

Что такое энтропия?

П. Н. Николаев*

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра квантовой статистики и теории поля
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
(Поступила в редакцию 14.12.2024; подписана в печать 17.02.2025)*

В работе исследуется история введения энтропии в термодинамику и статистическую механику. Рассмотрена роль энтропии в построении замкнутого аппарата термодинамики, создании метода термодинамических потенциалов, формировании теории термодинамического равновесия. Исследована роль статистической механики в объяснении законов термодинамики на основе классической механики. Представлено решение этой проблемы Больцманом. Показана связь введения вероятности в физику с введением энтропии.

PACS: 01.65.+g, 01.70.+w УДК: 53

Ключевые слова: история науки, философия науки.

ВВЕДЕНИЕ

Представление об энтропии играет важную роль в целом ряде областей науки, включая термодинамику, статистическую физику, химию, космологию, теорию информации, экономику и ряд других [1–4]. При этом существует множество подходов к пониманию энтропии, а также обсуждаются проблемы, связанные с энтропией, такие как хаос, случайность, стрела времени [5, 6]. Несмотря на множество определений энтропии их объединяет идея введения понятия вероятности в науку [7, 8].

Энтропия была введена в науку в результате исследований в области термодинамики [9–13]. Статистическая механика возникла из потребностей объяснения законов термодинамики на основе классической механики [14–17]. В термодинамике введение энтропии позволило создать новый метод исследований — метод термодинамических потенциалов [18–21], который явился существенным прогрессом по сравнению с существовавшим до этого методом круговых процессов [22–26]. В рамках статистической механики было дано молекулярно-кинетическое толкование второго начала термодинамики и установлен статистический смысл понятия энтропии [27–40].

История создания термодинамики и статистической механики наложила свой отпечаток на используемые в этих областях понятия, в том числе и на представление об энтропии. Так вплоть до работы Клаузиуса 1850 г. [11], в которой впервые был представлен второй закон термодинамики без использования понятия теплорода, все предыдущие работы, как правило, в той или иной мере это понятие использовали. Это относится к работам Карно [22] где дана первая формулировка второго начала термодинамики [25], Клапейрона [23], который впервые использовал графический метод изображения круговых процессов, Томсона [41], предложившего абсолютную термодинамическую шкалу температур.

С введением в термодинамику энтропии [9] был создан новый метод термодинамических исследований — метод термодинамических потенциалов [21], который формировался постепенно, начиная с работы Массье [20], а завершение получает в работах Гиббса [18, 19]. Гиббс начинает исследование в данной области с рассмотрения энтропии и энергии как термодинамических потенциалов, а затем вводит и другие термодинамические потенциалы. Теория термодинамических потенциалов Гиббса позволяла исследовать условия термодинамического равновесия и устойчивости как гомогенных, так и гетерогенных систем, а также определять границы устойчивости.

Из многочисленных интерпретаций понятия энтропии в термодинамике [2, 9, 17, 25] наиболее часто используется представление о ней как о мере необратимого рассеяния энергии [1, 24], которое восходит к работе Томсона [26], написанной еще до введения энтропии, которая называлась «О проявляющейся в природе общей тенденции к рассеянию механической энергии» [25].

С переходом к представлению о теплоте как движению [11] начались исследования характера этого движения на основе механики [10]. В результате появляется представление о молекулярном хаосе, среднем значении скорости молекул [10], а затем распределение Максвелла по скоростям, которое ознаменовало введение вероятностных представлений в физику [28]. Здесь стали различать два способа познания — динамический и статистический [29].

Начав с попыток объяснения законов термодинамики лишь на основе механики [30], Больцман приходит к необходимости статистического подхода [31]. Он получает кинетическое уравнение для функции распределения, вводит H -функцию как среднее значение от логарифма функции распределения, которая, как он доказывает, не может возрастать, а также определяет энтропию системы как функцию, пропорциональную H -функции и имеющей противоположный знак. Данные представления получают у него развитие и обобщения [32]. В 1877 г. Больцман устанавливает связь

* nikolaev@phys.msu.ru

между энтропией и числом микросостояний, соответствующих данному макросостоянию [36].

