

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

# ЭНТРОПИЯ И ИНФОРМАЦИЯ

АНТ  
П



ПРОБЛЕМЫ НАУКИ  
И ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОГРЕССА

---

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

# ЭНТРОПИЯ И ИНФОРМАЦИЯ



МОСКВА «НАУКА»  
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
1986

ББК 22.31  
В71  
УДК 53(023)

**Волькенштейн М. В.**

**В71**      Энтропия и информация.— М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986.— «Проблемы науки и технического прогресса».— 192 с., 49 ил.

60 коп., 13000 экз.

Популярно рассказано об основах термодинамики и статистической физики. Раскрыты смысл и содержание понятия энтропии и показано ее важнейшее значение в науке. Установлена связь энтропии и информации, рассказано о современных представлениях теории информации, имеющих универсальное значение для естествознания и гуманитарных наук, вплоть до некоторых вопросов художественного творчества, обсуждением которых заканчивается книга.

**В** 1704020000-138  
053 (02)-86      КБ-18-11-86

**ББК 22.31**

**Рецензенты:**

доктор физико-математических наук *М. И. Каганов*,

доктор физико-математических наук *Ю. Л. Климонтович*

© Издательство «Наука».  
Главная редакция  
физико-математической  
литературы, 1986

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	5
<b>Глава 1. «РАЗМЫШЛЕНИЯ О ДВИЖУЩЕЙ СИЛЕ ОГНЯ...»</b>	<b>7</b>
Сади Карно (7). Теплород (8). Необратимость тепловых процессов (10). Что же сделал Карно? (13). Цикл Карно (15). Термодинамическая температура (19).	
<b>Глава 2. НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ . . . . .</b>	<b>22</b>
Ломоносов и законы сохранения (22). Закон сохранения энергии (24). Второе начало (26). Давление света (28). Энтропия (29). Логарифм и показательная функция (31). Вычисление энтропии (33). Экспериментальное определение энтропии (38). <u>Необратимые процессы</u> (41).	
<b>Глава 3. ЭНТРОПИЯ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ . . . . .</b>	<b>44</b>
Получение полезной работы (44). Условия равновесия (46). Химическая реакция (48). Плавление кристалла и испарение жидкости (51). Почему спирт растворяется в воде, а бензин не растворяется? (53). Гидрофобные силы и белковая глобула (55). Что общего у резины с <u>идеальным газом</u> ? (58). Зачем мы отапливаем комнату? (61). «Царица мира и ее тень» (63). Почему же прав Эмден? (63).	
<b>Глава 4. ЭНТРОПИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ . . . . .</b>	<b>65</b>
Формула Больцмана (65). Формула Стирлинга (68). Смысл формулы Больцмана (69). Плавление кристалла и испарение жидкости (72). Энтропийные силы (73). Энтропия в равновесии (77). Немного квантовой механики (79). Парадокс Гиббса (81). Теорема Нернста (83).	
<b>Глава 5. СТАТИСТИКА И МЕХАНИКА . . . . .</b>	<b>85</b>
Распределение скоростей и температура (85). Барометрическая формула и «гравитационный» вечный двигатель (89). Флуктуации (93). Почему небо голубое? (97). Век Дарвина (99). Демон Лапласа и бильярд Синая (102). Судьба Вселенной (106).	

<b>Глава 6. ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ . . . . .</b>	<b>111</b>
Производство энтропии и поток энтропии (111). Функция диссипации (113). Космонавт питается отрицательной энтропией (117). Почему клетки де- лятся? (122). Вдали от равновесия (123). Реакция Белоусова — Жаботинского (128). Организм — дис- сипативная система (132). Три этапа термодинамики (134).	
<b>Глава 7. ИНФОРМАЦИЯ . . . . .</b>	<b>138</b>
Информация и вероятность (138). Информационная энтропия (142). Информация и энтропия (148). Демон Максвелла (151). Получение и создание информации (154). Ценность информации (158).	
<b>Глава 8. ЭНТРОПИЯ, ИНФОРМАЦИЯ, ЖИЗНЬ . . . . .</b>	<b>161</b>
Термодинамика живых организмов (161). Биоло- гическая эволюция, энтропия и информация (166). Ценность биологической информации (171). Слож- ность и незаменимость (177). Сложность и теорема Гёделя (181). Информация и художественное твор- чество (182).	

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Это только . . . энтропия, — сказал он, воображая, что этим все объяснил, и несколько раз повторил странное слово.

*Карел Чапек «Кракатит»*

Это странное слово означает одну из основных величин в физике тепловых явлений — в термодинамике. Именно здесь возникло понятие энтропии. Но позднее выяснилась универсальность этого понятия, имеющего фундаментальное значение для физики, химии и биологии.

Понятие энергии обычно представляется более важным и доступным, однако, как мы увидим, понятие энтропии не менее содержательно. И не так уж оно сложно. Можно вычислить и измерить количество энергии, содержащейся в этом листе бумаги, и можно сделать то же самое с энтропией. В то же время энтропия обладает удивительными особенностями. Галактика, Солнечная система, биосфера — все это существует благодаря энтропии, благодаря ее экспорту в окружающую среду. Удивительна связь энтропии с информацией, с совокупностью сведений, содержащихся в некотором сообщении. Обо всем этом рассказано в предлагаемой книге. Тем самым она сообщает читателю информацию, уменьшает его энтропию. И читателю предстоит судить, какова ценность этой информации.

Вторая половина нашего века знаменуется созданием и развитием комплексных областей науки, имеющих важнейшее значение не только для естествознания и техники, но и для гуманитарных наук. Таковы кибернетика, информатика, синергетика. Еще пятьдесят лет назад эти слова не употреблялись, сегодня они фигурируют постоянно. Во всех трех областях понятия энтропии и информации совершенно необходимы, не пользуясь ими невозможно понять истинный смысл современной науки. В последних главах книги дана краткая и, конечно, весьма неполная характеристика

синергетики и информатики. Задача предлагаемого изложения состоит лишь в том, чтобы привлечь внимание читателя к этим областям и ввести его в круг соответствующих представлений.

Я благодарю М. И. Каганова, Ю. Л. Климонтовича, Я. А. Смородинского и В. Эбелинга за полезные замечания, сделанные ими при чтении рукописи.

## «РАЗМЫШЛЕНИЯ О ДВИЖУЩЕЙ СИЛЕ ОГНЯ...»

Сгорает в топке уголь черный,  
В пар превращается вода  
И поршень движется упорно  
Туда-сюда, туда-сюда.

Вращая тяжкие колеса,  
Сгущается горячий пар.  
И ставит разные вопросы  
Машину движущий пожар.

### Сади Карно

Маленькая книга — всего 45 страниц — под заглавием «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развить эту силу» вышла в свет в Париже в 1824 г. Она принадлежала перу С. Карно — «бывшего ученика политехнической школы», как сказано на титульном листе.

Сади Карно было в ту пору 28 лет. Он был сыном Лазара Карно, носившего почетное прозвище «организатора победы», данное за его заслуги в войнах революционной Франции. Л. Карно — выдающийся военный и политический деятель, инженер и крупный математик. Но, пожалуй, маленький мемуар сына перевешивает труды отца. (Мемуар — так в то время называлось научное сочинение.)

Больше С. Карно ничего не опубликовал. Он умер семью годами позже, в 1832 г., в возрасте 36 лет. Возраст для гения критический — почти столько же лет прожили Рафаэль, Моцарт и Пушкин.

В каком состоянии была физика в то время? Теоретическая механика, основы которой открыл великий Ньютон, казалась — и не без оснований — завершенной в трудах Лапласа, Лагранжа и других ученых. В оптике шла борьба между корпускулярной и волновой теориями света. Окончательная победа последней была подготовлена. В области электричества и магнетизма были сделаны важные открытия (Ампер, Эрстед, Ом) и близилась решающие работы Фарадея. Были детально изучены многие свойства газов, атомистика овладевала химией (Дальтон)

Короче говоря, быстро развивалась большая наука, большая физика. Однако важная область — физика тепловых явлений — еще ожидала своего Ньютона. Ожидание это определялось двумя причинами. Во-первых, паровые машины — тепловые двигатели — уже вторгались в техни-



ку. Во-вторых, существенные особенности тепловых явлений оказывались принципиально отличными от явлений, изучаемых в механике.

Мы видели, что мемуар Карно, как это явствует из его названия, непосредственно связан с тепловыми машинами. Действие этих машин заставило Карно задуматься о теплоте и ее превращении в работу.

Это сравнительно редкий случай в истории науки. Обычно наука развивается независимо от техники, следуя своей внутренней логике. Фарадей и вслед за ним Максвелл не помышляли о динамо-машине, создавая учение об электромагнитном поле. Максвелл и вслед за ним Герц не думали о радио, открывая электромагнитные волны — сначала теоретически, а затем экспериментально. Но хорошая физика рано или поздно находит важные практические приложения.

## Теплород

С теплотой дело обстояло иначе. Паровая машина была изобретена независимо от какой-либо теории. Известен рассказ о Джеймсе Уатте, смотревшем на кипящий чайник, на котором подпрыгивала крышка. Это, якобы, и привело к созданию паровой машины. Так или иначе, никакой теории до работы Карно не было, и важный вопрос о коэффициенте полезного действия паровой машины оставался открытым. Строить теорию теплоты в ту пору было трудно. Природа теплоты представлялась в большой мере загадочной. Существовали две точки зрения. Первая основывалась на представлении о теплороде — невесомой и невидимой жидкости, добавление которой к телу повышает его температуру и может изменить состояние тела. Так, английский физик и химик Джозеф Блэк писал уравнения

$$\begin{aligned} \text{лед} + \text{теплород} &= \text{вода}, \\ \text{вода} + \text{теплород} &= \text{пар}. \end{aligned}$$

Считалось, что теплород содержится в газе, как сок в апельсине. Сожмешь апельсин — из него потечет сок. При сжатии газ нагревается — выделяется теплород.

Теорией теплорода занимался — без особого, впрочем, успеха — знаменитый революционер Жан Поль Марат, опубликовавший работу на эту тему в 1780 г.

Теплороду противостояли кинетические представления. В середине XVIII века М. В. Ломоносов, а также Д. Бернулли, выступая с рядом аргументов против теории теплорода,

выдвигали кинетическую гипотезу. Ломоносов считал, что «причина теплоты состоит во внутреннем вращательном движении» частиц, образующих тело, и что «частички горячих тел должны вращаться быстрее, более холодных — медленнее».

Мощным опровержением теплорода явились наблюдения Бенджамина Румфорда, измерившего количество теплоты, выделяющейся при сверлении металла (1798 г.). Откуда мог взяться выделившийся теплород? Ведь теплоемкости металла и полученных стружек совпадали. Румфорд пришел к выводу о кинетическом происхождении теплоты.

Напомним, что теплоемкость — это отношение количества теплоты, сообщенного телу, к соответствующему повышению температуры. Теплоемкостью называется количество теплоты, которое необходимо сообщить телу для повышения его температуры на один градус. Теплоемкость  $C_V$  тела (скажем, газа) при постоянном объеме  $V$  меньше, чем теплоемкость  $C_p$  при постоянном давлении  $p$ , что легко понять. В самом деле, при постоянном давлении лишь часть сообщаемой газу теплоты  $\Delta Q$  расходуется на увеличение внутренней энергии  $\Delta E$ , остальная часть превращается в работу, производимую в результате расширения газа — увеличения его объема на  $\Delta V$ . Имеем

$$\Delta Q = C_p \Delta T = \Delta E + p \Delta V; \quad (1.1)$$

$\Delta T$  — возрастание температуры газа,  $p \Delta V$  — работа расширения газа против давления  $p$  (см. далее, с. 18). Из (1.1) следует

$$C_p = \frac{\Delta E}{\Delta T} + p \frac{\Delta V}{\Delta T}.$$

При постоянном объеме  $\Delta V = 0$  и

$$C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T}.$$

Следовательно,

$$C_p = C_V + p \frac{\Delta V}{\Delta T}.$$

Для одного моля идеального газа справедливо уравнение состояния Клапейрона — Менделеева

$$pV = RT; \quad (1.2)$$

$R = 8,31$  Дж/моль, газовая постоянная,  $T$  — термодинамическая температура (см. далее). При постоянном давлении

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

Получаем

$$C_p = C_v + R. \quad (1.3)$$

Несмотря на опыты Румфорда, теория теплорода продолжала господствовать. Предпринимались, впрочем, попытки объединить обе точки зрения — молекулярные колебания и вращения считались распространяющимися в теле при посредстве теплорода. Это была весьма искусственная картина.

Когда мы знакомимся с наукой прошлого, многое вызывает удивление. Трудно понять, почему сохранялся теплород, в то время как флогистон был уже отвергнут. Флогистон, согласно представлениям химиков XVIII века, есть начало горючести — металл есть соединение золы («окарины» или «известии») с флогистоном. При сжигании металла флогистон выделяется и остается зола. В результате работ М. В. Ломоносова и А. Лавуазье стало ясным, что флогистон — фикция, сгорание металла есть его окисление, присоединение кислорода к металлу. Флогистон — своего рода антикислород.

Но теплород держался по двум причинам. Во-первых, были реальные и неразрешимые в ту пору трудности, относящиеся к теплоте излучения. Как ее связать с молекулярными вращениями или колебаниями? Во-вторых, кинетическая теория тогда содержала лишь качественные представления и в этом смысле не имела никаких преимуществ перед теорией теплорода. Торжество кинетической теории пришло позже.

### Необратимость тепловых процессов

Мы упомянули о несходстве тепловых и механических явлений. Это несходство сводилось к необратимости, которая будет подробно рассмотрена в дальнейшем изложении. Но уже сейчас нужно на этом остановиться.

Все явления, описываемые механикой Ньютона, — чисто механические явления — обратимы. Что это значит? Это значит, что законы механики не меняются при изменении знака времени, т. е. замены в формулах  $t$  на  $-t$ . В самом деле, второй закон Ньютона гласит: сила равна массе, умноженной на ускорение.

Но что такое ускорение? Приращение скорости за данный промежуток времени  $\Delta t$ :

$$a = \Delta v / \Delta t. \quad (1.4)$$

Скорость же есть приращение пути  $\Delta s$  за промежуток времени  $\Delta t$ :

$$v = \Delta s / \Delta t. \quad (1.5)$$

Следовательно,

$$a = \frac{\Delta (\Delta s / \Delta t)}{\Delta t}. \quad (1.4a)$$

Но  $\Delta (\Delta s / \Delta t)$  — приращение скорости — есть дополнительное приращение пути за то же время  $\Delta t$ . Получаем

$$\Delta \left( \frac{\Delta s}{\Delta t} \right) = \frac{\Delta^2 s}{\Delta t}$$

и

$$a = \frac{\Delta^2 s}{(\Delta t)^2}. \quad (1.46)$$

На языке дифференциального исчисления все это получается лучше и точнее. Устремляя приращения к нулю, получаем

$$v = \frac{ds}{dt}, \quad a = \frac{d^2s}{dt^2}. \quad (1.6)$$

Скорость есть первая производная пути по времени, ускорение — вторая производная.

Время входит в выражения для ускорений, а значит и сил, в квадрате. Это следует и непосредственно из размерности ускорения — отношения длины к квадрату времени. Тем самым замена знака времени на противоположный не меняет поведения системы. Механические процессы обратимы во времени.

Но что такое знак времени? Время течет из прошлого через настоящее в будущее. Возвращение назад не происходит. Машина времени, путешествующая вспять, невозможна.

Не касаясь направленности, можно расположить события во времени так, чтобы причины предшествовали следствиям. Это — порядок во времени, но еще не его направленность. Что означает и то и другое?

Мы не даем здесь ответа на эти сложные вопросы, пограничные для физики и философии. Мы хотим лишь подчеркнуть принципиальное отличие обратимых явлений механики от необратимых тепловых явлений. Это отличие хорошо демонстрируется при прокручивании кинофильма в обратном направлении. Процессы, которые при таком показе фильма представляются совместимыми с законами физики, — обратимы, кажущиеся несовместимыми — необрати-

мы. Механические процессы, подобные перемещению какого-либо предмета, воспринимаются как вполне естественные при демонстрации фильма в обратном направлении.

Человек спрыгивает со стула или вспрыгивает на стул, повернувшись к нему спиной. Второе более затруднительно, но, в конце концов, возможно и потому не выглядит неправдоподобно. Напротив, сгорание сигареты, смешение кофе со сливками, вылупление цыпленка из яйца при обращении покажутся невероятными.

Действительность необратима. Не знающей необратимости механики недостаточно для понимания мира. Далее мы будем связывать направленное течение времени с необратимыми процессами.

Человек рождается, растет, достигает зрелости, старится и умирает. Жизнь необратима.

Вы скажете, что это — биология, явления, не имеющие отношения к физике. На самом деле — имеющие. Но об этом дальше. А пока — посмотрим на качающийся маятник. Он рано или поздно останавливается из-за трения подвеса, сопротивления воздуха. При этом выделяется тепло. Процесс необратим — выделившееся тепло не превращается вновь в энергию колебаний.

Если выразить это математически, то в уравнение движения придется ввести силу трения, которая, как показывает опыт, пропорциональна скорости тела. Тем самым в уравнение войдет  $v = ds/dt$ , т. е. время войдет в первой степени и инвариантность по отношению к замене  $t$  на  $-t$  исчезнет.

Если два тела, температуры которых разнятся, находятся в контакте, теплота (теплород?) перетекает от более нагретого тела к менее нагретому. Температуры выравниваются. Прошлое — разность температур, будущее — равные температуры. Процесс перехода теплоты от одного тела к другому необратим. Невозможно самопроизвольное разделение тела, находящегося при определенной температуре, на две части — горячую и холодную.

До открытия тепловых машин существовали машины механические, начиная с рычага и блока. В этих машинах происходило превращение движения, превращение энергии. Но ничто, казалось, не исчезало необратимо. Между тем уголь или дрова в топке теплового двигателя сгорают безвозвратно.

Здесь, впрочем, необходимо уточнение. Говоря о механических явлениях, о механических машинах, мы отвлекаемся от трения, от сопротивления воздуха и т. д. В любой

механической машине существует трение, в результате которого происходит выделение теплоты. Это — необратимый процесс превращения механической энергии в тепловую.

Различия между механическими и тепловыми явлениями оказались связанными с самыми глубокими вопросами естествознания. Раскрытие природы и смысла необратимых процессов стало одной из центральных проблем физики XIX века. И не только физики.

Так как в механической системе (без трения) знак времени не существен, такая система не развивается необратимо. Но система, в которой протекают тепловые процессы, способна к необратимому развитию, т. е. к эволюции. Ясное понимание такой способности пришло в науку лет через тридцать после труда Карно, но было этим трудом подготовлено.

Стоит отметить, что в те же десятилетия строилась эволюционная теория в биологии, нашедшая свое полное выражение в «Происхождении видов» Чарлза Дарвина, опубликованном в 1859 г. Речь шла об эволюции, т. е. о необратимом развитии живой природы. Связи между биологией и физикой, поначалу казавшиеся несуществующими, сыграли громадную роль в развитии науки. И как это ни удивительно, биология больше помогла физике, чем физика биологии. Мы об этом расскажем.

### Что же сделал Карно?

Карно заложил основы термодинамики — одного из главных разделов физики.

Термодинамика устанавливает общие законы, определяющие взаимосвязи физических величин, характеризующие любые процессы в природе и технике, процессы, в которых происходит передача энергии от одного тела к другому и превращения энергии из одного вида в другой. К таким процессам относятся и тепловые. Термодинамика — феноменологическая наука. Это значит, что ее положения имеют универсальный характер, не зависящий от конкретных веществ, участвующих в указанных энергетических процессах. В этом смысле феноменология, т. е. термодинамика, противостоит атомно-молекулярной физике, призванной исследовать конкретные свойства и структуру материальных тел.

Карно пользовался представлением о теплороде. В соответствии с принятыми в то время взглядами, он считал теплород невесомым и неуничтожаемым. В самом деле, очень странное вещество! Карно писал: «Возникновение движу-

щей силы обязано в паровых машинах не действительной трате теплорода, но его переходу от горячего тела к холодному ... Недостаточно создать теплоту, чтобы вызвать появление движущей силы: нужно еще добыть холод; без него теплота стала бы бесполезна...».

Положение о неуничтожимости теплоты, чем бы она ни являлась, конечно, ошибочно. Но все остальное в этих словах правильно. Для «движущей силы», для производства работы необходима разность температур. Карно рассматривает обратимый круговой (циклический) процесс:

«Если мы хотим получить движущую силу, перенося определенное количество тепла от тела  $A$  к телу  $B$ , то можно поступать следующим образом:

1°. Отнять теплород от тела  $A$  для образования пара... мы предполагаем, что пар образуется как раз при температуре тела  $A$ .

2°. Впустить пар в расширяющийся сосуд, как, например, цилиндр с поршнем; объем сосуда увеличится, а вместе с тем увеличится и объем пара. Расширившийся пар понизит свою температуру... Предположим, что разрежение велось до тех пор, пока температура не станет равной температуре тела  $B$ .

3°. Сконденсировать пар, соприкасая его с телом  $B$  и производя на него одновременно постоянное давление, пока он окончательно не превратится в жидкость....».

Таким образом, тело  $A$  есть нагреватель, тело  $B$  — холодильник. Карно отмечает, что перечисленные операции можно вести как в прямом, так и в обратном направлении. «Ничто не препятствует образованию пара с помощью теплорода тела  $B$  и при температуре этого тела, сжатие его так, чтобы он нагрелся до температуры тела  $A$ , и, наконец, конденсации его в соприкосновении с этим телом».

Цикл обратим в том смысле, что система возвращается в исходное состояние тем же путем. В то же время переход теплоты от нагревателя к холодильнику необратим — для выполнения обратного процесса необходимо затратить работу.

Далее Карно, опираясь на невозможность вечного двигателя — *perpetuum mobile*, уже установленную как закон природы, доказывает, что описанный процесс дает максимальную движущую силу, т. е. работу. Это рассуждение весьма примечательно.

«... Если бы существовали средства, более выгодные для использования тепла, чем те, которыми мы пользовались, т. е. если бы было возможно ... получить от теплорода боль-

шее количество движущей силы ..., то стоило бы только употребить часть этой силы для возвращения указанным методом теплорода от тела  $B$  к телу  $A$ , ... и первоначальное состояние было бы восстановлено; можно было бы возобновить подобную операцию и действовать так и далее: это было бы не только вечным движением, но и беспредельным созданием движущей силы без затраты теплорода или каких-либо других агентов».

И окончательное, важнейшее положение: «Движущая сила тепла не зависит от агентов, взятых для ее развития; ее количество исключительно определяется температурами тел, между которыми, в конечном счете, производится перенос теплорода».

Иными словами, коэффициент полезного действия (к. п. д.) тепловой машины, независимо от того, какой газ в ней расширяется, определяется лишь температурами нагревателя и холодильника. Полученная работа («движущая сила») тем больше, чем больше разность этих температур. Но точного количественного выражения к. п. д. Карно получить не мог — мешала неуничтожимость теплорода.

В работе Карно замечательны широта и универсальность анализа, последовательное проведение мысленного эксперимента — кругового процесса. Замечательны общие результаты, не зависящие от природы рабочего вещества.

Публикация Карно оставалась в течение ряда лет без последствий. Современники поначалу не поняли и не оценили эту работу. Такое не раз случалось в истории науки при появлении труда, обгонявшего свое время. Так, работе Грегора Менделя, в которой были открыты законы генетики, пришлось ждать понимания и признания сорок лет. В наше время в результате все большей интернационализации науки и широкой информации о работах ученых ситуации такого рода становятся очень редкими.

## Цикл Карно

В 1834 г. французский физик и инженер Бенуа Поль Клапейрон обратил внимание на труд Карно и привел его изложение к математической форме — к той форме, в которой «цикл Карно» описывается в современной физике. А описание его обязательно, ибо не найдено лучшего способа для введения в науку физического понятия энтропии, лучшего способа объяснения действия тепловой машины.

Итак, цикл Карно, освобожденный от теплорода с его неуничтожимостью. А что взамен?



Взамен — энергия, о которой мы будем говорить в следующей главе. Забегая вперед, скажем, что любое тело, в частности пар или газ, характеризуется в данных условиях определенной внутренней энергией. Что значит — при данных условиях? Скажем, при данных температуре и объеме, занимаемом газом.

Внутренняя энергия есть, таким образом, функция состояния тела. Она может измениться при взаимодействии тела с другими телами, в частности в результате нагревания, охлаждения или совершения работы. Итак, представим изменение внутренней энергии газа  $E_1 - E_0$  выражением

$$\Delta E = E_1 - E_0 = Q - W, \quad (1.7)$$

где  $Q$  — количество теплоты, переданное газу нагревателем без совершения работы,  $W$  — работа, совершенная газом при его расширении.

В уравнении (1.7) (см. также (1.1)) на равных правах фигурируют тепловая энергия и работа. Количество теплоты измеряется в калориях (кал) или джоулях (Дж), работа в — кгс·м. Очевидно, что уравнение (1.7), выражающее закон сохранения и превращения энергии, может быть осмысленным и справедливым, лишь если существует механический эквивалент теплоты или тепловой эквивалент работы — переводной множитель для перехода от тепловых единиц к механическим и обратно.

В чем была ошибочность теории теплорода? В том, что предполагалось возможным указать количество теплорода, т. е. теплоты, содержащейся в теле. Из соотношения (1.7) следует, что утверждение «тело содержит количество теплоты  $Q$ » бессмысленно. Докажем это.

На рис. 1.1 состояния газа представлены в координатах  $p, V$  — давления и объема. В состоянии  $M_0$  энергия газа больше, чем в  $M_1$ . Допустим, что, действительно, эти два состояния различаются содержанием теплоты. В состоянии  $M_0$  оно равно  $Q_0$ , в состоянии  $M_1$  равно

$$Q_1 = Q_0 + Q_{01}, \quad (1.8)$$

где  $Q_{01}$  — количество теплоты, получаемое при переходе от состояния  $M_0$  к состоянию  $M_1$ , независимо от пути пере-

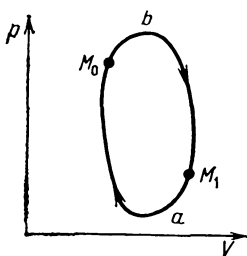


Рис. 1.1. Состояния газа и переходы между ними

хода. Согласно (1.7),

$$Q_{01} = E_1 - E_0 + W_{01},$$

где  $W_{01}$  — работа, совершенная телом при переходе  $M_0 \rightarrow M_1$ .

Задав разность внутренних энергий  $E_1 - E_0$ , совершим переход при высоких давлениях — по кривой  $b$ , причем  $W_{01} > E_0 - E_1$  и  $Q_{01} > 0$ . Это значит, что «тело содержит в  $M_1$  больше тепла, чем в  $M_0$ ».

Совершим теперь переход в обратном направлении по кривой  $a$  при столь низких давлениях, что  $W_{01} < E_0 - E_1$ . Тогда  $Q_{01} < 0$  и «тело содержит в  $M_1$  меньше тепла, чем в  $M_0$ ». Мы пришли к противоречию. «Количество теплоты  $Q$  в теле» оказывается зависящим от пути перехода в рассматриваемое состояние. Говорить, что тело содержит такое-то количество теплоты, не более осмысленно, чем говорить, что тело содержит столько-то работы. Теплота и работа не являются функциями состояния тела, в отличие от его внутренней энергии. Теплота и работа характеризуют форму передачи энергии от тела к телу.

Освободившись, таким образом, от теплорода (но вовсе не вникая в атомно-молекулярную сущность теплоты и температуры), рассмотрим цикл Карно.

Имеем нагреватель и холодильник. Рабочее вещество — газ. Более того — идеальный газ, т. е. газ, достаточно разреженный, молекулы которого можно считать не взаимодействующими друг с другом.

Цикл Карно осуществляется в четыре стадии

а) Газ расширяется при постоянной температуре. Это — изотермическое расширение. Поведение идеального газа описывается уравнением Клапейрона — Менделеева (1.2)

$$pV = RT.$$

Следовательно, изотермическое расширение газа изобразится в координатах  $p, V$  гиперболой  $pV = RT_1$ , где  $T_1$  — температура нагревателя (рис. 1.2). При этом газ совершит работу, численно равную заштрихованной площади под кривой.

