициент bk . Размерность коэффициента bk это энергия \times время. Глядя на формулу Вина, можно было, в конце концов, понять, что не существует способа вывести ее из каких-либо соображений, если они основаны на уравнениях классической физики. Надо было махнуть рукой на классическую физику, отбросить логику и, не задумываясь на первых порах о смысле, придумать новую гипотезу. Такой гипотезой оказалась гипотеза кванта.

Планк хорошо отдавал себе отчет в том, насколько необычна его гипотеза. Но она спасала физику, и это было достаточным основанием для того, чтобы он не испугался ее защитить. Гипотеза состояла в предположении, что атомы стенок сосуда, в

котором находится излучение (те, которые мы называли осцилляторами), могут испускать или поглощать электромагнитные волны только порциями — квантами с энергией $h\nu$. Этого предположения оказалось достаточно, чтобы ликвидировать ультрафиолетовую катастрофу.

Много позднее Планк писал из Берлина Вуду:

«Дорогой коллега! Во время моего ужина в Гринти Холл Вы высказали пожелание, чтобы я написал Вам более подробно о том психологическом состоянии, которое привело меня когда-то к постулированию гипотезы квантовой энергии. Сейчас я выполняю Ваше пожелание. Кратко я могу описать свои действия как акт отчаяния, ибо по своей природе я миролюбив и не люблю сомнительных приключений. Но я целых шесть лет, начиная с 1894 года, безуспешно воевал с проблемами равновесия между излучением и веществом; я знал, что эта проблема имеет фундаментальное значение для физики; я знал формулу, которая дает распределение энергии в нормальном спектре; поэтому необходимо было найти теоретическое объяснение, чего бы это ни стоило. Классическая физика была здесь бесполезна — это я понимал... (кроме двух начал термодинамики).

Я был готов принести в жертву мои установившиеся физические представления. Больцман объяснил, каким образом термодинамическое равновесие возникает через равновесие статистическое; если развить эти соображения равновесия между веществом и излучением, то обнаружится, что можно избежать ухода энергии в излучение при помощи предположения, что энергия с самого начала должна оставаться в форме некоторых квантов. Это было чисто формальное предположение, и я в действительности не очень размышлял о нем, считая только, что, несмотря ни на какие обстоятельства, сколько бы ни пришлось за это заплатить, я должен прийти к нужному результату».

То, что сказал Планк, требует некоторого объяснения. Для этого надо представить себе сосуд — ящик, в котором есть электромагнитное поле. Пусть в его стенках находятся электроны, которые не могут двигаться свободно, а колеблются, как бы связанные упругой пружиной. Не надо думать, что такая картина слишком груба — законы теплового равновесия не зависят от конкретного устройства системы, и модель с электронами должна привести к тому же результату, что и любая другая модель. Необходимо, однако, соблюсти два условия: во-первых, частоты колебаний электронов должны быть самыми разными, чтобы они могли излучать и поглощать электромагнитное излучение любой частоты; во-вторых, электроны должны находиться в тепловом

равновесии со стенкой, чтобы их движение можно было описывать определенной температурой.

К сожалению, вывести формулу Планка довольно трудно. Для этого надо уметь вычислять распределение осцилляторов по энергии. Мы приведем сразу конечный результат. Формула, выведенная Планком, имеет вид

$$f(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}.$$

Главную особенность формулы Планка можно увидеть при больших частотах. Предположив, что энергия может излучаться и поглощаться только в виде конечных порций – квантов, связанных с частотой формулой

$$\epsilon = h\nu,$$

Планк обнаружил, что при этом ультрафиолетовая катастрофа исчезает и для распределения получается разумная формула. При каждой температуре спектр можно разбить на две части: в одной – частоты, большие kT/h , в другой – частоты, меньше kT/h . Величина kT грубо характеризует то место в спектре, в котором сосредоточена большая часть энергии. Когда $h\nu$ много больше, чем kT , то экспонента в знаменателе становится большой и единицей можно пренебречь. Тогда

$$f(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right).$$

Мы видим, что формула Планка воспроизводит поведение функции распределения Вина. Спектр излучения убывает очень быстро с ростом энергии, а потому при больших частотах никакой «катастрофы» не происходит.

Дело выглядит так, что колебания электромагнитного поля, отвечающие большим частотам, практически не получают энергии. Это есть следствие гипотезы Планка о квантах. По представлениям классической теории, каждое колебание должно иметь среднюю энергию kT . Если $kT \gg h\nu$, то такой энергии отвечают несколько квантов. Если же $kT \ll h\nu$, то даже одного кванта становится слишком много. Излучить же полкванта или четверть кванта атомы-осцилляторы не могут: таких порций нет в природе. Поэтому «большие» кванты – кванты с большой частотой – не излучаются, их нет и в электромагнитном поле. Эти степени свободы «вымерзли». Так «вымерзают»

частоты, кванты которых слишком велики по сравнению с kT . С уменьшением температуры «вымерзает» все больше и больше колебаний. При абсолютном нуле исчезают все степени свободы – энергия и энтропия излучения устремляются к нулю.

Явление «вымерзания» степени свободы обнаружил еще Нернст задолго до появления квантовых представлений, размышляя о том, как должна вести себя энтропия вблизи абсолютного нуля.

Если посмотреть на формулу Планка при низких частотах ($h\nu \ll kT$), то в этой области можно заменить экспоненту по формуле $e^\alpha = 1 + \alpha$ при $\alpha \ll 1$ и получить формулу Рэлея – Джинса:

$$f(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT .$$

Это замечательная формула. Из нее исчезла постоянная Планка h . При низких частотах, когда квант «маленький», формула дает классическое число степеней свободы электромагнитного поля – их $8\pi\nu^2/c^3$ на интервал частоты $\Delta\nu$. На каждую степень свободы приходится энергия kT .

В истории с квантом Планк проявил удивительную интуицию. Ведь на самом деле не существует никакой логической цепочки, которая могла бы привести его к открытию. Планк сам не думал о настоящих квантах – квантах электромагнитного поля. Для него кванты были порциями энергии, которые терял осциллятор. Только через пять лет Эйнштейн заметил, что если квант имеет энергию, то он имеет право на самостоятельное существование как частица с энергией ϵ и массой покоя, равной нулю.

Точные расчеты по формуле Планка дают для полной объемной плотности энергии излучения (закон Стефана – Больцмана)

$$E_0 = aT^4 ,$$

где

$$a = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}^4) .$$

В эту формулу входят сразу три фундаментальные постоянные: k , h и c . Постоянная Больцмана (k) – из кинетической теории, постоянная Планка (h) – из квантовой механики, скорость света (c) – из теории электромагнитного поля Максвелла.

Закон Стефана – Больцмана обычно пишут не для объемной плотности энергии, а для плотности потока энергии, т.е. для энергии, которую за секунду испускает с единицы поверхности

в пустоту тело, нагретое до температуры T :

$$u = \sigma T^4,$$

где

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}^4).$$

Постоянные σ и a связаны соотношением $\sigma = \frac{1}{4} a c$.

Если разделить плотность энергии E_0 на энергию одного колебания, т.е. на kT , то получим величину, которую можно интерпретировать как число квантов в единице объема. Оно оказывается равным $5,5 \cdot 10^7 T^3 \text{ м}^{-3}$. Это значит, что число квантов не остается постоянным, а растет с температурой. Этим газ из фотонов отличается от идеального газа – газа из постоянного числа атомов.

Открытие Планка обрело физическое содержание, когда Эйнштейн понял, что электромагнитное поле состоит из квантов – фотонов и что осцилляторы излучают и поглощают фотоны – частицы, движущиеся со скоростью света и не имеющие массы покоя.

Появление фотонов в физике было настолько неожиданным и их существование было настолько трудно признать, что только в 1924 году фотоны стали рассматривать как газ и применять к нему законы статистической физики.

ФОТОННЫЙ ГАЗ

В 1924 году молодой индийский физик Бозе обнаружил, что распределение Планка можно получить почти таким же образом, как и распределение Максвелла, если считать электромагнитное поле системой из множества фотонов, т.е. считать его идеальным фотонным газом. При этом, конечно, не надо забывать, что фотоны – это не обычные атомы, они не имеют массы покоя. Бозе про это не забыл и обнаружил, что формула распределения Планка есть не что иное как равновесное распределение такого фотонного газа, названного впоследствии бозе-газом.

Вывод Бозе очень понравился Эйнштейну; он перевел его статью на немецкий язык (с английского) и направил ее в физический журнал.³⁵ После этого электромагнитное поле (поле фотонов) стало примером нового идеального газа, у которого

³⁵ В то время «главным» физическим журналом был «Zeitschrift für Physik», выходивший в Германии.

уравнение состояния, конечно, не имеет ничего общего с уравнением Менделеева – Клапейрона.

Вывод уравнения состояния фотонного газа более сложный, чем вывод уравнения обычного идеального газа. Но в этом выводе стоит разобраться.

Пока у нас есть формула для плотности энергии излучения E_0 . Если плотность энергии умножить на объем, то получим внутреннюю энергию излучения:

$$U = aT^4V.$$

Для того чтобы увеличить энергию на ΔU , надо повысить температуру на некоторую величину ΔT :

$$U + \Delta U = a(T + \Delta T)^4 V.$$

Но

$$(T + \Delta T)^4 = T^4 \left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right)^4 \approx T^4 \left(1 + \frac{4\Delta T}{T}\right),$$

откуда

$$U + \Delta U = U + 4aT^3V\Delta T.$$

Это значит, что увеличение энергии ΔU связано с увеличением температуры ΔT соотношением

$$\Delta U = 4aT^3V\Delta T.$$

Однако увеличение энергии при единичном увеличении температуры есть теплоемкость системы при постоянном объеме:

$$\Delta U = c_V \Delta T,$$

т.е.

$$c_V = 4aT^3V.$$

Теперь мы можем сосчитать, насколько изменилась энтропия. Мы знаем, что

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{c_V \Delta T}{T},$$

так как тепло, подводимое к фотонному газу, идет на увеличение его внутренней энергии. Тогда,

$$\Delta S = 4aT^2V\Delta T \quad (\text{или} \quad \frac{dS}{dT} = 4aT^2V).$$

Пришло время догадаться, как же выглядит формула, которая связывает энтропию и температуру, чтобы изменение энтро-

пии выражалось написанной выше формулой. Предположим, что формула для энтропии имеет вид

$$S = AT^B,$$

где коэффициенты A и B надо определить. Увеличим S на ΔS , а T на ΔT :

$$S + \Delta S = A(T + \Delta T)^B \approx AT^B + ABT^{B-1}\Delta T,$$

т.е.

$$\Delta S = ABT^{B-1}\Delta T.$$

Сравнивая с формулой для ΔS , полученной выше, сразу найдем

$$B = 3, \quad A = \frac{4}{3}aV.$$

Таким образом, мы находим выражение для энтропии излучения:

$$S = \frac{4}{3}aT^3V.$$

Заметим, что, в согласии с Нернстом, энтропия обращается в ноль при $T = 0$.

Можно показать, что излучение ведет себя как газ, что его можно сжимать, совершая работу, и что при расширении оно само совершает работу. Пусть, например, объем, в котором находится излучение, увеличился от значения V_1 до значения V_2 . Если температура при этом поддерживается постоянной и процесс обратимый, то при увеличении объема энтропия возрастает:

$$S_2 - S_1 = \frac{4}{3}aT^3(V_2 - V_1).$$

Так как с увеличением энтропии связан подвод тепла: $\Delta S = \Delta Q/T$, то

$$\Delta Q = \frac{4}{3}aT^4(V_2 - V_1).$$

Энергия излучения возрастает при расширении на величину

$$U_2 - U_1 = aT^4(V_2 - V_1).$$

Мы видим, что энергия возросла меньше, чем поступило тепла. Так и должно быть, так как часть тепла пошла на совершение работы. Из последних двух формул находим, что эта работа есть

$$A = \frac{1}{3}aT^4(V_2 - V_1).$$

Но она, как известно, равна произведению давления газа на увеличение объема, т.е.

$$A = p(V_2 - V_1) .$$

Отсюда получается, что давление излучения равно

$$p = \frac{1}{3} aT^4 .$$

Это и есть уравнение состояния фотонного газа. Сразу видно, что оно резко отличается от уравнения состояния идеального газа. Наиболее удивительно, что давление не зависит от объема, т.е. фотонный газ можно сжимать изотермически и его давление не будет при этом возрастать. Такое поведение может показаться противоречащим здравому смыслу. В этом, однако, нет ничего странного, если вспомнить, что число фотонов не сохраняется. При сжатии газа часть фотонов исчезает, поглощается стенками сосуда; при расширении газа рождаются новые фотоны.

Если энтропию газа поддерживать постоянной, т.е. если совершать над газом адиабатический процесс, то объем и температура будут связаны уравнением адиабаты:

$$T^3V = \text{const} .$$

Зная уравнения изотермы и адиабаты, можно проверить теорему Карно, выбрав в качестве рабочего газа фотонный газ. Фотонный газ имеет еще одну особенность: он почти всегда идеальный. Фотоны практически не взаимодействуют друг о другом (не сталкиваются), и поэтому их тепловое равновесие устанавливается только благодаря процессам поглощения и излучения стенками сосуда.

Если бы можно было создать условия для существования равновесного фотонного газа и уметь измерять его давление, то мы имели бы идеальный термометр, который без всяких поправок измерял бы термодинамическую температуру. Это был бы самый точный термометр на свете. К сожалению, повторить опыт Лебедева по измерению давления света очень трудно, а создать условия теплового равновесия еще труднее. Поэтому фотонный термометр в таком чистом виде создать пока нельзя, хотя принцип фотонного термометра и используется уже давно для оценки температуры звезд. Если бы спектр излучения звезды описывался формулой Стефана – Больцмана, то звезда служила бы термометром, измеряющим свою собственную температуру. Но для этого она должна была бы быть черным телом.