Появившаяся H -теорема Больцмана вызвала широкую и плодотворную дискуссию, приведшую к созданию новых научных направлений и формированию современного представления об энтропии [40, 42].

Конечно, унифицированное представление об энтропии, используемое в различных областях, имело бы несомненное преимущество перед обособленным изложением данного вопроса [1]. Но в настоящее время такого общепринятого подхода не существует. Целью настоящей работы является изучение истории введения энтропии в термодинамику и статистическую механику.

1. ЭНТРОПИЯ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

Понятие энтропии было введено Клаузиусом в 1865 г. в работе [9]. Он исходил из второго начала термодинамики для равновесных процессов в интегральной форме

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (1)$$

где δQ — количество тепла, полученное системой при абсолютной температуре T , а интегрирование осуществляется по замкнутому циклу [17]. Выражение (1) было получено Клаузиусом еще в 1854 г. в работе [12], где также показано, что $\frac{\delta Q}{T}$ является полным дифференциалом. В работе [9] приведено и общее интегральное выражение для второго начала термодинамики, справедливое как для равновесных, так и неравновесных процессов

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (2)$$

где в (2) знак неравенства относится к неравновесным процессам, а равенства — к равновесным.

Для равновесных процессов Клаузиус в [9] полагает

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (3)$$

а функцию S называет энтропией.

Таким образом, второе начало термодинамики предполагает существование у всякой равновесной системы однозначной функции состояния — энтропии, которая не изменяется у изолированной системы при равновесных процессах и всегда возрастает при неравновесных процессах [2]. Энтропию в термодинамике чаще всего интерпретируют как меру необратимого рассеяния энергии [1, 24], хотя есть и другие подходы [2, 9, 17, 25, 34].

Еще в 1850 г. Клаузиус подходит к работе тепловой машины с новой точки зрения [11]. В отличие от Карно [22] он считает, что не все количество теплоты, взятое

от нагревателя, передается холодильнику. Часть его превращается в совершаемую машиной работу. Клаузиус утверждает, что теплота всегда обнаруживает тенденцию к уравниванию температурной разницы путем перехода от теплых тел к холодным. В результате он доказывает теорему Карно, а также получает выражение для функции Карно [11, 25], которая входила в уравнение, установленное Клапейроном для системы жидкость–пар [23]. В настоящее время это уравнение называется уравнением Клапейрона–Клаузиуса [2].

Рассмотрим наиболее существенные результаты, полученные Клаузиусом в работе 1954 г. [12]. Здесь он записывает первое начало термодинамики в современном виде, а для второго начала термодинамики дается следующая формулировка: «Теплота не может переходить от более холодного тела к более нагретому, если одновременно не происходят в связи с этим другие изменения». В этой же работе, как отмечено выше, дана формулировка второго начала термодинамики в интегральной форме.

Несколько позже он уточняет формулировку второго начала термодинамики: «Переход теплоты от более холодного тела к более теплomu не может иметь места без компенсации» [13]. В этой же работе Клаузиус отмечает свой приоритет на введение энтропии в дифференциальной форме второго начала термодинамики в работе 1865 г. [9], что в то время стали связывать с теоремой Карно.

Таким образом, в работе [9] с введением энтропии завершается процесс формирования замкнутой системы уравнений термодинамики. Сама работа начинается с анализа первого начала термодинамики, который представлен в виде

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (4)$$

где δQ — количество тепла, полученное системой, dU — изменение внутренней энергии, δW — работа, совершенная системой. То есть все величины представлены в одних и тех же единицах. Соотношения (3) и (4) заложили основы современного аппарата термодинамики равновесных процессов.

Полученные в [9] результаты Клаузиус считает возможным распространить на всю Вселенную. В заключение работы он пишет: «Можно оба главных положения механической теории теплоты сформулировать как основные законы Вселенной в следующей простой форме.

- 1) Энергия мира постоянна.
- 2) Энтропия мира стремится к максимуму». [9]

Последние два предложения Гиббс взял в качестве эпиграфа к своей работе «О равновесии гетерогенных веществ» [18].