В самом деле, в механике твердого тела работа определяется как произведение силы и пути. В физике газов и

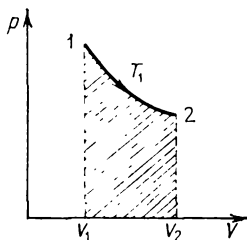


Рис. 1.2. Изотермическое расширение газа

жидкостей сила  $f$  есть произведение давления  $p$  и площади  $s$ :

$$f = ps,$$

где  $s$  — площадь поршня, движущегося в цилиндре с газом.

Дифференциал работы равен

$$dW = f dl = ps dl = p dV,$$

где  $dl$  — путь, т. е. перемещение поршня, а  $dV = s dl$  — изменение объема газа.

Работа равна интегралу  $p dV$  от  $V_1$  до  $V_2$ :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

б) Изолируем газ от нагревателя — не сообщаем ему теплоту и не отнимаем ее. Газ продолжает расширяться. Такое расширение без теплообмена называется адиабатическим. Адиабата идет круче изотермы. Она описывается формулой

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad (1.9)$$

причем  $\gamma > 1$ . Смысл  $\gamma$  выяснится дальше. При адиабатическом расширении температура понижается. Производим

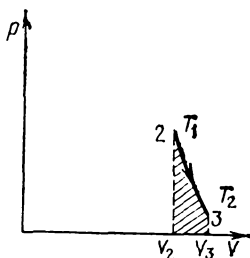


Рис. 1.3. Адиабатическое расширение газа

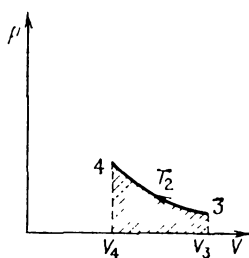


Рис. 1.4. Изотермическое сжатие газа

расширение до точки 3, отвечающей объему  $V_3$  и лежащей на изотерме при температуре холодильника  $T_2$  (рис. 1.3). Произведенная работа вновь изображается площадью под кривой.

в) На третьей стадии производим изотермическое сжатие газа при температуре  $T_2$ , приведя газ в контакт с холодильником. На это придется затратить работу в количестве, изображаемом площадью со штриховкой (рис. 1.4). Сжатие производим до объема  $V_4$ , отвечающего адиабате, на которой лежит начальная точка.

г) Наконец, вновь адиабатически изолируем газ и сжимаем его до начального объема  $V_1$  по адиабате, затрачивая работу (рис. 1.5).

Цикл замыкается. В нем произведена положительная работа, равная площади, охваченной циклом (рис. 1.6), т. е. равной разности работ, полученной при расширении газа в стадиях а) и б) и затраченной при его сжатии в стадиях в) и г). При этом газ получил от нагревателя некоторое

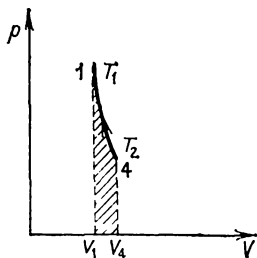


Рис. 1.5. Адиабатическое сжатие газа

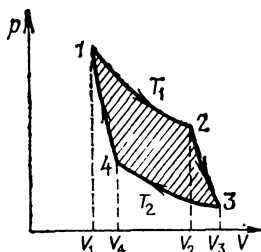


Рис. 1.6. Цикл Карно

количество теплоты  $Q_1$  при температуре  $T_1$  и передал холодильнику меньшее количество теплоты  $Q_2$  при температуре  $T_2$ . Имеем

$$W = Q_1 - Q_2, \quad (1.10)$$

или

$$Q_1 = W + Q_2 > W. \quad (1.10a)$$

Лишь часть теплоты  $Q_1 - Q_2$  превращается в работу.

К. п. д.  $\eta$  цикла, т. е. отношение полученной работы к затраченной теплоте, равен

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (1.11)$$

Как же к. п. д. зависит от температур нагревателя и холодильника  $T_1$  и  $T_2$ ? Мы уже знаем, что Карно считал эту зависимость определяющей.

### Термодинамическая температура

Однако о какой температуре идет речь? В уравнении (1.2) фигурирует температура шкалы Кельвина, измеряемая в кельвинах (К). Эта температура отсчитывается по шкале Цельсия от  $-273,15^\circ\text{C}$ , что соответствует нулю на шкале Кельвина (0 К), называемого абсолютным нулем температуры. Как вводится термодинамическая температура?

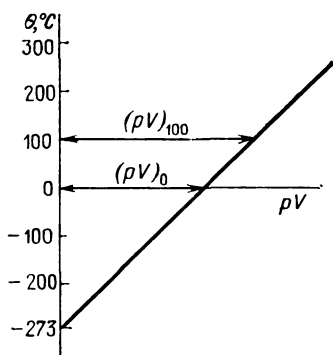


Рис. 1.7. Зависимость «идеально-газовой температуры»  $\theta$  от  $\rho V$  воды (в градусах Цельсия)

Для любого идеального газа выполняется уравнение состояния

$$\rho V = \Phi(\theta), \quad (1.12)$$

где  $\Phi$  — универсальная функция температуры  $\theta$ . Опыт показывает, что эта функция линейно растет с ростом температуры. Дадим определение температуры  $\theta$  в виде

$$\theta = \alpha \rho V + \beta, \quad (1.13)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — константы. Тогда для температуры плавления льда и температуры кипения запишем

$$0 = \alpha (\rho V)_0 + \beta, \quad 100 = \alpha (\rho V)_{100} + \beta. \quad (1.14)$$

Воспользуемся уравнениями (1.14) для определения  $\alpha$  и  $\beta$ . Находим

$$\alpha = \frac{100}{(\rho V)_{100} - (\rho V)_0}, \quad \beta = -\frac{100 (\rho V)_0}{(\rho V)_{100} - (\rho V)_0}. \quad (1.15)$$

Из (1.13) и (1.15) получаем

$$\theta = \frac{\rho V - (\rho V)_0}{(\rho V)_{100} - (\rho V)_0} 100 \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (1.16)$$

Из опыта известно, что для разреженного газа, т. е. для идеального газа,

$$(\rho V)_{100} / (\rho V)_0 = 1,366. \quad (1.17)$$

Из (1.16) и (1.17) следует

$$\rho V = (\rho V)_0 (1 + 0,00366 \theta). \quad (1.18)$$

Величина  $\theta$  есть «идеально-газовая температура». На рис. 1.7 показана зависимость  $\theta(\rho V)$  согласно (1.18);  $\rho V$  обращается в нуль при

$$\theta_0 = -1/0,00366 = -273,15 \text{ } (^\circ\text{C}). \quad (1.19)$$

Если перенести начало отсчета температуры к  $-273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$ , то получим

$$T(\text{K}) = \theta - \theta_0 = (\theta + 273,15) \text{ K}; \quad (1.20)$$

$T$  — температура в кельвинах (K); при  $T = 0 \text{ K}$   $\rho V$  обраща-

ется в нуль. Подставляя (1.20) в (1.18), находим

$$pV = \frac{(pV)_0 \text{ } ^\circ\text{C}}{273,15} T. \quad (1.21)$$

При  $0^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм произведение давления и объема, занимаемого одним молем идеального газа, равно

$$(pV)_{0 \text{ } ^\circ\text{C}} = 22,414 \text{ л} \cdot \text{атм/моль}. \quad (1.22)$$

Это означает, что при  $0^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм один моль, т. е. масса газа, численно равная молекулярной массе, выраженной в граммах, занимает объем, равный 22,414 л. Поделив эту величину на 273,15, получаем

$$R = \frac{(pV)_{0 \text{ } ^\circ\text{C}}}{273,15} = \frac{22,414 \text{ л} \cdot \text{атм/моль}}{273,15 \text{ К}} = \\ = 8,314 \cdot 10^7 \text{ эрг}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Теперь выразим к. п. д. цикла Карно через  $T_1$  и  $T_2$  — температуры нагревателя и холодильника.

Количество теплоты, отдаваемое нагревателем с температурой  $T$  рабочему телу цикла, выражается функцией температуры:

$$Q = \varphi(T). \quad (1.23)$$

Эта функция положительна, она растет пропорционально температуре:

$$T = \xi Q. \quad (1.24)$$

Для нахождения  $\xi$  воспользуемся по-прежнему требованием, чтобы разность температур тающего льда и кипящей воды составляла 100 градусов. Тогда

$$100 = \xi (Q_{100} - Q_0) \quad \text{и} \quad \xi = \frac{100}{Q_{100} - Q_0} > 0. \quad (1.25)$$

Имеем

$$T = \frac{100}{Q_{100} - Q_0} Q \quad \text{или} \quad Q = \frac{Q_{100} - Q_0}{100} T. \quad (1.26)$$

Подставляя значения  $Q_1$  и  $Q_2$  в выражение для к. п. д. (1.11), получаем

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.27)$$

Таким образом, тепловая машина с идеальным газом в качестве рабочего вещества характеризуется — в соответствии с глубокими идеями Карно — максимальным коэффициентом полезного действия, выражаемым формулой (1.27). К. п. д. равен единице лишь при  $T_2 = 0 \text{ К} = -273,15^\circ\text{C}$ .

## НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Все возможно в этом мире,  
Невозможны лишь запреты —  
Так поют, брэнча на лире,  
Недалекие поэты.

Но суровые законы  
Вдохновенней этих песен,  
Им послушный неуклонно  
Мир воистину чудесен.

### Ломоносов и законы сохранения

Несколько старомодно и торжественно закон сохранения и превращения энергии именуется первым началом термодинамики. Что такое второе и третье начала, мы скоро узнаем. Пока остановимся на первом.

Кто его открыл? Но важен ли этот вопрос? Какое значение имеет приоритет открытия?

Мы живем в реальном, а не в утопическом мире. В этом мире существуют такие понятия, как национальное самосознание. Страна, нация, народ имеют основания гордиться тем, что достигнуто их творцами — писателями, художниками, учеными. Поэтому внимание и интерес общества к приоритету законны и разумны — при условии строгости и точности приоритета, при полном исключении шовинизма — попыток принизить достижения других стран и народов.

Во славу отечественной науки иногда утверждалось, что закон сохранения энергии открыл М. В. Ломоносов. Это не так. Ломоносов открыл закон сохранения массы, обосновал кинетическую теорию теплоты, сделал множество других выдающихся работ в ряде областей естественных и гуманитарных наук. Как писал Пушкин, «он ... сам был первым нашим университетом». Но закона сохранения энергии он не открывал.

Великий русский ученый, поэт и художник Ломоносов не нуждается в том, чтобы ему приписывалось несуществующее открытие.

На чем же основывается домысел о Ломоносове, не раз публиковавшийся?

На одной-единственной фразе Ломоносова в письме к Леонарду Эйлеру 5 июля 1748 г. Описав свое открытие закона сохранения массы, сохранения вещества, Ломоносов

добавляет: «Так, сколько материи прибавляется какому либо телу; столько же теряется у другого ... Так как это всеобщий закон природы, то он распространяется и на правила движения: тело, которое своим толчком возбуждает другое к движению, столько же теряет от своего движения, сколько сообщает другому, им двинутому».

Итак, сохраняется движение. Но что это такое? Кинетическая энергия, именованная тогда живой силой  $mv^2/2$  ( $m$  — масса,  $v$  — скорость), или количество движения  $mv$ ? Понятия энергии в XVIII веке еще не было, да оно и не могло возникнуть до XIX века — века пара и электричества.

Ломоносов пишет о сохранении движения как о чем-то само собой разумеющемся. Это понятно — за сто лет до Ломоносова французский философ, математик и физик Рене Декарт писал: «Я утверждаю, что существует известное количество движения во всей сотворенной материи, которое никогда не возрастает и не убывает». В «Началах философии», изданных в 1644 г., Декарт формулировал «законы природы» — третий из них гласит: «если движущееся тело встречает другое, сильнейшее, тело, оно ничего не теряет в своем движении; если же оно встречает слабейшее, которое может подвинуть, оно теряет столько, сколько тому общает».

Ломоносов прекрасно знал труды Декарта и слова его импонировали Ломоносову больше, чем строгие положения и формулы ньютоновских «Начал натуральной философии».

Но, так или иначе, Ломоносов открыл важнейший закон сохранения — закон сохранения массы. Идеи сохранения, невозможности получения чего-либо из ничего, реализовались в физике XVIII века. С этим, кстати, связана и «неуничтожимость» фиктивного вещества — теплорода. В 1775 г. Французская Академия наук заявила, что она отказывается от рассмотрения каких-либо проектов вечного двигателя.

Мы встречаемся здесь с общефизическими положениями большой важности и общности. Вселенная, природа, построена определенным образом. Существуют объективные законы природы. Задача науки состоит в их открытии, а не в опровержении. Закон природы зачастую формулируется как непреодолимый запрет. Природа запрещает вечный двигатель, он никогда не будет создан.

Люди, далекие от науки, этого не понимают. Если им говорят, что их утверждения противоречат установленным научным положениям, то они заявляют: «Ну да, вы говорите, «что этого не может быть, так как этого не может быть



никогда!». Но то, что вчера казалось невозможным, сегодня осуществляется!». Спор здесь бессмыслен.

Институт биологической физики Академии наук СССР время от времени создает прекрасные научно-популярные фильмы. Едва ли не лучший из них, рассказывающий о первоклассных работах ученых этого института, вышел на экран с эффектным названием: «Никогда не говори «никогда»». Иными словами — все может быть, запреты не существуют, нет таких крепостей, которые не могли бы взять ученые, и т. д. Но это не так. Никогда не будут нарушены законы термодинамики, никогда дважды два не станет равно пяти.

### Закон сохранения энергии

Как же был открыт закон сохранения энергии?

Мы говорили выше, что в XIX веке биология больше помогла физике, чем физика биологии. Это относится именно к первому началу термодинамики.

В 1840 г. молодой немецкий врач Роберт Майер находился в тропиках — на острове Ява. Он обратил внимание на то, что венозная кровь людей в тропиках близка по своей окраске к артериальной — она красная, а не бурая. Майер справедливо считал, что изменение окраски крови связано с присоединением кислорода — оксигенированная артериальная кровь краснее дезоксигенированной венозной. Теплота тела есть результат окисления, процесса, подобного горению. Майер писал: «Для поддержания равномерной температуры человеческого тела образование теплоты в нем должно находиться в некотором количественном отношении к потере им теплоты, а значит, также к температуре окружающей среды; поэтому как образование теплоты в процессе окисления, так и *разность окраски обоих видов крови* должны быть в общем в жарком поясе слабее, чем в более холодных странах».

С этого началось. Майер пришел к общему выводу: «При всех физических и химических процессах данная сила остается постоянной величиной». То, что Майер называл силой, мы сейчас называем энергией. Он писал: «Локомотив с его поездом может быть сравнен с перегонным аппаратом; тепло, разведенное под котлом, превращается в движение, а таковое снова осаждается на осях колес в качестве тепла». Дело не ограничилось общими утверждениями. Сопоставив теплоемкости воздуха при постоянном давлении и при постоянном объеме  $C_p$  и  $C_v$ , Майер определил количественно

механический эквивалент теплоты — пересчетный множитель для теплоты и работы. Для этого он приравнял разность теплоемкостей  $C_p - C_v$  работе, совершаемой при расширении газом, находящимся под давлением (1841 г.). Майер нашел, что одна килокалория эквивалентна 365 кгс·м.

Так был открыт закон сохранения и превращения энергии.

В 1843 г., еще не зная работы Майера, Джеймс Джоуль определил механический эквивалент теплоты прямым опытом, описанным впоследствии во всех учебниках. Джоуль нагревал воду в калориметре трением — с помощью вращающегося колесика с лопастями и определял соотношение между совершенной при этом работой и выделившейся теплотой. Джоуль нашел, что 1 ккал эквивалентна 460 кгс·м.

Современное точное значение эквивалента равно 427 кгс·м, или  $4,18605 \cdot 10^{10}$  эрг = 4186 Дж.

В 1847 г. немецкий естествоиспытатель Герман Гельмгольц сформулировал закон сохранения и превращения энергии в общей строгой математической форме, доказав, в частности, что энергия является интегралом движения уравнений механики. Примечательно, что Гельмгольц, как и Майер, врач по образованию, пришел к этому закону также исходя из биологических явлений. Гельмгольц писал: «По Шталю, силы, действующие в живом теле, суть физические и химические силы органов и веществ, но какая-то присущая телу жизненная душа или жизненная сила может связывать или освобождать их деятельность ... Я нашел, что теория Шталя приписывает всякому живому телу свойства так называемого *perpetuum mobile* (вечного двигателя) ... Таким образом я натолкнулся на вопрос: какие отношения должны существовать между различными силами природы, если принять, что *perpetuum mobile* вообще невозможен ...».

Опровергая витализм в биологии, Гельмгольц пришел к крупнейшему открытию в физике.

Первое начало термодинамики, т. е. закон сохранения и превращения энергии, было открыто Майером, Джоулем и Гельмгольцем в 1841—1847 гг. Много позднее выяснилось, что подлинным первооткрывателем первого начала был все тот же Карно. Лишь в 1878 г. в новом издании его «Размышлений» увидели свет никогда до того не публиковавшиеся записки. Он писал: «Тепло есть не что иное, как движущая сила или, вернее, движение, изменившее свой вид; это движение частиц тел; повсюду, где происходит уничтожение движущей силы, возникает одновременно теплота

в количестве, точно пропорциональном количеству исчезнувшей движущей силы. Обратное: всегда при исчезновении тепла возникает движущая сила.

Таким образом, можно высказать общее положение: движущая сила существует в природе в неизменном количестве, она, собственно говоря, никогда не создается, никогда не уничтожается; в действительности она меняет форму, т. е. вызывает то один род движения, то другой, но никогда не исчезает.

По некоторым представлениям, которые у меня сложились относительно теории тепла, создание единицы движущей силы требует затраты 2,70 единиц тепла».

Найденный (неизвестно как) механический эквивалент теплоты, согласно Карно, составляет 370 кгс·м, что очень близко к значению, установленному Майером.

Карно расстался с теплородом и с полной четкостью изложил первое начало. К сожалению, эта замечательная работа долго оставалась неопубликованной и неизвестной.

Выше, при описании цикла, мы уже воспользовались математической формулой первого начала, написав (1.7)

$$\Delta E = Q - W.$$

Вслед за Клаузиусом мы описали цикл Карно в его современной форме, исходя из формулы (1.7), и пришли к выражению (1.27) для к. п. д. цикла.

## Второе начало

В опубликованном труде Карно содержалось второе начало термодинамики. То, о чем рассказано уже в первой главе, можно сформулировать так.

Не существует такого обратимого кругового процесса, в результате которого происходит превращение теплоты в работу без того, чтобы некоторое количество теплоты перешло от более нагретого тела к менее нагретому.

Подчеркнем вновь, что слово «обратимый» употреблено здесь в ином смысле, чем в механике. Ранее мы говорили об обратимости процесса во времени, о том, что законы механики не меняются, если возвращаться в прошлое, вместо того чтобы двигаться в будущее. В механике можно крутить кинолентку назад. Здесь же мы говорим лишь о возвращении термодинамической системы в исходное состояние тем же путем, что и в прямом процессе.

Мы видели, что цикл Карно обратим и обладает максимальным к. п. д. по сравнению с любым другим циклом,

работающим на перепаде температур  $T_1—T_2$ . Обратимость означает, что изотермически расширяющийся газ все время находится в термодинамическом равновесии с нагревателем и имеет его температуру  $T_1$ .

Изотермически сжимаемый газ находится в термодинамическом равновесии с холодильником и имеет его температуру  $T_2$ . Тем самым предполагается, что расширение и сжатие газа происходят очень медленно — настолько медленно, что равновесие газа с тепловым резервуаром не нарушается. Это квазистатические процессы. Время не входит в наши соотношения.

Здесь содержится некий парадокс. В физике тепловых явлений изначально заложена необратимость — теплота не переходит самопроизвольно от менее нагретого тела к более нагретому — но в основные положения термодинамики, открытые Карно, время не входит вовсе.

Отметим это обстоятельство и пойдем дальше. Принцип, сформулированный в начале этого раздела, означает, что невозможен вечный двигатель второго рода. Что это такое?

Очевидно, что закону сохранения энергии не противоречил бы переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому, не противоречило бы получение работы за счет охлаждения одного теплового резервуара, нагревателя, в отсутствие холодильника. Первое начало не накладывает запрета на следующее невероятное событие: помещаем чайник с водой в ведро с водой; чайник закипает, а вода в ведре замерзает! При этом общее количество энергии в калориях или джоулях остается неизменным. Нет также энергетического запрета на практически неограниченное получение полезной работы за счет охлаждения мирового океана. Вода океана имеет температуру выше  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , т. е. выше  $273,15\text{ K}$ . Запас тепловой энергии в океане громаден. Такой способ получения работы и называется вечным двигателем второго рода. Первое начало этому не препятствует, но мы уже знаем, что второй вечный двигатель также невозможен. Это и есть второе начало термодинамики. Повторим его формулировку.

Процесс, единственным результатом которого было бы извлечение теплоты из некоего резервуара и превращение этой теплоты в работу, невозможен.

Эквивалентным принципом является принцип Карно. Повторим его.

Ни одна тепловая машина, поглощающая теплоту  $Q_1$  при температуре  $T_1$  и выделяющая теплоту  $Q_2$  при температуре

$T_2$ , не может производить больше работы, чем обратимая машина, работа которой равна

$$W = Q_1 - Q_2 = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.1)$$

Второе начало — закон природы. Это строгий и универсальный закон. Однако он имеет характер, совершенно отличный от первого начала.

### Давление света

Второе начало является руководящим принципом при решении множества задач физики, химии, техники и, как мы увидим, биологии. В качестве примера рассмотрим чисто термодинамическое доказательство давления света. Это доказательство было предложено итальянским физиком Адольфо Бартоли в 1876 г.

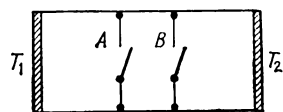


Рис. 2.1. К выводу Бартоли давления света

Имеем сосуд, стенки которого находятся при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , причем  $T_2 < T_1$ . Сосуд разделен на три отсека подвижными перегородками  $A$  и  $B$ , в которых имеются открывающиеся дверцы (рис. 2.1).

Излучение стенки заполняет свой отсек, оно находится в равновесии со стенкой при заданной ее температуре. Рассмотрим излучение между стенкой  $T_2$  и перегородкой  $B$ . Откроем дверцу в перегородке. Излучение заполнит оба отсека, вплоть до перегородки  $A$ . Закроем дверцу в  $B$  и будем сжимать излучение между перегородками  $B$  и  $A$ , передвигая перегородку  $B$  влево. Бартоли рассматривал излучение как газ, находящийся при определенной температуре; плотность этого газа пропорциональна температуре. Сжимая «световой газ», мы можем повысить его температуру до значения, превышающего  $T_1$ . Открыв затем дверцу в перегородке  $A$ , мы приведем излучение в равновесии с левой стенкой. При этом стенка нагреется до температуры, большей  $T_1$ . Таким образом, мы передали теплоту от менее нагретой к более нагретой стенке. Но, согласно второму началу, этого нельзя сделать без затраты работы. Следовательно, была затрачена работа — на сжатие «светового газа». Значит, «световой газ», т. е. излучение, оказывает давление, которое и противодействует перемещению перегородки.

Давление света следует из электромагнитной теории света. Джеймс Максвелл не только доказал теоретически

существование давления, но и вычислил его величину (1873 г.). В 1901 г. П. Н. Лебедев тонкими и точными опытами полностью подтвердил теорию Максвелла, впервые измерив давление света.

## Энтропия

Наконец мы встречаемся с понятием, которому посвящена эта книга.

Перепишем уравнение (2.1) в виде

$$Q_1/T_1 = Q_2/T_2. \quad (2.2)$$

Величина  $Q/T$  называется энтропией. Это понятие было впервые введено в физику Рудольфом Клаузиусом в 1865 г. Само слово «энтропия» было им произведено от древнегреческого слова τροπή — «обращение», «поворот». Глагол ἐντρέφειν означает «превращать». Таким образом, энтропия, по мысли Клаузиуса, характеризует превращение, превратимость.

Обсуждая мысленный опыт Бартоли, мы отвлеклись от цикличности, обратимости термодинамических процессов. Но именно к таким процессам относится соотношение (2.2). Оно гласит, что в циклических, обратимых процессах поглощается столько же энтропии, сколько и выделяется. В обратимом цикле изменение энтропии равно нулю. Далее мы будем обозначать энтропию буквой  $S$ . Так как в обратимом цикле энтропия не меняется, она является функцией состояния вещества —  $S_1$  и  $S_2$  имеют вполне определенные значения, независимо от того, каким путем мы попали в точки 1 и 2 (рис. 2.2). В этом смысле энтропия сходна с внутренней энергией  $E$ . Но радикально отличается от теплоты  $Q$ .

Мы уже видели, что выделяемая или поглощаемая теплота не характеризует состояние системы и нельзя говорить о количестве теплоты, содержащемся в теле. Но удивительным образом, если поделить теплоту на температуру, мы получим функцию состояния — энтропию.

Только что написанные слова не очень определены. Нам еще придется заняться измерением энтропии.

Клаузиус рассуждал следующим образом. Если газ при температуре  $T$  получает порцию теплоты  $\Delta Q$ , то его

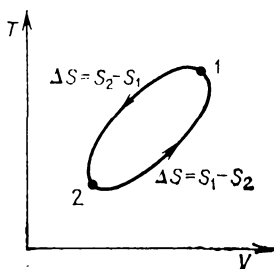


Рис. 2.2. Обратимый цикл

энтропия возрастает на величину

$$\Delta S = \Delta Q/T, \quad (2.3)$$

или в дифференциальных обозначениях

$$dS = dQ/T. \quad (2.4)$$

Для того чтобы вычислить полное изменение энтропии при переходе газа из состояния 1 в состояние 2, нужно проинтегрировать выражение (2.4) от первого до второго состояния:

$$\Delta S = S(V_2, T_2) - S(V_1, T_1) = \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \quad (2.5)$$

Так как энтропия есть функция состояния, полученная разность энтропий не зависит от пути интегрирования и определяется только начальной и конечной точками пути. Еще раз подчеркнем, что для теплоты  $Q$  такое интегрирование невозможно. Выражение

$$\int_1^2 dQ$$

неопределенно — интеграл зависит от пути интегрирования. В этом смысле  $dQ$  (а также дифференциал работы  $dW$ ) не настоящий, не полный дифференциал. Но стоит поделить  $dQ$  на  $T$ , как неполный дифференциал превращается в полный. Величина  $1/T$  играет роль интегрирующего множителя.

Исследуем теперь свойства энтропии. Прежде всего — размерность. Легко видеть, что энтропия измеряется в единицах энергии, деленных на температуру, — в эрг/К или Дж/К.

Вычислим энтропию идеального газа. На первой стадии цикла Карно газ производит работу вследствие своего изотермического расширения при температуре  $T_1$ . Эта работа совершается за счет тепловой энергии  $Q_1$ , полученной от нагревателя. Она равна (см. с. 18):

$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = Q_1. \quad (2.6)$$

Считая, что количество газа составляет один моль, воспользуемся уравнением состояния (1.2):

$$pV = RT.$$

Исключаем с помощью (1.2) выражение  $p$  под интегралом (2.6):

$$W_1 = Q_1 = RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}. \quad (2.7)$$

Так как процесс изотермический, температуру  $T_1$  выносим из-под знака интеграла.

Теперь нам нужно взять интеграл

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}.$$

Интеграл этот вычисляется. Мы задали путь интегрирования для работы по изотерме, заменив  $p$  на  $RT_1/V$ .

### Логарифм и показательная функция

Итак, нам надо рассмотреть функцию

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \equiv \int_{V_0}^{V_2} \frac{dV}{V} - \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V};$$

$V_0$  — некоторое значение объема газа, меньшее чем  $V_1$  и  $V_2$ . Будем измерять объем в относительных безразмерных единицах, т. е. положим

$$V'_1 = V_1/V_0, \quad V'_2 = V_2/V_0.$$

В этих единицах нижние пределы интегрирования равны единице.

Обозначим

$$f(x) = \int_1^x \frac{dz}{z}. \quad (2.8)$$

Докажем, что  $f(x)$  обладает свойствами логарифма.