ЧЕРНОЕ ТЕЛО

Не всякое нагретое тело излучает спектр, описываемый формулой Планка. Спектры могут быть разные. Иногда они состоят из отдельных линий, иногда из полос. Чтобы спектр тела был планковским, надо, чтобы излучение было в тепловом равновесии с излучающим телом, чтобы оно «позабыло» все о процессе своего возникновения.

В XIX веке придумывали разные модели для такого процесса. Одна из них, самая популярная, представлялась в виде закрытого сосуда, полости с маленьким отверстием. Такую полость называли «черным телом». Излучение, много раз отражаясь от стенок, подобно газу, постепенно приходит в тепловое равновесие.

В действительности очень трудно сформулировать условия, которым должно удовлетворять черное тело. Чтобы узнать, является ли излучение равновесным, тепловым, надо измерить его спектр: если он окажется планковским, то все условия выполнены.

Можно поэтому представить себе изумление физиков, когда оказалось, что вся Вселенная заполнена фотонным газом с планковским спектром. Фотоны несли с собой информацию об очень давней истории Вселенной и давали наиболее яркое доказательство ее расширения. Это выглядело чудом, и это чудо надо было расшифровать.

РЕЛИКТОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Именно такая задача возникла, когда в 1965 году было обнаружено, что из космоса со всех направлений к нам идут слабые радиосигналы. Эти сигналы наблюдались при длине волны 7,35 см. Если считать, что наблюдался максимум в распределении Планка, то картина выглядела так, как будто из космоса поступало излучение черного тела с температурой около $4 \cdot 10^{-2}$ К. Была высказана гипотеза, что это излучение обусловлено остатками бурных процессов, которые происходили во Вселенной, когда она была очень горячей. Более того, оказалось, что существование такого излучения было давно предсказано Гамовым, только об этом предсказании все успели забыть.

Если двигаться назад во времени, то плотность вещества во Вселенной возрастает; вместе с плотностью растет и энергия. В такой горячей Вселенной фотоны рождаются и исчезают, превращаясь в пары электрон – позитрон. Между всеми частицами существует тепловое равновесие. Но Вселенная расширяется, и энергии частиц падают. Этот эффект можно наблюдать и сейчас.

Далекie объекты – квазары, галактики и их скопления – посылают к нам излучение, линии которого сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с теми же линиями в спектре тех же элементов на Земле (так называемое «красное смещение»). Отсюда можно заключить, что далекие объекты удаляются от нас, и это смещение спектральных линий есть результат эффекта Доплера. Скорость удаления пропорциональна расстоянию до светящегося объекта: $v = HR$, где H – постоянная, называемая постоянной Хаббла, по имени астронома, который обнаружил эту зависимость в 1929 году.³⁶

По современным данным постоянная Хаббла равна 50 – 100 км/(с · Мпк). При расширении Вселенной средняя энергия частиц уменьшается, поэтому падает и температура всей нагретой смеси. Согласно закону Хаббла, длина волны излучения растет линейно с расстоянием, так что чем старше становится Вселенная, тем больше становится длина волны. С ростом длины волны энергия фотонов падает, вместе с ней падает и температура.

Пока обмен энергий между квантами и остальным миром продолжает быть энергичным, температура всех частей системы остается, грубо говоря, одной и той же. Но по мере остывания Вселенной и охлаждения вещества наступает такой момент, когда фотонам становится трудно «сбрасывать» свою энергию, так как образование пар прекратилось, а других эффективных процессов, которые изменили бы энергию фотонов, не существует. Во Вселенной нет ни стенок, ни достаточного количества осцилляторов, которые помогли бы фотонам устанавливать свою температуру в соответствии с окружающей средой. Фотоны оказываются в изолированном положении, похожем на положение ядер в решетке. Превращение фотонов в изолированный фотонный газ происходит при температуре около 3000 К. При дальнейшем охлаждении фотоны практически не теряют своей энергии на взаимодействия, но длина их волны продолжает увеличиваться с продолжающимся расширением Вселенной. Длина волны растет так же, как и расстояния между галактиками. Так как скорость света остается постоянной, то частота излучения уменьшается со временем. Это значит, что и энергия фотонов $h\nu$ со временем падает.

Посмотрим еще раз на формулу Планка: в нее $h\nu$ входит в

³⁶ Красное смещение открыто Слайфером в 1922 году. Хаббл же нашел из наблюдений связь между скоростью «разбегания» и расстоянием.

комбинации $\frac{h\nu}{kT}$. Поэтому уменьшение ν означает то же самое, что и уменьшение температуры. Действительно, если ν и T уменьшить в одинаковое число раз, то аргумент в формуле Планка не изменится, не изменится и распределение Планка, только теперь оно будет относиться к другой, более низкой температуре. Фотонный газ охлаждается, его температура падает обратно пропорционально радиусу Вселенной (или расстоянию между галактиками):

$$T \sim \frac{1}{R}.$$

Объем Вселенной V растет как R^3 или как T^{-3} , и мы приходим к удивительной формуле

$$VT^3 = \text{const}.$$

Такая формула уже встречалась. Она описывает адиабатическое расширение фотонного газа. Фотонный газ, наполняющий Вселенную, расширяется, как в огромном сосуде с поршнем!

Вначале опыты не давали достаточно материала для проверки теории, потому что в них измерения производились лишь на одной длине волны. Но новые измерения подтвердили, что спектр излучения на самом деле достаточно хорошо согласуется с планковской кривой по обе стороны максимума. Температура, отвечающая этой кривой, равна 2,7 К. Сейчас не остается сомнений в том, что космический фон микроволнового излучения есть остаток тех фотонов, которые когда-то сыграли свою роль в процессе эволюции Вселенной.

Но даже реликтовый фотонный газ не находится в точном тепловом равновесии. При тщательных измерениях выяснилось, что формула Планка описывает его спектр только с точностью до двух знаков. Это связано с взаимодействием фотонов с молекулами, рассеянными в космосе, с движением Земли относительно реликтового излучения и с разными другими факторами. Так что реликтовое излучение оказывается с точки зрения термодинамики менее идеальным, чем идеальный газ в лаборатории.

Итак, выяснилось, что наша Вселенная представляет собой термостат, в котором поддерживается температура 2,7 К. Измерение температуры реликтового излучения в разных местах небосвода показывает, что скорость движения Солнечной системы относительно реликтового излучения составляет примерно 300 км/с. Для сравнения напомним, что скорость движения

Земли по орбите вокруг Солнца составляет 30 км/с. Реликтовое излучение оказалось очень похожим на абсолютную систему, относительно которой можно измерять скорость космических объектов.

Из теории эволюции Вселенной следует, что кроме фотонов во Вселенной должен существовать и нейтринный фон, температура которого (несколько более низкая, чем у фотонов) должна быть около 2 К. Как обнаружить такие «реликтовые» нейтрино, пока никто не знает. Это – трудная задача для будущих наблюдателей.

ЧЕРНЫЕ ДЫРЫ

Температура реликтового излучения – еще не самая удивительная из коллекции температур. Совсем фантастически выглядит история с температурой черной дыры.

Эта история неожиданным образом началась еще в XVIII веке. В 1783 году, английский ученый Мишель заметил, что если существует звезда с очень большим радиусом (в 500 раз большим радиуса Солнца) и плотностью, равной плотности Солнца, то «...свет, излученный таким телом, будет возвращен обратно из-за собственной тяжести». Несколько позже то же самое повторил Лаплас (1799 г.). Предсказание, подтвержденное почти правильными (хотя и неверно выведенными) формулами, оправдалось в общей теории относительности.

Формула для радиуса звезды, для которой вторая космическая скорость равна скорости света (так что никакое тело и даже свет не может покинуть ее поверхность), имеет вид

$$R_{\text{тр}} = \left(\frac{8\pi}{3} \frac{G\rho}{c^2} \right)^{-1/2},$$

где G – гравитационная постоянная, а ρ – плотность тела. Если ввести массу тела $M = \frac{4}{3}\pi R^3\rho$, то последнее соотношение можно записать как соотношение между массой и радиусом:

$$R_{\text{тр}} = \frac{2GM}{c^2}.$$

Величина $2GM/c^2$ называется гравитационным радиусом тела. Он пропорционален массе звезды и для Солнца, например, равен 3 км.

Около небесного тела, радиус которого R не превышает его гравитационного радиуса $R_{\text{тр}}$, происходят странные события. Все тела, находящиеся вблизи такого небесного тела (на рассто-

янии меньше $3R_{\text{гп}}$, если тело движется медленно), падают на него и ни при каких условиях не могут вырваться обратно из огромного по силе поля тяжести. Для такого тела выбрали мрачное имя — «черная дыра». С поверхности черной дыры не могут выходить никакие сигналы или частицы.

В сильном гравитационном поле черной дыры изменяется частота фотона. На расстоянии $R_{\text{гп}}$ от центра черной дыры частота (а с ней и энергия) фотона обращается в ноль. Это можно понимать так: чтобы вырваться из гравитационного поля черной дыры, фотон должен затратить всю свою энергию и выйти «наружу» с энергией, равной нулю, т.е. он просто исчезает. Странные события происходят и с телами, падающими на черную дыру. Падение сопровождается огромным выделением энергии, и это обстоятельство делает гипотезу черной дыры очень соблазнительной для астрофизики.

Черные дыры, возможно, играют роль в тех областях Вселенной, где выделяется очень много энергии: квазарах, ядрах галактик. До сих пор никто не понимает, откуда берется эта энергия. Может быть, основным источником энергии таких объектов являются черные дыры, масса которых в миллионы и миллиарды раз больше массы Солнца и в которых, как в атомных бомбах, «сжигается» масса покоя согласно формуле

$$E = M_0 c^2.$$

Такая картина энергетического баланса выглядит достаточно внушительно. Есть основание считать, что двойная звезда X-1 в созвездии Лебедя имеет черную дыру в качестве невидимой компоненты. Однако все такие утверждения еще очень ненадежны, и о них пока не стоит говорить более подробно.

ПАРАДОКС ЧЕРНОЙ ДЫРЫ

Существование черной дыры само по себе парадоксально. Черная дыра ведет себя, как тело с температурой, равной абсолютному нулю, потому что с помощью черной дыры можно полностью превратить тепло в работу.

При падении на черную дыру тело может производить работу за счет энергии гравитационного притяжения к черной дыре. Если какое-либо тело падает на черную дыру, то вся его энергия вместе с энергией покоя $M_0 c^2$ (M_0 — масса покоя тела) может быть превращена в работу.³⁷ Таким образом, на границе черной

³⁷ Эта работа реализуется в виде мощного излучения электромагнитных и гравитационных волн.

дыры полная энергия тела обратится в ноль. Можно сказать, что масса покоя тела погасится отрицательной потенциальной энергией тела в гравитационном поле черной дыры. В обычных земных условиях потенциальная энергия очень мала по сравнению с энергией покоя, так что масса падающего камня остается практически неизменной; при падении в поле черной дыры она обращается в ноль.

Закон тяготения действует так, что сила притяжения пропорциональна массе притягиваемого тела независимо от того, с чем связана эта масса. Горячий чайник немного тяжелее холодного; падая на черную дыру, горячий чайник выделит несколько больше энергии (на U/c^2 , где U – внутренняя энергия), чем холодный. Черная дыра работает как идеальный холодильник при $T = 0$, из которого никакими способами нельзя извлечь какую-либо энергию. Это значит, что КПД цикла с черной дырой в качестве холодильника, по Карно, будет равен единице. Возникает ситуация, очень напоминающая вечный двигатель второго рода, и уж во всяком случае нарушается теорема Нернста. Такой парадокс должен был неминуемо навести на мысль, что черная дыра не может иметь температуру $T = 0$.

Решение парадокса надо было искать в термодинамических свойствах черной дыры. Первая догадка состояла в следующем.

Если черная дыра имеет температуру, отличную от абсолютного нуля, то она имеет и энтропию. Если черная дыра сферически симметрична, не вращается и не заряжена, то энтропия может зависеть только от массы. Но энтропия (точнее, отношение S/k) – величина, которая не зависит от единиц измерения. Численное же значение массы, конечно, зависит от того, в каких единицах мы ее измеряем – в граммах или в миллионах тонн. По видимому, и энтропия черной дыры должна определяться отношением ее массы к какой-то стандартной эталонной массе. Но какой? Как все же должно выглядеть выражение для энтропии черной дыры?

Качественное решение задачи было придумано Бекенштейном. Внимание его привлекла одна теорема общей теории относительности. Теорема утверждала, что какие бы процессы ни происходили в системе, в которой есть черные дыры, суммарная площадь поверхностей черных дыр может только увеличиваться. Эта очень общая теорема похожа на теорему о возрастании энтропии. Площадь, так же как энтропия, величина аддитивная и, так же как и энтропия, зависит от массы черной дыры. Поэтому был соблазн предположить, что энтропия чер-

ной дыры просто пропорциональна ее площади: $S \sim A$. Но как свести концы с концами, если площадь A имеет размерность квадрата длины?

ЕДИНИЦЫ ПЛАНКА

В микромире нет своего масштаба длины. Из двух постоянных \hbar ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$) и c нельзя составить величину с размерностью длины или времени. Для этого надо взять еще массу. Тогда длину можно, например, составить так: $\frac{\hbar}{mc}$.

В общей теории относительности также нет масштаба длины, так как его нельзя составить из G и c . Но если привлечь на помощь массу, то длину можно составить так: $\frac{Gm}{c^2}$.

Объединим теперь обе длины $\frac{\hbar}{mc}$ и $\frac{Gm}{c^2}$, составив их геометрическое среднее $\left(\frac{\hbar G}{c^3}\right)^{1/2}$. При этом масса сократится. Это и есть единица длины, предложенная Планком.