Позже Гиббс писал: «Ведущей идеей моей работы «О равновесии гетерогенных веществ» было выявление роли энергии и энтропии в теории термодинамического равновесия. При их помощи легко выразить общее условие равновесия, а приложение его к различным

случаям приводит сразу к специальным условиям, характеризующим эти случаи. Мы получаем, таким образом, следствия из основных принципов термодинамики (которые содержатся в определениях энергии и энтропии) более простым путем, быстрее приводящим к решению проблем, чем обычный метод, при котором детально рассматриваются отдельные части циклического процесса. Достигнутые мною результаты в значительной мере совпадали с ранее полученными другими методами, но поскольку я легко получил данные, бывшие мне до тех пор полностью или частично неизвестными, мое мнение о пригодности принятого мною метода еще более подтвердилось» [19].

Таким образом, введение в термодинамику однозначной функции состояния — энтропии, позволило создать новый метод термодинамических исследований физических явлений — метод термодинамических потенциалов. До этого в термодинамике использовался метод круговых процессов, который, вообще говоря, может быть в принципе применен для решения любой задачи. Но у метода круговых процессов есть большой недостаток, который заключается в том, что приходится для каждой задачи выбирать *ad hoc* подходящий цикл. При этом успех решения задачи зависит от выбора необходимого цикла, а сам выбор ничем не определяется. Чаще всего используется цикл Карно [2, 15, 17].

Впервые термодинамические потенциалы для веществ постоянного состава ввел Массье [20], который называл их характеристическими функциями. Термин «термодинамический потенциал» был введен Дюгемом позже [21]. Что касается гетерогенных веществ с переменным составом, то эта задача была решена Гиббсом [18].

Свою работу Гиббс начинает с рассмотрения энтропии и энергии системы как термодинамических потенциалов. Далее вводятся в рассмотрение и другие термодинамические потенциалы. Данный метод Гиббс применяет для исследования термодинамического равновесия гетерогенных систем, в том числе теории фаз и поверхностных явлений. Для этого он вводит такие понятия как фаза и компонента, химический потенциал.

Созданная Гиббсом общая теория термодинамических потенциалов (по его терминологии — фундаментальных уравнений [18]) получила всеобщее признание. Данный метод позволяет найти не только условия термодинамического равновесия, но и устойчивости гомогенных и гетерогенных систем, определять границы устойчивости.

Что касается интерпретации понятия энтропии в термодинамике, то наиболее часто используемое здесь представление о ней как о мере необратимого рассеяния энергии [1, 24] восходит к работе Томсона 1852 г. [26]. В этой работе он пишет, что только системы тел, подверженные обратимым изменениям, обладают свойством восстанавливать механическую энергию, то есть энергию, способную производить ту же

самую механическую работу. Для необратимых процессов изолированная система тел не может прийти в первоначальное состояние. Происходит рассеяние механической энергии.

2. ЭНТРОПИЯ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ

После осуществления перехода в теории тепловых явлений от представления о теплоте как об особом роде невесомого вещества [22, 23, 41] к представлению, что теплота есть движение [11], необходимо было исследовать характер этого движения.

В 1857 году выходит работа Клаузиуса «О роде движения, которое мы называем теплотой» [10]. В ней он пишет: «Еще до того, как я написал свой первый трактат о теплоте, опубликованный в 1850 г., в котором предполагается, что теплота есть движение, я составил определенное представление о природе этого движения, которое я уже применял к различным исследованиям и расчетам. Я намеренно оставил это понятие без упоминания в своих предыдущих работах, потому что хотел отделить выводы, вытекающие из определенных общих принципов, от выводов, предполагающих определенный тип движения, и потому что надеялся, что мое мнение о последнем и вытекающих из него специальных выводах будет более точным...».

Здесь он первым получает основное уравнение элементарной кинетической теории газов. В работе дается представление о молекулярном хаосе. За эту работу Максвелл называл Клаузиуса основоположником кинетической теории газов, а Гиббс писал, что Клаузиус является «отцом статистической механики» [34].