Мы видим, что  $f(1) = 0$ , так как интеграл (2.8) при значении  $x=1$  имеет равные верхний и нижний пределы.

Рассмотрим функцию

$$f(w) = f(ax),$$

где  $a$  — положительное число. Имеем

$$\frac{df(w)}{dx} = \frac{df(w)}{dw} \frac{dw}{dx}.$$

Но дифференцирование интеграла по верхнему пределу дает подынтегральное выражение при этом значении



переменной. Согласно (2.8) имеем

$$\frac{df(w)}{dw} = \frac{1}{w} = \frac{1}{ax}$$

и, следовательно,

$$\frac{df(w)}{dx} = \frac{1}{ax} a = \frac{1}{x}.$$

Значит, производные функций  $f(x)$  и  $f(w)$  по  $x$  одинаковы и равны  $1/x$ . Это возможно, лишь если сами функции разнятся слагаемым  $C$ , не зависящим от  $x$ . Получаем

$$f(w) = f(x) + C.$$

Так как  $f(a \cdot 1) = f(1) + C = C$ , получаем  $f(ax) = f(x) + f(a)$ . В частности,

$$f\left(\frac{1}{x} x\right) = f(x) + f\left(\frac{1}{x}\right).$$

Но

$$f\left(\frac{1}{x} x\right) = f(1) = 0.$$

Значит,  $f(1/x) = -f(x)$ .

Таким образом, функция  $f(x)$  (2.8) действительно обладает свойствами логарифма. Вид функции  $f(x)$  показан на рис. 2.3. Мы будем обозначать ее

$$f(x) = \ln x.$$

Найдем теперь основание логарифма. Производная от функции  $\ln x$  равна  $1/x$ , т. е.

$$y = \frac{1}{x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\ln(x + \Delta x) - \ln x}{\Delta x}.$$

Пусть  $\Delta x = 1/n$  и  $n$  стремится к бесконечности. Имеем

$$\begin{aligned} y &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln(x + 1/n) - \ln x}{1/n} = \lim_{n \rightarrow \infty} n \ln \frac{x + 1/n}{x} = \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \ln \left[ \left(1 + \frac{1}{nx}\right)^n \right], \end{aligned}$$

или, обозначив основание логарифма  $\ln$  буквой  $e$ ,

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

При  $y=1$  получаем

$$e = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n \approx 2,7182818... \quad (2.9)$$

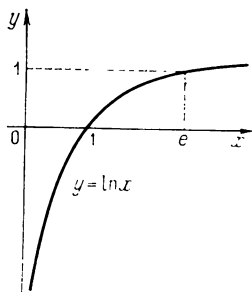


Рис. 2.3. Логарифмическая функция

Это и есть знаменитое число  $e$  — основание так называемого натурального логарифма, обозначаемого  $\ln$ .

Переход от натурального логарифма к любому другому совершается очень легко. Имеем

$$a^z = x.$$

Логарифмируем это выражение сначала при основании  $a$ , а затем при основании  $e$ :

$$z = \log_a x, \quad z \ln a = \ln x,$$

откуда

$$\log_a x = \frac{\ln x}{\ln a},$$

или

$$\ln x = \ln a \cdot \log_a x.$$

Если  $a=10$ , то

$$\log_{10} x \approx 0,434 \ln x, \quad \ln x \approx 2,303 \log_{10} x.$$

Показательная, или экспоненциальная, функция

$$u = e^x \quad (2.10)$$

обладает замечательной особенностью: ее производная равна самой функции. Имеем

$$\frac{du}{dx} = \frac{1}{dx/du}.$$

Но обратная функция имеет вид

$$x = \ln u$$

и

$$\frac{dx}{du} = \frac{1}{u}.$$

Следовательно,

$$\frac{du}{dx} = \frac{1}{1/u} = u = e^x.$$

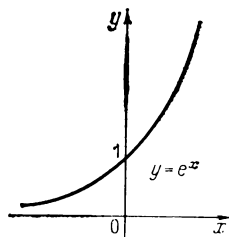


Рис. 2.4. Показательная функция

Показательная функция изображена на рис. 2.4. Нам придется с ней не раз встречаться.

### Вычисление энтропии

Итак, согласно (2.7),

$$\begin{aligned} W_1 = Q_1 &= RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT_1 \int_{V'_1}^{V'_2} \frac{d(V/V_0)}{V/V_0} = \\ &= RT_1 \int_{V'_1}^{V'_2} \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V'_2}{V'_1} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.11) \end{aligned}$$

Изменение энтропии при изотермическом расширении газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  в результате сообщения ему количества теплоты  $Q_1$  равно

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.12)$$

Так как объем  $V_2$  больше  $V_1$ , энтропия возрастает при изотермическом расширении газа. А что происходит при адиабатическом расширении от  $V_2$  до  $V_3$ ?

На адиабате теплота не передается газу и не отнимается от него. Следовательно, его энтропия не меняется — адиабатический процесс есть изэнтропический процесс. Согласно (1.9), уравнение адиабаты есть

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

где  $\gamma > 1$ . Выведем теперь это соотношение.

Если теплота не сообщается газу, то, согласно закону сохранения энергии,

$$\Delta Q = \Delta E + W = 0. \quad (2.13)$$

Иными словами, работа производится только за счет внутренней энергии газа:

$$W = p \Delta V = -\Delta E.$$

Но (см. с. 9),

$$\Delta E = C_V \Delta T$$

и, согласно уравнению состояния идеального газа,

$$p = \frac{RT}{V} = \frac{(C_p - C_V)T}{V}.$$

Подставляя эти значения  $\Delta E$  и  $p$  в (2.13), получаем

$$\frac{\Delta T}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V} \frac{\Delta V}{V} = 0,$$

или в дифференциальной записи

$$\frac{dT}{T} + \left( \frac{C_p}{C_V} - 1 \right) \frac{dV}{V} = 0. \quad (2.14)$$

Это уравнение легко интегрируется. Введем для этого по-прежнему безразмерные температуру и объем:

$$T' = T/T_0, \quad V' = V/V_0.$$

Получаем

$$\frac{dT'}{T'} + \left( \frac{C_p}{C_V} - 1 \right) \frac{dV'}{V'} = 0. \quad (2.14a)$$

Как мы видели, интеграл от  $dx/x$  есть  $\ln x$ . Интегрируя (2.14а), находим

$$\ln [T'V^{(C_p/C_V-1)}] = \text{const.} \quad (2.15)$$

Следовательно,

$$T'V^{(C_p/C_V-1)} = \text{const}'$$

и

$$TV^{C_p/C_V-1} = \text{const}'' \quad (2.16)$$

Подставим

$$T = pV/R.$$

Получаем окончательно выражение (1.9):

$$pV^\gamma = \text{const}''' \quad (2.17)$$

Мы видим, что  $\gamma = C_p/C_V > 1$ .

Вернемся к циклу Карно. На кривой адиабатического расширения от  $V_2$  к  $V_3$

$$T_1V_2^{\gamma-1} = T_2V_3^{\gamma-1}$$

и на кривой адиабатического сжатия от  $V_4$  до  $V_1$

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_4^{\gamma-1}.$$

Поделив последние равенства одно на другое, получим

$$V_2/V_1 = V_3/V_4 \quad (2.18)$$

При изотермическом сжатии от  $V_3$  до  $V_4$  энтропия убывает на величину

$$\Delta S = R \ln (V_3/V_4). \quad (2.19)$$

В силу (2.12) убыль энтропии на пути 3→4 в точности компенсирует ее возрастание на пути 1→2. Обратимый цикл замыкается, и энтропия как функция состояния остается неизменной.

Одно важное свойство энтропии очевидно. Энтропия однородной термически равновесной системы растет с ее массой, так как при переходе системы из некоторого исходного состояния в рассматриваемое количество теплоты, поглощаемое на каждой стадии процесса, пропорционально массе. Отсюда следует, что энтропия некоторой системы равна сумме энтропий подсистем. Скажем, если мы имеем изолированную систему, состоящую из открытого сосуда с водой и водяного пара, находящегося в равновесии с водой, энтропия системы равна сумме энтропии воды и энтропии пара (а также, конечно, энтропии вещества, из которого сделан сосуд). Таким образом, энтропия аддитивна.

В этом рассуждении мы не учитываем энтропию вещества на границах раздела воды и пара, воды и стенок сосуда. Доля соответствующих молекул относительно мала и мы вправе его пренебречь.

Мы вычислили изменение энтропии при постоянной температуре. А если температура меняется?

Имеем

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE}{T} + \frac{p dV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}. \quad (2.20)$$

Интегрируя (а это нам уже приходилось делать), получаем

$$S = R \ln V + C_V \ln T + a. \quad (2.21)$$

Здесь  $a$  — константа, с точностью до которой мы определяем энтропию;  $a$  не зависит от  $V$  и  $T$ . Мы ведь находим изменение энтропии, а не ее абсолютную величину. При переходе от состояния  $V_1, T_1$  к состоянию  $V_2, T_2$  энтропия меняется на величину

$$\Delta S = R \ln (V_2/V_1) + C_V \ln (T_2/T_1). \quad (2.22)$$

Таким образом, энтропия возрастает при повышении температуры, если это повышение не адиабатическое. На адиабате энтропия не меняется — при адиабатическом расширении газа возрастание энтропии вследствие увеличения объема в точности компенсируется ее убыванием вследствие происходящего охлаждения.

Все приведенные выше расчеты требуют оговорки. Мы считали, что теплоемкости  $C_p$  и  $C_V$  не зависят от температуры. Это не строгое предположение. В действительности теплоемкость любого тела убывает при понижении температуры, что особенно заметно при низких температурах. Строгая теория тем самым более сложна. Здесь мы от нее отвлекаемся.

Вычислим теперь изменение энтропии в результате теплопроводности, выравнивания температур газов и в результате диффузии, т. е. смешения газов.

Представим себе адиабатически изолированную систему, состоящую из двух одинаковых сосудов объемом  $V$ , содержащих по одному молю идеального газа при температурах соответственно  $T_1$  и  $T_2$ . Сосуды приводятся в контакт, и оба газа приходят в состояние равновесия посредством теплопроводящих стенок без изменения объема. Согласно (2.21), энтропия до контакта равна

$$S = 2R \ln V + C_p \ln T_1 + C_p \ln T_2 + 2a.$$

После контакта обе порции газа приобрели температуру

$$T = (T_1 + T_2)/2$$

и энтропию

$$S' = 2R \ln V + 2C_p \ln [(T_1 + T_2)/2] + 2a.$$

Изменение энтропии равно

$$\Delta S = S' - S = C_p \{ \ln [(T_1 + T_2)/2]^2 - \ln (T_1 T_2) \}.$$

Легко показать, что энтропия возросла. В самом деле, среднее арифметическое всегда больше среднего геометрического:

$$(T_1 + T_2)/2 > \sqrt{T_1 T_2}.$$

Докажем это. Положим  $T_1 = T_2 + \Delta T$ . Имеем

$$(T_1 + T_2)/2 = T_2 (1 + x/2),$$

где  $x = \Delta T/T_2$ ,

$$\sqrt{T_1 T_2} = T_2 \sqrt{1 + x},$$

$$1 + x/2 = \sqrt{1 + x + x^2/4} > \sqrt{1 + x},$$

что и требовалось доказать. Энтропия увеличивается на

$$\Delta S = C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}. \quad (2.23)$$

Рассмотрим теперь смешение газов. Имеем  $n_1$  молей первого газа в объеме  $V_1$  и  $n_2$  молей второго газа в объеме  $V_2$  при давлении  $p$  и температуре  $T$ . Вначале эти газы разделены перегородкой. Убираем перегородку, предоставляя и первому и второму газу объем  $V_1 + V_2$ . Как изменится энтропия?

Изменения энтропии первого и второго газов равны соответственно

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}, \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Суммарное изменение энтропии вследствие смешения газов, так называемая энтропия смешения, равно

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2.$$

Так как

$$V_1 = n_1 \frac{RT}{p}, \quad V_2 = n_2 \frac{RT}{p},$$

получаем

$$\Delta S = R \left( n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right). \quad (2.24)$$

Энтропия смешения  $\Delta S$  положительна.

Мы видим, что энтропия возрастает в процессах, протекающих самопроизвольно, — при теплопроводности и диффузии. В обратных процессах энтропия убывает, но такие процессы, создающие разности температур или разности концентраций в газах, требуют затраты работы.

### Экспериментальное определение энтропии

Как измерить энтропию? По определению, при температуре  $T$

$$\Delta S = \int_0^T \frac{dQ}{T} = S_T - S_0.$$

Но имеется третье начало термодинамики, или теорема Нернста, о которой мы будем говорить дальше. Согласно третьему началу, энтропия  $S_0$  при абсолютном нуле температуры равна нулю. Следовательно,

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T}. \quad (2.25)$$

Что такое приращение теплоты  $dQ$ ? Если нагревание происходит при постоянном давлении, то

$$dQ = C_p dT. \quad (2.26)$$

Следовательно,

$$S = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}. \quad (2.27)$$

Но на пути от абсолютного нуля до температуры  $T$  с веществом происходят разные события и теплоемкость его меняется. Рассмотрим, например, четыреххлористый углерод  $\text{CCl}_4$ . При комнатной температуре 298,1 К это жидкость, частично испаряющаяся. При низких температурах теплоемкости чистых кристаллических веществ пропорциональны кубу температуры:

$$C_p = bT^3. \quad (2.28)$$

Для  $\text{CCl}_4$  константа  $b = 0,75 \cdot 10^{-3}$ . При температуре 225,4 К происходит изменение кристаллической решетки твердого замороженного  $\text{CCl}_4$ , на что тратится теплота 1080,8 кал/моль. При 250,2 К  $\text{CCl}_4$  плавится, теплота плавления, т. е. количество теплоты, необходимое для превращения кристалла в жидкость, составляет 577,2 кал/моль.

На испарение при температуре 298,1 К тратится 7742,7 кал/моль. Итак (в кал/(моль·К),

$$S_{298,1} = \int_0^{10\text{K}} 0,75 \cdot 10^{-3} T^2 dT + \int_{10\text{K}}^{225,4\text{K}} C_p \frac{dT}{T} + \\ + \frac{1080,8}{225,4} + \int_{225,4\text{K}}^{250,2\text{K}} C_p \frac{dT}{T} + \frac{577,2}{250,2} + \int_{250,2\text{K}}^{298,1\text{K}} C_p \frac{dT}{T} + \frac{7742,7}{298,1}.$$

При 298,1 К давление пара  $\text{CCl}_4$  равно 114,5 мм рт. ст., т. е. 0,15 атм. Для приведения пара к атмосферному давлению нужно сжать его, причем энтропия уменьшается на величину

$$\Delta S_{298,1} = R \ln (V_{760}/V_{114,5}).$$

Интегралы от  $C_p dT/T$  находятся по экспериментальным значениям  $C_p$  как функции температуры. Интегрирование производится графически. Это значит, что строится кривая зависимости  $C_p/T$  от  $T$  и искомый интеграл находится как площадь, выделяемая кривой и ординатами, отвечающими пределам интегрирования (см. далее рис. 2.5).

Отдельные члены выражения для энтропии и ее суммарное значение приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Энтропия четыреххлористого углерода  
при  $T = 298,1$  К и  $p = 1$  атм

Изменение энтропии, кал/(моль·К)	$S$ , кал/(моль·К)
$S_{10} - S_0 = 0,75 \cdot 10^{-3} \int_0^{10} T^2 dT$	0,25
$S_{225,4} - S_{10}$ (графическое интегрирование)	36,29
$\Delta S_{225,4} = 1080,8/225,4$ (фазовый переход)	4,79
$S_{250,2} - S_{225,4}$ (графическое интегрирование)	3,08
$\Delta S_{250,2} = 577,2/250,2$ (плавление)	2,31
$S_{298,1} - S_{250,2}$ (графическое интегрирование)	5,45
$\Delta S_{298,1} = 7742,7/298,1$ (испарение)	25,94
$R \ln (114,5/760)$ (сжатие)	-3,76

Итого  $S = 74,35$  кал/(моль·К) = 311,22 Дж/(моль·К)



Значения  $C_p$  и  $C_p/T$  для серебра и графита при различных температурах

Т, К	$C_p$ , кал/(моль·К)		$C_p/T$ , кал/(моль·К <sup>2</sup> )	
	серебро	графит	серебро	графит
50	2,69	0,13	0,0531	0,0026
100	4,82	0,41	0,0482	0,0041
150	5,54	0,79	0,0379	0,0053
200	5,84	1,22	0,0292	0,0060
250	5,97	1,65	0,0259	0,0066
273,1	6,02	1,86	0,0221	0,0068
298,1	6,04	2,08	0,0203	0,0069

Таким образом, энтропия в том или ином теле определяется экспериментально. Как мы увидим, ее значение может быть вычислено и теоретически. В воздухе комнаты, в листе бумаги — в любом теле содержится определенная энтропия, так же как и внутренняя энергия.

Рассмотрим еще два примера вычисления энтропии методом графического интегрирования. В табл. 2 приведены теплоемкости серебра и графита при постоянном давлении.

Соответствующие графики показаны на рис. 2.5. Находим средние значения  $C_p/T$  для соответствующих температурных интервалов — например, для интервала от 50 до 100 К среднее значение  $\bar{C}_p/T$  (в кал/(моль·К<sup>2</sup>)) для Ag равно  $(0,0531+0,0482)/2=0,0506$ . Вычисляем сумму

$$\sum_{i=1}^n \frac{\bar{C}_p}{T_i} \Delta T_i \approx \int_{T_i}^{T_n} \frac{C_p dT}{T}.$$

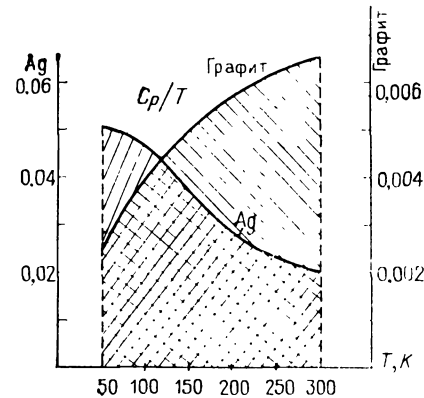


Рис. 2.5. Графическое вычисление энтропии серебра и графита

температурных интервалов — например, для интервала от 50 до 100 К среднее значение  $\bar{C}_p/T$  (в кал/(моль·К<sup>2</sup>)) для Ag равно  $(0,0531+0,0482)/2=0,0506$ . Вычисляем сумму

Для серебра эта сумма равна  $50(0,0506+0,0425+0,0330+0,265)+0,0230 \cdot 23,1+0,0212 \cdot 25=8,69$  кал/(моль·К) или 36,38 Дж/(моль·К). Для графита  $50(0,0034+0,0047+0,0056+0,0063)+0,0061 \cdot 23,1+0,0068 \cdot 25=1,31$  кал/(моль·К) или 5,48 Дж/(моль·К).

Мы вычислили изменения энтропии при нагревании серебра и графита от 50 до 298,1 К.

### Необратимые процессы

Повторим еще раз начала термодинамики — теперь уже три, а не два.

*Первое начало* (Майер, Джоуль, Гельмгольц, Карно). Подведенная к системе теплота плюс работа, совершенная над системой, составляют возрастание внутренней энергии системы

$$dE=dQ+dW.$$

*Второе начало* (Карно, Клаузиус). Процесс, единственным результатом которого явилось бы извлечение теплоты из резервуара (и превращение его в работу), невозможен.

Иными словами, невозможно создать циклически работающую машину, которая производила бы работу за счет поглощения теплоты от одного теплового резервуара, не совершая при этом никаких других изменений состояния системы (вечный двигатель второго рода).

К. п. д. наиболее эффективной обратимой тепловой машины равен

$$\eta=W/Q_1=(T_1-T_2)/T_1.$$

*Второе начало* (Клаузиус, Томсон). Если в систему обратимо поступает теплота  $\Delta Q$  при температуре  $T$ , то энтропия системы возрастает на

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

Энтропия есть функция состояния системы.

*Третье начало* (Нернст, 1906). При  $T=0$   $S=0$ . Почему это так, будет рассказано далее.

Ничего особенно интересного и тем более загадочного мы, занимаясь энтропией, пока не встретили.

Однако энтропия обладает удивительной особенностью. Сохраняясь, подобно энергии, в обратимых процессах, энтропия возрастает в процессах необратимых.

Допустим, что мы привели в контакт два тела, находящиеся при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , причем  $T_1>T_2$ . Мы

бросили в стакан с водой при температуре  $T_1$  кусок льда с температурой  $T_2$ .

Вода отдает льду количество теплоты  $\Delta Q$ , причем ее энтропия уменьшается на  $\Delta Q/T_1$ . Лед получает теплоту  $\Delta Q$ , его энтропия увеличивается на  $\Delta Q/T_2$ . Общее изменение энтропии положительно:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_2} - \frac{\Delta Q}{T_1} > 0. \quad (2.29)$$

Как мы уже видели, энтропия возрастает в самопроизвольных процессах теплопроводности и диффузии. Обратные процессы возможны, но требуют затраты работы.

Можно привести множество других примеров, неизменно свидетельствующих о возрастании энтропии в такого рода процессах.

Выравнивание температур двух тел может происходить обратимо (как в цикле Карно и в приведенных выше расчетах) и необратимо. Во втором случае возрастание энтропии будет больше.

До какого же значения возрастает энтропия, прежде чем ее рост останавливается?

Энтропия возрастает до своего максимального значения, отвечающего равновесному состоянию системы.

Мы затронули здесь принципиально новые проблемы. Говоря об обратимых процессах, мы отказывались от рассмотрения течения процесса во времени. Мы считали, что обратимый процесс протекает бесконечно медленно — на каждом этапе существует равновесие. На изотермах цикла Карно температура газа все время равна температуре нагревателя или, соответственно, холодильника. Строго говоря, мы имели дело не с термодинамикой, а с термостатикой — временные характеристики процесса, его скорость, не учитывались.

Напротив, необратимый процесс означает движение к равновесию во времени. Выравнивание температур горячего и холодного тел при их контакте требует времени. Энтропия достигает своего максимального значения не мгновенно.

Мы пока (пока!) не ввели время в явной форме в наши рассуждения. Но мы уже занялись динамикой тепловых процессов.

Можно, следовательно, дополнить приведенную выше формулировку второго начала положением, относящимся к необратимым процессам.

*Второе начало* (Клаузиус, 1865). В необратимых процессах полная энтропия системы всегда возрастает. Это значит, что в необратимом процессе

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (2.30)$$

и

$$S > \int_0^T \frac{dQ}{T}. \quad (2.31)$$

Клаузиус и Томсон пришли к фундаментальному выводу, относящемуся к Вселенной в целом.

В действительности обратимых процессов не бывает. Любое механическое движение происходит с хотя бы малой долей превращения механической энергии в тепловую — в теплоту, выделяемую при трении. Рано или поздно все движущиеся тела остановятся, наступит равновесие, отвечающее максимальной энтропии. Томсон заключил, что «миру грозит тепловая смерть». И в то же время «энергия мира остается неизменной».

Есть и второе весьма общее положение. Как мы видели, в механике нет необратимых процессов. Но в термодинамике они есть. Мы считаем (применительно к изолированным системам), что направление времени совпадает с направлением возрастания энтропии. Как обстоит дело для открытых систем, обменивающихся с окружающим миром и веществом и энергией, мы увидим дальше.

Таким образом, энтропия открыла путь от технологии (тепловой машины) к космологии (направление времени и судьба Вселенной).

Оказывается, что энтропия действительно обладает удивительными свойствами. Далее мы постараемся понять — почему? Но пока что вернемся к термостатике — к обратимым процессам и рассмотрим некоторые интересные и важные следствия начал термодинамики.

## ЭНТРОПИЯ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Энергия — миров царица,  
 Но черная за нею тень  
 Непререкаемо влачится,  
 Уравнивая ночь и день,  
 Всему уничтожая цену,  
 Все превращая в дымный мрак...  
 Ведь энтропия неизменно  
 Изображалась только так.  
 Но ныне понято, что тени  
 Не будет, не было и нет,  
 Что в смене звездных поколений  
 Лишь энтропия — жизнь и свет.

## Получение полезной работы

Для обратимых процессов в термостатике изменение внутренней энергии

$$dE = dQ - dW, \quad (3.1)$$

где  $dQ$  — теплота, сообщенная системе, и  $dW$  — работа, произведенная системой. В то же время (ср. (2.4))

$$dQ = T dS. \quad (3.2)$$

Значит,

$$dE = T dS - dW, \quad (3.3)$$

или

$$dW = -dF = -(dE - T dS). \quad (3.4)$$

Эта запись объединяет два начала и означает, что работа производится не за счет внутренней энергии системы, а за счет внутренней энергии за вычетом теплоты.

Величина

$$F = E - TS \quad (3.5)$$

называется свободной энергией. Максимальная полезная работа, которая может быть произведена системой, равна убыли свободной энергии.

Нам, однако, удобнее рассматривать процессы, протекающие при постоянном давлении. Во всяком таком процессе совершается работа против постоянного давления — независимо от того, обратим этот процесс или нет. Эта работа составляет

$$p dV.$$

Для практического применения остается лишь работа

$$dW = -dF - p dV. \quad (3.6)$$

При постоянном давлении полезная работа равна убыли величины  $G$ :

$$G = F + pV = E + pV - TS. \quad (3.7)$$

Функция  $G$  также называется свободной энергией:  $F$  — свободная энергия Гельмгольца,  $G$  — свободная энергия Гиббса, или термодинамический потенциал.

Обе свободные энергии являются функциями состояния системы, подобно внутренней энергии и энтропии. Их значения определяются состоянием, независимо от пути, по которому это состояние достигнуто.

Максимальная полезная работа, производимая системой при постоянном объеме, равна убыли свободной энергии Гельмгольца (3.4):

$$dW = -dF,$$

и максимальная полезная работа при постоянном давлении равна убыли термодинамического потенциала:

$$dW = -dG. \quad (3.8)$$

Мы до сих пор говорили лишь о механической работе, о работе расширения газа  $p dV$ . Но соотношение (3.8) справедливо для любых видов работы — для работы электрического тока, для работы, совершаемой в результате химической реакции, и т. д. Различные виды работы превращаются друг в друга. Так, химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, создает электрический ток. В свою очередь, электрический ток может совершать механическую работу — ток автомобильного аккумулятора приводит в движение стартер. Того же результата можно добиться механически, заводя машину ручкой. При этом затрачивается мышечная работа. А она откуда берется?

Мышца — механохимическая система, в которой химическая свободная энергия непосредственно превращается в механическую работу.

В тепловой машине используется теплота, выделяемая в химической реакции сгорания топлива. Часть тепловой энергии — в соответствии с условием Карно (2.1) — превращается далее в механическую работу. Но живой организм существует при постоянных температуре и давлении. Значит, мышечная работа — та работа, которая создала египетские и мексиканские пирамиды, работа, которая и сегодня производится людьми и животными, — не связана с переходом теплоты от нагревателя к холодильнику.

Мышечная работа производится за счет химической свободной энергии, за счет определенных химических реакций, протекающих в мышцах при постоянной температуре.

В каком же направлении текут химические реакции? Дальше мы ответим на этот вопрос.

### Условия равновесия

Если система изолирована, т. е. не обменивается с окружающим миром ни веществом, ни энергией, то самопроизвольные процессы, протекающие в системе, развиваются по направлению к равновесию.

Чисто механический процесс происходит без выделения или поглощения теплоты — это процесс адиабатический, энтропия в нем остается неизменной. Роль свободной энергии играет механическая энергия. Как хорошо известно, механическое равновесие соответствует минимуму потенциальной энергии. Подброшенный камень падает на землю. Таким образом, условие механического равновесия при  $\Delta S=0$  есть минимум потенциальной энергии:

$$U = U_{\min}, \quad (3.9)$$

и направление самопроизвольного процесса есть направление, в котором энергия  $U$  убывает:

$$\Delta U < 0. \quad (3.10)$$

Так как полная механическая энергия в процессе, идущем без трения, остается постоянной, убыль потенциальной энергии означает равное увеличение кинетической энергии. За счет этого превращения может быть получена полезная работа. Работа гидроэлектростанции производится именно таким способом — потенциальная энергия падающей воды превращается в кинетическую и далее, в турбинах, в электрическую.