После того как Планк ввел две фундаментальные постоянные \hbar и k , он заметил, что появилась возможность построить новую систему единиц, не связанную ни с какими искусственными эталонами. Это следующие единицы:

$$\text{длина } l_{\text{П}} = \left(\frac{G\hbar}{c^3}\right)^{1/2} = 5,110 \cdot 10^{-31} \text{ м},$$

$$\text{время } t_{\text{П}} = \left(\frac{G\hbar}{c^5}\right)^{1/2} = 1,7016 \cdot 10^{-43} \text{ с},$$

$$\text{масса } m_{\text{П}} = \left(\frac{\hbar c}{G}\right)^{1/2} = 6,189 \cdot 10^{-9} \text{ кг},$$

$$\text{частота } \omega_{\text{П}} = \left(\frac{c^5}{\hbar G}\right)^{1/2} = 0,5863 \cdot 10^{43} \text{ с}^{-1},$$

$$\text{энергия } \varepsilon_{\text{П}} = \left(\frac{\hbar c^5}{G}\right)^{1/2} = 0,5563 \cdot 10^9 \text{ Дж},$$

$$\text{температура } T_{\text{П}} = \frac{1}{k} \left(\frac{\hbar c^5}{G}\right)^{1/2} = 4,029 \cdot 10^{31} \text{ К}.$$

Единицы Планка удобны при расчете таких систем, где существенны эффекты как квантовые, так и гравитационные.

Но единицы Планка не только удобны, они обладают принципиальной особенностью. Их существование означает, что в природе, во Вселенной есть единственные масштабы, связанные одновременно и с квантовыми, и с релятивистскими свойствами мира. Постоянная Планка определила связь между энергией и частотой (масштаб кванта), скорость света – связь между массой и энергией (масштаб энергии). Естественно было предположить, что и единицы Планка определяют масштабы характеристик каких-то событий или объектов. Черная дыра (и ее энтропия) кажется удачным кандидатом для применения единиц Планка.

Предположим, что масштаб энтропии связан с постоянной длины $l_{\text{П}}$, т.е. что площадь поверхности черной дыры надо разделить на $l_{\text{П}}^2$ с каким-то коэффициентом, о котором, конечно, нельзя догадаться заранее. На основе таких, надо сознаться, не очень строгих рассуждений и была выдвинута гипотеза о том, что энтропия черной дыры должна иметь вид $S = \frac{\alpha A}{l_{\text{П}}^2}$, где коэффициент α надо вычислить из каких-то соображений особо. Такая догадка оказалась правильной. Коэффициент α был вычислен позднее Хоукингом. Он оказался равным $1/4$.

Зная энтропию, можно вычислить и температуру. Заменим площадь A ее выражением через гравитационный радиус:

$$A = 4\pi R_{\text{гр}}^2 = \frac{16\pi G M^2}{c^4}.$$

Используя единицы Планка, можно теперь написать формулу для энтропии:

$$S = 16\pi\alpha \left(\frac{M}{m_{\text{П}}} \right)^2.$$

Температура запишется в виде

$$T = \frac{1}{32\pi\alpha} \frac{m_{\text{П}}}{M} T_{\text{П}}.$$

Исключая из этих формул массу, будем иметь (в единицах Планка и при $\alpha = 1/4$)

$$ST^2 = \frac{1}{16\pi}.$$

Такое уравнение состояния ни на что не похоже. Из него следует, что чем выше температура, тем меньше энтропия, а при абсолютном нуле энтропия обращается в бесконечность.

Отсюда можно заключить, что либо в наших рассуждениях

имеется грубая ошибка, либо с черной дырой происходит нечто серьезное и она не «доживает» до абсолютного нуля. Но в рамках классических представлений парадокс разрешить оказалось невозможным.

ИЗЛУЧЕНИЕ ЧЕРНОЙ ДЫРЫ

Парадокс исчез, когда Хоукинг теоретически доказал, что вблизи черной дыры происходит рождение частиц. Неожиданным образом выяснилось, что теорема о возрастании площади поверхности черной дыры перестает быть строгой в квантовой механике и что энтропия черной дыры может уменьшаться за счет того, что вокруг нее создается поток фотонов, которые эту энтропию уносят.

Очень большой потенциал гравитационного поля вблизи черной дыры приводит к тому, что на ее поверхности рождаются пары фотонов (и другие частицы). Энергия этих фотонов (как и всех частиц вблизи черной дыры) равна нулю, поэтому они могут родиться «из ничего», не нарушая закона сохранения энергии. После рождения пары фотонов один из них уходит в черную дыру, а второй за счет освободившейся энергии улетает на бесконечность.³⁸ Система работает, как блок: один груз опускается, а за его счет поднимается другой. Результатом этого процесса будет уменьшение массы черной дыры (а значит, и ее поверхности), эквивалентное энергии улетевших фотонов.

Теория этого процесса очень сложна. Но результат интересен. Черная дыра излучает фотоны, спектр которых совпадает с распределением Планка, отвечающим температуре (в единицах Планка)

$$T = \frac{1}{8\pi} \frac{1}{M}.$$

Из этой формулы и следует, что коэффициент $\alpha = 1/4$.

Таким образом, черная дыра излучает как идеальное черное тело (неожиданно реализованное в космосе с очень большой точностью).

ГИБЕЛЬ ЧЕРНОЙ ДЫРЫ

Теперь становится ясным источник парадокса. Черная дыра – система неустойчивая, неравновесная, поэтому и понятие о температуре черной дыры – понятие не вполне точное.

³⁸ Можно (не очень строго) говорить, что фотоны, проваливаясь в черную дыру, приобретают отрицательную (потенциальную) энергию.

Температура черной дыры растет с уменьшением массы; рождение пар частиц приводит к уменьшению массы, а следовательно, и к повышению температуры. С ростом температуры интенсивность излучения увеличивается, а температура возрастает еще больше. В конце концов черная дыра должна сгореть совсем, причем сгореть за конечное время.

Расчет времени сгорания несложен. Несколько огрубляя схему, можно воспользоваться для этого формулой Стефана – Больцмана для излучения с единицы поверхности черной дыры и умножить результат на площадь поверхности. Ответ получается такой. Время жизни τ (в секундах) черной дыры с массой M (в граммах) равно

$$\tau = 2 \cdot 10^{-27} M^3.$$

Из этой формулы видно, что для $M = 10^{15}$ г время жизни $\tau = 2 \cdot 10^{18}$ с, что примерно равно возрасту Вселенной. Для больших масс время жизни возрастает.

Черные дыры с массой порядка массы Солнца (10^{33} г) имеют практически бесконечное время жизни. Температура таких черных дыр будет очень мала. Формулу для температуры можно написать так:

$$T = \frac{10^{26}}{M}.$$

При массе $M = 10^{33}$ г температура $T = 10^{-7}$ К.

Для всех небесных тел, а тем более для гипотетических гигантских черных дыр, которые, может быть, питают энергию Вселенную, температура практически равна абсолютному нулю. Эти объекты ничего не излучают: они – идеальные холодильники, которые позволяют реализовывать цикл Карно с коэффициентом полезного действия, почти равным единице.

История с черной дырой поучительна. Поведение черной дыры (чисто теоретическое) противоречило самим основам термодинамики. Выход обнаружился в квантовой механике. Такая же история была с третьим началом термодинамики, которое было постулировано Нернстом. Только после появления формулы Больцмана и квантовой механики стала ясной связь третьего начала с фундаментальными законами физики.

Законы микромира оказываются необходимыми для объяснения таких явлений, которые, казалось бы, относятся к макромиру. Взаимная связь между разделами физики столь сильна, что почти невозможно изменить что-либо в одном месте, не нарушив гармонии всей физической картины мира. Именно

поэтому оказались безуспешными попытки исправить теорию относительности или дополнить квантовую механику. Неизбежность этих теорий демонстрируется всей современной физической картиной мира.

НОВЫЙ ПАРАДОКС

Черные дыры с массой меньше 10^{15} г должны были давно сгореть. Есть ли черные дыры с большей массой, пока неизвестно.

Теоретические свойства черных дыр столь неожиданны, что интересно проследить за возможной судьбой маленькой черной дыры.

Излучение фотонов уносит массу и энтропию, температура черной дыры повышается. Рассмотрим черную дыру с массой 10^{15} г. Эта масса отвечает температуре 10^{11} К. Энергия фотонов при такой температуре будет иметь порядок величины $kT \sim 10$ МэВ. Такие фотоны могут рождают пары электрон – позитрон (массе такой пары отвечает энергия ~ 1 МэВ). Когда масса черной дыры станет еще в 1000 раз меньше и энергия фотонов возрастет в 1000 раз, начнется рождение и тяжелых частиц. Радиус черной дыры будет равен примерно $3 \cdot 10^{-14}$ см, т.е. примерно радиусу элементарных частиц. Здесь уже таится коварная ловушка. Когда черная дыра была еще большей, она в основном состояла из нуклонов – протонов и нейтронов. Но число нуклонов должно в природе сохраняться (также сохраняется и число электронов). При этом счет числа частиц ведется так, что пары частица – античастица отбрасываются. Говорят, что нуклоны имеют барионный заряд, равный единице, а антинуклоны – минус единице, и сохранение числа нуклонов формулируют как сохранение барионного заряда:

$$N \text{ (нуклонов)} - N \text{ (антинуклонов)} = \text{барионный заряд.}$$

Черная дыра, сгорая и уменьшаясь в размерах, не может уменьшить число нуклонов. В системе с размерами 10^{-14} см должно содержаться столько же нуклонов, сколько их было в звезде с массой 10^{15} г. Это кажется невероятным. Еще труднее понять, как могут нуклоны исчезнуть. Если барионный заряд не сохраняется, то проблемы нет. Черная дыра сгорит, и барионный заряд Вселенной уменьшится. Черная дыра представляется тогда неким механизмом, который «перерабатывает» тяжелые частицы в излучение. Такое решение выглядит странным. Если же барионный заряд сохраняется, то непонятно, какова будет

судьба остатка черной дыры с огромным барионным зарядом и малой массой. По-видимому, свойства такой системы не могут быть описаны без новых идей.

Вопрос о том, стабилен ли протон, может ли он превратиться, например, в позитрон, оказался в центре теории элементарных частиц. Есть теоретические основания ожидать, что протон в обычных условиях может превратиться в позитрон, только с очень малой вероятностью. Время распада, по очень грубой оценке, составляет $10^{31} - 10^{33}$ лет.

Сейчас начали строить первые экспериментальные установки для проверки теоретических предсказаний о распаде протона.

Термодинамика, примененная к черным дырам, привела к очень глубоким новым проблемам.

ОХЛАЖДЕНИЕ ПУЧКА АНТИПРОТОНОВ

Неожиданно и очень эффективно понятие температуры было использовано в идее создания протонных и антипротонных пучков, высказанной Г.И.Будкером.

Много лет назад, обсуждая происхождение космических лучей, Ферми рассматривал возможность ускорения частиц хаотическими магнитными полями в космосе. Возник вопрос, будут ли частицы ускоряться или замедляться, пролетая «магнитные облака». В статье Ферми по этому поводу написано: «Рассмотрим теперь быструю частицу, движущуюся среди таких блуждающих магнитных полей. Если этой частицей является протон с энергией несколько ГэВ, то он будет двигаться вокруг магнитной линии по спирали с радиусом около 10^{12} см до тех пор, пока не произойдет «соударение» с неоднородностью магнитного поля. При этом протон отражается несколько беспорядочным образом: в результате соударения может произойти как выигрыш, так и потеря энергии. Однако выигрыш энергии более вероятен, чем потеря. К этому выводу легче всего прийти, если заметить, что в конечном счете должно установиться статистическое распределение между степенями свободы блуждающих полей и степенями свободы частицы. Ясно, что равномерное распределение (по степеням свободы) соответствовало бы невообразимо высокой энергии...» В идеальном случае энергия протона должна была бы сравняться с энергией грандиозного облака. Этого, конечно, не произойдет.

Дальше в статье Ферми обсуждаются причины, которые не дадут установиться статистическому тепловому равновесию. Можно сказать, что передача тепла от блуждающих полей к протонам будет происходить очень медленно, но направление

потока энергии от полей к протонам устанавливается безошибочно. Красивое рассуждение, основанное на аналогии с выравниванием температур, позволило просто получить качественное решение трудной задачи.

Похожие рассуждения привели Г.И.Будкера к идее, которую используют на ускорителях. Пучок антипротонов, получаемый на ускорителе, состоит из частиц, импульсы которых разбросаны по направлениям. Это значит, что у частиц существует случайно распределенный поперечный импульс, причем ширина этого распределения довольно велика. Надо уменьшить этот разброс. Импульс в направлении пучка (продольный импульс) также несколько разбросан по величине, но этот разброс нас не интересует — он замаскирован большим импульсом частиц в пучке.

Распределение поперечных импульсов можно характеризовать некоторым подобием температуры. Чем больше разброс, тем больше «поперечная» температура пучка.

Идея состояла в том, чтобы вместе с пучком антипротонов, в смеси с ним, направить пучок электронов. Пучок электронов может быть сделан с очень малым разбросом поперечных импульсов, т.е. он будет иметь низкую «поперечную» температуру. Но если разброс импульсов у электрона мал, то электроны находятся в более упорядоченном состоянии (это и значит, что их поперечная температура мала, а у тяжелых частиц разброс велик — их температура выше) и возникает поток «тепла» от антипротонов к электронам. Поэтому пучок антипротонов будет «охлаждаться», а электронный пучок — «нагреваться». Разброс поперечных скоростей антипротонов будет уменьшаться. Это заключение можно было сделать, совсем не рассматривая подробности процессов взаимодействия антипротонов и электронов.

Такой способ коллимирования пучка антипротонов обещает быть эффективным. Для протонов метод охлаждения может сильно упростить работу по созданию «хороших» пучков, а для антипротонов без охлаждения вообще не видно путей к созданию пучка, пригодного для опытов. «Холодильник» Будкера представляет собой самый удивительный из холодильников.

ТЕМПЕРАТУРА И ДИСПЕРСИЯ

Конечно, использование понятия температуры для таких необычных систем, как частицы в космических лучах или пучки частиц, вылетающих из ускорителя, — идея очень красивая. Но у этой идеи есть один дефект: описанные системы на самом деле никакой температуры не имеют, как нет ее у толпы,

выходящей после футбольного матча со стадиона. Температура — это характеристика системы, находящейся в тепловом равновесии. Мы знаем, что в тепловом равновесии не все частицы (не все степени свободы) имеют одну и ту же энергию. Напротив, значения энергии частиц разбросаны вокруг некоторого среднего значения. Мы говорили уже о таком разбросе и характеризовали его специальной величиной — дисперсией $\delta(\epsilon)$, которая пропорциональна температуре системы. Мы даже говорили, что дисперсия может служить мерой температуры. Однако то, что верно для системы в тепловом равновесии, не обязательно верно для других случаев.