Клаузиус подчеркивает, что в условиях теплового равновесия, хотя молекулы и имеют разные скорости, при вычислении давления можно всем молекулам приписать некоторую определенную среднюю скорость, которую следует взять таким образом, чтобы ее квадрат был средним арифметическим квадратов отдельных скоростей [10]. В результате было получено выражение для давления

$$p = \frac{1}{3} n m u^2, \quad (5)$$

где n — число молекул в единице объема, m — масса молекулы, u^2 — среднее арифметическое квадратов скоростей молекул.

Выражение (5) обычно называют основным уравнением элементарной кинетической теории газов.

Работа Клаузиуса вызвала интерес к кинетической теории Максвелла. В 1859 г. он выступил с докладом, в котором впервые был установлен закон распределения газа по скоростям [28]. Позже, в 1873 г. он писал (опубликовано в 1882 г.): «Я думаю, что наибольшее значение для развития наших методов мышления молекулярные теории имеют потому, что заставляют нас делать различие между двумя способами познания, которые мы можем кратко назвать динамическим и ста-

тистическим» [29]. Так вероятностные представления были введены в физику [7].

Статистическая механика возникла из рассмотрения вопроса о том, как объяснить законы термодинамики на основе классической механики. Эту проблему чаще всего называют проблемой Больцмана.

С механической точки зрения движение системы частиц является квазипериодическим, и ничего похожего на «стремление к равновесию» здесь нет. Не играет никакой роли и тот факт, находится ли система в состоянии равновесия, или нет.

Что касается термодинамики, то здесь утверждается, что изолированная неравновесная система должна монотонно приближаться к равновесию. Возникает, казалось бы, противоречие между обратимостью микроскопических движений частиц системы и необратимостью макроскопических процессов в ней. Но это лишь кажущееся противоречие, которое устранили Больцман, а затем Гиббс, указывая на различный уровень описания состояния системы многих частиц механикой и термодинамикой [15, 16].

Первоначально Больцман для объяснения законов термодинамики исходит из чисто механического рассмотрения [30]. Только спустя шесть лет в работе 1872 г. он приходит к необходимости статистического подхода: «Таким образом, проблемы механической теории тепла являются проблемами теории вероятностей» [31]. Здесь он вводит функцию — среднее значение от логарифма функции распределения, которая с течением времени не может возрастать. В дальнейшем ее стали называть H -функцией.

Согласно Больцману при равновесии энтропия газа с точностью до аддитивной постоянной пропорциональна H -функции и имеет противоположный знак. Он обобщает это выражение на случай неравновесных систем.

После выхода в 1875 г. работы Больцмана [32], в которой данная проблема рассмотрена в более общем виде, появляется статья Лошмидта [33], где были сформулированы его возражения, получившие название парадокса обратимости [34]. Суть его заключается в следующем.

Лошмидт полагает, что законы термодинамики нельзя объяснить на основе механики, так как в первом случае рассматриваются необратимые процессы, а во втором — обратимые. Действительно, рассмотрим нагретое тело как систему материальных точек, причем за время t эта система изменяется в направлении уменьшения величины H , а энтропия при этом увеличивается. Если в конце этого промежутка времени изменить все скорости частиц на обратные, то изменение системы должно происходить в обратном направлении. Теперь уже величина H будет увеличиваться, а энтропия — убывать.

В своем ответе [35] Больцман отмечает, что Лошмидт прав, когда полагает, что при изменении скоростей на обратные изменения в системе будут происходить обратным путем. Но при этом это не противоре-

чит H -теореме, которая указывает лишь на наиболее вероятное течение процессов.

В 1877 г. Больцман приходит к заключению, что между энтропией S и числом микросостояний, соответствующих данному макросостоянию (термодинамическая вероятность или априорная вероятность данного распределения) W существует связь — энтропия пропорциональна логарифму W [36]. В настоящее время это соотношение принято писать в виде

$$S = k \ln W, \quad (6)$$

где k — постоянная Больцмана. В этом случае согласно (6) стремление газа к состоянию с максимальной энтропией есть стремление к наиболее вероятному состоянию.