В изолированной адиабатической системе, как уже сказано, равновесие достигается при максимальном значении энтропии:

$$S = S_{\max}. \quad (3.11)$$

Хорошей моделью изолированной системы является космический корабль. Действительно, прилагаются все усилия для того, чтобы изолировать внутренность корабля от окружающего космического пространства. Конечно, корабль, в котором живут и действуют люди — космонавты, весьма далек от равновесия. Дальше мы увидим, чем поддержи-

вается неравновесное состояние живой системы. Равновесие ведь означает смерть.

Таким образом, направление, в котором самопроизвольно, необратимо изменяется состояние изолированной системы, есть направление возрастания энтропии:

$$\Delta S > 0. \quad (3.12)$$

При этом мы пока не рассматриваем вопрос о скорости возрастания энтропии, о скорости достижения равновесия.

Рассмотрим теперь замкнутую систему при постоянной температуре и постоянном давлении. Замкнутой называется система, которая может обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом. Скажем, химическая реакция, протекающая в колбе, которая находится в термостате.

Условием равновесия такой системы является минимум свободной энергии Гиббса:

$$G = G_{\min}. \quad (3.13)$$

Самопроизвольное изменение состояния системы происходит в направлении убывания свободной энергии:

$$\Delta G < 0. \quad (3.14)$$

Как мы видели (см. (3.7)), свободная энергия состоит из двух частей:

$$G = (E + pV) - TS = H - TS.$$

Внутренняя энергия плюс  $pV$  есть функция состояния, именуемая энтальпией:

$$H = E + pV. \quad (3.15)$$

Иногда ее называют теплосодержанием, но термин этот неудачен — нельзя сказать, сколько теплоты содержится в теле.

Итак,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0. \quad (3.14a)$$

Убывание свободной энергии происходит по двум причинам. Оно может определяться убыванием энтальпии или возрастанием энтропии. Возможно и то и другое вместе. Но возможны также ситуации, в которых энтальпия возрастает, но это возрастание перекрывается возрастанием энтропии:

$$\Delta S > \Delta H/T.$$

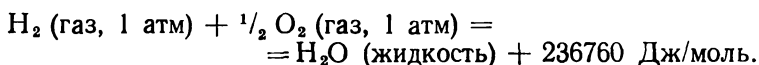
Может быть и обратное — энтальпия в ходе процесса убывает, но одновременно убывает энтропия настолько, что



условие (3.14) не выполняется, свободная энергия не убывает и самопроизвольный процесс оказывается невозможным. Короче говоря, для реализации процесса необходимо именно понижение свободной энергии. Порознь рассматриваемые изменения энтальпии и энтропии еще не отвечают на вопрос — пойдет ли такой процесс.

### Химическая реакция

Сгорание любого вида топлива — процесс окисления — сопровождается понижением свободной энергии, ее выделением, частично в виде теплоты и света. Так, сгорание водорода — его соединение с кислородом — и образование воды происходят с большим выделением свободной энергии. Имеем

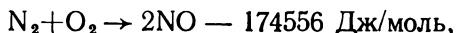


Справа приведено именно значение выделяемой свободной энергии, т. е. ее убыль в реакции. Так как реакция идет при постоянном давлении — это свободная энергия Гиббса, или термодинамический потенциал.

До того как было понято, что существенна свободная энергия, а не внутренняя энергия или энтальпия, считалось, что химическая реакция возможна, лишь если она экзотермична, т. е. идет с выделением теплоты. Но выяснилось, что идут и эндотермические реакции — с поглощением теплоты. Одно лишь изменение энтальпии еще ничего не решает.

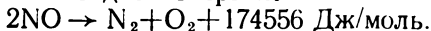
Понижение свободной энергии — необходимое условие химической реакции, но условие, еще недостаточное. Так, водород может неограниченно долго находиться в смеси с кислородом безо всякой реакции. Однако достаточно поднести к этой смеси газов горящую спичку, чтобы реакция произошла со взрывом — это ведь «гремучая смесь».

В чем же дело? Выходит, что термодинамика, дающая условие (3.13), не отвечает на вопрос, пойдет ли данная реакция или не пойдет. Термодинамика говорит лишь, что процесс может или не может пойти. Например, реакция соединения кислорода с азотом в обычных условиях пойти не может, так как



т. е. в этой реакции свободная энергия повышается, а не понижается. Это одновременно означает термодинамическую неустойчивость окиси азота, так как обратная реакция идет

с понижением свободной энергии:



Почему же термодинамика говорит только о принципиальной возможности процесса, но не отвечает на вопрос о том, пойдет ли этот процесс в действительности?

Дело в том, что процесс может быть термодинамически допустим, но в действительности невозможен. Мы видели, что при окислении водорода свободная энергия выделяется. Значит, реакция допустима. Однако смесь водорода с кислородом может существовать без превращения сколь угодно долго. Для того чтобы реакция пошла, надо поднести к этой смеси горящую спичку. Тогда произойдет взрыв. Термодинамика об этом ничего не знает — ее роль свелась к нахождению баланса свободной энергии.

Любой процесс протекает во времени. Он фактически не идет, если для этого требуется неограниченное время. Но время не входит в термодинамические соотношения. Мы, в сущности, имеем дело, как уже говорилось, не с термодинамикой, а с термостатикой.

Представим себе сосуд с жидкостью, имеющий отводную трубку с краном. Сосуд поднят на некоторую высоту, под ним находится второй сосуд (рис. 3.1).

Термодинамика говорит нам, что рано или поздно жидкость перельется из верхнего сосуда в нижний и на каком уровне она установится в нижнем сосуде. Термодинамика говорит нам, что жидкость течет вниз, а не вверх.

Но вот рано или поздно? На этот вопрос термодинамика уже не отвечает. В данном случае скорость перетекания жидкости зависит от поворота крана. Если кран закрыт — положение верхней жидкости термодинамически неравновесно, ее энергия повышена по сравнению с равновесной. Тем не менее это неравновесие может сохраняться неограниченно долго.

Очевидно, что поднесение горячей спички к смеси водорода с кислородом действует подобно повороту крана. Кран был закрыт, его открыли и реакция пошла.

На рис. 3.2 представлен график свободной энергии для некоторой химической реакции. Исходное состояние 1

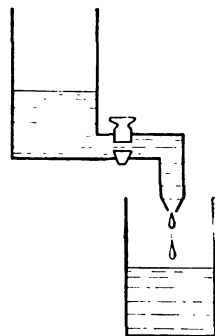


Рис. 3.1. Модель химической реакции в изолированной системе

реагентов имеет более высокую свободную энергию, чем конечное состояние 2 возникающих продуктов реакции:

$$G_1 - G_2 = \Delta G > 0.$$

Свободная энергия в ходе реакции понижается. Следовательно, реакция возможна. Но пойдет ли она? Это уже вопрос не к термодинамике, а к кинетике. Дело в том, что конечное состояние отделено от начального так называемым

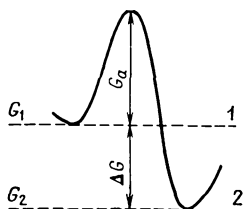


Рис. 3.2. Изменение свободной энергии в ходе химической реакции

активационным барьером, своего рода горным хребтом, который должны преодолеть реагенты. Свободная энергия на вершине хребта — свободная энергия активации, отсчитываемая от начального уровня  $G_1$ , равна  $G_a$ . Что же это значит? Для того чтобы реакция шла, необходим запас избыточной свободной энергии у реагирующих молекул. Чем выше барьер  $G_a$ , тем медленнее идет реакция. При повышении температуры доля молекул, имеющих избыточную энергию, резко возрастает и реакция ускоряется.

Далее мы увидим, как именно зависит скорость реакции от свободной энергии активации  $G_a$  и от температуры  $T$ .

После того как система достигла вершины активационного барьера, реакции уже ничто не мешает. Система, перевалив барьер, «сваливается» вниз, выделяя свободную энергию.

Как известно читателю, многие реакции идут с участием катализаторов — веществ, остающихся без изменений. Роль катализатора в условиях химического равновесия сводится к снижению барьера и к соответствующему ускорению реакции. Возвращаясь к нашим сосудам с жидкостью (рис. 3.1), скажем, что катализатор больше «открывает кран» и тем самым ускоряет перетекание жидкости из верхнего сосуда в нижний. Конечный результат от этого не зависит — быстрее или медленнее, но жидкость перельется в нижний сосуд и установится в нем на определенном уровне.

Рис. 3.1, конечно, не является моделью для активационного барьера — движению жидкости мешает просто трение. Но рис. 3.1 поясняет соотношение термодинамики и кинетики.

Свободная энергия активации представляет собой разность энтальпии активации и энтропии активации, умножен-

ной на температуру:

$$G_a = H_a - TS_a. \quad (3.16)$$

Уменьшение  $G_a$  может происходить либо из-за уменьшения энтальпии активации  $H_a$ , либо из-за увеличения энтропии активации  $S_a$ , либо по обоим причинам сразу.

Подчеркнем, что все без исключения химические реакции, протекающие в живых организмах, — те реакции, на которых основана жизнь, — обязательно идут с участием катализаторов. Эти катализаторы — ферменты, белки.

### Плавление кристалла и испарение жидкости

В равновесных условиях в замкнутой системе кристаллы при нагревании плавятся, из них получаются жидкости. При дальнейшем нагревании жидкость превращается в пар, т. е. в газ.

И плавление кристалла, и испарение жидкости требуют затраты тепловой энергии — теплоты плавления и, соответственно, теплоты парообразования. Мы поместили лед в сосуд, который нагреваем. Когда температура достигнет  $0^\circ\text{C}$  (или  $273,15\text{ K}$ ), она перестанет повышаться, пока весь лед не растает. Дальше мы нагреваем воду. При атмосферном давлении ее удастся нагреть лишь до  $100^\circ\text{C}$  (или  $373,15\text{ K}$ ) — температура не будет далее повышаться, пока вся вода не превратится в пар.

Для воды теплота плавления составляет  $5982\text{ Дж/моль}$ , теплота парообразования при  $100^\circ\text{C}$  —  $40613\text{ Дж/моль}$ . Теплота парообразования всегда значительно больше теплоты плавления.

Кристалл, жидкость, газ — это разные фазы вещества, отличающиеся его состоянием и условиями существования и обладающие при сосуществовании фаз границами раздела. Говоря о плавлении и испарении, мы говорим о фазовых переходах.

Найдем термодинамическое условие перехода. При нагревании кристалла возрастает его внутренняя энергия, а значит, и энтальпия. Растет и энтропия — мы ведь уже видели, что она увеличивается с температурой. Как правило, растет и свободная энергия. Наконец, свободная энергия кристалла становится равной свободной энергии жидкости:

$$G_{\text{крист}} = G_{\text{жидк}}, \quad (3.17)$$

$$H_{\text{крист}} - T_{\text{пл}} S_{\text{крист}} = H_{\text{жидк}} - T_{\text{пл}} S_{\text{жидк}}. \quad (3.18)$$

При равенстве свободных энергий двух фаз происходит фазовый переход — в данном случае плавление. Температуру плавления  $T_{пл}$  находим из условия (3.18):]

$$T_{пл} = \frac{H_{жидк} - H_{крист}}{S_{жидк} - S_{крист}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \quad (3.19)$$

Обе величины,  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , как уже сказано, положительны. Температура плавления тем выше, чем больше  $\Delta H$  — а это ведь и есть теплота плавления — и чем меньше разность энтропий  $\Delta S$ . Если бы энтропии кристалла и жидкости всегда совпадали, т. е.  $\Delta S$  равнялась бы нулю, плавления не было бы,  $T_{пл} \rightarrow \infty$ . Изменение энтропии при фазовом переходе определяет его возможность.

Найдем  $\Delta S$  для воды. Имеем  $\Delta H = 5982$  Дж/моль,  $T_{пл} = 273,15$  К, следовательно,

$$\Delta S_{пл} = (5982 \text{ Дж/моль}) / 273,15 \text{ К} = 21,89 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Мы уже пользовались соотношениями такого типа при вычислении энтропии четыреххлористого углерода.

Для кипения жидкости получаем сходные соотношения. Для воды

$$\Delta S_{кип} = (40613 \text{ Дж/моль}) / 373,15 \text{ К} = 108,84 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Мы видим, какую важную роль играет энтропия. Без ее изменений не было бы фазовых переходов, не было бы того мира, в котором мы живем. В частности, если бы имела вода, то только в виде льда — жизнь не могла бы существовать.

Пока что мы рассматриваем эти физические процессы феноменологически, формально. Мы констатируем изменения энтальпии и энтропии при плавлении и испарении, но не задаемся при этом основным для физики вопросом — почему? Почему энтальпия и энтропия убывают при охлаждении и возрастают при нагревании? Почему теплота и энтропия парообразования много больше, чем теплота и энтропия плавления?

На эти вопросы термодинамика не отвечает. Они выходят за пределы ее компетенции. Иными словами, ответы на эти вопросы нельзя получить исходя из трех начал.

Конечно, физика может ответить на эти вопросы. Но для этого потребуются другие разделы физики — статистическая физика и кинетическая теория. О них речь пойдет в следующей главе.

## Почему спирт растворяется в воде, а бензин не растворяется?

После того что мы узнали о химических реакциях и фазовых переходах, поразмыслив, можно понять и термодинамические основы растворения одних веществ в других.

Наиболее важный, наиболее универсальный растворитель — вода. С водными растворами нам приходится иметь дело везде и всюду.

Вода, текущая из крана, — уже раствор. Она содержит растворенные примеси — соли жесткости. Карбонаты, силикаты, фосфаты, сульфаты — главным образом кальция. Растворимость этих солей мала, поэтому они постепенно осаждаются на стенках сосуда, образуя так называемую накипь. Накипь неприятна, но не страшна в чайнике, хотя может быть источником больших бед в паровых котлах.

Мы сказали — растворимость мала. А у каких веществ она велика?

Спиртные напитки бывают самой разной крепости. Это означает, что этиловый спирт растворяется в воде в любых пропорциях.

В воде растворяются сахар и соль, причем их растворимость возрастает с температурой. Растворяется множество других веществ, в частности очень многие соли, кислоты и основания. Их растворимость также, как правило, растет с температурой.

В то же время есть вещества, в воде не растворимые. Не будем говорить о металлической ртути — представить себе ее раствор в воде кажется противоестественным (серебро, впрочем, очень слабо растворяется и оказывает бактерицидное действие). Но в воде практически нерастворимы многие органические соединения, прежде всего — углеводороды. Бензин и керосин, представляющие собой смеси углеводородов, отслаиваются от воды.

Радужная пленка на поверхности воды, в которую попал бензин, — свидетельство практической нерастворимости в ней углеводородов. Из-за большого поверхностного натяжения воды слой бензина растягивается, образуя тонкую пленку, цвета которой имеют то же происхождение, что и у мыльных пузырей. Это интерференционное явление — цвета тонких пластинок — красивое доказательство волновой природы света. Но вернемся к термодинамике. Что же означает большая или малая растворимость?

Очевидно, что растворение происходит, если оно сопровождается понижением свободной энергии. Это ведь тоже нечто вроде химической реакции:

Растворимое вещество + Растворитель → Раствор.

Свободная энергия должна понижаться. И прежде всего за счет возрастания энтропии. Мы видели, что энтропия возрастает при увеличении объема, предоставляемого газу, и что энтропия смешения положительна. При смешении литра спирта и литра воды мы предоставляем и тому и другому веществу больший объем. При их смешении энтропия возрастает (а энтальпия понижается). Значит, понижается свободная энергия:

$$\begin{aligned}\Delta H < 0, \quad \Delta S > 0, \\ \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.\end{aligned}$$

Понижение энтальпии вызывается взаимодействием молекул растворенного вещества и растворителя. Возрастание энтропии при растворении ряда веществ непосредственно доказывается возрастанием растворимости с температурой (скажем, в случае водных растворов сахара или поваренной соли). В самом деле,  $\Delta S$  входит в разность свободных энергий  $\Delta G$ , будучи умноженной на температуру. Если  $\Delta S$  положительно, то с возрастанием температуры растет отрицательный вклад  $-T\Delta S$ , т. е. чем выше температура, тем ниже значение свободной энергии. Вклад  $\Delta H$  зависит от температуры много меньше.

Итак, спирт, сахар и соль растворяются в воде, потому что при этом понижается свободная энергия. А почему бензин не растворяется? Ответ ясен — потому что это сопровождалось бы повышением свободной энергии.

Но почему? Свободная энергия может ведь возрастать по двум причинам — либо возрастает энтальпия, либо убывает энтропия. Как обстоит дело в данном случае?

Углеводороды все-таки растворяются в воде. Очень мало, но растворяются. И тщательное исследование показало, что энтальпия при этом понижается,  $\Delta H < 0$ . Но совершенно необычным образом растворимость углеводорода не растет, а убывает при нагревании. Это значит, что при растворении энтропия не увеличивается, а уменьшается. Причем так, чтобы возросла свободная энергия. Имеем

$$\begin{aligned}\Delta H < 0, \quad \Delta S < 0, \\ \Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0,\end{aligned}$$

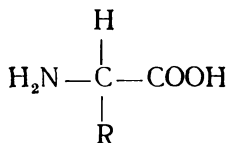
т. е. положительная величина  $-T\Delta S$  превышает убыль  $\Delta H$ :  $T|\Delta S| > |\Delta H|$ .



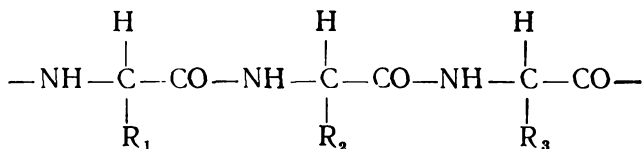


веществ, определяющих течение всех жизненных процессов.

Белковая молекула представляет собой цепочку, построенную из аминокислотных остатков. Все белки строятся из 20 различных аминокислот с общей формулой



R — некоторая группа атомов, которой одна аминокислота отличается от другой. При объединении аминокислот в белковую цепь выделяются молекулы воды и образуются пептидные связи —CO—NH—. Вот фрагмент белковой цепи (трипептид):



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> — разные или совпадающие радикалы. В целом цепь, которая может быть весьма длинной и содержать сто и более аминокислотных остатков, представляет собой своего рода текст, написанный 20-буквенным алфавитом. Мы еще поговорим об этих текстах в конце книги.

Белки функционируют в водных растворах, прежде всего, в качестве ферментов — катализаторов биохимических реакций. Белковая цепь обладает определенной гибкостью, так как вокруг единичных связей C—N и C—C возможны повороты. В своем биологически функциональном, нативном, состоянии белковая цепь в растворе свернута в плотное, компактное образование — глобулу. У данного белка глобула имеет вполне определенное строение. Чем оно определяется?

Среди радикалов, атомных групп R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, ..., R<sub>20</sub>, имеются гидрофобные, содержащие углеводородные группы, и гидрофильные, в частности содержащие кислотные и основные группы. Что же происходит с теми и другими в белковой цепи, находящейся в воде?

Глобула построена до некоторой степени сходно с мицеллой мыла. Белковая цепь свернута таким образом, что гидрофобные группы, стремясь отделиться от водного окружения, располагаются внутри глобулы, а гидрофиль-

ные — на поверхности глобулы. На рис. 3.4 изображена схема глобулы, на рис. 3.5 — строение глобулы белка миоглобина, установленное методом рентгеноструктурного анализа.

Многие белки функционируют в глобулярной форме. Эта нативная форма может быть разрушена при действии кислот, щелочей, при нагревании. Происходит денатурация белка, в результате которой он уже не функционирует. Нельзя вывести цыпленка из сваренного яйца.

Мы пришли к далеко не тривиальному выводу. Функционирование ряда важнейших для жизни белков определяется их глобулярным строением. А это строение создается гидрофобными, т. е. энтропийными, силами, действующими в водном окружении.

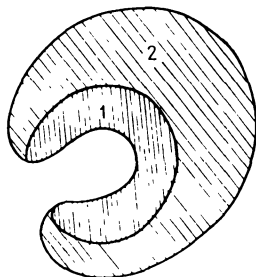


Рис. 3.4. Модель белковой глобулы: 1 — гидрофобные остатки, 2 — гидрофильные остатки

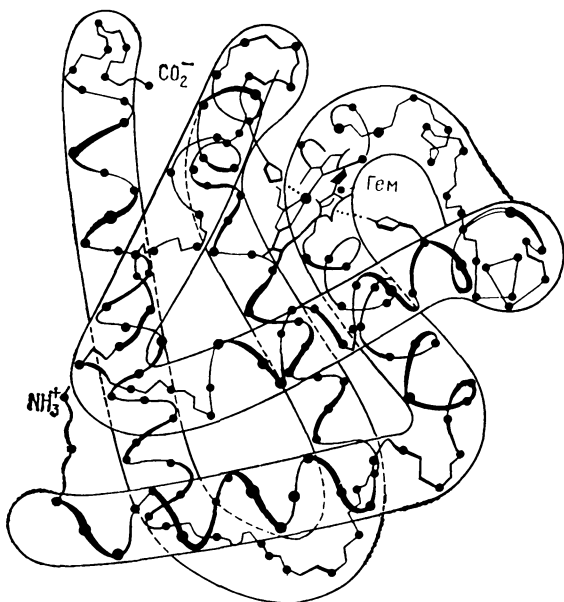


Рис. 3.5. Строение глобулы миоглобина: черные кружки — аминокислотные остатки. Белковая цепь миоглобина частично имеет спиральное строение, что показано на рисунке

## Что общего у резины с идеальным газом?

Казалось бы, совершенно нелепая постановка вопроса. Что может быть общего между твердым телом, каковым несомненно является резина, и газом, вдобавок идеальным, т. е. разреженным, газом? Имеется в виду, очевидно, какое-то специфическое свойство, отличающее резину от других твердых тел и сближающее ее с газом.

Но именно такие парадоксальные вопросы зачастую служат толчками в развитии науки. Л. Д. Ландау говорил, что задача теоретической физики состоит в установлении новых связей — связей между явлениями, на первый взгляд не имеющими друг с другом ничего общего. Нахождение таких связей (яркий пример — связь между волновой теорией света и теорией электромагнитных явлений, установленная Максвеллом) всегда служит мощным источником нового знания.

В данном случае речь идет об упругости, об упругой силе и деформации.

При растяжении стальной пружины возникает упругая сила, тем большая, чем больше растяжение. Согласно закону Гука, развиваемое в твердом теле напряжение пропорционально деформации:

$$\sigma = \frac{f}{s} = \varepsilon \frac{L - L_0}{L_0}. \quad (3.20)$$

Здесь  $\sigma$  — напряжение, т. е. сила  $f$ , отнесенная к единице площади сечения  $s$  деформируемого тела,  $L$  — длина растянутого,  $L_0$  — нерастянутого тела,  $\varepsilon$  — модуль упругости. Для стальной пружины модуль  $\varepsilon$  очень велик — порядка 200 гПа. Это значит, что небольшая деформация вызывает большую упругую силу. И, наоборот, нужно приложить большое усилие, чтобы заметно деформировать пружину.

Откуда берется упругая сила? Деформируя металл, мы увеличиваем его внутреннюю энергию, т. е. потенциальную энергию его атомов, соединенных химическими связями в кристаллической решетке. Меняется именно энергия. Мы уже видели (см. (3.4)), что работа, производимая над телом, состоит в увеличении его свободной энергии:

$$\Delta W = \Delta F = \Delta E - T \Delta S.$$

В то же время работа есть произведение силы и пути:

$$\Delta W = f \Delta L = f (L - L_0). \quad (3.21)$$

Значит, упругая сила равна

$$f = \sigma s = \frac{\Delta F}{\Delta L} = \frac{\Delta E}{\Delta L} - T \frac{\Delta S}{\Delta L}. \quad (3.22)$$

Итак, при деформации стальной пружины меняется энергия, но не энтропия. Это значит, что  $\Delta S = 0$  и упругая сила  $f = \Delta E / \Delta L$  имеет чисто энергетическую природу. Большинство твердых тел ведет себя так же. Но не резина. Модуль упругости резины на много порядков меньше, чем у металла, — в зависимости от степени вулканизации он меняется в пределах от 200 до 8000 кПа. Соответственно, кусок резины, например резиновую трубку, можно растянуть в несколько раз.

Вычислим теперь модуль упругости идеального газа. Газ — тоже упругое тело, противящееся не растяжению, а сжатию. Пусть газ находится в цилиндре под поршнем (рис. 3.6). При сжатии газа возникает упругая сила

$$f = ps = \Delta F / \Delta L.$$

Но  $L = V/s$  ( $s$  — сечение цилиндра). Следовательно,

$$f = ps = s \frac{\Delta F}{\Delta V} = s \left( \frac{\Delta E}{\Delta V} - T \frac{\Delta S}{\Delta V} \right). \quad (3.23)$$

Однако одной из основных характеристик идеального газа является независимость его внутренней энергии от объема. Идеальный газ — разреженный газ, в котором нет взаимодействия между его молекулами. Поэтому внутренняя энергия  $E$  не зависит от расстояния между молекулами, т. е. от объема. Следовательно,  $\Delta E = 0$  и из (3.23) получаем

$$p = -T \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (3.24)$$

Для идеального газа справедливо уравнение состояния

$$pV = RT.$$

Давление  $p$  играет роль модуля упругости. При изотермическом сжатии газа  $T = \text{const}$  и

$$pV = \text{const}.$$

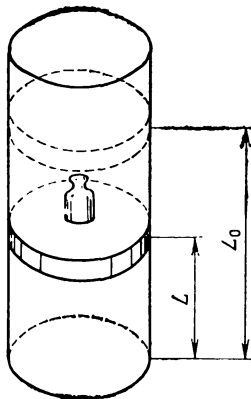


Рис. 3.6. Сжатие газа в цилиндре с поршнем

Следовательно, при дифференцировании найдем

$$d(pV) = V dp + p dV = 0$$

и упругая сила (давление)

$$dp = -p \frac{dV}{V}. \quad (3.25)$$

Мы получили снова закон Гука — упругая сила пропорциональна относительной деформации  $dV/V$ . В силу (3.24) модуль упругости идеального газа  $p$  пропорционален температуре  $T$ . Но это видно и непосредственно из уравнения состояния

$$p = RT/V.$$

Таким образом, упругость идеального газа не энергетическая, как у стальной пружины, а энтропийная. Газ противится сжатию не потому, что сжатие увеличивает его энергию, а потому, что оно уменьшает энтропию.

Давление в одну атмосферу означает модуль упругости газа, равный 100 кПа, т. е. имеет тот же порядок величины, что и модуль упругости резины. Упругость резины тоже энтропийная. Опыт показывает, что упругая сила резины пропорциональна термодинамической температуре, причем  $f(T)$  проходит очень близко от начала координат. Тем самым внутренняя энергия резины практически не меняется при ее растяжении и

$$f \approx -T \frac{\Delta S}{\Delta L}. \quad (3.26)$$

Резина высокоэластична, так как ее энтропия убывает при растяжении.

Но если это так, то при упругой деформации газа и резины должны наблюдаться сходные тепловые явления. При быстром сжатии газ нагревается — это знает каждый, кому приходилось накачивать велосипедную шину. Быстрое сжатие есть процесс адиабатический, так как теплообмен с окружающей средой не успевает осуществиться. При этом энтропия остается постоянной и совершенная над газом работа превращается в выделяющуюся теплоту. То же самое происходит при быстром растяжении резины. В этом можно убедиться — растягивая резиновую ленту у губ, мы чувствуем выделение теплоты.

Таким образом, энтропийная упругость есть важнейшее свойство резины, то ее свойство, на котором основано главное применение резины — автомобильные и самолетные шины.

Сопоставим еще раз в заключение этого раздела свойства идеального газа и резины (табл. 3).

Таблица 3

Свойства идеального газа и резины

Идеальный газ	Резина
Модуль упругости пропорционален термодинамической температуре, при атмосферном давлении равен 100 кПа.	Модуль упругости пропорционален термодинамической температуре, лежит в пределах 200—8000 кПа.
Объем газа может быть изменен во много раз.	Длина образца резины может быть изменена во много раз.
При адиабатическом сжатии нагревается.	При адиабатическом растяжении нагревается.
Внутренняя энергия не зависит от объема.	Внутренняя энергия практически не зависит от объема.
При сжатии газа возникает энтропийная упругая сила.	Возникает энтропийная упругая сила при растяжении.