Разброс энергии частиц в пучке можно описывать дисперсией, но этой дисперсии нельзя, строго говоря, сопоставить никакой температуры. Тем не менее, утверждение о том, что энергия перетекает от системы с большим разбросом энергии (с большой дисперсией) к системе, у которой дисперсия меньше, в большинстве случаев правильно. Можно вычислить, что при таком процессе возрастает энтропия, а только она управляет течением тепловых процессов в природе. Именно поэтому можно заменять слово «дисперсия» словом «температура» и не допускать ошибку.

Но это можно делать лишь до поры до времени. Если две системы имеют равные дисперсии, но не находятся в тепловом равновесии (хотя бы одна из них), то между ними может существовать поток энергии. Этого не могло бы быть, если бы у систем были одинаковые температуры. В какую же сторону будет происходить передача энергии? Ответить на этот вопрос можно лишь подсчитав изменение энтропии. Передача энергии будет происходить так, чтобы энтропия увеличивалась. Управляет процессами энтропия, температура же в этом смысле — понятие не столь общее.

Нелишним будет отметить, что похожие замечания надо было сделать и при рассказе об отрицательных температурах, и о неравновесном заселении уровней энергии.

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Нас не должно удивлять, что в одном объеме могут существовать разные температуры. Потоки тепла (или энтропии) от спинов к решетке, от магнитных облаков к протону и многие другие примеры иллюстрируют процессы установления теплового равновесия, когда тепло передается от более хаотической системы (большие T) к более упорядоченной (малые T). Первым примером такого процесса было броуновское

движение. Оно было открыто в 1827 году английским ботаником Р. Броуном, который в своей статье (1828 г.) описал беспорядочное движение маленьких пылинок в жидкости, наблюдаемое в сильный микроскоп.

Интересно, что это явление почти сразу связали с движением молекул жидкости, но потом почему-то эта точка зрения была отвергнута, и даже в начале XX века броуновское движение стали объяснять потоками в жидкости.

В 1905 году в Энциклопедическом словаре Брокгауза и Эфрона было написано: «Долгое время многие думали, что явление обуславливается действительным молекулярным движением внутри жидкости. Такого мнения придерживался еще в 1863 году Винер. Но тотчас же после открытий явления высказывались и другие взгляды на причину его...» Так что от проблемы броуновского движения предпочитали отворачиваться. Поэтому, когда в 1905 году появилась работа Эйнштейна «О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц», в ней не было даже ссылки на броуновское движение. Теория собственно броуновского движения содержалась лишь в публикации следующего года.

Суть теории броуновского движения состоит в том, что в тепловом равновесии (в классической кинетической теории газов) все степени свободы следуют на равных основаниях закону равномерного распределения.

Пылинки в жидкости образуют систему – идеальный газ частиц, хотя и не взаимодействующих между собой, но взаимодействующих с частицами жидкости, в которой они плавают. Вообразим себе, что все эти пылинки остаются неподвижными. Это означало бы, что температура «газа» из пылинок была бы равна абсолютному нулю. Тогда неизбежно возникнет поток тепла от жидкости к пылинкам, который не прекратится до тех пор, пока на каждой степени свободы пылинки не накопится энергия, равная $\frac{1}{2} kT$. Пылинка будет участвовать в тепловом движении наравне с частицами жидкости.

Рассматривая пылинку- шарик с радиусом r_0 , движущуюся в жидкости с коэффициентом вязкости η , Эйнштейн получил формулу для среднего квадрата ее смещения Δ (t – время):

$$\langle \Delta^2 \rangle = \frac{kT}{8\pi\eta r_0} t.$$

Еще до работы по теории броуновского движения Эйнштейн обратил внимание на то, что из наблюдения явления диффузии,

обусловленного движением молекул вещества, растворенного в жидкости, можно определить постоянную Авогадро. Для этого надо найти из опыта k и воспользоваться известным значением универсальной газовой постоянной: $N_A = R/k$. Эйнштейн это и сделал. Полученное им значение $N_A = 3,3 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ близко совпадало с принятым тогда значением. Расчет Эйнштейна был ярким доказательством реальности молекул, в чем в 1905 году еще многие сомневались.³⁹

Из формулы для среднего квадрата смещения мы видим, что, измеряя смещение пылинки, можно определить температуру жидкости. Этот способ должен быть, в принципе, очень обещающим. Пылинки – это идеальный газ. Тепловое равновесие устанавливается быстро. Трудно только точно измерить Δ^2 .

Можно рассмотреть и другие примеры броуновского движения. Скажем, вместо пылинки можно рассмотреть шарик радиусом r_0 , который может не только двигаться поступательно, но и вращаться. Можно вычислить средний квадрат угла поворота шарика вокруг своей оси $\langle \theta^2 \rangle$. Эйнштейн дал следующую формулу:

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{kT}{4\pi\eta r_0^3} t.$$

Шарик может служить термометром, причем для измерения отношения температур не надо знать значение k . Нетрудно получить аналогичную формулу для шарика, который закреплен на невесомой пружинке с коэффициентом упругости α . Приравняв среднюю потенциальную энергию шарика $\frac{\alpha}{2} \langle x^2 \rangle$ (как для частицы в газе) обычной величине $\frac{1}{2} kT$, получим для среднего квадрата смещения

$$\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{\alpha}.$$

Приделайте сбоку от шарика шкалу – и термометр готов!

³⁹ Полезно отметить, что среднее смещение пылинки – это среднее по времени, вычисленное для одной пылинки. Эйнштейн использовал, как мы знаем, среднее по времени, а не среднее по частицам, как считали в то время в кинетической теории газов. Это позволило ему решить задачу о броуновском движении.

ФЛУКТУАЦИЯ

Говоря о температуре, энтропии, мы следовали взглядам термодинамиков XIX века. Предполагалось, что эти величины имеют строго заданное значение в каждой точке и в состоянии теплового равновесия температура и давление строго постоянны по объему. Эти предположения лежали в основе и первого и второго начала термодинамики.

На самом деле, конечно, все величины изменяются со временем и с координатами. Выводя формулу для давления газа на стенку, мы говорили лишь о среднем давлении. Если бы можно было следить за давлением подробнее, измеряя его через каждые τ секунд (где τ так мало, что число ударов о стенку за время τ было бы небольшим), то прибор показал бы, что давление все время колеблется, флуктуирует. Так как давление пропорционально плотности энергии в единице объема, то с его изменением изменяется также и энергия. Флуктуации энергии (как и других величин) удобно было бы характеризовать отклонением ее величины от средней $(\epsilon - \epsilon_{\text{ср}})_{\text{ср}}$. Но эта величина в среднем равна нулю.⁴⁰ Поэтому естественно характеризовать флуктуации средним значением квадрата этой величины:

$$\delta(\epsilon^2) = \langle (\epsilon - \epsilon_{\text{ср}})^2 \rangle = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2.$$

Эта величина называется средней квадратичной флуктуацией. Именно о ней обычно идет речь, когда говорят о флуктуациях. Вычислять флуктуации – дело трудное, и мы приведем только несколько окончательных результатов.

Для флуктуации давления получается формула

$$\delta(p^2) = \frac{c_p}{c_v} \frac{p^2}{N},$$

или

$$\frac{\delta(p^2)}{p^2} = \frac{c_p}{c_v} \frac{1}{N},$$

где N – число частиц в системе. Это и есть оценка точности самого понятия давления. Так как N обычно велико, то флуктуации давления обычно очень малы.

⁴⁰ Отклонение в меньшую сторону и отклонение в большую сторону взаимно компенсируются.

Аналогичная формула для флуктуации температуры одноатомного газа имеет вид

$$\frac{\delta(T^2)}{T^2} = \frac{3}{2} \frac{1}{N}.$$

Такие формулы показывают, сколь точны в обычных условиях термодинамические понятия. Обе формулы – для флуктуации давления и для флуктуации температуры – почти совпадают. Обе они утверждают, что точность этих понятий растет, как корень квадратный из числа частиц:

$$\frac{\sqrt{\delta(p^2)}}{p} \sim \frac{\sqrt{\delta(T^2)}}{T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Так, для 1 мм^3 газа (при давлении 1020 гектопаскалей) $N \approx 10^{16}$, и относительные флуктуации составляют примерно 10^{-16} . Значит, для такого количества газа давление и температура имеют точный смысл.

Но мы начали разговор о флуктуациях не только для обоснования привычных понятий, а для того, чтобы найти способ измерения температуры. Написанные выше формулы ничего нам в этом смысле не добавляют, так как измерять флуктуации термодинамических величин очень трудно. Дело становится несколько проще, если перейти к величинам электрическим.

В электрической цепи, в которой нет ЭДС, ток не идет. По крайней мере, это следует из закона Ома. В действительности это не совсем так. Вернее, это утверждение строго справедливо лишь при абсолютном нуле, когда нет флуктуаций. При других температурах возникает случайный ток, тепловое движение электронов случайно становится упорядоченным.

Величина флуктуации тока была вычислена Найквистом в 1927 году. Возникающий ток не может быть, естественно, постоянным, а с равной вероятностью возникает ток разной частоты. Вместо тока можно говорить о флуктуационной ЭДС. При частоте ω такой, что $\hbar\omega \ll kT$, для полосы частот $\Delta\omega = 1$ она определяется формулой

$$\langle \varepsilon_{\omega}^2 \rangle = \frac{2kTR(\omega)}{\pi},$$

где $R(\omega)$ – сопротивление цепи при частоте ω . На флуктуационную ЭДС можно смотреть как на свидетельство тепловых

колебаний электромагнитной системы. Полученная формула уже может служить основой для измерения температуры. Однако физики, занимающиеся устройством температурной шкалы, нашли еще лучший метод.

Для того чтобы понять, о чем будет идти речь, надо сначала объяснить, что такое шум, точнее — что такое белый шум.

Вернемся к проводнику, находящемуся при температуре T . Пусть теперь по нему течет ток, который питает, например, обмотки магнита микрофона; это простейшая схема телефонной линии. Из-за тепловых эффектов на ток, несущий какую-то полезную информацию, наложатся случайные переменные токи, которые будут восприниматься микрофоном и создавать шумовой фон. Такой шум можно представить спектром зависимости интенсивности сигнала от частоты. Если этот спектр отвечает хаотическим помехам, то шум называют белым — белый шум не несет никакой информации, кроме информации о температуре. Шум сопутствует любому электромагнитному явлению. Его не обязательно регистрировать микрофоном и воспринимать как звук. Шумом и, в частности, белым шумом называют флуктуацию любой физической величины. Выбирая разные явления, можно, наконец, найти идеальный (по крайней мере с точки зрения теории) метод измерения температуры.

К сожалению, как всякий современный прецизионный метод, метод измерения шумов имеет сложную теорию, и можно лишь в виде примера сообщить, что, измеряя шумы в так называемом переходе Джозефсона (два сверхпроводника, разделенные тонким слоем изолятора), удалось измерить температуру плавления гелия по термодинамической шкале с точностью до пяти знаков.

ДЕМОН МАКСВЕЛЛА

Мы можем теперь рассказать о парадоксе, который много лет служил темой дискуссий и который очень хорошо проверяет «на прочность» статистическую физику и ее отношение ко второму началу термодинамики. В термодинамике все было ясно: процессы идут так, что энтропия возрастает, и никакого способа нарушить этот закон нет. Но если на атомы и молекулы вещества смотреть как на материальные точки, которые подчиняются законам механики, справедливость закона возрастания энтропии становится, по меньшей мере, подозрительной. Раз уж можно смешать порцию атомов, движущихся быстро (высокая температура), с атомами, движущимися медленно (низкая температура), и получить систему атомов, движущихся так, что их распределение описывается распределением

Максвелла с некоторой средней температурой, то почему нельзя сделать и обратную процедуру – разделить каким-то образом быстрые и медленные атомы? Механике такая затея никак не противоречит. Может быть, механика позволит как-то обойти второе начало термодинамики?

Проблема лучше всего выясняется, если призвать на помощь так называемый демон Максвелла.

Вообразим себе маленькое существо, которое может видеть атомы. Посадим такого демона в ящик с газом и, устроив в стенке ящика маленькое отверстие с дверцей, научим его профессии швейцара: открывать дверцу, когда к ней подлетает быстрый атом, давая атому вылететь, и закрывать ее, когда к дверце подлетает атом медленный. Какой атом считать быстрым и какой медленным – предоставим ему решать самому. Наделим только его возможностью очень быстро измерять скорость подлетающих атомов. Через некоторое время обнаружится, что средняя скорость атомов в ящике уменьшилась – газ охладился. Действия демона привели к нужному результату.

Чтобы получить другой результат, надо изменить инструкцию, данную швейцару. Надо просить его открывать дверцу перед медленными молекулами и закрывать перед быстрыми. В этом случае газ будет не охлаждаться, а нагреваться. Казалось бы, если законна первая инструкция, то почему бы не испытать и другую? С помощью демона, таким образом, можно построить простой прибор для нагревания, который не потреблял бы никакой энергии. Он просто делил бы газ на две части с разными температурами, но с той же суммарной энергией. Такой вечный двигатель второго рода ничуть не хуже «нормального» вечного двигателя. У него есть только один недостаток – он так же неосуществим.

Ясно, что дело в демоне и что ему приписаны какие-то свойства, противоречащие законам физики. Парадокс был разрешен Сциллардом в 1928 году.