Широкая дискуссия вокруг работ Больцмана по статистическому истолкованию второго начала термодинамики развернулась в конце XIX века. Ряд работ основывался на аргументах, предложенных еще Лошмидтом [37], но возникли и новые направления критики. В 1896 г. Цермело, основываясь на теореме возвращаемости Пуанкаре, пришел к выводу, что кинетическая теория не способна объяснить второй закон термодинамики [38].

В том же году Больцман ответил на возражения Цермело [39]. Во-первых, он отмечает, что H -теорема носит вероятностный характер и не утверждает, что H всегда обязательно убывает. Она лишь указывает, что убывание этой величины наиболее вероятно. Во-вторых, хотя система, состоящая из большого числа материальных точек, состояние которой не является равновесным, и может сама собой приблизиться сколь угодно близко к тому же самому состоянию спустя определенный промежуток времени, этот промежуток времени является чудовищно большим [39].

“ H -теорема Больцмана вызвала огромную и весьма плодотворную дискуссию, благодаря которой создан ряд новых научных направлений, например, так называемая эргодическая теория” — говорится в докладе Н.Н. Боголюбова и Ю.В. Саночкина, прочитанного 5 сентября 1956 г. на заседании отделения физико-математических наук АН СССР, посвященном 50-летию со дня смерти Л. Больцмана [40].

Гиббс построил равновесную статистическую механику для произвольных физических систем. Однако если обобщить введенное им определение энтропии на равновесные системы, то энтропия не зависит от времени. Возникшую проблему Гиббс предложил решать на основе перехода от истинной фазовой плотности к крупномасштабной фазовой плотности. В настоящее время существует целый ряд способов построения неравновесной энтропии [1, 16, 17, 34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследована история введения энтропии в термодинамику и статистическую механи-

ку. Для этого вначале подробно рассмотрен вопрос о формировании второго начала термодинамики, которое устанавливает существование у всякой равновесной системы однозначной функции состояния — энтропии, которая не изменяется у изолированной системы при равновесных процессах и всегда возрастает при неравновесных в ней процессах [2]. Аналогично ведет себя энтропия адиабатных систем [17].

Вплоть до работы Клаузиуса 1850 г. [11] все работы по термодинамике в той или иной мере использовали понятие теплорода, включая работы Капрно, Клаузиуса, Томсона. Что касается последующих работ, то здесь нельзя назвать те из них, в которых были бы получены существенные результаты на основе представлений о теплороде.

После введения в термодинамику энтропии [9] появилась возможность создать метод термодинамических потенциалов, который в наиболее совершенном виде был реализован в работах Гиббса [18, 19], исследовавшем условия равновесия и устойчивости как гомогенных, так и гетерогенных систем.

Что касается интерпретации понятия энтропии в термодинамике, то наиболее часто используется представление о ней как о мере необратимого рассеяния энергии, которое восходит к работе Томсона [26].

Исследование теплового движения на основе механики привело к появлению представлений о молекулярном хаосе, среднем значении скорости молекул, введенных Клаузиусом [10], а также о распределении Максвелла по скоростям [28], что ознаменовало введение вероятностных представлений в физику.

Попытки объяснить законы термодинамики лишь на основе механики [30] привели Больцмана к необходимости статистического метода. В результате появляется определение энтропии как функции, пропорциональной H -функции Больцмана и имеющей противоположный знак [31], а позже была установлена связь между энтропией и числом микросостояний, соответствующих данному макросостоянию [36].

В результате широких и плодотворных дискуссий о H -функции Больцмана было сформировано современное представление об энтропии [40, 42].