Но мы пока не понимаем, на чем основывается это сходство столь различающихся тел. Об этом рассказано дальше.

### Зачем мы отапливаем комнату?

Этот простой, казалось бы, вопрос позволяет лучше понять взаимоотношение энергии и энтропии.

Крупнейшие физики-теоретики Арнольд Зоммерфельд (Германия) и Риого Кубо (Япония) включили в свои монографии о термодинамике заметку немецкого геофизика Роберта Эмдена, озаглавленную «Зачем мы имеем зимнее отопление?», опубликованную в английском журнале «Природа» в 1938 г. Мы последуем примеру этих ученых и приведем полностью заметку Эмдена.

«На вопрос, почему мы топим зимой, неспециалист ответит: чтобы сделать комнату теплее; знаток термодинамики выразится, возможно, таким образом: чтобы подвести недостающую энергию. В таком случае правым окажется профан, а не ученый.

В соответствии с фактическим положением вещей предположим, что давление воздуха в комнате всегда равно

атмосферному. Энергия единицы массы воздуха \*в комнате равна

$$E = C_V T$$

и, следовательно, энергия единицы объема равна

$$E_1 = C_V \rho T$$

(где  $\rho$  — плотность — *M. B.*), или, учитывая уравнение состояния  $p/\rho = RT$ ,

$$E_1 = C_V p / R.$$

Для воздуха при атмосферном давлении  $E_1 = 0,0604$  кал/см<sup>3</sup> = =  $2,528 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>. Следовательно, количество энергии в комнате не зависит от температуры и целиком определяется показанием барометра. Вся энергия, которую мы вводим в комнату при отоплении, уходит через поры в стенах наружу.

Я приношу бутылку красного вина из холодного погреба, и она принимает температуру теплой комнаты. Она становится теплее, однако внутренняя энергия ее увеличивается за счет наружного, а не комнатного воздуха.

Почему же все-таки мы топим? — По той же самой причине, по которой жизнь на Земле была бы невозможна без солнечного излучения. При этом дело заключается не в падающей энергии. Последняя будет снова излучена вплоть до пренебрежимо малой доли, подобно тому, как человек не меняет своего веса, несмотря на принятие пищи. Условия нашего существования требуют известной температуры тела, и чтобы ее поддерживать, используется не увеличение энергии, а уменьшение энтропии.

Будучи студентом, я с пользой прочел небольшую книгу Ф. Вальда «Царица мира и ее тень». Имелись в виду энергия и энтропия. Достигнув более глубокого понимания, я пришел к выводу, что их надо поменять местами. В гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок. Закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит».

Зоммерфельд уточнил расчеты Эмдена и показал, что плотность энергии не остается постоянной, а даже уменьшается при нагревании. Тем более справедлив вывод о первенствующей роли энтропии по сравнению с энергией.

## «Царица мира и ее тень»

Упомянутая Эмденом книга Вальда не единственная книга с таким названием. В детстве я читал так же озаглавленную книгу Бертольда Ауэрбаха. С легкой руки популяризаторов эти метафоры удержались и сегодня. Однако прав, конечно, Эмден.

Энергию называют царицей мира, так как все, что происходит в мире, связано с превращениями одних видов энергии в другие. Как показал Эйнштейн, масса  $m$  эквивалентна энергии:

$$E=mc^2,$$

где  $c$  — скорость света. Энергия необходимым образом содержится в материи — в веществах и полях. Большая ее часть выделяется и может быть использована лишь в специфических процессах превращения атомных ядер. Это атомная энергия. Все остальные виды энергии — потенциальная и кинетическая, тепловая и химическая, электрическая и магнитная — непосредственно служат источниками работы, производимой в природе и технике. Работа представляет собой превращение одного вида энергии в другой.

Энтропию называют тенью «царицы мира», так как она может служить мерой обесценения энергии.

Можно считать ценностью энергии возможность ее превращения в полезную работу. Как мы видели, максимальная полезная работа равна убыли свободной энергии (ср. (3.4)). Но свободная энергия Гельмгольца равна внутренней энергии за вычетом теплоты (3.5):

$$F=E-TS.$$

Чем больше выделяется теплоты, т. е. чем больше изменяется энтропия, тем меньше полезная работа, т. е. тем меньше ценность энергии  $E$ . В чисто механических процессах для работы можно использовать всю энергию. Но в процессах, сопровождаемых выделением теплоты, скажем в механических процессах, происходящих с трением, часть энергии превращается в теплоту, т. е. в энтропию, умноженную на температуру.

### Почему же прав Эмден?

Потому что направление и течение всех реальных процессов задается изменением энтропии. Как уже сказано, все реальные процессы необратимы. Следовательно,



в изолированной системе они направлены в сторону возрастания энтропии. Но это вовсе не значит, что энтропия не может уменьшаться. Закон возрастания энтропии справедлив лишь для изолированной системы. В открытых системах, т. е. в системах, обменивающихся с окружающей средой и веществом и энергией, возникают совершенно иные ситуации. С изменениями энтропии связаны все явления в биосфере, в живой природе. В нормальных условиях масса и запас энергии человеческого организма остаются постоянными. Постоянство это поддерживается дыханием и питанием. При этом не возрастает энергия, а уменьшается энтропия. Важным следствием второго начала является положение, содержащееся в заметке Эмдена и сформулированное в знаменитой книге «Что такое жизнь с точки зрения физики?» одного из создателей квантовой механики — Эрвина Шредингера:

Живой организм питается отрицательной энтропией.

В гл. 6 рассказано, что это значит.

Итак, Эмден считает, что энтропия и энергия — тень и царица — должны поменяться местами. Как в сказке Ганса Христиана Андерсена «Тень», трансформированной в прекрасную пьесу Евгением Шварцем.

Метафора — царица и тень — не слишком содержательна. Лучше ею не пользоваться — не называть энергию и энтропию ни царицей, ни тенью. Но энтропия, как мы видим, не менее важна, чем энергия. И в космологии, и в биологии. Именно потому, что время течет из прошлого в будущее.

## ЭНТРОПИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ

Стремясь властительную думу  
 Во имя знания развивать.  
 Ты статистическую сумму  
 Сначала должен сосчитать.

Она тебе во всем поможет,  
 Во тьме укажет светлый путь.  
 А без нее — хоть вон из кожи —  
 Явлений недоступна суть.

## Формула Больцмана

До сих пор мы занимались феноменологической физикой — термодинамикой, т. е. описывали наши системы с помощью функций состояния — энергии, энтальпии, энтропии, свободной энергии. При этом мы убедились, что в самопроизвольно протекающих процессах энтропия всегда возрастает. Почему?

Ответ на этот вопрос содержится в формуле Больцмана

$$S = k \ln P, \quad (4.1)$$

где  $P$  — так называемый статистический вес состояния системы. Постоянная  $k$  называется постоянной Больцмана, она равна частному от деления газовой постоянной  $R = 8,31$  Дж/(моль·К) на постоянную Авогадро — число молекул в моле газа:  $N_A := 6,06 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>:

$$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}. \quad (4.2)$$

Провести строгий вывод этой великой формулы на страницах популярной книги трудно. Но мы покажем, что энтропия действительно связана с вероятностью состояния газа с помощью формулы (4.1).

Прежде всего нужно понять, что такое статистический вес состояния  $P$ . Очевидно, что это не обычная вероятность осуществления одного события из нескольких возможных. Так, при бросании кубической кости выпадение, скажем, трех очков происходит с вероятностью

$$q = 1/6.$$

Иными словами, вероятность меньше единицы. Сумма вероятностей всех возможных событий равна единице — в примере с костью это вероятность того, что выпадет или 1, или 2, или 3, или 4, или 5, или 6 очков. Но логарифм числа,

меньшего единицы, отрицателен, и поэтому, очевидно, в формуле (4.1) фигурирует не обычная вероятность.

Статистический вес  $P$  есть число способов осуществления данного состояния. Выпадение кубической игральной кости с произвольным числом очков может быть реализовано шестью способами. В этом случае статистический вес состояния брошенной кости равен 6, т. е.

$$P=6=1/q.$$

Если мы бросаем две кости, то число различных возможностей равно произведению  $6 \cdot 6 = 36$ . Вероятность выпадения тройки на первой кости и четверки на второй равна произведению двух вероятностей, так как это независимые события. В этом случае числа  $P$ , относящиеся к независимым событиям, перемножаются, а логарифмы их складываются. Если

$$P = P_1 P_2, \quad (4.3)$$

то энтропия равна сумме энтропий:

$$S = k \ln P = k \ln P_1 + k \ln P_2 = S_1 + S_2. \quad (4.4)$$

Аддитивность энтропий непосредственно следует из формулы Больцмана.

Рис. 4.1. Состояния четырех частиц в двух ящиках

Ящик 1	Ящик 2
○●⊙⊗	
○●⊙	⊗
○●⊗	⊙
○⊙⊗	●
●⊙⊗	○
○●	⊙⊗
○⊙	●⊗
○⊗	●⊙
●⊙	○⊗
●⊗	○⊙
⊙⊗	○●
⊗	○●⊙
⊙	○●⊗
●	○⊙⊗
○	●⊙⊗
	○●⊙⊗

Допустим, что имеются четыре молекулы, которые распределяются по двум ящикам. Сколько различных состояний возможно? Как это видно из рис. 4.1, число состояний равно пяти:  $4/0$ ,  $3/1$ ,  $2/2$ ,  $1/3$ ,  $0/4$ . Числа способов реализации этих состояний, т. е. их статистические веса, различны. Считая, что молекулы можно перенумеровать или выкрасить в разные цвета, мы получаем соответственно 1, 4, 6, 4, 1 способов. Наиболее вероятным оказывается равномерное распределение  $2/2$  — по две молекулы в каждом ящике.

Но что это за числа 1, 4, 6, 4, 1? Это биномиальные коэффициенты

$$\frac{4!}{4!0!} = 1, \quad \frac{4!}{3!1!} = 4, \quad \frac{4!}{2!2!} = 6, \quad \frac{4!}{1!3!} = 4, \quad \frac{4!}{0!4!} = 1.$$

Напомним, что  $N!$  (читается «эн факториал») есть произведение всех чисел от 1 до  $N$ :

$$N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots N.$$

При этом «нуль факториал» считается равным единице:

$$0! = 1.$$

Значит,  $1! = 1$ ,  $2! = 2$ ,  $3! = 6$ ,  $4! = 24$  и т. д.

В общем случае распределения  $N$  молекул по двум ящикам

$$P = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}. \quad (4.5)$$

Смысл этой формулы понятен:  $N!$  — полное число перестановок всех молекул, включающее и перестановки внутри каждого из ящиков, не дающие новых ситуаций. Чтобы исключить такие перестановки, мы делим  $N!$  на числа перестановок внутри ящиков  $N_1!$  и  $N_2! = (N - N_1)!$

Вычислим, пользуясь формулой Больцмана, энтропию смешения двух газов 1 и 2, содержащих соответственно  $N_1$  и  $N_2$  молекул.

До смешения газы были разделены перегородкой. Мы различаем их состояния только по местонахождению:  $N_1$  молекул первого газа находятся достоверно в левой,  $N_2$  молекул второго газа — в правой половине сосуда. Соответствующие статистические веса равны

$$P_1 = N_1!, \quad P_2 = N_2!,$$

и, так как энтропии аддитивны,

$$S = S_1 + S_2 = k(\ln N_1! + \ln N_2!).$$

После удаления перегородки газы смешиваются. Энтропия смеси равна

$$S' = k \ln (N_1 + N_2)! = k \ln N!.$$

Энтропия смешения есть  $\Delta S = S' - S$ :

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}. \quad (4.6)$$

Энтропия смешения выражается формулой, следующей из (4.5). Для вычисления нужно научиться логарифмировать факториалы больших чисел. Больших, т. е. много бóльших единицы.

## Формула Стирлинга

Так как  $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots N$ , логарифмируя, получаем

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln N = \sum_{i=1}^N \ln i. \quad (4.7)$$

Логарифмы больших чисел меняются медленно, так как разность  $\ln(N+1) - \ln N = \ln(1+1/N)$  сильно убывает с ростом  $N$ . Поэтому можно приближенно заменить сумму (4.7) интегралом

$$\ln N! \approx \int_1^N \ln x \, dx. \quad (4.8)$$

Этот интеграл берется по частям. Напомним, как это делается. Имеем для некоторых функций  $u$  и  $v$

$$d(uv) = u \, dv + v \, du.$$

Следовательно,

$$\int_a^b u \, dv = \int_a^b d(uv) - \int_a^b v \, du = uv \Big|_a^b - \int_a^b v \, du.$$

В нашем случае  $u = \ln x$ ,  $v = x$ . Получаем

$$\begin{aligned} \int_1^N \ln x \, dx &= x \ln x \Big|_1^N - \int_1^N x \, d(\ln x) = \\ &= N \ln N - \int_1^N x \frac{dx}{x} = N \ln N - (N - 1). \end{aligned}$$

Пренебрегаем единицей по сравнению с большими числами  $N$  и  $N \ln N$ . Имеем

$$\ln N! \approx N_1 \ln N - N = N \ln \frac{N}{e}, \quad (4.9)$$

или

$$N! \approx (N/e)^N. \quad (4.10)$$

Это формула Стирлинга. Более точная оценка дается формулой

$$N! \approx (2\pi N)^{1/2} (N/e)^N \quad (4.11)$$

и

$$\ln N! \approx N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln N + \frac{1}{2} \ln 2\pi. \quad (4.12)$$

Мы будем пользоваться формулой (4.10), так как при больших  $N$  в формуле (4.12) можно пренебречь членами  $\frac{1}{2} \ln N$  и  $\frac{1}{2} \ln 2\pi$  по сравнению с  $N \ln N$  и  $N$ . Научившись логарифмировать факториал, вернемся к формуле (4.6). Имеем

$$\begin{aligned} \Delta S &= k(N \ln N - N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 + N_1 + N_2) = \\ &= k[(N_1 + N_2) \ln (N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2], \end{aligned}$$

или

$$\Delta S = k \left( N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right). \quad (4.13)$$

Числа молекул могут быть выражены через числа молей  $n_1, n_2$ :

$$N_1 = N_A n_1, \quad N_2 = N_A n_2,$$

и из (4.13) следует

$$\Delta S = k N_A \left( n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right). \quad (4.14)$$

Как уже сказано,  $k N_A = R$ . Мы получили, исходя из формулы Больцмана (4.1), знакомое выражение для энтропии смешения (2.24), выведенное с помощью совсем других соображений.

### Смысл формулы Больцмана

Итак, мы показали (но, конечно, не доказали), что энтропия выражается через логарифм статистического веса состояния. Отсюда следует очень многое.

В условиях равновесия энтропия ничем не примечательна. Это функция состояния системы, которую можно измерить (а также вычислить теоретически, опираясь на ту же формулу Больцмана, — см. дальше). Но стоит изолированной системе отклониться от равновесия, как проявляется удивительное свойство энтропии — ее способность только возрастать, стремясь к своему максимальному значению.

Это свойство определяется именно связью  $S$  со статистическим весом  $P$ . Мы можем переписать формулу Больцмана в виде

$$P = e^{S/k}. \quad (4.15)$$

Вероятность состояния экспоненциально растет с ростом энтропии. Энтропия может быть найдена экспериментально, а  $P$  подлежит определению. Возрастание энтропии в необ-

ратимом процессе означает возрастание вероятности состояния. Неупорядоченное состояние более вероятно, чем упорядоченное.

Вначале были два тела при разных температурах. Тем самым существовал определенный порядок. Выравнивание температур вследствие теплопроводности, переход тепловой энергии от более нагретого тела к менее нагретому, уничтожает первоначальный порядок. То же самое происходит при смешении газов или жидкостей. Свободное расширение газа — если открыть кран баллона с кислородом или  $\text{CO}_2$  — означает разупорядочение. Пока газ находился в баллоне, он занимал малую часть пространства. При открытом кране он свободно расширяется, так как оккупация большего объема более вероятна, т. е. статистический вес состояния газа, занимающего больший объем, выше статистического веса состояния газа в меньшем объеме. Менее упорядоченное состояние имеет больший статистический вес, так как оно может быть реализовано большим числом способов, чем упорядоченное.

Книги и бумаги на письменном столе обязательно приходят в неупорядоченное состояние, если за ними не следить. Это — результат случайных перекладываний, случайной, а не организованной деятельности.

Порядок в приведенных примерах создается искусственно, беспорядок возникает самопроизвольно, так как ему отвечает большая вероятность, большая энтропия. Можно сказать, что энтропия есть мера неупорядоченности системы.

Разумная деятельность человека, действия животных направлены на преодоление разупорядочения. Так, для производительного сельского хозяйства необходима борьба с самопроизвольными процессами — с эрозией почвы, с засорением посевов и т. д. И здесь энтропия имеет большее значение, чем энергия.

Из сказанного следует, что второе начало термодинамики имеет характер, существенно отличный от закона сохранения энергии.

Первое начало — закон абсолютно строгий. Энергия сохраняется и в макроскопических системах, и в процессах взаимодействия элементарных частиц.

Стоит вспомнить, что в 30-х годах возникла идея о том, что энергия сохраняется лишь в среднем — в отдельных элементарных процессах этого может и не быть. Идея эта основывалась, конечно, на природе второго начала. Американский физик Шенкланд, изучавший взаимодействие

фотонов с электронами, получил, казалось бы, доказательство несоблюдения первого начала в элементарных процессах. Даже один из величайших ученых столетия — Нильс Бор — считал возможным, что закон сохранения энергии не относится к отдельным событиям в микромире и справедлив лишь в среднем. Однако вскоре была доказана ошибочность опытов Шенкланда, и с тех пор строгий, детерминированный характер первого начала не подвергался сомнению.

Более того, этот закон, наряду с законом сохранения количества движения, послужил основой великого открытия — открытия нейтрино. Теория  $\alpha$ -распада радия была создана в 1928 г. Г. А. Гамовым. С законом сохранения энергии тут все было в порядке. А вот  $\beta$ -распад — вылет электрона из атомного ядра — представлял в то время неразрешимую загадку. Законы сохранения не выполнялись. Гамов, любивший всякие эффектные штуки, изготовил печатку (из обычного ластика) с изображением черепа и двух скрещенных греческих букв  $\beta$  (рис. 4.2). Печать он ставил на свои оттиски. Это символизировало трудности теории  $\beta$ -распада.

Гордиев узел разрубил Вольфганг Паули, который ввел нейтрино в 1933 г. именно для того, чтобы соблюдались законы сохранения. Позднее эта частица была открыта экспериментально.

В отличие от первого начала, закон невозможности вечного двигателя второго рода, закон возрастания энтропии, есть закон не детерминистический, а статистический, вероятностный.

Невозможность вечного двигателя второго рода определяется его невероятностью. Оценим, какова вероятность самопроизвольного скопления всех молекул в одной половине сосуда объема  $V$ . Вероятность для одной молекулы находиться, скажем, в правой половине сосуда равна  $1/2$ . Если число молекул равно  $N$ , то вероятности попадания каждой из  $N$  молекул в данную половину сосуда перемножаются как вероятности независимых событий. Пусть объем  $V$  равен  $1 \text{ см}^3$ . При нормальных условиях в  $1 \text{ см}^3$  содержится  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекул газа (число Лошмидта). Получаем

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{2,7 \cdot 10^{19}},$$

т. е. величину исчезающе малую. Между тем для нарушения второго начала требуются именно такого рода события — сжатие газа без производства над ним работы.



Рис. 4.2. Символ трудностей теории  $\beta$ -распада



Открытия создателей статистической физики — Больцмана и Гиббса — ознаменовали научную революцию, прорыв в совершенно новую область. Конечно, как это всегда бывает в науке, переворот возник не на пустом месте. Предшественниками Больцмана и Гиббса были Карно, Клаузиус, Томсон, Максвелл.

Новизна состояла именно в вероятностном, а не абсолютно точном характере статистических законов. Мы говорили, что невозможно, чтобы чайник с водой, опущенный в ведро с водой, закипел, а вода в ведре замерзла. Да, невозможно, но лишь потому, что вероятность такого события ничтожно мала. Но это значит, что такое — более чем странное — событие не исключено совсем. Однажды в непомерно большом числе опытов оно может произойти. Иными словами, редко (очень редко!) энтропия может самопроизвольно убывать, а не возрастать. Дальше мы разберемся в этом подробнее. А пока скажем, что отклонения от выполнения вероятностного второго начала в макроскопической системе очень малы, как это показывает расчет на с. 69. И тем не менее, такие отклонения существуют, и мы это видим ежедневно, так как небо голубое именно вследствие статистики! Об этом рассказано в следующей главе.

В классическом курсе статистической механики, написанном Джозефом Майером и его женой Марией Гёпперт Майер, обсуждению этих вопросов предшествует эпиграф:

«Как, никогда?» «Да, никогда».

«Как, никогда?» «Ну, вряд ли когда-нибудь».

## Плавление кристалла и испарение жидкости

Теперь мы можем понять физический смысл фазового перехода. Мы уже говорили о плавлении кристалла и об испарении жидкости. В этих переходах происходит изменение и энтальпии  $\Delta H$ , и энтропии  $\Delta S$ . Такие переходы называются переходами первого рода.

При плавлении разупорядочение кристалла, возникновение жидкости «энтропийно выгодно». Неупорядоченное состояние атомов или молекул более вероятно, чем упорядоченное, оно может быть реализовано большим числом способов расположения частиц, чем упорядоченное — кристаллическое — состояние. Соответственно, энтропия жидкости больше энтропии кристалла. Однако энтальпия кристалла меньше энтальпии жидкости; для того чтобы расплавить кристалл, нужно разорвать часть межатомных или межмолекулярных связей. Кристаллическое состояние выгодно в

смысле энтальпии, энергии, но невыгодно в смысле энтропии. Плавление происходит, когда энтропийный вклад в разность свободных энергий жидкости и кристалла в точности компенсирует энтальпийный:

$$T_{\text{пл}} \Delta S = \Delta H.$$

При более высоких температурах, при  $T > T_{\text{пл}}$ ,

$$T \Delta S > \Delta H,$$

энтропийный вклад перевешивает  $\Delta H$  и устойчиво более вероятное состояние жидкости. При более низких температурах, при  $T < T_{\text{пл}}$ ,

$$T \Delta S < \Delta H$$

и перевешивает энтальпийный вклад — более устойчив кристалл.

Аналогичные соображения справедливы для испарения. Состояние газа более вероятно, чем состояние жидкости, но энтальпия жидкости ниже, так как в ней имеются взаимодействия между частицами.

Почему же  $\Delta H$  при испарении много больше, чем при плавлении? Мы уже приводили соответствующие значения. Для четыреххлористого углерода

$$\Delta H_{\text{пл}} = 2416,2 \text{ Дж/моль}, \quad \Delta H_{\text{исп}} = 32410,9 \text{ Дж/моль};$$

для воды

$$\Delta H_{\text{пл}} = 5982 \text{ Дж/моль}, \quad \Delta H_{\text{исп}} = 40613 \text{ Дж/моль}.$$

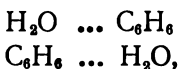
Дело в том, что в жидкости разорваны не все связи между частицами, которые имелись в кристалле. Подобно кристаллу, жидкость — конденсированное тело, плотности жидкости и кристалла мало разнятся. Напротив, при испарении разрываются все межчастичные связи, а это, естественно, требует значительно большей затраты энергии. Больше и изменение энтропии.

### Энтропийные силы

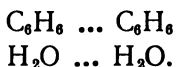
Мы видели, что бензин не растворяется в воде, так как молекулы углеводорода выталкиваются энтропийными силами, что по той же причине белковая цепочка свертывается в воде в глобулу. Упругость идеального газа и упругость каучука — резины — определяются изменениями энтропии, а не внутренней энергии. Сейчас, зная статистическую

природу энтропии, мы можем понять, почему появляются энтропийные силы.

При смешении углеводорода с водой энтропия понижается. Это означает, что состояние смеси, которое мы условно изобразим так ( $C_6H_6$  — углеводород бензол):



менее вероятно, чем состояние разделенных воды и углеводорода:



Казалось бы, первое состояние более вероятно, так как отвечает смешению — мы ведь видели, что энтропия смешения положительна. В чем же дело?

Дело в том, что нельзя рассматривать растворение углеводорода в воде как перемешивание, скажем, синих и красных стеклянных шариков. Вода — жидкость не простая, как о том свидетельствуют ее известные свойства. Лед легче воды и наибольшую плотность вода имеет не в точке плавления льда при  $0^\circ C$ , а при  $4^\circ C$  (конечно, при обычном давлении). Это происходит потому, что вода — ассоциированная жидкость, между ее молекулами имеются так называемые водородные связи, изображенные на рис. 4.3. Эти связи значительно слабее химических. Энергия химической связи  $O-H$ , т. е. работа, необходимая для разрыва этой связи, равна  $463$  кДж/моль. Энергия водородной связи  $OH \dots O$  в воде составляет  $\sim 12$  кДж/моль.

Кристалл льда легкий, потому что он построен весьма рыхло — каждая молекула  $H_2O$  окружена всего лишь четырьмя другими молекулами  $H_2O$ , расположенными тетраэдрически (рис. 4.3). В кристаллической решетке, соответственно, большой процент пустот. В жидкой воде наличествует разболтанная льдоподобная решетка. В кристалле льда каждая молекула соединена со своими соседями четырьмя водородными связями, в жидкости часть связей разорвана, имеются молекулы с четырьмя, тремя, двумя, одной связью и вообще несвязанные (рис. 4.3). Поэтому вода менее упорядочена, чем лед, но плотнее льда — в пустоты разболтанной кристаллической решетки льда попадают молекулы воды.

Понижение энтропии при растворении углеводорода в воде означает некоторое возрастание упорядоченности. Вода, окружающая молекулу углеводорода, становится льдо-

подобной, кристаллоподобной. Можно сказать, что вокруг молекулы углеводорода нарастает айсберг — конечно, микроскопический. Возникновение порядка — событие маловероятное, его разрушение — вероятное событие. Разделение смеси на два слоя более вероятно, чем растворение. В этом состоит смысл гидрофобной, энтропийной силы. Как мы видели, эта сила определяет свойства мыла и строение белковых глобул.

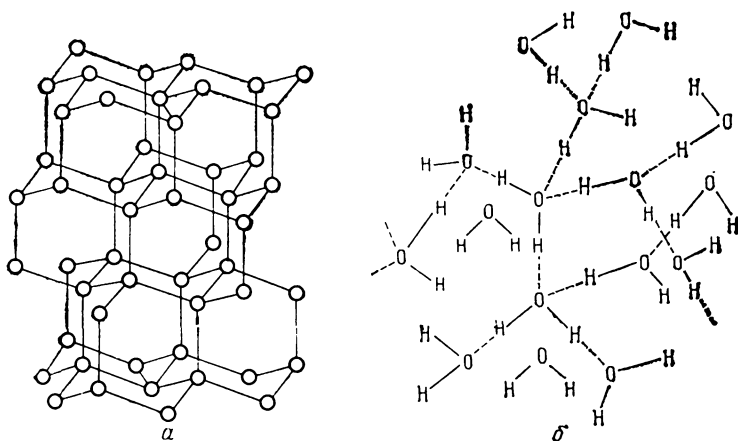


Рис. 4.3. Структура льда (а) и жидкой воды (б). На рис. а кружки обозначают молекулы  $H_2O$ , прямые линии — водородные связи между ними. На рис. б сплошные линии — химические связи  $O - H$ , штриховые линии — водородные связи

Откуда берется упругая сила в идеальном газе, противящаяся его сжатию? Ясно, что сжатое состояние газа менее вероятно, чем расширившееся. Чем меньший объем занят газом, тем больше упорядоченность. А на языке молекулярной физики энтропийная упругая сила газа вполне понятна — при сжатии газа возрастает число ударов молекул о поршень, и он испытывает все большее сопротивление.

Это все просто, но как быть с каучуком? Почему при растяжении резиновой ленты или трубки возникает энтропийная упругая сила, стремящаяся вернуть образец в исходное состояние? И что общего у каучука с идеальным газом с точки зрения молекулярной физики?