Прежде всего выясним, какой величины должен быть демон по сравнению с размерами молекул. Если бы демон состоял из одной или нескольких молекул, то он сам совершал бы броуновское движение и в его системе координат (скорость которой будет хаотически изменяться) ему трудно было бы измерить скорость других молекул и он не мог бы стоять все время около дверцы, чтобы вовремя ее открывать и закрывать. Отсюда следует сделать вывод, что демон должен быть маленький и тяжелый, чтобы он мог стоять около входа практически неподвижно. Но тогда нас ждет другая неприятность: удары молекул не смогут

сдвинуть его с места и, чтобы почувствовать эти удары, измерить скорость этих молекул, у него в руках должен быть легкий прибор, который отзывался бы на эти удары, например легкая пластинка, подвешенная на нитке. Но какого размера должна быть пластинка? Если очень маленькая, то она не будет стоять неподвижно... И все рассуждения повторяются сначала.

Чтобы демон мог выполнять свои функции, надо его самого или его прибор держать при очень низкой температуре, например охлаждая все время жидким водородом. Тогда его тепловое движение прекратится, и он сможет измерять скорости молекул. К тому же ему не обязательно считать отдельные молекулы, и он может следить за флуктуациями потоков, открывая дверцу, когда температура немного повысится из-за флуктуаций. Таким путем демон смог бы, в принципе, извлекать энергию из хаотического движения, но из этих его действий нельзя было бы извлечь пользу. Энергия, затраченная на охлаждение самого демона, на подавление его собственных флуктуаций, его броуновского движения, по меньшей мере была бы равна энергии, им заработанной.⁴¹

Получение любой информации в нашем мире требует затрат энергии. Второй закон термодинамики нарушить нельзя. Это один из самых могучих законов нашего мира. Обойти этот закон нельзя и в электрической цепи.

Было бы соблазнительно получить энергию, используя ток, случайно возникающий в замкнутой цепи. Здесь демоном могла бы служить простая электроплитка, которая нагревалась бы пропорционально квадрату тока (по закону Джоуля – Ленца). Поскольку никакой ток не может охлаждать плитку, то суммарный эффект будет всегда положительный: редко и немного, но плитка будет греться!

Новое рассуждение почти правильно. Мы на самом деле подошли к идее вечного двигателя второго рода. К сожалению, и здесь нам помешают флуктуации температуры самой плитки. Ее температура будет изменяться, хаотически увеличиваясь и уменьшаясь независимо от величины тока. Если же мы подавим флуктуации в плитке, поместив ее в холодильник, то идея сработает – тепло потечет от электрической цепи в холодильник, но это уже будет обычная тепловая машина с нагревателем – комнатой.

⁴¹ Серьезно говоря, это означает, что прибор для извлечения энергии из флуктуации не может быть ни молекулярных размеров, ни макроскопических. В обоих случаях из него нельзя было бы извлечь никакой практической пользы.

Но из каждого примера надо уметь извлекать пользу. Есть она и в нашей истории. Так как никакой демон не может нарушить второе начало термодинамики, даже используя самые хитрые приспособления, то отсюда следует, что законы флуктуации не могут зависеть от деталей приборов, а определяются лишь температурой, давлением и другими макроскопическими параметрами. Именно поэтому измерение флуктуации оказывается самым лучшим решением старой задачи измерения температуры.

Мораль состоит в том, что никакое механическое приспособление не может помочь в преодолении ограничений, накладываемых общим законом возрастания энтропии.

ДЕМОН И АНТИПРОТОНЫ

Рассказ о демоне Максвелла полезно заключить историй о том, как этого демона заставили работать с большой пользой для науки.

По воле своего создателя демон наделен способностью следить за отдельными частицами и в нужное время умеет подправлять их движение. Но даже демон не может нарушить физические законы и на свою работу он должен тратить энергию. Потратив же энергию, он может уменьшить энтропию системы. Но мы знаем, что изменение энтропии в обратимом процессе связано с расходом тепла: $\Delta S = \Delta Q/T$, значит, уменьшая энтропию, демон будет отбирать тепло, а следовательно, и понижать температуру, уменьшая тепловое движение частиц.

Роль демона в нашей истории играет прибор, установленный на пути пучка антипротонов в большом магнитном кольце, где антипротоны постепенно накапливаются на круговой орбите для будущих опытов. Из-за того что скорости антипротонов не направлены строго по касательной к окружности, они отклоняются от своего пути то внутрь идеальной орбиты, то наружу, и задача демона погасить эти колебания (их называют бетатронными) и вернуть убегающие антипротоны на орбиту. Прибор (детектор) устроен так, что он измеряет положение частиц, пролетающих мимо него. Если он обнаруживает, что частица ушла с траектории и летит неправильно, то он посылает сигнал другому прибору, который называют толкателем (киккером), расположенному впереди по движению частиц. Сигнал передается по хорде, которая, как известно, короче дуги окружности, так что сигнал успевает предупредить толкатель до прихода «убегавшей» частицы. Роль толкателя состоит в том, чтобы электрическим импульсом толкнуть частицу в

нужном направлении и таким образом способствовать уменьшению разброса антипротонов, не давая пучку расширяться.

Этот процесс должен напомнить нам об идее Г.И.Будкера о «новосибирском холодильнике», о котором мы уже говорили.

По идее Будкера, «охлаждать», т.е. сжимать пучок антипротонов, должны были электроны, хорошо сформированный пучок которых понижал энтропию антипротонов и тем самым уменьшал разброс скоростей. Оказалось, однако, что для больших ускорителей метод Будкера пришлось видоизменить, и новый вариант, предложенный немецким физиком Ван дер Меером, был реализован в Европейском центре ядерных исследований в Швейцарии (ЦЕРН). О нем и идет речь.

Простая идея возвращения каждой частицы на орбиту оказывается не такой простой на практике. Антипротоны двигаются по орбите не по одиночке. Если бы антипротоны летели на больших расстояниях друг от друга, то «толкатель» успевал бы подправлять движение каждой частицы в отдельности. Но частицы летят сгустками, и толчки получают одновременно как та частица, которой удар был предназначен, так и те, которым он совсем не нужен. Поэтому, кроме полезных толчков, каждая частица получает и много ненужных ей случайных толчков. От этих толчков метод и получил название «стохастического метода охлаждения» от греческого слова «стохастикос» — угадывающий (стохастическими называют случайные процессы в физике).

Пучок антипротонов от случайных толчков, естественно, ухудшается, его «температура» повышается, повышается и разброс частиц. Охлаждение пучка осуществляют только точные удары демона.

Оказывается (это и есть главное в новой идее), что можно так подобрать режим работы приборов, что стохастические удары подавляются точными и пучок антипротонов все же охлаждается. Название «стохастический метод», по сути дела, неправильное — охлаждение достигается точными ударами. Из-за случайных ударов работа демона оказывается в сильной степени необратимой. Но даже большие потери энергии оправдывают себя, когда речь идет о такой трудной задаче, как получение хорошего пучка антипротонов.

Остается сказать, что стохастический метод сыграл решающую роль в создании встречных пучков протонов и антипротонов (с энергией частиц порядка 270 МэВ); во встречных столкновениях этих частиц были открыты новые частицы W^+ -, W^- - и Z^0 -бозоны, переносящие слабое взаимодействие. Ван дер

Меер разделил в 1984 году Нобелевскую премию с Руббиа за открытие этих частиц. К сожалению, Г.И.Будкер не дожил до торжества своей идеи.

ВВЕРХ ПО ШКАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Вернемся к идеальному газу. Шарики, не сталкивающиеся между собой, оказались хорошей моделью для описания многих свойств газа, который находится в тепловом равновесии. Эту модель и использовали физики прошлого века. Но тогда еще не знали, что атомы не шарики, а сложные системы, состоящие из многих частиц. Поэтому вполне уместно задать вопрос: до каких пор мы можем не думать о том, что в атомах есть электроны и ядра, и считать их просто материальными точками, имеющими только три степени свободы? Ответ связан с квантовой механикой. В атоме электроны движутся несвободно, и нельзя, слегка толкнув их, добавить им энергию подобно тому, как атом изменяет свою энергию, сталкиваясь с другим атомом или со стенкой. Чтобы электроны в атоме изменили свое движение, или, как принято говорить, изменили свое состояние, надо передать им не сколь угодно малую порцию энергии, а конечную, отвечающую энергии возбуждения атома. Атом (подобно тому, как это было у спинов в магнитном поле) может находиться лишь в состояниях с определенной энергией. В обычных атомах энергия возбуждения составляет десятые доли электронвольта: меньшей энергии атом просто не может воспринять. Одна десятая электронвольта соответствует температуре примерно 1000 К. При температурах такого порядка многие тела начинают светиться, подтверждая этим факты возбуждения электронов.

При температурах, несколько больших (10000 К и выше), электроны при столкновениях атомов могут отрываться от атомных оболочек и вместе с ионами вступать в состав газа. Идеальный газ при этом «кончается», и в сосуде оказывается смесь электронов и ионов, свойства которой будут весьма далеки от свойств газа, к которым мы привыкли при обычных температурах. Смесь ионов и электронов (к которой, конечно, примешиваются и нейтральные атомы) называют плазмой. Плазма была раньше довольно редким объектом исследования: с ней имели дело лишь в газовом разряде и о ее свойствах мало кто знал. Сейчас плазму называют четвертым состоянием вещества, с ней имеют дело те, кто занимается ускорителями, астрофизики и особенно ученые, работающие над проблемой освоения термоядерной энергии.

Термоядерная плазма очень горячая, в нее входят нейтроны, выбитые из легких ядер, — энергия нейтронов составляет тысячи электронвольт, десятки миллионов градусов. Конечно, градусы здесь условные — полного теплового равновесия в такой плазме нет и речь обычно идет о характеристике средней энергии.

Термояд — не наша тема, и мы лишь обратим внимание на то, что в плазме с ростом температуры (т.е. энергии) в игру вступают все новые степени свободы: чем выше температура, тем больше частиц участвует в тепловом равновесии. С уменьшением температуры нейтроны «возвращаются» обратно в ядра, электроны «сажаются» на свои орбиты; степени свободы вымерзают совсем так, как говорил Нернст, который, конечно, не мог и предполагать, каким окажется механизм «замерзания степеней свободы». При еще больших температурах электроны и позитроны рождаются из вакуума — это температура масштаба $10^9 - 10^{10}$ К. При температурах порядка 10^{13} К рождаются нуклоны. Такие процессы бурно развивались на ранних этапах существования Вселенной.

Температуры, о которых мы сейчас говорим, измерять прямо невозможно. Нет термометра, который можно было бы «засунуть» в плазму. Температуру оценивают по излучению, по энергии частиц, вычисляют... Но десятки миллионов градусов в лаборатории сейчас становятся реальностью.

Можно, конечно, спросить: а в чем хранить нагретый до миллионов градусов газ? Вот это делать научились: газ «подвешивается» в вакууме сложной системой магнитных полей (их называют «бутылками», «пробками» и другими странными словами).

В заключение зададим вопрос: о какой самой большой температуре имеет смысл говорить (конечно, не измерять)? Такая температура есть в списке планковских единиц. Это температура $T_{\text{П}} = 4 \cdot 10^{31}$ К, которой соответствует энергия $4 \cdot 10^{27}$ эВ = $4 \cdot 10^{18}$ ГэВ.

Плазма с такой температурой, как сейчас думают, существовала в самом начале развития Вселенной. Охлаждение этой сверхрелятивистской плазмы, сопровождающееся фазовыми переходами, вело к современной Вселенной. Здесь начинается область науки и фантазии, в которую мы сейчас входить не будем.

КАК ТЕРЯЕТСЯ ПАМЯТЬ?

Мы рассказали о том, как первые представления о столкновениях частиц превратились в термодинамику и статистическую физику. Но развитие науки не следовало по строго логическому пути. Начало ее основывалось на законах классической механики Ньютона, но вслед за тем в ней появились понятия вероятности и теплового равновесия, которые были для механики чужеродными.

Сыщик из детективного романа восстанавливает траекторию пули, застрявшей в стене. Но никто не может восстановить начальную температуру двух порций газа после того, как установилось тепловое равновесие в их смеси. Системы в классической механике помнят о своей истории; газ, как и любая другая статистическая система, о ней не помнит. Хотя интуитивно оба заключения и кажутся естественными, однако каким образом они могут сосуществовать в физике, было неясно.

С конца XIX века математики и физики старались преодолеть логический барьер, стоящий на пути от уравнений движения механики Ньютона к теории Максвелла – Больцмана, оперирующей с вероятностями.

Методы механики позволяют решить с любой точностью задачу о движении частиц, если точно заданы их координаты и скорости в какой-то момент времени t_0 . Более того, эту задачу можно решить как для времен $t > t_0$ («предсказание»), так и для времен $t < t_0$ («воспоминание»). Небесная механика умеет как предсказывать движение небесных тел и космических кораблей, так и восстанавливать их движение в прошлом (например, вычислять встречи с кометами или время солнечных затмений, случившихся в древности). Решить задачу нового типа выпало на долю Максвелла.

Максвелл принял участие в конкурсе, объявленном Лондонским Королевским обществом, на лучшее исследование, посвященное природе колец Сатурна. Необходимо было объяснить стабильность колец, объяснить, почему кольца не падают на поверхность планеты или не рассеиваются в космическом пространстве, разваливаясь на куски. Максвелл доказал, что кольца не могут быть сплошными, потому что в сплошном кольце, которое вращается с постоянной скоростью, скорость в каждой его точке должна быть равна первой космической скорости $v = (GM_C/R)^{1/2}$ (здесь M_C – масса Сатурна). Скорость обратно пропорциональна корню квадратному из расстояния от центра R , а значит, угловая скорость пропорциональна $R^{-3/2}$. Поэтому

кольцо не может двигаться с постоянной угловой скоростью, которая не зависит от R , — его разорвут центробежные силы.

Но доказав, что кольца не могут быть сплошными, следовало считать, что они состоят из большого числа сравнительно маленьких обломков и для описания их движения естественно использовать вероятностные представления, рассматривая не движение отдельных осколков, а изменения функции распределения.