- [1] Brandson S., Geng J.J., Gour G. // Phys. Rev. E. **105**. 024117 (2022).
- [2] Базаров И.П. Термодинамика. Санкт-Петербург–Москва–Краснодар: Лань, 2010.
- [3] Jakimowicz A. // Entropy. **22**. 452 (2020).
- [4] Bekenstein J.D. // Phys. Rev. D. **7**. 2333 (1973).
- [5] Mackey M. Time's arrow: the origins of thermodynamics behavior. Berlin, Springer, 1992.
- [6] Гинзбург В.Л. // УФН **177**. 346 (2007).
- [7] Базаров И.П., Николаев П.Н. // Вопросы философии № 12. 142 (1986).
- [8] Николаев П.Н. // Ученые записки физического факультета Московского университета № 5. 1851001 (2018).
- [9] Clausius R.J. // Pogg. Ann. **125**. 393 (1865).
- [10] Clausius R.J. // Pogg. Ann. **100**. 353 (1857).
- [11] Clausius R.J. // Pogg. Ann. **79**. 500 (1850).
- [12] Clausius R.J. // Pogg. Ann. **93**. 481 (1854).
- [13] Clausius R.J. Abhandlungen über die mechanische Wärmttheorie. Bd. 1-3, Braunschweig, 1879-1891.
- [14] Boltzmann L. // Wien. Ber. **76**. 373 (1877).
- [15] Гиббс Дж.В. Статистическая физика. М.: Наука, 1982.
- [16] Боголюбов Н.Н. Избранные университетские лекции. М.: изд-во Моск. ун-та, 2009.
- [17] Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика. Статистическая физика и кинетика. М., Наука, 1977.
- [18] Gibbs J.W. // Trans. Connect. Acad. **3**. 108 (1875).
- [19] Gibbs J.W. // Proc. Amer. Acad. Arts and Sci. **16**. 420 (1881).
- [20] Massieu T.F. // C. r. Acad. Sci. **69**. 858, 1037 (1869).
- [21] Duhem P. Le Potentiel Thermodynamique. Paris, A. Hermann, 1886.
- [22] Carno S. Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris, 1824.
- [23] Clapeyron, E. // Journal de l'École Royale Polytechnique. Vingt-troisième cahier, **14**. 153 (1834).
- [24] Физический энциклопедический словарь. М., 1983.
- [25] Второе начало термодинамики. М., 1934
- [26] Thomson W. // Phil. Mag. **4**. 304 (1852).
- [27] Основатели кинетической теории материи. М.-Л., 1937.
- [28] Maxwell J.C. The scientific papers. Vol. I. Cambridge, 1890, p. 377.
- [29] Campbell L., Garnett W. The life of James Clerk Maxwell. London, 1882, p. 438.
- [30] Boltzmann L. // Wien. Ber. **53**. 195 (1866).
- [31] Boltzmann L. // Wien. Ber. **66**. 275 (1872).
- [32] Boltzmann L. // Wien. Ber. **72**. 427 (1875).
- [33] Loschmidt J. // Wien. Ber. **73**. 128 (1876).
- [34] Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: изд-во Моск. ун-та, 1989.
- [35] Boltzmann L. // Wien. Ber. **75**. 62 (1877).
- [36] Boltzmann L. // Wien. Ber. **76**. 373 (1877).
- [37] Burbur S. // Nature **51**. 320 (1895).
- [38] Zermelo E. // Ann. Phys. **76**. 485 (1896).
- [39] Boltzmann L. // Wied. Ann. **76**. 773 (1896).
- [40] Боголюбов Н.Н., Саночкин Ю.В. // УФН **61**. 7 (1956).
- [41] Thomson W. // Phil. Mag. **33**. 313 (1848).
- [42] Chambadal P. Évolution et applications du concept d'entropie. Paris, 1963.

What is entropy?

P. N. Nikolaev^{1a}

*Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia
E-mail: nikolaev@phys.msu.ru*

In the paper it is investigated the history of the introduction of entropy into thermodynamics and statistical mechanics. The role of entropy in the construction of a closed thermodynamic apparatus, the creation of a method of thermodynamic potentials, and the formation of the theory of thermodynamic equilibrium is considered. The role of statistical mechanics in explaining the laws of thermodynamics based on classical mechanics is investigated. Boltzmann's solution to this problem is presented. The connection between the introduction of probability into physics and the introduction of entropy is shown.

PACS: 01.65.+g , 01.70.+w

Keywords: history of science, philosophy of science.

Received 14 December 2024.

Сведения об авторе

Николаев Павел Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор;
тел.: (495)939-12-90, e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.