Энтропийная сила в газе определяется статистическими, вероятностными свойствами. Газ состоит из независимо движущихся, невзаимодействующих молекул. Очевидно, каучук также должен содержать независимые кинетические

элементы, подчиняющиеся законам статистики, законам вероятности. Для того чтобы найти эти элементы, надо познакомиться с молекулярным строением каучука. Оно показано на рис. 4.4. Природный и синтетический каучук, из которого делается резина, построен из длинных полимерных цепей. Так как свойствами каучука — прежде всего его высокоэластичностью — в принципе обладают очень многие полимеры, мы для простоты рассмотрим едва ли не простейший из них — полиэтилен, также изображенный на рис. 4.4. Обычный полиэтилен, хорошо известный каждому, так как из него делаются пленки и пакеты, свойствами

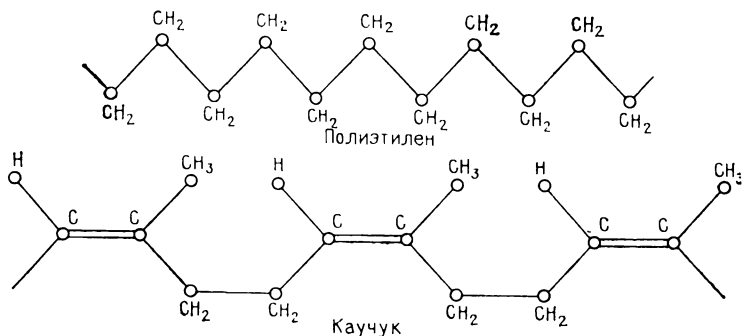


Рис. 4.4. Структура полиэтилена и каучука

каучука не обладает. Потому что он частично закристаллизован. Но в определенных условиях и полиэтилен каучукоподобен.

Итак, полимерная цепь, образованная единичными химическими связями —  $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ . Вокруг таких связей возможны повороты, не требующие особенно большой энергии. Для поворота вокруг связи  $\text{C—C}$  в молекуле этана  $\text{H}_3\text{C—CH}_3$  нужна энергия 12 кДж/моль. Тепловая энергия, приходящаяся в среднем на одну степень свободы в молекуле, в частности на поворотное движение вокруг связи  $\text{C—C}$ , составляет в расчете на один моль при комнатной температуре  $N_A kT = RT = 2,5$  кДж/моль. Энергия, нужная для поворота, примерно в пять раз больше. Тем не менее и при обычной температуре повороты все время происходят — ведь  $kT$  — это средняя энергия и имеется множество молекул с энергией более высокой. Поэтому при обычной температуре макромолекулы, т. е. полимерные цепи, находящиеся в растворе, испытывают всевозможные внутренние повороты вокруг единичных связей — в этом состоит тепловое

движение. В результате макромолекула свертывается в растворе в клубок. Не следует путать полимерный клубок с белковой глобулой. Клубок — рыхлое образование, через которое может протекать растворитель, а глобула — плотно упакованное конденсированное тело. На рис. 4.5 показана схема строения полимерного клубка, возникающего из свободно сочлененной, шарнирной цепи. Такая модель макромолекулы законна — если имеются повороты вокруг единичных связей в цепи, то ее можно заменить последовательностью свободно сочлененных сегментов. Свернутое в клубок состояние цепи более вероятно, так как его можно реализовать много бóльшим числом способов, чем состояние вытянутой цепи. Свободно сочлененные сегменты могут рассматриваться как независимые кинетические элементы каучука. При растяжении каучукоподобного полимера он переходит из более вероятного свернутого состояния в менее вероятное вытянутое. Энтропия уменьшается, и возникает упругая сила, пропорциональная температуре.

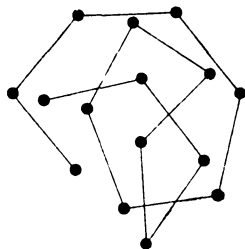


Рис. 4.5. Модель полимерного клубка

Таким образом, сходство идеального газа с резиной сводится к тому, что в обоих случаях система состоит из большого числа независимых кинетических элементов — соответственно, из молекул и сегментов цепи. Такая система подчиняется статистике, ее поведение имеет вероятностный характер.

### Энтропия в равновесии

Равновесная изолированная система обладает максимальной энтропией. Как она выражается статистически?

Исходим из формулы Больцмана (4.1). Надо найти максимальное значение статистического веса  $P$ .

Как же найти статистический вес в общем случае? Имеем некоторую физическую систему, состоящую из атомов или молекул. Она характеризуется набором возможных состояний. Состояния эти различаются значениями энергии  $E_i$ .

Общая формула для статистического веса имеет вид

$$P = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!}, \quad (4.16)$$

где  $N_1, N_2, \dots, N_M$  — числа частиц — атомов или молекул — в состояниях 1, 2, ...,  $M$ . Ясно, что формула (4.16) п

ставляет собой обобщение формулы (4.6). Имеем

$$\sum_{i=1}^M N_i \equiv N_1 + N_2 + \dots + N_M = N. \quad (4.17)$$

Кроме того, полная энергия нашей системы равна

$$E = \sum_{i=1}^M N_i E_i, \quad (4.18)$$

где  $E_i$  — энергия частицы в  $i$ -м состоянии. Нам нужно найти максимум выражения

$$S = k_i \ln P = k \left( N \ln N - \sum_{i=1}^M N_i \ln N_i \right) \quad (4.19)$$

при одновременном выполнении условий (4.17) и (4.18).

Высшая математика позволяет без труда решить эту задачу. Мы приведем здесь готовый, окончательный результат. Наиболее вероятное распределение частиц по состояниям различной энергии, распределение, отвечающее равновесию, т. е. максимальной энтропии, выражается формулой

$$p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_{i=1}^M e^{-E_i/kT}}. \quad (4.20)$$

Величина  $p_i$  есть вероятность того, что молекула находится в состоянии с энергией  $E_i$ . Сразу видно, что

$$\sum_{i=1}^M N_i = N$$

и, следовательно,

$$\sum_{i=1}^M p_i = 1. \quad (4.21)$$

Сумма вероятностей всех  $M$  состояний равна единице.

Распределение вероятностей (4.20) называется распределением Больцмана. Оно справедливо для атомов или молекул, для частиц, которые можно мысленно перенумеровать или отметить каким-либо иным способом. При выводе формулы (4.20) эта возможность предполагается. Мы ею пользовались и выше при вычислении  $P$  согласно (4.16).

В распределении Больцмана фигурирует важная физическая величина

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT}, \quad (4.22)$$

называемая статистической суммой системы. Мы можем написать

$$p_i = e^{-E_i/kT} / Z. \quad (4.23)$$

Через величину  $Z$  выражаются все термодинамические характеристики тела — энергия, энтропия, свободная энергия. Расчет дает для одного моля газа

$$E = RT^2 \frac{d \ln Z}{dT}, \quad (4.24)$$

$$S = \frac{E}{T} + R \ln Z. \quad (4.25)$$

Из (4.24) и (4.25) легко получить свободную энергию. Имеем

$$F = E - TS = -RT \ln Z. \quad (4.26)$$

Проще всего через статистическую сумму выражается свободная энергия  $F$ . Потенцируя, получаем из (4.26)

$$Z = e^{-F/RT}. \quad (4.27)$$

Статистическая сумма связана со свободной энергией простым экспоненциальным выражением.

Мы привели формулы для газа, но статистические суммы можно найти и для твердых и жидких тел. Это не всегда просто, но игра стоит свеч. Ведь, зная статистическую сумму, мы получаем возможность теоретического расчета любых термодинамических величин. Но для этого нужно знать весь набор возможных значений  $E_i$  — энергий всех мыслимых состояний тела.

Вывод формул (4.24), (4.25) достаточно прост.

### Немного квантовой механики

Допустим, что мы ведем вычисления для газа, состоящего из двухатомных молекул, скажем для азота  $N_2$ . Какие же значения энергии присущи молекулам?

Молекулы азота могут двигаться поступательно — по трем направлениям — они имеют три степени свободы поступательного движения. Они могут вращаться вокруг двух осей, перпендикулярных линии связи двух атомов. Вращение вокруг оси, совпадающей с этой линией, ничего не меняет и не требует затрат энергии. Имеются, следовательно, две степени свободы вращательного движения. Наконец, атомы, связанные в молекуле, могут колебаться вдоль связи — химическая связь ведет себя подобно



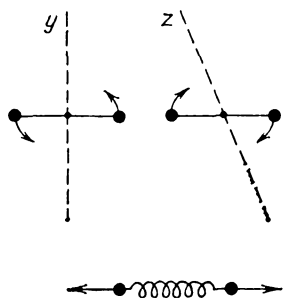


Рис. 4.6. Вращения и колебание двухатомной молекулы

пружине. Одна колебательная степень свободы. Все эти виды движений изображены схематически на рис. 4.6.

Кроме того, электроны молекулы характеризуются набором возможных значений энергии, подобно электронам в атоме.

Итак, энергия молекулы состоит из четырех вкладов — поступательного, вращательного, колебательного и электронного:

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}. \quad (4.28)$$

Квантовая механика — физика микромира — позволяет вычислить эти вклады с высокой точностью.

Так как в выражении для статистической суммы значения энергии фигурируют в показателе степени экспоненты, получаем

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT} = \\ = \sum_a e^{-E_{a\text{пост}}/kT} \sum_b e^{-E_{b\text{вр}}/kT} \sum_c e^{-E_{c\text{кол}}/kT} \sum_d e^{-E_{d\text{эл}}},$$

или

$$Z = Z_{\text{пост}} Z_{\text{вр}} Z_{\text{кол}} Z_{\text{эл}}. \quad (4.29)$$

При этом в обычных условиях  $Z_{\text{эл}}$  практически равно единице. Дело в том, что энергии электронов в атомах и молекулах прерывисты, дискретны. Возможны лишь определенные значения  $E_{d\text{эл}}$ :

$$E_{1\text{эл}}, E_{2\text{эл}}, \dots$$

Мы можем отсчитывать эти энергии от основного состояния молекулы, в котором электрон не возбужден, т. е. можем положить  $E_{1\text{эл}} = 0$ . Энергии возбужденных электронных состояний молекулы много больше  $kT$ , соответствующие им члены в сумме  $Z_{\text{эл}}$  близки к нулю. Следовательно,  $Z_{\text{эл}} \approx 1$ .

Энергии колебательного и вращательных движений также дискретны, но соизмеримы с  $kT$ . Энергия поступательного движения уже не дискретна и зависит от температуры.

Так как в выражениях для энергии и энтропии фигурирует логарифм  $Z$ , имеем

$$\ln Z = \ln Z_{\text{пост}} + \ln Z_{\text{вр}} + \ln Z_{\text{кол}}. \quad (4.30)$$

Энергии разных видов движений суммируются — ср. (4.28).  
То же относится к энтропии:

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}}. \quad (4.31)$$

Вычислив с помощью квантовой механики значения энергий, мы можем теоретически подсчитать энтропию. Такие расчеты проведены для множества веществ, в частности и для четыреххлористого углерода (см. с. 38). Расчеты эти прекрасно согласуются с опытом.

Итак, формула Больцмана справедлива. Ведь вся эта теория на ней основана. Статистический вес мы вычисляли для атомов и молекул и получили распределение Больцмана (4.16). В свою очередь, это распределение в равновесии выражается через статистическую сумму  $Z$ , зная которую, мы можем теоретически вычислить все термодинамические свойства системы, состоящей из атомов и молекул. Эти расчеты согласуются с опытом.

Однако распределение Больцмана не универсально. Оно годится для атомов и молекул, но не для электронов и фотонов.

Мы уже подчеркивали, что при выводе формулы (4.16) предполагалось, что частицы, из которых состоит система, различимы — их можно перенумеровать или выкрасить в разные цвета. К микрочастицам, изучаемым квантовой механикой, это не относится. Они принципиально неразличимы. Поэтому приходится пользоваться другими распределениями. Для этого созданы две квантовые статистики. Это статистика Бозе — Эйнштейна, пригодная, в частности, для излучения, т. е. для газа, состоящего из фотонов, и статистика Ферми — Дирака, пригодная, в частности, для электронов, например для электронного газа в металле. Любое число фотонов может находиться в одном и том же энергетическом состоянии. Напротив, в данном состоянии могут находиться лишь два электрона с взаимно противоположными спинами — собственными моментами количества движения. Именно поэтому потребовались две статистики с различными распределениями, отличающимися от распределения Больцмана. Здесь мы квантовыми статистиками заниматься не будем.

### Парадокс Гиббса

Выведенная нами выше формула для энтропии смешения приводит к удивительному парадоксу, фигурирующему в работах одного из создателей статистической физики Дж. Гиббса, выполненных в 1875—1878 гг.

Как мы видели (см. (4.13)), при смешении двух газов с числами молекул  $N_1$  и  $N_2$  энтропия увеличивается на

$$\Delta S = k \left( N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right).$$

Это значит, что энтропия возрастает на величину энтропии смешения (4.13) в следующем процессе: сначала газы 1 и 2 были разделены перегородкой, затем перегородку убрали и газы свободно смешались. Если числа молекул  $N_1$  и  $N_2$  равны друг другу и равны  $N/2$ , то из (4.13) получаем

$$\Delta S = \frac{kN}{2} \cdot 2 \ln 2 = kN \ln 2. \quad (4.32)$$

Так обстоит дело, если газы разные. Но формула (4.32) справедлива для газов, сколь угодно мало отличающихся друг от друга, — при их смешивании энтропия увеличивается на одну и ту же величину  $kN \ln 2$ . С другой стороны, ясно, что если газы абсолютно одинаковы, т. е. в двух половинах сосуда находится один и тот же газ, то удаление перегородки не может привести к увеличению энтропии. Возникает парадокс — имеется скачок в поведении энтропии при непрерывном переходе от мало различающихся газов к газам, абсолютно одинаковым. Два газа еле-еле отличались друг от друга — их энтропия смешения равнялась  $kN \ln 2$ . Эти отличия постепенно исчезли, но величина  $kN \ln 2$  вовсе не постепенно, а сразу заменилась нулем, когда газы стали тождественными. В чем же здесь дело? Решение парадокса пришло из квантовой механики. Мы говорим о непрерывном сближении свойств газов. При этом все время предполагается, что раз возможно их смешение, то возможно и обратимое разделение таких газов — конечно, при затрате соответствующей работы. Но в действительности характеристики атомов и молекул в конечном счете всегда квантовые, и поэтому они не могут изменяться непрерывно. Нет непрерывности в свойствах изотопов, так как их атомные ядра различаются числом нейтронов, которое может быть только целым. Нет непрерывности в свойствах сходных химических соединений, например углеводородов  $C_nH_{2n+2}$ . При больших  $n$  вещества с  $n=m$  и с  $n=m+1$  очень мало отличаются друг от друга, но число  $n$  — целое число и два таких вещества с разными  $n$  не могут сближаться непрерывно.

Кроме того, в работах советских физиков В. Л. Любошица и М. И. Подгорецкого было показано, что возможны ситуации, в которых свойства газов действительно меняются непрерывно, но в этих случаях есть непрерывность и в

значении  $\Delta S$ , т. е.

$$0 \leq \Delta S \leq kN \ln 2.$$

К сожалению, мы не имеем возможности рассмотреть здесь эти ситуации, представляющие принципиальный интерес для теоретической физики.

### Теорема Нернста

Выше мы безо всякого обсуждения привели теорему Нернста, или третье начало термодинамики, согласно которой энтропия при абсолютном нуле температуры равна нулю. Это очень важное положение, так как оно позволяет находить не только разности энтропий, но и абсолютное значение энтропии.

Из формулы Больцмана

$$S = k \ln P$$

следует, что  $S$  обращается в нуль, когда статистический вес  $P=1$ . Строгое доказательство теоремы Нернста, основанное на квантовой механике, с этим и связано. При абсолютном нуле температуры тело находится в основном состоянии с наименьшей энергией  $E_0$ , статистический вес которого равен единице, — это состояние достоверно.

Формула (2.21), представляющая зависимость энтропии от температуры,

$$S = R \ln V + C_V \ln T + a,$$

не согласуется с теоремой Нернста — при  $T$ , стремящейся к нулю,  $S$  стремится к минус бесконечности. Дело в том, что формула (2.21), выведенная для энтропии классического идеального газа, не справедлива для низких температур, при которых, кстати, идеальные газы не существуют.

Третье начало термодинамики, теорема Нернста, приводит к важным следствиям. Можно показать, что если энтропия обращается в нуль, то нулевыми становятся и теплоемкости  $C_p$  и  $C_V$ , а также коэффициент теплового расширения.

Третье начало подтверждается прямыми опытами по измерению энтропии. В то же время следует иметь в виду ситуации, в которых третье начало не может быть справедливым в строгом смысле слова.

Допустим, что мы имеем дело с хлором. Газ  $\text{Cl}_2$  состоит из смеси изотопных молекул — главным образом,  $^{35}\text{Cl}$  —  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$  —  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$  —  $^{37}\text{Cl}$ . Энтропия газа обязательно содержит энтропию смешения, которая не меняется ни при

какой температуре и сохраняется при абсолютном нуле. Следовательно, энтропия хлора при  $T \rightarrow 0$  К стремится к значению, равному энтропии смешения. Для изменения этого вклада в энтропию нужно изменить изотопный состав смеси. При более строгом рассмотрении следует учесть, что энергии основных состояний изотопных молекул немного разнятся. Поэтому реальный хлор при 0 К не находится в равновесии. Практически, поскольку в обычных химических и физических процессах изотопный состав хлора не меняется, можно приравнять его энтропию при абсолютном нуле нулю. При вычислении разностей энтропий мы здесь не совершим никакой ошибки.

Другой пример — стекло. «Что можно сказать о стекле кроме того, что его энтропия при абсолютном нуле отлична от нуля?» — говорил мне когда-то Л. Д. Ландау. В действительности о стекле можно сказать многое, но с точки зрения термодинамики Ландау был прав.

Стекло — твердое тело, не находящееся в равновесии. Мы охлаждаем жидкость. При некоторой температуре, когда выполняется условие равенства свободных энергий жидкости и кристалла, жидкость кристаллизуется. Но для этого нужно определенное время — молекулы в жидкости должны испытать повороты и перегруппировки, чтобы аккуратно улесться в кристаллическую решетку. Если жидкость вязкая, время требуется значительное. При понижении температуры уменьшается подвижность молекул, резко возрастает вязкость. Кристалл не успел образоваться, а молекулы в вязкой жидкости уже утратили свою подвижность. Образовалось стекло. Для того чтобы превратиться в кристалл, ему нужно очень большое время — тысячи лет и больше. Античные стеклянные сосуды, которые можно видеть в музеях, местами потеряли прозрачность. Это произошло потому, что в этих местах стекло закристаллизовалось. Ряд веществ очень трудно получить в кристаллическом виде, эти вещества предпочитают стекловаться. Таковы полимеры, глицерин, смеси окислов металлов и окисла кремния, из которых получают обычные стекла.

Таким образом, стекло есть твердое тело, сохранившее неупорядоченную структуру жидкости, которая наличествует при температуре ее стеклования. Неупорядоченность в этом случае может трактоваться как смесь различных положений и ориентаций молекул. Ясно, что энтропия стекла при  $T=0$  К отлична от нуля. Она может обратиться в нуль лишь при кристаллизации стекла, а этого слишком долго ждать.

## СТАТИСТИКА И МЕХАНИКА

Готовится в который раз  
 Все рассчитать Симон Лаплас —  
 Когда комета притечет,  
 Когда в рулетке выйдет чет,  
 Какой король издаст закон,  
 Вернется ли Наполеон.  
 Одно Лапласу невдомек —  
 Азартный перед ним игрок.  
 Лапласов демон пал без сил,  
 Затем что случай победил.

## Распределение скоростей и температура

Рассмотрим некоторые следствия из распределения Больцмана.

Если идеальный газ не находится под действием каких-либо сил (мы отвлекаемся, например, от сил тяготения), то его молекулы обладают лишь кинетической энергией, равной  $mv^2/2$ , где  $m$  — масса молекулы,  $v$  — ее скорость. Значения  $v$  любые — от нуля до скорости света. Молекулы движутся по всем направлениям, сталкиваются друг с другом и со стенками сосуда, обмениваются скоростями.

Еще в 1860 г., до того как Больцман нашел свой закон распределения по энергиям, Максвелл решил задачу о распределении скоростей молекул идеального газа. Иными словами, он установил, какое число молекул обладает скоростями в интервале от  $v$  до  $v + \Delta v$ .

Сейчас мы понимаем, что распределение Максвелла есть частный случай распределения Больцмана для молекул, энергия которых есть кинетическая энергия.

Скорость — векторная величина, она имеет направление в пространстве. Разложим вектор  $\mathbf{v}$  на составляющие по трем осям координат (рис. 5.1). Очевидно, что по теореме Пифагора

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2. \quad (5.1)$$

Нужно найти число частиц, обладающих скоростью от  $\mathbf{v}$  до  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ . Согласно распределению Больцмана (4.20), оно

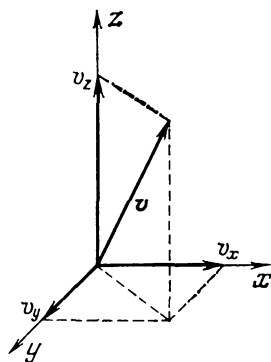


Рис. 5.1. Вектор скорости и его составляющие

представится формулой

$$dN(\mathbf{v}) = Nf(v) d\mathbf{v}, \quad (5.2)$$

где  $N$  — полное число частиц, имеющих любые скорости,  $f(v)$  — искомая функция скорости. Она выражается через функцию распределения Больцмана (ср. (4.23)):

$$f = \frac{\exp(-mv^2/2kT)}{Z} = \frac{\exp[(-m/2kT)(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)]}{Z}. \quad (5.3)$$

Так как скорости могут быть любыми, значения кинетической энергии изменяются непрерывно. Иными словами, энергия поступательного движения молекул, кинетическая энергия, не квантована. Поэтому статистическая сумма  $Z$  превращается здесь в статистический интеграл. Так как составляющие скорости  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  друг от друга не зависят, интегрирование по ним производится раздельно. Имеем

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) dv_y \times \\ \times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z. \quad (5.4)$$

Откуда взялись пределы  $-\infty$  и  $+\infty$ ? В действительности, конечно, скорость частицы не может быть больше скорости света, но при больших значениях скоростей, при которых, например,  $mv_x^2 \gg 2kT$ , подынтегральные выражения типа  $\exp(-mv_x^2/2kT)$  быстро стремятся к нулю. Поэтому можно спокойно раздвинуть пределы интегрирования до бесконечности.

Расчет дает

$$Z_x = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2} \quad (5.5)$$

и аналогичные выражения для  $Z_y$  и  $Z_z$ . Следовательно,

$$Z = Z_x Z_y Z_z = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2}. \quad (5.6)$$

Согласно формулам (5.2) и (5.3),

$$dN(\mathbf{v}) = N \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\mathbf{v}. \quad (5.7)$$

И для отдельной составляющей скорости

$$dN(v_x) = N \frac{\exp(-mv_x^2/2kT)}{Z_x} dv_x = \\ = N \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \cdot \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2} dv_x. \quad (5.8)$$

Мы получили закон распределения скоростей Максвелла — Больцмана. На рис. 5.2 показан вид функции  $N(v_x)$  для двух температур. При повышении температуры кривая расширяется и становится более полой.

Следовательно, вероятность найти молекулы с большой скоростью растет с температурой. Как это видно из рис. 5.2, кривая симметрична относительно значения скорости  $v_x=0$ , которой отвечает максимум распределения. Средняя скорость равна, таким образом, нулю. Это понятно — движение молекул в положительном и отрицательном направлениях вдоль любой из трех осей координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$  равновероятно, и в среднем число молекул со скоростью  $v_x$  равно их числу со скоростью  $-v_x$ .

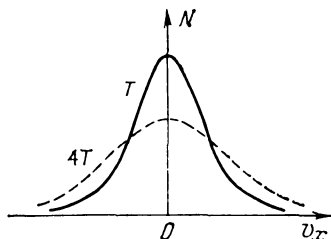


Рис. 5.2. Вид функции Максвелла — Больцмана при температурах  $T$  и  $4T$

Средняя скорость равна нулю, но средний квадрат скорости, конечно, отличен от нуля. Вычислим среднюю кинетическую энергию молекул и тем самым средний квадрат скорости.

Найдем распределение абсолютных значений скорости  $|\boldsymbol{v}|=v$ . Эти значения всегда положительны, они меняются от 0 до  $\infty$ . При этом вектор скорости  $\boldsymbol{v}$  может иметь всевозможные направления, его конец может попасть в любую точку поверхности сферы с радиусом  $v$ . Поверхность эта равна  $4\pi v^2$  (рис. 5.3). Следовательно,

$$N(|\boldsymbol{v}|) = N(v) \cdot 4\pi v^2 = \\ = N \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot 4\pi v^2. \quad (5.9)$$

Средняя кинетическая энергия одной молекулы газа вычисляется с помощью этой функции. Имеем

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 N(v) \cdot 4\pi v^2 dv. \quad (5.10)$$



Расчет дает

$$\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT, \quad (5.11)$$

и, следовательно,

$$\bar{v}^2 = 3kT/m, \quad \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{3kT/m}.$$

Мы нашли и среднюю кинетическую энергию молекулы, и среднюю квадратичную скорость.

Выражение (5.11) связывает температуру одноатомного идеального газа со средней кинетической энергией его молекул. Повышение температуры ускоряет молекулы. Уравнение (5.11) дает кинетическое определение термодинамической температуры.

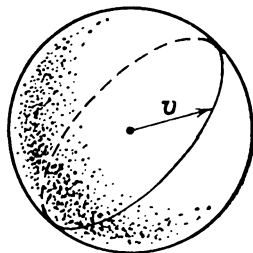


Рис. 5.3. К вычислению среднеквадратичной скорости

Мы видим, что речь идет о средней энергии. Именно с ней связана температура. Не имеет смысла говорить о температуре отдельной молекулы и об ее энтропии. В то же время энергия отдельной молекулы — величина, имеющая реальный смысл.

Температура, энтропия характеризуют среднее поведение большой совокупности частиц — статистического ансамбля. Механика не знает температуры и энтропии — эти величины появляются в термодинамике и статистической физике.

Запишем распределение Больцмана (4.20) в упрощенной форме:

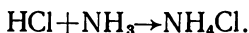
$$N(E) = NBe^{-E/kT}dE. \quad (5.12)$$

Формула (5.12) дает долю молекул, обладающих энергией от  $E$  до  $E+dE$ ;  $B$  — предэкспоненциальный множитель.

Распределение Больцмана позволяет понять, как должна зависеть скорость химической реакции от температуры. Как мы видели (с. 50), реагируют лишь те молекулы, энергии которых достаточно для того, чтобы подняться на активационный барьер, т. е. имеющие энергию, равную энергии активации  $E_a$ . Доля таких молекул пропорциональна множителю

$$e^{-E_a/kT}.$$

Допустим, что протекает реакция в газе



Из хлористого водорода и аммиака получается нашатырь — хлористый аммоний. Скорость реакции пропорциональна числу столкновений взаимодействующих молекул в единицу времени, т. е. пропорциональна произведению их концентраций, обозначенных квадратными скобками:

$$v = \kappa [\text{HCl}] [\text{NH}_3]; \quad (5.13)$$

$\kappa$  — фактор пропорциональности между скоростью и концентрациями, так называемая константа скорости. Она-то и зависит от температуры. Исходя из распределения Больцмана шведский [физикохимик Сванте Аррениус предположил, что

$$\kappa = A e^{-E_a/kT}. \quad (5.14)$$

Это формула Аррениуса. В более строгой формуле фигурирует не энергия, а свободная энергия — в соответствии с рассказанным на с. 51:

$$\kappa = A' e^{-G_a/kT} = A' e^{S_a/k} e^{-H_a/kT}; \quad (5.15)$$

$A$  и  $A'$  — константы. Согласно формулам (5.14) и (5.15), константа скорости реакции  $\kappa$  сильно зависит от температуры. Логарифмируя (5.14), находим

$$\ln \kappa = \ln A - E_a/kT. \quad (5.16)$$

Зависимость  $\ln \kappa$  от  $T^{-1}$  линейна (рис. 5.4). Измерив скорости реакции при разных температурах и построив график (5.16), находим по наклону прямой энергию активации реакции. Все это хорошо подтверждается опытом.