Когда Максвелл начал изучать поведение газа, он уже был готов с самого начала к тому, что теория должна иметь дело не с поведением отдельных частиц, описываемых уравнениями механики, а с их статистическими средними, полученными усреднением физических величин по большому числу частиц или по большому числу столкновений. Для описания поведения систем такого рода Максвелл использовал функцию распределения. Получить эту функцию строго Максвелл не мог; каждый раз приходилось явно или не явно постулировать хаотичный характер движения частиц. Но если не требовать большой строгости, можно написать уравнение, которое описывает, как зависит функция распределения от времени. В простейшей форме такое уравнение называют кинетическим уравнением Больцмана. Уравнения Больцмана заменили в статистической физике уравнения Ньютона. Вместе с ними исчезли и координаты, и скорости отдельных частиц. Если они и появляются (например, в броуновском движении), то они выступают как некоторые средние значения, флуктуирующие под действием теплового движения молекул.

При решении задачи механики обычно задают начальные данные — значения всех координат и скоростей в какой-либо начальный момент времени, тогда решение уравнения Ньютона определяет, как изменяются эти величины со временем. Начальные значения определяют все поведение системы при условии, конечно, что мы точно знаем, какие силы действуют все это время на частицы, как и с кем они взаимодействуют.

Изменение начальных условий изменяет судьбу системы. Начальные данные сохраняются в свойствах системы и могут быть из нее извлечены в любой другой момент времени. Это свойство и называют памятью системы — система запоминает свою начальную историю. Более того, система содержит и все, что нужно для предсказания ее поведения в будущем, она «знает» свое будущее.

Система, описываемая статистической механикой — такую систему называют стохастической, — памяти лишена. Свойства газа в сосуде не зависят ни от начальных условий, ни от формы сосуда, ни от его размеров.

Если не происходит потерь и если газ вращается, то газ сохраняет свою энергию и угловой момент. Однако если у системы есть потери, то даже «память» о его энергии теряется. Так, скорость парашютиста при приземлении никак не связана с его начальной скоростью – сопротивление воздуха поглотило большую часть его кинетической энергии, превратив ее в тепло.

Предположение о стохастичности системы оказывается (и мы это демонстрировали) полезным при вычислениях. Принцип хаоса позволяет вывести распределение Больцмана, формулы броуновского движения, потому что в полном хаосе динамику газа можно описывать как последовательность никак друг с другом не связанных столкновений.

С другой стороны, в модели, в которой газ рассматривается как набор упруго сталкивающихся шаров, казалось бы, ничто не может стереть память, так как каждое столкновение определяется столкновением предыдущим. Особенно хорошо это видно, если газ находится в сосуде, имеющем форму куба, и его молекулы сталкиваются только со стенками, а угол падения всегда равен углу отражения. Траектории молекул легко могут быть построены, и никакого сходства с хаотическим движением газа возникнуть в такой модели не может.

Ответить на вопрос, в каких условиях возникает стохастичность (хаос), оказалось весьма трудным. Обычная точка зрения связывала хаос с очень большим – в пределе бесконечно большим – числом частиц, которые после большого числа столкновений заполняют все пространство и принимают все допустимые значения скоростей. Законы вероятностей появлялись как следствие законов больших систем и достаточно большого времени их развития. Однако реальные физические системы слишком быстро приходят в состояние теплового равновесия, так быстро, как механизм медленной механической эволюции не мог обеспечить. Время релаксации – так называют «время забывания» – требовало другого объяснения, другого, хотя бы дополнительного, механизма. Постепенно становилось ясным, что быстрая потеря памяти должна реализоваться и, как оказалось, действительно реализуется в системе с небольшим числом частиц.

ГАЗ ЛОРЕНЦА

Еще в начале XX века Х.Лоренц, один из предшественников Эйнштейна в создании теории относительности, изучал простую теоретическую модель, которая обладала интересными свойствами.

Так как движение молекул газа в трехмерном пространстве

рассчитывать очень трудно, Лоренц ограничил себя решением двумерных задач, т.е. задач, в которых частицы – молекулы – двигаются в одной плоскости.⁴² Он еще больше упростил задачу, считая, что частицы совсем не сталкиваются между собой, а сталкиваются с препятствиями – неподвижными круглыми дисками, расположенными в беспорядке по всей плоскости. Столкновение с дисками предполагалось упругим, так что молекулы при столкновениях изменяли лишь направление своей скорости, но не изменяли ее величину (т.е. сохраняли свою энергию). Отражение молекул от дисков подчинялось оптическому закону – равенству угла падения и угла отражения. Мы помним пример с кубическим ящиком, в котором молекулы отражались упруго от его стенок и никак не запутывали свою траекторию. В модели газа Лоренца все происходило совсем иначе.

Если бы все в устройстве модели было идеальным, то траекторию каждой частицы можно было бы предсказать, эта модель мало отличалась бы от модели газа в кубике и газ Лоренца сохранял бы память. Но здесь в игру входит новый фактор – неустойчивость движения. Если столкновение не совсем упругое и угол отражения слегка отличается от угла падения, если диски не совсем круглые или если какие-либо другие возмущения нарушают слегка движение, то маленькие ошибки, отклонения от идеального движения быстро накапливаются, траектория после небольшого числа столкновений становится очень запутанной, а положение частицы и направление ее скорости оказываются практически случайными. Ошибки эти могут быть даже не реальными, а появляться в процессе вычислений, в результате округления, отбрасывания последних знаков в получаемых числах. Случайные ошибки хорошо имитируют неточность модели.

Поведение молекул в газе Лоренца можно описать более аккуратно. Предположим, что узкий пучок частиц входит в игру в какой-то точке плоскости. Скорости всех молекул в этом пучке практически одинаковы, так что угол между скоростями любых двух частиц очень мал. При столкновениях молекул с дисками этот угол быстро растет и пучок частиц быстро размазывается. Частицы, летевшие вначале параллельно друг другу, разбегаются в разные стороны: их траектории быстро становятся совсем непохожими. Во многих случаях угол α между двумя траекториями, равный α_0 (почти нулю) вначале, растет со временем по экспоненциальному закону: $\alpha = \alpha_0 \exp(1/\tau)$. Величина τ опре-

⁴² Сейчас с помощью ЭВМ задача Лоренца решается полнее.

деляет скорость роста угла и называется временем релаксации. Можно сказать, что скорости молекул «размешиваются» и становятся стохастическими за время порядка τ .

РАЗМЕШИВАНИЕ

Важность размешивания в процессе установления теплового равновесия и роль неустойчивости в этом процессе были темой докторской диссертации советского физика Н.С. Крылова.⁴³ Исследования неустойчивости самых разных физических систем и развитие хаоса захватывают сейчас новые направления и развиваются с каждым годом.

Размешивание траекторий, о котором только что говорилось, играет важную роль в процессах стохастизации и определяет время релаксации. В отличие от газа Лоренца, в реальных столкновениях изменяется не только направление скорости, но и ее величина, так что частица вполне забывает свою начальную скорость.

Понятие неустойчивости обычно связывают с неустойчивым равновесием. Палка, поставленная вертикально, – классический пример неустойчивого состояния: самое маленькое отклонение от вертикали приводит к падению палки. Если мы будем отмечать направление, в котором палка упала на пол, то, проведя опыт много раз, мы обнаружим, что все направления окажутся равноправными. А если, например, окажется, что палка падает в одном направлении чаще, чем в другом, то мы будем вправе предположить, что существует какая-то внешняя случайная причина, которая ответственна за такое странное поведение палки.

Поставив палку на конец пальца, можно, придавая пальцу колебательное движение, добиться устойчивости палки – малые отклонения регулируются движением пальца. Можно доказать, что такая система динамически устойчива.

Примером неустойчивого движения может служить подброшенная монета. Ее падение на одну или другую сторону – герб или решетка – определяется столь малыми деталями в начальных условиях, что результат принято считать случайным. Монету, выпадающую гербом чаще, чем решеткой, можно с уверенностью объявить фальшивой.

Система называется устойчивой, если ее движение или состояние не нарушается малыми возмущениями. Пример: шарик на дне ямки. Неустойчивость, напротив, характеризуется тем, что

⁴³ Николай Сергеевич Крылов (1915–1949) был учеником В.А. Фока. Его работы лежат в основе современной статистической физики.

даже самые небольшие воздействия приводят к сильным изменениям, растущим к тому же со временем. Пример: шарик на острие.

Газ Лоренца служит примером того, как понятие неустойчивости относится к системам, не находящимся в равновесии (тепловом или механическом). Траектории частиц в газе Лоренца, почти тождественные вначале, перемешиваются самым хаотическим образом.

Появление хаоса – явление далеко не простое. Если, например, заменить круглые препятствия в модели препятствиями, имеющими форму многоугольников с прямолинейными сторонами, то движение станет устойчивым и хаос исчезнет.

БИЛЬЯРДЫ СИНАЯ

Красивые двумерные модели неустойчивой системы исследовал Я.Г.Синай. Их называют бильярдами Синай.

Если мы окружим часть плоскости упругим прямоугольным барьером и, как в модели Лоренца, позволим частицам сталкиваться только со стенкой, не теряя при столкновениях своей энергии, то траектории не будут перемешиваться, что мы уже знаем из примера газа, заключенного в кубический сосуд. Так, если частица двигалась вначале перпендикулярно стенке, то она, отразившись, будет двигаться вдоль того же перпендикуляра. Более того, если угол падения слегка отличается от нуля, то этот угол также будет сохраняться и никаких вероятностей не появится. Но стоит изменить форму барьера, и картина может резко измениться. Если две прямолинейные стороны барьера заменить выпуклыми дугами, такое поле называют стадионом, то при отражении быстро возникнет «беспорядок» и движение частиц станет стохастическим. Если нарисовать траекторию какой-либо частицы, то она «заполнит» достаточно быстро всю площадь стадиона. Когда на стадионе двигаются много частиц, то средние значения физических величин (например, направление скорости) можно определять по-разному: можно считать все траектории, проходящие в какой-то избранный момент времени или же можно следить за запутанным движением одной частицы. Первый способ называют усреднением по ансамблю, второй – усреднением по времени.

Удивительным образом (удивительное часто становится естественным) оба типа усреднения дают один и тот же результат. Такое утверждение было гипотезой, и называлась эта гипотеза эргодической. Она была сформулирована еще Больцманом, но до сих пор не существует полного ее доказательства. Примером

системы, для которой эргодическая гипотеза доказана, служит стадион.

Усреднение по траектории использовал еще Эйнштейн в теории броуновского движения; такое усреднение позволяет рассматривать одну запутанную траекторию, вместо того чтобы иметь дело с газом, состоящим из большого числа частиц.

Задача о стадионе имеет неожиданное продолжение. Если немного изменить форму его границы – сделать барьер в форме эллипса, то свойство эргодичности исчезнет. На эллиптическом бильярде траектории не будут перемешиваться, как не будут перемешиваться они и на бильярде, граница которого гладкая выпуклая кривая. В этом смысле, на стадион надо смотреть как на особый случай.

Перемешивание траекторий происходит на бильярдах, граница которых состоит из кусков кривых (например, окружностей), обращенных выпуклой стороной в сторону поля бильярда. Такие бильярды называют рассеивающими; пучок частиц, летящих параллельно, после столкновения с барьером разлетается расходящимся веером. Напротив, пучок частиц, отраженный от эллиптического барьера, превращается в сходящийся, фокусирующий пучок. В этом заключается причина их принципиального различия.

Теория бильярдов стала красивой областью механики и статистической физики. На ее примере можно видеть, как возникают вероятностные свойства, и в частности энтропия, в простых моделях, описываемых уравнениями Ньютона.

АНТИЧАСТИЦЫ ВО ВСЕЛЕННОЙ

Мир, в котором мы живем, далек от равновесия, он настолько велик и сложен, что тепловое равновесие в нем никогда не наступит. Удивительно не то, что во Вселенной нет полного равновесия, а то, насколько Вселенная велика и насколько далека она от равновесия.

Одна из загадок Вселенной состоит в том, куда девалось антивещество. Почему во Вселенной есть только протоны и нейтроны и нет никаких признаков существования антипротонов и антинейтронов, кроме тех быстро исчезающих частиц, которые попадают в космических лучах? Естественно спросить, какие процессы могли привести к практически полному исчезновению античастиц. Можно, конечно, сказать, что Вселенная такой и возникла и не стоит придумывать, что происходило в очень молодой Вселенной, о которой мы все равно ничего узнать не можем. Именно так и рассуждали раньше, приходя к заключе-

нию, что этот вопрос бессмыслен, так как ответ находится за пределами науки. Тем не менее, вопрос не исчез, ибо теория утверждала, что молодая Вселенная имела очень высокую температуру, в ней частицы и античастицы должны были быть представлены примерно в одинаковом числе. Это значит, что антинуклоны могли исчезнуть только при охлаждении Вселенной.

Обсуждая эту проблему, физики в Москве пришли к заключению, что должны быть выполнены три условия. Как в русской сказке, чтобы получить полцарства (нуклоны без антинуклонов), надо было решить три загадки.

Начнем с первой. Развиваясь, молодая Вселенная уходила все дальше и дальше от равновесия и избавлялась от антинуклонов. Отсюда первое условие: Вселенная должна быть неравновесной, ее расширение должно происходить достаточно быстро, чтобы возникшая зарядовая асимметрия не успела исчезнуть. Так мы приходим к условию, что частицы могли исчезнуть только в неравновесной Вселенной. Это условие, конечно, выполнено – Вселенная расширяется. Но этого мало.

В природе существует очень строгий закон – закон сохранения барионного числа, или барионного заряда. В мире без античастиц этот закон требует, чтобы число нуклонов – протонов и нейтронов (мы забудем о гиперонах, которых в природе практически нет) – не изменялось. И этот закон выполняется с огромной точностью. Он обеспечивает устойчивость Вселенной и, в конце концов, существование самих физиков, которые пытаются понять ее законы.