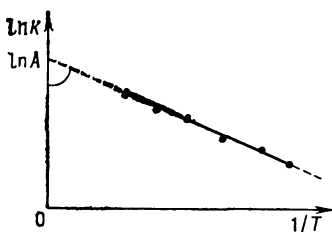


Рис. 5.4. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры, согласно закону Аррениуса

### Барометрическая формула и «гравитационный» вечный двигатель

Частным случаем распределения молекул по энергиям является распределение молекул газа в поле силы тяжести. Рассмотрим тонкий горизонтальный слой газа толщиной  $dx$  с поперечным сечением  $s$ , равным  $1 \text{ см}^2$ . Вес этого слоя равен

$$nMgs \, dx,$$

где  $n$  — плотность, т. е. число молекул газа в  $1 \text{ см}^3$ ,  $M$  — масса молекулы,  $g$  — ускорение свободного падения. Этот вес уравновешен силой давления снизу, которая больше, чем сверху,

$$-dp = nMg dx. \quad (5.17)$$

Для вычисления давления надо силу поделить на сечение  $s$ . Считаем газ идеальным, следовательно,

$$p = nRT,$$

получаем

$$dp = RT dn \quad (5.18)$$

и, подставляя значение  $dp$  в (5.17), находим

$$\frac{dn}{n} = -\frac{Mg}{RT} dx. \quad (5.19)$$

Интегрируем это уравнение от  $x=0$  (поверхность земли) до  $x$ . Получаем

$$n = n_0 \exp(-Mgx/RT) \quad (5.20)$$

или

$$p = p_0 \exp(-Mgx/RT); \quad (5.21)$$

$n_0$  и  $p_0$  — плотность и давление газа на уровне земли. Поделив  $M$  и  $R$  на постоянную Авогадро  $N_A = 6,06 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ , получаем ( $m$  — масса одной молекулы)

$$n = n_0 \exp(-mgx/kT). \quad (5.22)$$

Формула (5.21) (или (5.22)) называется барометрической формулой — она показывает, как убывает давление (или плотность) газа с его высотой в поле силы тяжести. Очевидно, что формула (5.22) есть частный случай распределения Больцмана (5.12) при равенстве энергии молекулы газа  $E$  ее потенциальной энергии на высоте  $x$ :

$$E = mgx.$$

Барометрическая формула сослужила важную службу физике. С ее помощью была определена постоянная Авогадро  $N_A$ . В 1908 г. французский физик Жан Перрен определил экспериментально функцию

$$f(x) = e^{-mgx/kT}$$

для коллоидных частиц гуммигута, взвешенных в воде. Для частиц с достаточно большой массой  $m$  эта функция быстро убывает с высотой  $x$  — на долях миллиметра — и

можно наблюдать значения  $f(x)$  непосредственно. Имеем

$$\ln f(x) = -mgx/kT = -N_A mgx/RT.$$

Масса коллоидной частицы  $m$ , газовая постоянная  $R$ , температура  $T$  и ускорение свободного падения  $g$  известны (конечно, для частиц в воде вводится поправка на закон Архимеда). Постоянная  $N_A$  была установлена путем измерения  $f(x)$  с большой точностью.

Вопреки барометрической формуле в околонаучной литературе и даже в некоторых учебниках выдвигалось опровержение второго начала термодинамики — предлагался «гравитационный» вечный двигатель второго рода. Утверждалось, что благодаря наличию поля тяжести в столбе газа в равновесных условиях возникает разность температур — вверху температура ниже, чем внизу. Происходит это без затраты работы. Пользуясь этой разностью температур, можно бесплатно получать практически неограниченное количество энергии.

Существование такого вечного двигателя аргументируется следующим образом. Поднимаем адиабатически, т. е. без теплообмена, некоторую массу газа на высоту  $dx$ . При этом давление убывает на величину  $dp$  (5.17). При адиабатическом расширении газа температура его, как мы знаем, понижается. Несложный расчет показывает, что отрицательный градиент температуры  $-dT/dx$  пропорционален отношению  $g/C_p$ , где  $C_p$  — теплоемкость газа при постоянном давлении. С точки зрения кинетической теории газов это означает, что средняя кинетическая энергия молекул убывает с высотой, часть ее превращается в потенциальную энергию  $mgx$ .

Казалось бы, осмысленное утверждение. Оно, однако, находится в полном противоречии с только что приведенным выводом барометрической формулы. В самом деле, получая выражения (5.21) и (5.22), мы считаем температуру постоянной величиной, а не функцией высоты  $x$ . В барометрической формуле фигурирует постоянная температура — мы исходим из предположения о термодинамическом равновесии, т. е. из постоянства температуры в столбе газа или коллоидного раствора. Как мы видели, барометрическая формула великолепно работает.

В чем же заключаются ошибки аргументации «гравитационного» вечного двигателя?

Рассуждение об адиабатическом поднятии газа несостоятельно — оно не имеет никакого отношения к делу. Газ в столбе адиабатических оболочек не имеет и после его подня-

тия на высоту  $dx$  немедленно вступает в теплообмен с соседними слоями газа. Температура выравнивается.

Рассуждение о кинетической энергии молекул газа также основано на элементарной ошибке. Говорится, что

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{mv_0^2}{2} - mgx$$

( $v_0$  — скорость молекулы на уровне земли,  $v$  — на высоте  $x$ ). Но в действительности медленные молекулы, находящиеся внизу, вообще не обладают кинетической энергией, достаточной для того, чтобы подняться на высоту  $x$ . На эту высоту поднимутся лишь те частицы, для которых

$$\frac{mv_0^2}{2} \geq mgx.$$

При нахождении средней кинетической энергии более медленные частицы выпадут из расчета и средняя кинетическая энергия внизу и наверху останется одинаковой. С высотой уменьшается число частиц, но не их средняя кинетическая энергия, т. е. температура. Это доказывается точным расчетом.

Читатель может возразить, что в природе разность температур воздуха на разных высотах всегда наблюдается. На вершине Килиманджаро лежат вечные снега, а у подножья зеленеет тропический лес.

Но здесь нет термодинамического равновесия. Земля теплая, а космическое пространство холодное. Земля — открытая система, нагреваемая Солнцем (см. следующую главу). На этом действительно можно основать двигатель, не имеющий, однако, никакого отношения к обсуждаемому.

Таким образом, «гравитационный» вечный двигатель не получается. Удивительно появление столь примитивных попыток опровержения второго начала и их проникновение в литературу. Разбор таких попыток не лишен, однако, поучительности.

Физическая теория — целостная, самосогласованная система. Если бы «гравитационный» вечный двигатель мог существовать, то была бы ошибочной барометрическая формула, а значит, и распределение Больцмана, т. е. вся статистическая механика и термодинамика. Все, написанное в этой книге, оказалось бы ложью. Но, как и следовало ожидать, легко разоблачаемой ложью оказывается «гравитационный» вечный двигатель.

## Флуктуации

Физические величины, характеризующие состояния электронов, атомов, молекул, не совпадают со своими средними значениями. Поведение частиц случайно, оно подчиняется законам теории вероятностей.

В состоянии равновесия энтропия достигает своего максимального значения. Система находится в состоянии максимальной возможной неупорядоченности. В данном объеме газа температура выровнена, выровнена и плотность. Температура выражает среднее значение кинетической энергии молекул, плотность — среднее число молекул в единице объема. Но происходят отклонения — от наиболее вероятных значений, от усредненного поведения. Молекулы ведь движутся — и движутся случайно. Поэтому энтропия может становиться меньше максимальной, в данном объеме могут самопроизвольно возникать разности температур, сгущения и разрежения плотности.

Эти отклонения называются флуктуациями. Они тем менее вероятны, чем больше число молекул. Сопоставим распределения разных чисел молекул  $N$  по двум ящикам, пользуясь формулой биномиального распределения (4.5):

$$P = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}.$$

Мы видим, как меняется характер распределения при увеличении числа частиц  $N$  (табл. 4). Чем больше  $N$ , тем острее распределение, тем меньше относительная вероятность крайних распределений по сравнению с наиболее вероятным, реализуемым наибольшим числом способов. Статистический вес состояния, в котором все молекулы собрались в одном, скажем левом, ящике, при  $N=2$  всего в два раза меньше, чем статистический вес — число способов реализации — состояния с равномерным распределением. При  $N=12$  это отношение равно уже не 1:2, а 1:924. Таким образом, вероятность заметного отклонения от наиболее вероятного состояния убывает с ростом  $N$ . Но эти отклонения как раз и являются флуктуациями. При большом числе молекул число способов их равномерного распределения по двум ящикам равно

$$P = \frac{N!}{(N/2)! (N/2)!}$$

или, согласно приближенной формуле Стирлинга (4.10),

$$P \approx \frac{(N/e)^N}{[(N/2e)^{N/2}]^2} = 2^N.$$

Распределения молекул по двум ящикам и статистические веса

N молекул											
2		4		6		8		10		12	
2/0	1	4/0	1	6/0	1	8/0	1	10/0	1	12/0	1
1/1	2	3/1	4	5/1	6	7/1	8	9/1	10	11/1	12
0/2	1	2/2	6	4/2	15	6/2	28	8/2	45	10/2	66
		1/3	4	3/3	20	5/3	56	7/3	120	9/3	220
		0/4	1	2/4	15	4/4	70	6/4	210	8/4	495
				1/5	6	3/5	56	5/5	252	7/5	792
				0/6	1	2/6	28	4/6	210	6/6	924
						1/7	8	3/7	120	5/7	792
						0/8	1	2/8	45	4/8	495
								1/9	10	3/9	220
								0/10	1	2/10	66
										1/11	12
										0/12	1

Это число во много раз больше чисел способов реализации крайних, «упорядоченных» распределений.

Сходные соображения справедливы и для распределений других статистических величин, например средних кинетических энергий, а значит, средних квадратичных скоростей молекул в газе. Средняя квадратичная скорость молекулы кислорода  $O_2$  при давлении газа  $p$  находится из условия

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{m\bar{v}^2}{2}, \quad \text{т. е.} \quad \bar{v}^2 = \frac{3pV}{Nm}.$$

При давлении 1 атм оказывается, что для  $O_2$   $\sqrt{\bar{v}^2} = 455$  м/с. Согласно распределению Максвелла, вероятность найти молекулу со скоростью, в десять раз большей, т. е. с  $v=4,5$  км/с, пропорциональна  $e^{-10^2} \equiv e^{-100} = 10^{-43}$ . Это величина ничтожно малая.

Флуктуационные отклонения от среднего статистического состояния тем менее вероятны, чем больше эти отклонения и чем больше число частиц. Табл. 4 показывает, что вероятность найти все 12 молекул в одной половине сосуда

очень мала по сравнению с вероятностью распределения 6/6. Напротив, распределения 7/5, 5/7, а также 8/4 и 4/8 имеют большую вероятность.

Вычислим флуктуации плотности числа частиц в единице объема. Имеем идеальный газ, занимающий объем  $V$ , в котором находятся  $N$  молекул. Выделим малую часть этого объема  $v \ll V$  (рис. 5.5). Каково будет среднее отклонение числа молекул  $n$  в объеме  $v$  от среднего числа молекул  $\bar{n}$ , одинакового для всех малых объемов  $v$ ? Очевидно, что

$$\overline{(n - \bar{n})} = \bar{n} - \bar{n} = 0,$$

так как увеличение и уменьшение числа молекул по сравнению со средним имеют одинаковую вероятность. Поэтому следует вычислить средний квадрат величины  $n - \bar{n}$ , т. е.

$$\overline{(n - \bar{n})^2}.$$

Вероятность найти одну определенную молекулу именно в объеме  $v$  равна

$$q = v/V.$$

Молекулы идеального газа собираются в объеме  $v$  независимо друг от друга. Найдем среднее число частиц  $\bar{n}$  в  $v$ . Можно воспользоваться простой пропорцией:

$$\begin{aligned} \bar{N} \text{ молекул находится в } V, \\ \bar{n} \text{ молекул находится в } v; \end{aligned}$$

тогда

$$\bar{n} = N \frac{v}{V} = Nq.$$

Можно получить этот результат и более строгим путем. Введем величину  $\delta_i$  такую, что  $\delta_i = 1$ , если  $i$ -я частица попала в объем  $v$ , и  $\delta_i = 0$ , если  $i$ -я частица в этот объем не попала. Тогда

$$n = \delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_N \equiv \sum_{i=1}^N \delta_i$$

и

$$\bar{n} = \bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2 + \dots + \bar{\delta}_N \equiv \sum_{i=1}^N \bar{\delta}_i.$$

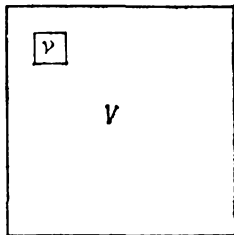


Рис. 5.5. К расчету флуктуации плотности

к расчету среднего квадрата величины  $n - \bar{n}$ , т. е.



Чему равно  $\overline{\delta_i}$ ? С вероятностью  $q$   $\delta_i=1$  и с вероятностью  $1-q$   $\delta_i=0$ . Следовательно,  $\overline{\delta_i}=1 \cdot q + 0 \cdot (1-q) = q$ . Значит, действительно,

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^N q = Nq$$

— результат, вообще говоря, очевидный.

Воспользуемся такими же соображениями для вычисления среднего квадрата отклонения от среднего:

$$\overline{(n - \bar{n})^2} = \overline{n^2} - 2\bar{n}\bar{n} + \bar{n}^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2.$$

Среднее значение квадрата  $n$  вовсе не равно квадрату среднего значения  $n$ . Имеем

$$\overline{n^2} = \overline{\left( \sum_{i=1}^N \delta_i \right)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{\delta_i^2} + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \overline{\delta_i \delta_j}.$$

Мы усредняем квадрат суммы  $\delta_i$  по элементарным правилам. Первая сумма справа содержит  $N$  членов, двойная сумма справа содержит  $N(N-1)/2$  членов. По определению

$$\delta_i^2 = \delta_i,$$

так как  $\delta_i$  или 1, или 0. Значит,

$$\overline{\delta_i^2} = \overline{\delta_i} = q.$$

Вычисляем  $\overline{\delta_i \delta_j}$ . Имеем

$$\overline{\delta_i \delta_j} = 1 \cdot 1 \cdot q^2 + 2 \cdot 1 \cdot 0 \cdot q(1-q) + 0 \cdot 0 \cdot (1-q)^2 = q^2,$$

находим

$$\overline{n^2} = Nq + 2 \frac{N(N-1)}{2} q^2,$$

откуда

$$\begin{aligned} \overline{(n - \bar{n})^2} &= \overline{n^2} - \bar{n}^2 = Nq + N(N-1)q^2 - N^2q^2 = \\ &= Nq(1-q) = \bar{n}(1-q). \end{aligned}$$

Так как  $q \ll 1$ , можно пренебречь  $q$  по сравнению с единицей. Находим окончательно

$$\overline{(n - \bar{n})^2} = \bar{n}. \quad (5.23)$$

Эта формула выглядит весьма неожиданно. Она имеет важное значение.

Флуктуация означает изменение величины  $P$  — статистического веса состояния. Равновесному состоянию от-

вечает максимальное значение  $P_m$ , флуктуации — гораздо меньшее значение  $P'$ . Очевидно, что  $P'$  тем меньше, чем больше флуктуационное отклонение от равновесия. Можно представить вероятность флуктуации отношением  $P'/P_m$ . Но, как мы видели (см. (4.15)),

$$P = e^{S/k}.$$

Следовательно, искомая вероятность равна

$$\omega = \frac{P'}{P_m} = \exp \frac{S' - S_{\max}}{k}, \quad (5.24)$$

причем  $P' \ll P_m$ ,  $S_{\max} \gg S'$  для сколько-нибудь заметных флуктуаций. Таким образом, вероятность флуктуаций  $\omega$  очень мала.

Формула (5.24) выведена Эйнштейном в 1906 г.

### Почему небо голубое?

Хотя вероятность флуктуаций и мала, встречаться с ними приходится повседневно. Если бы не существовали флуктуации плотности газа, флуктуации числа частиц, мы видели бы звезды днем и Солнце светило бы на черном небе. Короче говоря, все люди на Земле видели бы то, что видят одни лишь космонавты.

Мы, как правило, не задумываемся о причинах голубого сияния небосвода. Но ведь здесь есть реальная трудность. Почему, став спиной к Солнцу, мы видим голубое небо? Ведь свет распространяется от Солнца прямолинейно. Что-то, следовательно, Солнцем освещено. Освещен воздух.

С. И. Вавилов считал лучшей популярной книгой по физике «Письма, написанные одной немецкой принцессе, о разных предметах физики и философии» Леонарда Эйлера. Письмо XXXII первого тома, датированное 27 июля 1760 г., имеет заголовок «О синеве неба».

«Я покажу Вашему Высочеству, — пишет Эйлер, — что причину синевы неба должно искать в нашей атмосфере, понимая, что она не совершенно прозрачна... Воздух состоит из множества малых частичек, которые не вполне прозрачны, но, будучи освещены световыми лучами, получают колебательное движение, создающее новые лучи, свойственные этим частичкам... цвет этих частичек голубоватый».

Это содержательные слова. Современная физика также считает, что освещение возбуждает изменение состояния электронов в молекуле, что можно трактовать как их соб-

ственные колебания. Но Эйлер не прав — молекулы азота, кислорода, аргона, углекислого газа, образующие атмосферу, не имеют цвета — они не поглощают свет в видимой области спектра.

Более ста лет спустя новое объяснение было предложено Джоном Рэлеем — английским физиком, сделавшим очень многое в области оптики и акустики.

Небо голубое, потому что воздух рассеивает солнечный свет по тем же причинам, по которым рассеяние излучения в разных направлениях, отличных от направления падающего луча, происходит в любой мутной среде — в тумане. Рэлей считал, что рассеяние света атмосферой происходит не на крупных неоднородностях (как на капельках воды в тумане), а на молекулах. Молекулы движутся беспорядочно и рассеивают свет. Рэлей вывел свою знаменитую формулу для интенсивности рассеянного света. Согласно этой формуле, интенсивность рассеяния обратно пропорциональна  $\lambda^4$  — четвертой степени длины волны света. Это значит, что фиолетовые лучи с длиной волны 400 нм рассеиваются раз в 13 сильнее, чем красные лучи с длиной волны 760 нм. Поэтому небо голубое. Поэтому дальние лес и горы кажутся синеватыми — мы смотрим на них сквозь толстый слой воздуха, освещенный сбоку и рассеивающий преимущественно синие лучи. Поэтому Солнце красное на закате и восходе — мы видим его через более толстый слой воздуха, чем когда оно стоит в зените, и до нас доходят прямо те лучи, которые менее всего рассеиваются.

В дальнейшем было показано, что свет рассеивается воздухом (и любым другим газом) потому, что движение молекул приводит к отклонениям от их однородного распределения по объему. Происходят флуктуации плотности газа и можно сказать, что свет рассеивается именно на этих флуктуациях. Интенсивность рассеянного света, зависящая от длины волны по закону Рэля  $\lambda^{-4}$ , пропорциональна средней квадратичной флуктуации числа частиц в некотором объеме  $(n - \bar{n})^2$ . Так как эта флуктуация равна, согласно формуле (5.23),  $\bar{n}$ , то по интенсивности рассеянного света можно установить число молекул газа в единице объема и тем самым в объеме одного моля, постоянную Авогадро. Это и было сделано с хорошей точностью.

Теория рассеяния света в газах, жидкостях и кристаллах была развита, вслед за Рэлеем, Эйнштейном, польским физиком М. Смолуховским и советским физиком Л. И. Мандельштамом.

Таким образом, смотря на голубое небо, мы видим флуктуации плотности воздуха. Флуктуации других физических величин ограничивают чувствительность физических приборов, скажем измеряемая сила тока или напряжение флуктуируют около некоторого среднего значения. Флуктуации ответственны за «шумы» в радиотехнических устройствах и т. д.

Ранее мы рассматривали свертывание полимерной цепи в статистический клубок. Полимерная цепь, макромолекула непрерывно флуктуирует в растворе, испытывая удлинения и укорочения клубка вследствие теплового движения, выражающегося в поворотах вокруг единичных связей. Статистическая теория рассматривает средние размеры клубка и распределение этих размеров.

Ясно, что в равновесной системе возникшая флуктуация через некоторое время исчезает, рассасывается — система стремится к своему наиболее вероятному состоянию. Но возникают новые флуктуации. Движение молекул и атомов, а также электронов в металле подчиняется законам случая.

## Век Дарвина

Больцмана однажды спросили, как бы он определил свое столетие, т. е. XIX век. Больцман сказал, что он назвал бы его веком Дарвина.

Это глубокая мысль. В биологии раньше, чем в физике, восторжествовали законы случая, законы теории вероятностей. Дарвин открыл основной механизм эволюции — естественный отбор. Каждая популяция животных или растений обладает наследственной изменчивостью — случайными отклонениями от наиболее вероятного, среднего значения той или иной характеристики организма. Допустим, что имеется случайно отобранная достаточно большая группа людей. В этой группе рост будет следовать закону распределения скоростей молекул в газе. По мере удаления от среднего значения роста число людей в группе будет убывать симметрично — и в сторону малого, и в сторону большого роста (рис. 5.6).

В отличие от флуктуационных отклонений от среднего в поведении молекул, наследственная изменчивость не затухает, но наследуемые признаки закрепляются, если они имеют приспособительный характер, т. е. обеспечивают организму лучшие условия существования и размножения. Случайное распределение эволюционирует, изменяется.

Живые организмы развиваются и несут память о своем эволюционном развитии. Биологическая эволюция, как мы теперь знаем, продолжается уже около  $3,9 \cdot 10^9$  лет. Она весьма не похожа на обычное поведение изолированной физической системы, которая сравнительно быстро приходит в состояние равновесия.

В то же время, как мы видели, изучение тепловых явлений, открытие необратимости физических процессов, означало открытие природы физической эволюции. Физическая система также эволюционирует — в направлении

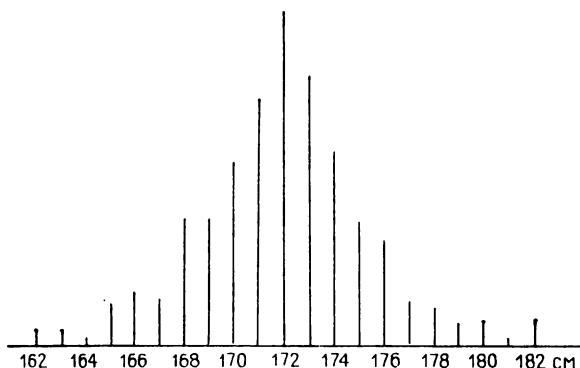


Рис. 5.6. Распределение роста в произвольной группе людей

максимума энтропии, — если она изолирована. Как ведут себя открытые системы, обменивающиеся с окружающим миром и веществом и энергией, мы узнаем в следующей главе.

Изолированная система достаточно скучна. Рано или поздно она приходит в состояние равновесия, которому соответствует максимум энтропии. После этого возможны лишь флуктуации в сторону уменьшения энтропии. Можно сказать, что «стрела времени» направлена в сторону равновесия в изолированной системе. Когда равновесие достигнуто, время останавливается — никаких событий не происходит и, если отвлечься от малых флуктуаций, ничто более не изменяется. Но пока равновесие не достигнуто, изолированная система эволюционирует, стремясь к максимальной энтропии.

Больцман задался целью построить эволюционную физику — вслед за Дарвином, создавшим эволюционную биологию.

Что этому предшествовало? Если XIX век — век Дарвина, то XVIII век — век Ньютона. Эпоха торжества классической механики, механики обратимых процессов, протекающих без диссипации, т. е. рассеяния энергии. В этой механике не было места случайности, не было места энтропии. Если заданы законы движения и начальные положения и скорости тел, образующих систему, то ее поведение полностью определено и известно заранее. Система помнит о своих начальных условиях.

Казалось бы, все решено. Еще при жизни Ньютона английский поэт Александр Поп писал:

Природа и законы природы были скрыты во мраке.  
Бог сказал «Да будет Ньютон!» и всюду стал свет.

Мир представлялся грандиозным часовым механизмом, заведенным однажды и следующим сравнительно простым законам. В этом смысле классическая механика, не знавшая необратимости и случайности, была наукой о простом, пассивном мире. Но уже в 1802 г. английский поэт и художник Уильям Блэйк писал:

...Да спасет нас Бог  
От одностороннего виденья и ньютонова сна!

Век Дарвина только начинался, но большой поэт и тонкий мыслитель Блэйк ощущал уже классическую механику как нечто узкое и одностороннее.

Сейчас мы понимаем, что классическая механика имеет определенные границы применимости. В этих границах она работает великолепно — на ее основе с большой точностью вычисляются траектории планет и искусственных спутников, решаются задачи техники. Но в целом природа как эволюционирующее множество взаимодействующих тел сопротивлялась сведению к универсальной схеме, характеризующей обратимым временем.

В 1811 г. французский математик и физик Жан Батист Фурье установил закон теплопроводности — одностороннего перехода теплоты от более нагретого тела к менее нагретому. Именно с этого и начался выход физики за пределы ньютоновой схемы. Далее последовали размышления Карно, открытие второго начала термодинамики, открытие энтропии и ее вероятностная трактовка, данная Больцманом и Гиббсом.

Механическая система «помнит» о своих начальных условиях. Напротив, возрастание энтропии означает постепенное «забывание» любой исходной упорядоченности.

Кто его знает, как возникла определенная температура жидкости в сосуде — путем его нагревания или охлаждения. Это несущественно, важно, что жидкость находится в равновесии.

Итак, век Дарвина. Основной труд Больцмана состоял в получении необратимо возрастающей энтропии из законов механики. Ведь должен быть переход от механики к теплоте, если тепловые свойства тел определяются движениями молекул. Молекулы в газе движутся, как обычные тела, они имеют траектории, т. е. значения скорости и положения в каждый момент времени. Что из того, что их много? Механика ведь никуда деться не может.

Рассматривая соударения молекул в газе, Больцман построил некую функцию координат и скоростей молекул, которая оказалась изменяющейся во времени односторонне. Энтропия пропорциональна этой функции. Это знаменитая *H*-теорема Больцмана, имеющая очень важное значение для физической кинетики.

Однако задачу Больцман не решил. При выводе своей теоремы он в скрытом виде ввел немеханическое предположение вероятностного характера — предположение о молекулярном хаосе.

Мучительное преодоление пропасти, разделяющей механику и статистику, непризнание современниками его работ сыграли свою роль в самоубийстве Больцмана в 1906 г.

### Демон Лапласа и бильярд Синая

Французский астроном, физик и математик Пьер Симон Лаплас принадлежал к плеяде блистательных продолжателей дела Ньютона — Лаплас был одним из создателей теоретической механики. В своих работах он встретился с «демоном». Другой демон повстречался Максвеллу, об этом демоне будет рассказано в гл. 7.

Мы назвали демоном Лапласа изобретенное им гипотетическое существо. Лаплас верил в механику. Он понимал, конечно, что в газе содержится громадное число молекул. Молекулы эти движутся как попало, сталкиваясь друг с другом и со стенками сосуда, в котором они находятся. Мы описываем свойства газа, пользуясь усредненными характеристиками молекул. Так возникает температура:

$$\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT.$$

Мы не в состоянии проследить за движением каждой из

$2,7 \cdot 10^{19}$  молекул в  $1 \text{ см}^3$  газа. В действительности, считал Лаплас, это движение вполне детерминировано и никаких случайностей нет. Случайность, статистичность возникают лишь в связи с нашим незнанием.

Если бы существовал некий демон — существо, способное определить начальные условия и траектории всех молекул, то оно могло бы наперед рассчитать, что произойдет с молекулами, т. е. что произойдет с газом. Более того, если это справедливо для  $1 \text{ см}^3$  газа, то справедливо для чего угодно. Случайность объективно не существует, за ней скрываются вполне детерминированные параметры системы. Их знает демон Лапласа, но мы их не знаем.

Лаплас писал: «...мы должны рассматривать настоящее состояние Вселенной как следствие ее предыдущего состояния и как причину последующего. Ум, которому были бы известны для какого-либо данного момента все силы, обуславливающие природу, и относительные положения всех ее составных частей, если бы вдобавок он оказался достаточно обширным, чтобы подчинить эти данные анализу, обнял бы в одной формуле движение величайших тел Вселенной наравне с движением легчайших атомов, не оставалось бы ничего, что было бы для него недостоверно, и будущее, так же как и прошлое, предстало бы перед его взором». («Опыт философии теории вероятностей», 1814 г.)