Если в системе есть антинуклоны, то при счете числа нуклонов (или, что то же самое, барионного числа) каждую пару нуклон – антинуклон нужно выкидывать из счета, поскольку пары могут рождаться и исчезать, не нарушая закона. В такой системе сохраняется разность числа нуклонов и антинуклонов: формально нуклону приписывается барионный заряд $+1$, а антинуклону – заряд -1 , тогда барионное число есть просто сумма барионных зарядов всех частиц и античастиц, и закон принимает форму сохранения барионного заряда.

Чтобы во Вселенной исчезли антипротоны и антинейтроны (а они должны были родиться в одинаковом количестве с протонами и нейтронами в Большом взрыве), необходимо, чтобы «сверхточный» закон сохранения был на самом деле не вполне точным; необходимо, чтобы антипротон (а значит, и протон) был неустойчив и распадался бы, например, на пионы (π -мезоны) или мюоны (μ -мезоны). Теория элементарных частиц даже предсказывала (в некоторых своих вариантах, так как полной теории

пока еще нет), что среднее время жизни протона должно составлять приблизительно $10^{30} - 10^{33}$ лет: за такое время должно распасться около половины всех протонов. Такой ничтожной вероятности распада хватает на то, чтобы объяснить асимметрию; но, к сожалению, в опытах пока не удалось зарегистрировать ни одного случая распада протона. Может быть, вероятность распада еще меньше – тогда даже во многих кубометрах воды, заполняющих огромные счетчики, нельзя надеяться зарегистрировать хотя бы один распад. Нестабильность протона – второе условие для исчезновения антинуклонов.

Природа пока не спешит помочь физику. Но даже если протон и распадается, то надо, чтобы распад антипротонов и протонов приводил к неравенству положительных и отрицательных частиц, родившихся при этих распадах; надо, как говорят физики, чтобы не сохранялась зарядовая четность. Это есть третье условие.

Время распада частицы и время распада античастицы строго равны между собой – это есть следствие теории (нарушения не наблюдалось!). Однако схема распада частиц может отличаться от схемы распада античастиц. Такое явление наблюдалось (так оно и было открыто) у K -мезонов. Естественно думать, что оно есть и в распадах нуклонов. Например, нейтрон может распадаться на π^+ -мезон (положительный π -мезон) и электрон с большей вероятностью, чем антинейтрон распадается на π^- -мезон (отрицательный π -мезон) и позитрон. Это различие может компенсироваться, например, распадами нейтрона на электрон и антинейтрино $\bar{\nu}$.

В результате таких распадов создается избыток π^+ -мезонов по сравнению с π^- -мезонами, которые, сталкиваясь с уже возникшими частицами, будут превращаться в протоны и нейтроны с большей «охотой», чем в античастицы; избыток нуклонов по сравнению с антинуклонами будет все время расти.

Остается все же ждать, когда экспериментаторы получат сигнал от первого распавшегося в их установках протона. Тогда будут выполнены все три условия – и откроется путь к объяснению одного из самых удивительных свойств Вселенной.

Во Вселенной происходит множество событий самых разных масштабов. Вселенная сейчас не похожа на тот образ, который был создан сто лет назад. Мир естествоиспытателя в начале XX века простирался от атомов размером 10^{-8} см и атомных ядер размером 10^{-12} см до дальних галактик, расстояния до которых оцениваемы лишь в десятках тысяч световых лет, т.е. в величинах порядка 10^{22} см. Мир современного физика и астронома

стал неизмеримо больше. Ускорители помогли достичь рубежа в 10^{-16} см, а астроном знает сейчас о квазарах, расположенных на расстоянии миллиардов световых лет, т.е. на расстоянии порядка $10^{27} - 10^{28}$ см. Мир, как это нетрудно сосчитать, возрос по размерам в 10^6 раз (или по объему в 10^{18} раз!).

Но изменение, которое произошло в нашем представлении о Вселенной, не ограничено лишь изменением ее размеров. Главное, что Вселенная предстает перед нами как динамическая, вечно развивающаяся система, состояние которой очень далеко от статической Вселенной XIX века. Там, где раньше видели пустоту или застывшие мертвые звезды, астрономы нашего времени видят столкновение галактик и взрывы звезд. Температуры в десятки тысяч градусов на поверхности звезд соседствуют с холодным газом реликтовых фотонов. Где-то в звездных недрах господствуют температуры в миллионы градусов – там лежит мир ядерного синтеза. Где-то в еще больших глубинах идет синтез ядер (нуклеосинтез, как его называют по-научному). Астрофизики уверены, что развитие во Вселенной охватывает всю возможную шкалу температур – от кельвинских до планковских. Все это означает, что Вселенная фантастически далека от равновесия и никакая смерть ей не грозит в теоретически обозримый период времени.

Физики прошлого не могли себе представить, какой источник энергии питает Вселенную. Сейчас мы думаем, что таким источником могут быть ядерный синтез, черные дыры и даже флуктуации вакуума. Какие бы ни были эти источники энергии, мы можем сказать сейчас, что за всю историю Вселенной они не истратили сколько-нибудь заметной доли заключенной в ней энергии. Так что нет никаких оснований волноваться за судьбу Вселенной.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Рассказ о том, как получают низкие температуры, был ограничен идеями о методах их получения. Мы сознательно не описывали физические явления, происходящие при низких температурах, считая, что физика низких температур – большая самостоятельная область, требующая отдельной книжки. Но совсем недавно, весной 1987 года, произошли важные события, которые так сильно взволновали физиков, что было бы обидно о них не рассказать хотя бы в краткой форме.

В январе 1987 года были открыты новые сверхпроводящие материалы, которые полностью теряют свое сопротивление при

температуре около 40 К, а месяцем-двумя позже был обнаружен сверхпроводник с $T_c = 93$ К, где T_c – критическая температура, при которой наступает сверхпроводимость.

Поводов для сенсации было, по меньшей мере, два. Во-первых, до этого открытия рекорд по температуре T_c держал сверхпроводник, представляющий собой соединение ниобия и германия (Nb_3Ge) с температурой перехода в сверхпроводящее состояние 23,2 К. Все попытки найти соединение с большей T_c многие годы не приводили к успеху. Второй повод более серьезный. Температура 93 К выше температуры жидкого азота 77 К. Это значит, что достаточно погрузить такой образец в азот, и он станет сверхпроводником. Жидкий азот получать значительно проще, чем жидкий гелий, с помощью которого охлаждали сверхпроводники до сих пор, и поэтому он существенно дешевле. Открывается путь к очень широкому практическому использованию сверхпроводников. Конечно, предстоит преодолеть еще много технических трудностей, но задача настолько многообещающая, что они будут решены. Было бы хорошо найти сверхпроводник, который сохраняет свои свойства даже при комнатной температуре, тогда проблема стала бы совсем простой. И, кажется, природа идет нам навстречу.

Надо надеяться, что когда вы будете читать эти строки, вы уже будете знать больше, чем здесь написано. Запомните два имени – это Мюллер и Беднорц из Физической лаборатории в Цюрихе, они первыми сообщили о новых сверхпроводниках. Сейчас сотни лабораторий мира вступили в увлекательное соревнование, исследуя новое явление – высокотемпературную сверхпроводимость. Полезно сейчас разобрать только главный вопрос, только попытаться ответить, почему электроны в металле перестают терять энергию, сталкиваясь с атомами и ионами, образующими кристаллическую решетку – жесткий остов металла.

Электрический ток – поток электронов – можно уподобить потоку жидкости. В нормальных условиях электронная жидкость испытывает «трение» – электроны все время передают часть своей энергии колебаниям ионов в решетке; равновесное течение тока устанавливается тогда, когда такие потери (можно говорить о «вязкости» потока электронов) уносят всю энергию, поступающую от источника тока. В результате работа источника тока идет на нагревание решетки; так же как рабочее тело в цикле Карно, электроны играют роль передатчика энергии. Стоит только отключить источник тока, повернув выключатель, как вся энергия электронов растратится на столкновение с решеткой, иначе говоря – на ее разогрев, и ток очень быстро затухнет.

Колебания решетки в квантовой механике описываются очень похоже на то, как описывается электромагнитное поле. Электромагнитное поле можно, как мы знаем, рассматривать как совокупность квантов-фотонов, образующих нечто вроде газа. Колебания решетки можно представить как газ фононов (название было придумано Я.И.Френкелем), который описывается формулой, почти совпадающей с формулой Планка. Электронам в металле отведена роль поглощать и излучать фононы, вступая с ними в тепловое равновесие.

Чем ниже температура, тем меньше вероятность излучения фонона, тем меньше энергии теряет электрон, сопротивление потоку электронов уменьшается. Теория показывает, что в металле электрическое сопротивление оказывается пропорциональным термодинамической температуре (при низких значениях температуры):

$$R \sim T.$$

Заметим, что обычно говорят не о сопротивлении R (в омах), а об удельном сопротивлении ρ (в $\text{Ом} \cdot \text{м}$) или о проводимости σ (в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Последняя связывает плотность тока j с напряженностью электрического поля E :

$$j = \sigma E.$$

Сопротивление R зависит от длины и площади поперечного сечения проводника, ρ и σ зависят только от свойств материала. Поэтому в таблицах помещают значения ρ (или σ).

Формула $\rho \sim T$ наводит на мысль, что при $T \rightarrow 0$ сопротивление будет также стремиться к нулю и что, взяв кусок металла, мы можем сделать из него идеальный термометр, который может показывать температуру вплоть до абсолютного нуля. Однако это не так. Формула $\rho \sim T$ верна только для идеального кристалла. Если в кристалле есть какие-нибудь примеси или если в нем как-то нарушена стройность кристаллической решетки – выбиты атомы, сдвинуты как-то целые слои и т.п., то при приближении температуры к нулю сопротивление перестает уменьшаться. Сохраняется остаточное сопротивление, которое и дискредитирует идею простого термометра.

Исчезновение сопротивления у сверхпроводника имеет совсем другой характер. По мере охлаждения и приближения к критической температуре сопротивление падает, а в точке T_c скачком исчезает практически до нуля.⁴⁴ По данным измерений

⁴⁴ Заметим, что T_c – хорошие постоянные, которые используют в качестве опорных точек для градуирования термометров.

для сверхпроводников удельное сопротивление $\rho < 10^{-10} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. В лабораторных условиях, в которых получались новые высокотемпературные сверхпроводники, падение сопротивления происходит в интервале температур порядка 1 К, да и этот интервал скорее всего связан с какими-то дефектами в образцах.

Итак, поведение сверхпроводника носит совсем не тот характер, который надо было ожидать на основании простых физических соображений. Чтобы электронная жидкость текла без трения через кристаллическую решетку, надо, чтобы существовал какой-то запрет на передачу энергии от электронов к решетке. Такой запрет – более сильный, чем тот, который приводит к закону $\rho \sim T$, – придумать нельзя. Поэтому сверхпроводимость долгое время не находила своего объяснения.

В связи с этим можно вспомнить исторический анекдот, который рассказывают об Ампере. Ампер, как известно, придумал объяснение магнетизму, увидев источник магнетизма в токах, текущих по маленьким круговым орбитам. Ампер, конечно, ничего не знал ни об элементарных зарядах, ни о самих электронах, и объяснение его было только словесным. Но оппоненты ему немедленно возразили, что текущий ток должен нагревать образец – магнит же, как все знают, остается холодным! Надо сказать, что возражение это было убийственным и опровергнуть его в то время, строго говоря, было невозможно; о квантовых орбитах узнали только в XX веке.

Электроны в атомах подчиняются законам квантовой механики и двигаются ни с кем не сталкиваясь. Однако и это квантовое явление не помогает нам понять, как электроны двигаются не по замкнутым орбитам, а прямолинейно, образуя ток сверхпроводимости. Когда в 1912 году Камерлинг-Оннес впервые открыл сверхпроводимость ртути ($T_c = 4 \text{ К}$), он вовлек физиков в проблему, решение которой выходило за пределы всего того, что они знали из прошлого опыта. Думать стало немного легче лишь много позже – после того как была открыта П.Л.Капицей в 1939 году сверхтекучесть гелия и когда в 1941 году Л.Д.Ландау создал теорию этого явления. Такой гелий, лишенный вязкости, называют He II.

Электроны – не атомы гелия. Электроны заряжены, у них есть спин и к ним теория Ландау неприменима. Тем не менее, природа проявила свою щедрость: оба явления – сверхтекучесть гелия II и сверхпроводимость – оказались все же связанными друг с другом.

Объяснить это очень трудно. Попробуем хотя бы понять, что происходит с гелием. Мы говорим, что жидкость состоит из

атомов и атомы движутся как материальные точки. Но у жидкого гелия есть и другие степени свободы: это волны, которые охватывают большие объемы и распространение которых связано с тем, что многие атомы движутся в такт, музыкант сказал бы – в унисон. Физики говорят о когерентном движении. Такие колебания жидкости – имеются в виду ее макроскопические степени свободы – образуют систему, похожую на газ, в том же смысле, в каком электромагнитные колебания образуют газ фотонов. В квантовой механике кванты колебаний ведут себя подобно частицам. Колебания в гелии, однако, отличаются от фотонов тем, что фотоны могут распространяться как в веществе, так и в пустоте, а волны в гелии в пустоте «не живут». Их нельзя считать частицами в полном смысле этого слова, их принято называть квазичастицами: о них говорят как о возбуждениях среды.

Газ таких возбуждений описывается почти такой же формулой Планка, как и фотоны. Как оказалось, в этом и есть разгадка. Бозе-газ, так называют систему квазичастиц, описываемую формулой Планка, обладает способностью конденсироваться, собираться на самом низком уровне энергии, образуя бозе-конденсат. Вырвать частицу из бозе-конденсата очень трудно – она будет стремиться вернуться обратно, так как вероятность возвращения пропорциональна числу частиц в конденсате. Именно это свойство делает конденсат устойчивой системой, именно оно препятствует передаче энергии от гелия стенкам. Гелий II состоит (так можно характеризовать ситуации) из двух жидкостей – обычной и сверхтекучей. Основываясь на такой модели, Ландау и построил теорию сверхтекучести. Не следует, конечно, представлять себе, что две жидкости разделены в пространстве, они присутствуют во всех объемах жидкости, и их нельзя отделить друг от друга.

Сверхпроводимость, как это выяснилось после появления теории Бардина, Купера и Шриффера (теория БКШ), оказалась очень похожей на теорию сверхтекучести. Мостик между двумя теориями возник после того, как было доказано, что электроны в сверхпроводнике объединяются в пары (куперовские пары) с полным импульсом и полным спином, равным нулю. Механизм объединения связан с колебаниями кристаллической решетки – фононами. Электроны обмениваются фононами точно так же, как они обмениваются фотонами. Это значит, что один электрон раскачивает решетку, а другой решеткой раскачивается. В результате возникает притяжение электронов (это доказывается вычислениями). Если притяжение электронов превышает

их электрическое отталкивание, то образуется связанная пара, которая ведет себя почти как атом гелия. Так возникает сверхтекучий конденсат. Чтобы не создалось неправильного представления, надо отметить, что куперовские пары имеют большие размеры, превышающие расстояние между атомами решетки, так что речь идет скорее не о связанных парах, а о согласованном движении двух частиц, находящихся друг от друга на большом (в атомных масштабах) расстоянии. Такие пары образуют квантовую жидкость, которая не может передавать энергию решетке. В этом смысле сверхтекучая жидкость находится в самом низком устойчивом состоянии и одновременно способна обладать общей скоростью и протекать без потерь через кристаллическую решетку. Чтобы вернуть сопротивление, надо повысить температуру и разрушить куперовскую пару. Энергия связи такой пары и определяет величину критической температуры. Конденсат куперовских пар можно представлять себе как почти изолированную систему, находящуюся при температуре абсолютного нуля. К сожалению, эту систему нельзя отделить от всего остального, нельзя выкачать газ куперовских пар из куска металла – он существует только как система возбуждения электронной «жидкости». Такую изоцированную форму приобретает термодинамика.

Можно еще добавить, что сверхпроводник с $T_c = 93$ К представляет собой соединение иттрий – барий – медь – кислород. В это соединение медь входит двумя различными способами: как двухвалентная и трехвалентная. Такое соединение имеет необычное строение. Атомы меди и кислорода образуют регулярные двумерные слои, между которыми располагаются два слоя одномерных цепочек CuO . Именно эти слои и цепочки и определяют сверхпроводимость.

Наверное, много интересного откроется перед нами в ближайшее время. Но уже сейчас нельзя не изумляться все новыми и новыми открытиями красоты нашего удивительного мира.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вернемся к тому, о чем уже говорили не раз. Учение о теплоте стало частью современной науки, когда поняли, что теплота есть энергия и что температура измеряет энергию теплового движения. И хотя когда-то считалось, что температура характеризует содержание теплорода, при переходе к новым воззрениям шкала температур осталась старой.

Физикам повезло: термодинамическая шкала температур оказалась очень близкой к шкале старых газовых термометров и совпадала с ней для идеального газа. Поэтому не возникало

необходимости изгнать градус из употребления, заменив его единицей энергии – джоулем. Градус термодинамической шкалы температур – кельвин – остался в Международной системе единиц (СИ) наряду с метром, килограммом, секундой, моле, ампером и канделой. Пройдет, наверное, немало времени (если вообще это случится), пока станут называть температуру здорового человека не $36,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ и даже не $309,8\text{ K}$, а $4,28 \cdot 10^{-21}\text{ Дж}$.

Еще недавно точность тепловых измерений была существенно хуже, чем точность измерений в механике, и сравнивать градус с джоулем было трудно. Сейчас положение изменилось, и точность постоянной Больцмана приближается к точности других фундаментальных постоянных. Современное значение постоянной Больцмана таково:

$$k = 1,380622(44) \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

В этом числе можно верить четырем знакам после запятой. Число в скобках оценивает, на сколько могут отличаться последние два знака от их истинных значений. Относительная погрешность (отношение абсолютной погрешности $44 \cdot 10^{-29}$ к самой постоянной Больцмана) составляет $32 \cdot 10^{-6}$. Постоянная Больцмана отражает связь между теорией теплоты и механикой, связь, которую раскрывали физики в течение почти всего XIX века.

Значение других фундаментальных констант сейчас определено точнее. Например, погрешность в современном значении постоянной Планка составляет $5,4 \cdot 10^{-6}$. С такой же малой погрешностью ($5,1 \cdot 10^{-6}$) известна и постоянная Авогадро:

$$N_A = 6,022045(31) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Произведение k и N_A дает значение универсальной газовой постоянной:

$$R = 8,3144(26) \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

Физики часто измеряют энергию не в джоулях, а в электронвольтах. Переводной коэффициент равен приблизительно $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эВ}$, а точнее –

$$1 \text{ эВ} = 1,602189 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

В физике есть несколько очень коротких формул, появлением которых отмечены революционные моменты в истории физики. Первая из них – формула Больцмана:

$$S = k \ln w,$$

вторая – формула Планка:

$$E = \hbar \omega,$$

третья – формула Эйнштейна:

$$E = mc^2.$$

С каждой из этих формул связана одна из фундаментальных постоянных (k , \hbar , c), каждая из формул устанавливает связь между величинами, считавшимися раньше различными по своей природе: вероятность и энтропия, частота и энергия, масса и энергия. В системе единиц, которой обычно пользуются в теоретической физике, полагают $k = \hbar = c = 1$. В такой системе $E = \omega$ и $E = m$. В СИ температура измеряется в кельвинах, а не в джоулях. В этой системе у постоянной Больцмана и появилась размерность: Дж/К. Но обе единицы: и джоуль, и кельвин, в строгом смысле, дают размерность энергии. Поэтому в системе единиц, в которой основными считаются три величины: длина, время и масса, постоянная Больцмана должна была бы быть безразмерной, подобно тому как безразмерен коэффициент, переводящий морские мили в метры.

Так, постоянная Больцмана осталась в физике как напоминание о теории теплорода, теории хотя и ложной, но оказавшейся очень важным этапом на пути к установлению закона сохранения энергии.

Естественная тепловая шкала будет установлена тогда, когда физики научатся хорошо измерять работу в тепловом цикле (используя первое начало термодинамики) и устраивать цикл Карно для измерения отношения температур (используя второе начало термодинамики). Эти задачи решаются при измерениях флуктуаций. Вероятность найти систему в каком-нибудь неравновесном состоянии связана непосредственно с термодинамической температурой. Но точные измерения флуктуаций – дело нелегкое, а формулы, связывающие измеряемые величины с температурой, совсем не так просты, как уравнение идеальных газов. Так что пока физики продолжают довольствоваться условной единицей – калорией – и условными опорными точками, которые дают возможность согласовывать термометры во всем мире.

Мы уже говорили, что за основную опорную температурную точку условились избирать тройную точку воды. Кроме этой точки при градуировании эталонных термометров используют и ряд других точек, температуры которых по определению считаются точными⁴⁵. Их значения, конечно, отвечают самым лучшим

⁴⁵ Как уже говорилось, если установить одну опорную точку (и абсолютный ноль) с помощью цикла Карно, то все остальные точки можно измерить, а не задавать произвольно.

измерениям, однако условливаются, что дальнейшие улучшения методов измерения не будут их изменять, так что практическая шкала температур будет отличаться от строгой термодинамической шкалы до тех пор, пока не будет решена задача об измерении количества теплоты в джоулях.

Приведем в заключение список некоторых опорных температурных точек (в кельвинах). Первые две группы приняты в 1968 году, третья группа предложена в 1976 году. Этот список дает представление о точности современной шкалы температур.

Тройные точки:

воды	273,16
водорода	13,81
кислорода	54,361
аргона	83,798

Точки затвердевания (равновесие между твердой и жидкой фазами):

олова	505,1181
цинка	692,73
серебра	1235,08
золота	1337,58

Температура перехода в сверхпроводящее состояние:

свинца	7,1999
индия	3,4145
алюминия	1,1795
цинка	0,851
кадмия	0,519

Мы заканчиваем историю о температуре там, где идут современные исследования. Поведение вещества в милликельвинной области, процессы в молодой горячей Вселенной, установление хаоса содержат много увлекательных задач, решение которых занимает умы нового поколения естествоиспытателей. На географических картах иногда писали *hic sunt leones* – «здесь дикие звери». Надписью отмечали районы, о которых географы еще ничего не знали. Такие слова можно было бы написать сегодня почти во всех местах физической карты.

Наука, в отличие от газа, имеет память. Все, что мы сейчас знаем, основано на трудах и открытиях наших предшественников. Все, сделанное ими, сохраняется в сложной структуре современности.

В этой книге было рассказано о некоторых событиях, которые определили развитие великой науки – физики.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Градусы и температура	5
От Галилея до Цельсия	8
Теплота и температура	16
Тепловое равновесие	20
Теплота и холод	21
Температурная шкала	24
Сади Карно	25
Лазар Карно	27
Идеальный цикл Карно	28
Великая теорема Карно	33
Как рассуждал Карно	36
Плотина и тепловая машина	37
Вечные двигатели	39
Закон сохранения энергии	39
Адиабата	46
Функция Карно	47
Термодинамическая шкала температур	49
Открытие лорда Кельвина	52
Реальная шкала температур	53
Международная шкала температур	55
Кинетическая теория газов	56
Столкновения в идеальном газе	57
Какую скорость имеют молекулы?	58
Кинетическая энергия молекул и температура	61
Распределение энергии по степеням свободы	62
Теплоемкость	64
Распределение Максвелла	65
Что такое распределение?	66
Разные средние	68
Распределение Максвелла и хаос	69
Термодинамическая температура и квантовая механика	74
Магнитные стрелки	77
Недостижимость абсолютного нуля	79
Энтропия	81
Цикл Карно на диаграмме TS	84
Сопряженные величины	85
Энтропия идеального газа	85
Реальный необратимый мир	87

Плата за работу	89
Еще одна формула для энтропии	90
Два начала термодинамики	91
Холодильник	93
Насос Томсона	95
Формула Больцмана	96
Как зависит S от температуры	98
Плотность состояний	100
Температура атомных ядер	101
Спины в решетке	104
Равновесие спинов и температура	105
Отрицательные температуры	106
Низкие температуры	108
Максимальная температура	110
Неожиданный парадокс	111
Магнитное охлаждение	112
Задача для развлечения	116
Черное излучение	120
Ультрафиолетовая катастрофа	122
Новая фундаментальная постоянная	123
Фотонный газ	127
Черное тело	131
Реликтовое излучение	131
Черные дыры	134
Парадокс черной дыры	135
Единицы Планка	137
Излучение черной дыры	139
Гибель черной дыры	139
Новый парадокс	141
Охлаждение пучка антипротонов	142
Температура и дисперсия	143
Броуновское движение	144
Флуктуация	147
Демон Максвелла	149
Демон и антипротоны	152
Вверх по шкале температур	154
Как теряется память?	156
Газ Лоренца	158
Размешивание	160
Бильярды Сина	161
Античастицы во Вселенной	162
Высокотемпературная сверхпроводимость	165
Заключение	170

Яков Абрамович Смородинский

Температура

Библиотечка «Квант». Выпуск 103

Приложение к журналу «Квант» №5/2007

Редактор *В.А.Тихомирова*

Обложка *А.Е.Пацхверия*

Макет и компьютерная верстка *Е.В.Морозова*

Компьютерная группа *Е.А.Митченко, Л.В.Калиничева*

ИБ № 88

Формат 84×108 1/32 Бум. офсетная Гарнитура кудряшевская

Печать офсетная. Объем 5,5 печ л Тираж 3500 экз

Заказ № 996

119296 Москва, Ленинский пр , 64-А, «Квант»

Тел.: (495)930-56-48, e-mail: admin@kvant.info

Отпечатано в ОАО Ордена Трудового Красного Знамени

«Чеховский полиграфический комбинат»

142300 г Чехов Московской области

Сайт: www.chpk.ru. E-mail: marketing@chpk.ru

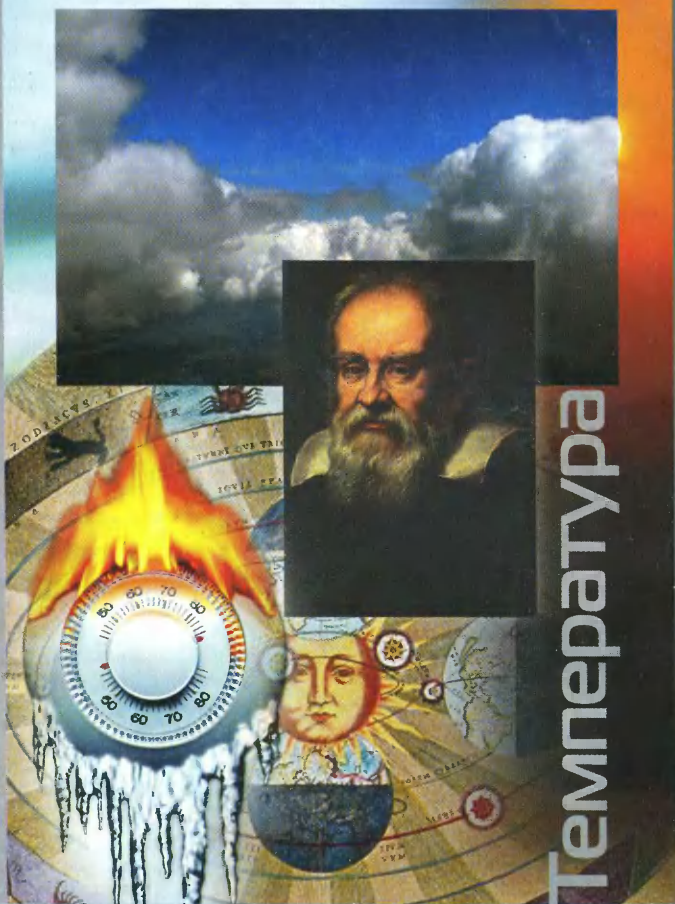
Факс: 8(49672)6-25-36, факс 8(499)270-73-00

Отдел продаж услуг многоканальный 8(499) 270-73-59

Индекс 70465



Библиотечка КВАНТ



ВЫПУСК

103