Как упадет подброшенная монета — вверх гербом или решкой? Ее поведение зависит от того, как ее подбросили, от сопротивления воздуха, т. е. от соударений с молекулами. Демон Лапласа знает, какой выпадет жребий, он знает все, прошлое и будущее мира. Развитие Вселенной следует вполне фаталистическим законам.

Конечно, Лаплас прекрасно понимал, что демон его невозможен. Смысл рассуждения Лапласа состоял лишь в том, что все в мире детерминировано, предопределено. Детерминация эта нам, однако, недоступна, мы ее не знаем и узнать не можем.

С этой точки зрения энтропия есть мера нашего незнания, мера недостатка информации о рассматриваемой системе. И если Лаплас прав, незнание это субъективно, а не объективно, оно не отражает реальные законы природы, не зависящие от нашего сознания.

Мы видим, что проблема соотношения механики и статистики ведет нас к глубоким философским вопросам, к вопросам о связи бытия и сознания.

Проблема соотношения механики и статистики была исследована советскими учеными — рано умершим физиком



Н. С. Крыловым (1948), физиком и математиком Н. Н. Боголюбовым (1946) и математиками А. Н. Колмогоровым (1958) и Я. Г. Синаем (1963, 1967).

Основная идея Крылова состояла в том, что не каждое решение механической задачи можно сравнивать с опытом. Решения могут быть устойчивыми и неустойчивыми. Допустим, что имеется физический маятник — твердое тело, способное колебаться вокруг оси, на которую надет его конец (рис. 5.7). Возможны два неподвижных положения маятника — нижнее и верхнее. Нижнее положение устойчиво — при малых от него отклонениях маятник будет колебаться, а затем остановится, вернувшись в исходное состояние. Верхнее положение неустойчиво — достаточно самого малого толчка, чтобы маятник перевернулся.



Рис. 5.7.

Очевидно, что при сильной неустойчивости траектория отдельной частицы не имеет точного смысла. Ее можно наблюдать (например, путь броуновской коллоидной частицы можно видеть под микроскопом), но расчет такой траектории, исходящий из законов движения и начальных условий, никогда не будет согласен с опытом. Неустойчивая траектория «забывает» о своих начальных условиях.

Если решение некоторой задачи механики неустойчиво, то оно фактически не наблюдаемо. Такие решения реализуются в действительности, только если они устойчивы. Следовательно, механический процесс может стать необратимым во времени, если он неустойчив. С этим связана ограниченность понятия изолированной системы. Ясно, что это понятие всегда означает идеализацию — абсолютно изолированных систем не бывает. Однако, если внешние воздействия малы и реакция системы на них тоже мала, можно считать такую систему (в пределе) изолированной. Но если система сильно неустойчива, то малое воздействие на нее сильно меняет ее состояние. Система уже не может считаться изолированной. Малые причины в этом случае могут вызывать большие следствия. При этом единственный способ рассмотрения малых возмущений — статистический, основанный на их случайном характере.

Неустойчивость механической системы — скажем совокупности беспорядочно движущихся молекул в смысле неустойчивости их траекторий — является причиной статистичности такой системы. Оказывается невозможным описывать поведение такой неустойчивой системы на языке

механики. Вместо этого приходится вводить вероятности — вероятность того или иного отклонения в движении частицы.

Вероятностное описание вполне объективно, в нем выражается не наше незнание, а объективно существующие неустойчивости, т. е. объективно существующая случайность поведения.

Вследствие невозможности полного описания такого поведения механической системы возникает необратимость. Неполнота описания, вообще говоря, может быть обусловлена различными причинами: неполнотой задания начальных или (и) граничных условий, изменением сил в процессе движения — появлением случайных сил.

Можно показать возникновение и развитие неустойчивости, пользуясь строгим языком математики. Рассмотрим совокупность упруго соударяющихся шаров в сосуде. Двумерно: моделью мог бы быть бильярдный стол без луз с шарами на нем. Начинаем с точно рассчитанной траектории одного из шаров. В результате каждого соударения эта траектория будет отклоняться от вычисленной, пусть на очень малый угол. Но при большом числе соударений отклонение будет расти. Расчет показывает, что отклонение экспоненциально растет с числом соударений и, следовательно, со временем. Происходит «забывание» начальных условий, начальной траектории.

Существенно, что для этого вовсе не требуется большое число шаров. В мысленном эксперименте бильярд Синая может представлять собой сосуд с одной выпуклой стенкой (рис. 5.8). В этом случае достаточно одного шара. Все траектории этого шара, испытывающего отражения от стенок, неустойчивы. Две вначале близкие траектории далее неограниченно расходятся.

Таким образом, лапласовская детерминированность невозможна. Любая попытка предсказать будущее, исходя из начальных условий и законов движения — хотя бы одного-единственного шара в сосуде с выпуклой стенкой, немедленно наткнулась бы на неустойчивости и кончилась бы полным провалом.

Ситуация складывается своеобразная. В механике имеет реальный смысл траектория любого тела. Это вполне строгое понятие. С другой стороны, в механике не имеют кон-

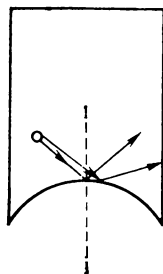


Рис. 5.8. Отражение упругой частицы от выпуклой стенки сосуда

структивного содержания величины, возникающие в результате статистического, вероятностного усреднения, — бесполезно говорить о температуре механической системы или об ее энтропии. Чисто механические процессы адиабатичны, энтропия в них не меняется,  $\Delta S=0$ . Напротив, в статистике утрачивают смысл траектории тел, но возникают вполне определяемые статистические характеристики системы — температура, энтропия.

Энергия имеет точный смысл и в механике, и в статистике.

Таким образом, энтропия действительно есть объективная мера нашего незнания, мера отсутствия информации о системе (см. гл. 7). Это — мера принципиальной невозможности знания, определяемой неустойчивостями траекторий и других механических характеристик системы. Отсутствие информации есть свойство системы, а не свойство наблюдателя. Мы же видели, что энтропия есть функция состояния.

### Судьба Вселенной

Грозит ли миру тепловая смерть? К этому мрачному утверждению пришли Томсон и Клаузиус, открывшие закон возрастания энтропии в необратимых процессах. Самое поразительное состоит в переходе от технологического процесса — работы тепловой машины — к столь общему космологическому выводу.

Но что такое «тепловая смерть»?

Имеется в виду состояние вещества, состояние Вселенной с максимальной энтропией, состояние, характеризующееся однородным распределением вещества с постоянной температурой. Считая Вселенную бесконечной изолированной системой, должно прийти к выводу о том, что эта температура — абсолютный нуль. Все остыло, замерзло, превратилось в мертвый хаос. Согласно второму началу, в изолированной системе, находящейся в таком — наиболее вероятном — состоянии, невозможно возникновение каких-либо неоднородностей, какого-либо порядка, возникновение информации (здесь мы забежали вперед).

Томсон, не знавший еще статистики, вероятностного толкования энтропии, считал тепловую смерть Вселенной неизбежной.

Больцман, открывший связь энтропии и статистического веса, считал, что нынешнее, явно неоднородное состояние Вселенной, содержащей звезды и галактики, является результатом грандиозной флуктуации. Если когда-то Вселен-

ная была однородной и изотермичной, то лишь флуктуация могла быть причиной ее последующей неоднородности. Флуктуация громадная и поэтому обладающая ничтожно малой вероятностью. Но за космические времена, за миллиарды лет может ведь произойти все, что угодно...

Все эти рассуждения, весьма содержательные для своего времени, не соответствуют современным знаниям о строении и истории Вселенной.

Вселенная не находится в состоянии статистического равновесия. Это справедливо и для сколь угодно большой, но конечной области Вселенной. Больцман искал флуктуационное объяснение этой удаленности от равновесия. Истинную трактовку, однако, дает только общая теория относительности (ОТО). Во Вселенной действуют поля тяготения, ответственные за возникновение звезд и галактик. Согласно ОТО, эти поля означают изменение свойств пространства и времени. В обычной, нерелятивистской статистической физике, в которой формулируется положение о тепловой смерти, свойства пространства и времени можно рассматривать как внешние условия. Второе начало термодинамики справедливо лишь при стационарных внешних условиях. Но Вселенная не стационарна, она расширяется. Она представляет собой систему, находящуюся в переменном гравитационном поле.

То, что силы тяготения могут привести к образованию структуры из хаоса, могут породить звезды из космической пыли, было известно задолго до создания ОТО — об этом говорил уже Ньютон. Великий норвежский драматург Генрик Ибсен писал в 1886 г. в стихотворении «Звезды в тумане»:

Принесена была на Землю весть,  
Что там, где бесконечность простиралась,  
Звездой блестящей стал безмолвный хаос,  
Что там законы тяготенья есть.

Стихотворение заканчивается строфой:

Теперь на севере туман клубится,  
Пускай сегодня хаотичен он,  
Но есть в нем тяготения закон,  
И, стало быть, звезда здесь загорится.

(Перевод П. М. Карчи.)

Энтропия Вселенной, по-видимому, возрастает. По современным представлениям известная нам Вселенная возникла около 20 миллиардов лет назад из сгустка горячей плазмы, лишенной какой-либо структуры. Структурирование началось сразу же после «большого взрыва». Сначала

возникли элементарные частицы, обладающие массой покоя, далее — атомы. Силы тяготения образовали звезды и галактики. Такое объединение частиц материи сопровождается повышением температуры, выделением теплоты, т. е. возрастанием энтропии окружающей среды. Энтропия Вселенной состоит главным образом из энтропии излучения. Удельная энтропия Вселенной выражается отношением числа фотонов к числу тяжелых частиц — прежде всего протонов — в единице объема. Это отношение характеризует степень нагретости. Фотоны в космосе — это в основном фотоны реликтового излучения, испущенного в момент «большого взрыва» и с тех пор остывавшего. Его нынешняя температура очень низка — около 3 К. Число фотонов — примерно 500 на  $1 \text{ см}^3$ . В то же время средняя плотность вещества во Вселенной около  $10^{-30} \text{ г/см}^3$ , что соответствует в среднем одному протону на  $1 \text{ м}^3$ . Таким образом, отношение числа фотонов к числу протонов имеет порядок  $10^9$ . Удельная энтропия Вселенной очень велика.

Судьба Вселенной зависит от ряда явлений, еще недостаточно изученных. Мы упоминали о нейтрино — частице, открытой Паули на листе бумаги и лишь позднее наблюдаемой (с. 71). До недавнего времени считалось, что нейтрино, подобно фотонам, не имеет массы покоя. Но сейчас появились данные, указывающие на возможность массы покоя у нейтрино. Если это подтвердится, то наши представления о Вселенной изменятся. В Космосе, наряду с фотонами, содержится множество нейтрино. Если они имеют массу покоя, то средняя плотность вещества во Вселенной окажется выше оцениваемой в настоящее время. Между тем Вселенная может неограниченно расширяться — быть открытой, — только если плотность вещества меньше некоторого критического значения. В противном случае справедлива закрытая модель Вселенной — достигнув при расширении некоторого конечного размера, Вселенная вновь начнет сжиматься.

Второе явление, связанное с судьбами мира, — нестабильность протона. По некоторым данным — еще далеко не окончательным — протон нестабилен и период его полураспада составляет не менее  $10^{32}$  лет. Во Вселенной происходят непрерывные процессы структурирования, сопровождаемые экспортом энтропии из коллапсирующих областей и возрастанием энтропии. Но возрастание энтропии в нестационарной системе, находящейся в переменном поле тяготения, вовсе не означает стремления к однородному распределению и к статистическому равновесию.

Дело в том, что слишком часто, решая те или иные вопросы, относящиеся к энтропии, мы привычно оперируем моделью идеального газа. Но в идеальном газе нет взаимодействий между молекулами. А во Вселенной действует гравитация, которую необходимо учитывать.

Положение термодинамики, согласно которому замкнутая система рано или поздно придет в состояние равновесия, справедливо, лишь если система находится в стационарных внешних условиях. Но зависимость метрических, пространственных, свойств расширяющейся Вселенной от времени означает отсутствие таких условий. Статистическое равновесие не возникает. «Тепловая смерть» Вселенной не следует из ОТО.

Это признается не всеми. В книге Дж. Силка «Большой взрыв» (М.: Мир, 1982) тепловая смерть считается неизбежной для открытой Вселенной. Силк пишет: «К сожалению, будущее открытой Вселенной явно непривлекательно. Галактикам в такой Вселенной суждено погаснуть, а звездам сгореть до тла и никогда не загореться вновь. Гравитация не может препятствовать расширению такой Вселенной, и гравитационные силы становятся несущественными на самых больших масштабах. Пространство становится все более черным, пустота между скоплениями галактик — все более глубокой. По мере истощения запасов ядерной энергии вещество все в меньшей степени может противостоять гравитации в гравитационно связанных системах. Галактики и, в конце концов, даже большие скопления будут коллапсировать, образуя гигантские черные дыры. В итоге вещество становится чрезвычайно холодным, достигая абсолютного нуля температуры. Все «жизненные силы» в такой Вселенной постепенно ослабевают и замирают, пока наконец не наступит состояние абсолютного покоя и неизменности. Бесконечное пространство, холод и мрак, будущее без перемен — вот неизбежный удел открытой Вселенной. Конечно, пройдут еще миллиарды и миллиарды лет, прежде чем эта участь постигнет Вселенную, но тем не менее она неизбежна, если Вселенной суждено расширяться вечно».

Мы привели эту обширную цитату, чтобы показать, как современный космолог соглашается с Томсоном. Однако эта мрачная картина не следует из общей теории относительности.

Кстати, термодинамические свойства черных дыр очень интересны и сильно отличаются от описанных Силком. Мы в них погружаться не будем,

Открытая Вселенная вовсе не стремится к тепловой смерти. Тем более это относится к Вселенной замкнутой, периодически расширяющейся и сжимающейся. Вероятное наличие массы покоя у нейтрино и ряд особенностей истории Вселенной свидетельствует в пользу ее замкнутости.

Структурирование Вселенной — существование галактик, звезд, планет, существование жизни на Земле — в конечном счете определяется экспортом энтропии в «море излучения», находящееся при очень низкой температуре (3 К).

## ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ

Лишь в открытой системе  
 Происходят события,  
 Не кончается время,  
 И возможны открытия.

## Производство энтропии и поток энтропии

Мы все время говорили об изолированных системах, о системах, защищенных непроницаемой оболочкой от внешнего мира. Все наши законы — и первое и второе начала термодинамики — относились к изолированным системам. Если внутри изолированной системы почему-либо произошло отклонение от равновесного состояния, т. е. возникло не максимальное значение энтропии, то система через некоторое время придет в состояние равновесия и ее энтропия примет максимальное значение.

А если система открытая, т. е. обменивающаяся с окружающим миром и веществом и энергией? Нам не нужно далеко ходить за примерами — любой из нас, любой живой организм является открытой системой.

Оказывается, что к открытой системе не то что второе начало, но и закон сохранения энергии и закон сохранения массы, закон Ломоносова, не применимы. Человек поел — вес его увеличился. Можно полнеть и худеть и приходится (это действительно нужно) прилагать усилия для того, чтобы поддерживать свой вес на надлежащем (невысоком) уровне.

Из чего складывается изменение энтропии открытой системы?

Во-первых, внутри системы могут происходить различные процессы, в результате которых энтропия системы меняется — на величину  $d_i S$ . Во-вторых, имеется поток энтропии в систему или из нее. Энтропия изменяется как в результате теплообмена с окружением, так и в результате обмена веществ. Ведь энтропия есть функция состояния вещества, вместе с веществом энтропия поступает в систему или выходит из нее. Обозначим изменение энтропии, связанное с ее притоком или оттоком,  $d_e S$ . Итак, общее изменение энтропии открытой системы равно

$$dS = d_i S + d_e S. \quad (6.1)$$

Знак  $d_i S$  — энтропии, производимой внутри системы, —



всегда положителен. В самом деле, если окружить систему адиабатической оболочкой, то  $d_e S$  станет равным нулю, а  $d_i S$  сохранится. В соответствии со вторым началом в этом случае

$$dS = d_i S \geq 0. \quad (6.2)$$

Равенство нулю будет иметь место, если система уже достигла равновесия.

Знак  $d_e S$  может быть и положительным, и отрицательным, в зависимости от конкретных условий. Приток энтропии в систему может быть больше или меньше ее оттока. Изменение энтропии открытой системы в целом, согласно (6.1), может быть положительным, отрицательным или равняться нулю. Возможны следующие ситуации:

$$\begin{aligned} d_e S > 0, \quad dS > 0; \\ d_e S < 0, \quad \text{но } |d_e S| < d_i S, \quad dS > 0; \\ d_e S < 0 \quad \text{и} \quad |d_e S| > d_i S, \quad dS < 0; \\ d_e S < 0 \quad \text{и} \quad |d_e S| = d_i S, \quad dS = 0. \end{aligned}$$

Наибольший интерес представляют два последних случая. Это убывание энтропии открытой системы вследствие того, что отток энтропии превышает ее производство внутри системы, и точная компенсация производства энтропии ее оттоком.

Если в системе нет производства энтропии и имеется лишь теплообмен с окружающей средой, то

$$dS = d_e S = dQ/T. \quad (6.3)$$

Уже знакомая нам формула (см. с. 41). Смысл потока энтропии здесь весьма прост — это поток теплоты. Если одновременно имеется производство энтропии внутри системы, то

$$dS = d_i S + d_e S = d_i S + dQ/T \quad (6.4)$$

и мы получили также уже знакомое неравенство, справедливое для необратимых процессов (с. 43):

$$dS \geq dQ/T. \quad (6.5)$$

Знак равенства имеет место лишь при  $d_i S = 0$ .

В системах, внутри которых протекают физические, химические, биологические процессы, всегда производится энтропия. Это производство происходит с определенной скоростью — всегда положительной и равной нулю лишь в условиях равновесия:

$$d_i S/dt \geq 0. \quad (6.6)$$

Обозначив буквой  $\sigma$  производство энтропии в единицу времени в единице объема открытой системы, мы можем написать

$$\frac{d_i S}{dt} = \int \sigma dV \geq 0. \quad (6.7)$$

Величина  $\sigma$  называется функцией диссипации.

Формулы (6.6) и (6.7) принципиально отличаются от формул термодинамики и статистической физики, которые мы выводили и которыми оперировали. Формулы (6.6) и (6.7) содержат время! Мы определяем скорость производства энтропии — производную по времени.

Это означает переход от термостатики, каковой является классическая термодинамика, к динамике, к кинетике. Термостатика рассматривает равновесные процессы, т. е. процессы, протекающие очень медленно, так, чтобы на каждом этапе достигалось равновесие. Можно, например, моделировать равновесное расширение газа следующим образом: груз, поддерживаемый поршнем в цилиндре, представляет собой кучку песка (рис. 6.1) и мы снимаем от этой кучки последовательно песчинку за песчинкой.

Формулы (6.6) и (6.7) относятся к неравновесным процессам. Тем самым они означают приближение к реальности — ведь равновесных процессов в природе не бывает — это идеализация.

Задача физики состоит в том, чтобы определить, от чего и как зависит скорость производства энтропии и соответствующая удельная величина — функция диссипации.

### Функция диссипации

Как уже сказано, энтропия производится в любых физических, химических и биологических процессах. Допустим, что система — пока не существенно, открытая или изолированная, — содержит два тела при разных температурах, контактирующие друг с другом. Ясно, что в этой физической системе возникнет — сразу после соприкосновения тел — поток теплоты от более нагретого тела к менее нагретому. Поток продолжается, пока сохраняется разность температур. Энтропия будет производиться благодаря теплопроводности.

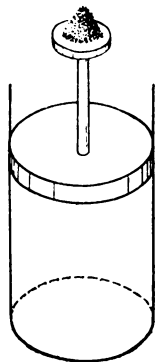


Рис. 6.1. Квазиравновесное расширение газа

Как мы уже видели и видим сейчас, движущей силой в производстве энтропии является разность температур. В связи с этим нужно подчеркнуть весьма общее физическое положение:

Только различия создают эффекты, которые, в свою очередь, также являются различиями.

Благодаря разности температур возникает поток энергии, отличный от нуля. В процессах производства энтропии всегда наличествует поток — изменение некоторой физической величины — и сила, создающая этот поток. В данном случае поток есть поток энергии  $dE/dt$ . Движущая сила — разность температур. Но характер зависимости энтропии от температуры таков, что следует пользоваться разностью обратных значений температуры. Суть дела от этого не меняется, так как

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \equiv \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}, \quad T_1 > T_2.$$

Можно для теплопроводности представить функцию диссипации в виде

$$\sigma = \frac{dE}{dt} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (6.8)$$

Так как  $\sigma$  есть производство энтропии в единице объема, то  $E$  есть также энергия, приходящаяся на единицу объема. Легко видеть, что размерности правой и левой частей уравнения (6.8) совпадают.

Условие  $\sigma > 0$  выполняется. Действительно,  $dE/dt$  — поток тепловой энергии — от  $T_1$  к  $T_2$  положителен при  $T_2 < T_1$ , но при этом  $1/T_2 - 1/T_1 > 0$ . Напротив, если  $T_1 < T_2$ , то  $1/T_2 - 1/T_1 < 0$ , но при этом и  $dE/dt < 0$ .

Функция диссипации выражается произведением потока и силы, его вызывающей. Это — универсальное определение.

Пусть речь идет не о теплопроводности, а об электропроводности. Имеется поток зарядов, электронов, электрический ток. Движущей силой является электродвижущая сила, т. е. разность потенциалов. Опять-таки эффект — электрический ток — создается различием. Функция диссипации

$$\sigma = I \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{T}. \quad (6.9)$$

Здесь  $I = de/dt$  — ток, представляющий собой производную заряда по времени,  $\Phi_1 - \Phi_2$  — разность потенциалов. Вспом-

ним, что  $I(\varphi_1 - \varphi_2)$  есть электрическая мощность, измеряемая в ваттах, т. е. частное от деления энергии на время. Из соображений размерности следует, что в выражении для функции диссипации — для удельного производства энтропии — удельную электрическую мощность следует поделить на температуру. Энтропия производится и в электрических процессах.

Если в системе протекают химические реакции, то также производится энтропия. Химическая реакция, как уже говорилось (с. 48), течет от большей свободной энергии к меньшей. В термодинамике вводятся так называемые химические потенциалы, разность которых  $\mathcal{A}$ , определяющая химическую реакцию, называется сродством. Это действующая сила. Что касается потока, то его роль играет скорость химической реакции  $v$ , т. е. число молей вещества, испытывающих превращение в единицу времени. Получаем

$$\sigma = v\mathcal{A}/T. \quad (6.10)$$

Посмотрим, как обстоит дело с размерностью. Скорость реакции измеряется числом молей  $n$ , деленным на время. Сродство — разностью химических потенциалов в единице объема. Химический потенциал есть производная свободной энергии по числу молей. Итак, размерность  $\sigma$  есть  $\left[ \frac{\text{моль}}{\text{время}} \cdot \frac{\text{энергия}}{\text{моль} \cdot \text{объем} \cdot \text{температура}} \right]$ , т. е. энергия, деленная на время, объем и температуру, — размерность функции диссипации.

Во всех перечисленных случаях реализуются необратимые процессы. В неравновесных системах может одновременно протекать несколько таких процессов.

В равновесии и силы и потоки обращаются в нуль. Энтропия, достигшая максимума, более не возрастает. В равновесии  $T_1 = T_2$  и поток энергии прекращается,  $dE/dt = 0$ ;  $\varphi_1 = \varphi_2$  и электрический ток прекращается,  $I = 0$ ; сродство равно нулю,  $\mathcal{A} = 0$ , и реакция прекращается,  $v = 0$ . При малых отклонениях от равновесия между потоками и силами имеются линейные соотношения, т. е. простая пропорциональность. При теплопроводности поток теплоты, т. е. поток энергии  $dE/dt$ , пропорционален разности температур  $T_1 - T_2$ . При электропроводности электрический ток пропорционален разности потенциалов. Это ведь и есть закон Ома:

$$I = g(\varphi_1 - \varphi_2), \quad (6.11)$$

где  $g$  — электропроводность, величина, обратная сопротивлению. В химическом процессе скорость реакции пропорциональна средству.

Если одновременно протекает несколько необратимых процессов, то в открытой неравновесной системе эти процессы оказываются сопряженными друг с другом. Это означает, что поток, характеризующий данный процесс, зависит и от сил, определяющих остальные процессы.

Допустим, что имеется всего два необратимых процесса (например, теплопроводность и диффузия). Обозначим соответствующие потоки через  $J_1$  и  $J_2$  и силы — через  $X_1$  и  $X_2$ . Имеем

$$\sigma = J_1 X_1 + J_2 X_2 \geq 0. \quad (6.12)$$

В то же время

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2, \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Здесь  $L_{11}$ ,  $L_{12}$ ,  $L_{21}$ ,  $L_{22}$  — коэффициенты пропорциональности. Уравнения (6.13) — линейные, они представляют простую пропорциональность потоков  $J_1$  и  $J_2$  силам  $X_1$  и  $X_2$ . Такая линейность имеет место, если система близка к равновесию. При этом оказывается, что

$$L_{12} = L_{21}. \quad (6.14)$$

Эти коэффициенты пропорциональности, феноменологические коэффициенты, симметричны по отношению к индексам 1 и 2. Физический смысл условия (6.14) состоит в том, что поток  $J_1$ , вызываемый силой  $X_2$ , такой же, как поток  $J_2$ , вызываемый силой  $X_1$ . Соотношение (6.14) именуется теоремой Онзагера.

Подставим (6.13) в (6.12), учитывая (6.14). Получаем

$$\sigma = L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 \geq 0. \quad (6.15)$$

Эта квадратичная форма должна быть положительна. Ясно, что коэффициенты  $L_{11}$  и  $L_{22}$  положительны. Если  $X_2 = 0$ , то  $\sigma = L_{11} X_1^2 > 0$  и, значит,  $L_{11} > 0$ ; если  $X_1 = 0$ , то  $\sigma = L_{22} X_2^2 > 0$  и, значит,  $L_{22} > 0$ .

Что касается  $L_{12}$ , то знак может быть любым, но величина  $\sigma$  (6.15) положительна, если

$$L_{12}^2 < L_{11} L_{22}. \quad (6.16)$$

Мы рассматриваем два потока и две силы без ограничения общности. Число потоков и сил может быть большим.

Очень существенно то обстоятельство, что положительное значение  $\sigma$  есть положительное значение суммы произведений потоков и сил (6.12). Отдельные члены этой суммы могут быть и отрицательными. Допустим, что  $J_1 X_1 > 0$ , но  $J_2 X_2 < 0$ . Если  $J_1 X_1 > |J_2 X_2|$ , условие  $\sigma > 0$  выполняется. Мы приходим к весьма важным следствиям. Отрицательное значение  $J_2 X_2$  означает, что отдельно взятый этот необратимый процесс невозможен — он протекает с уменьшением, а не с возрастанием энтропии. Но одновременное течение процесса, для которого  $J_1 X_1 > 0$  и выделение энтропии превышает ее убыль в процессе 2, делает процесс 2 возможным в открытой системе.

В качестве примера рассмотрим удивительное явление термодиффузии. Имеем сосуд, заполненный однородной смесью двух газов. Если сосуд находится при постоянной температуре, то такая смесь равновесна, ее энтропия максимальна. Но если две стенки сосуда находятся при разных температурах, то происходит частичное разделение смеси — у более горячей стенки увеличено содержание одного из газов, у более холодной — другого. Потеря энтропии при разделении газов перекрывается ее выигрышем вследствие теплопроводности. Потоки вещества и тепловой энергии сопряжены.

Мы рассказали о некоторых положениях так называемой линейной термодинамики открытых систем, справедливой вблизи положения равновесия. Мы познакомились с особыми свойствами таких систем, в частности с возможностью реализации в них процессов, и ущих с понижением энтропии, в результате сопряжения с процессами, энтропийно выгодными.

В следующем разделе рассказано о других, не менее важных и интересных особенностях открытых систем.

Эта область неравновесной термодинамики развита в работах Л. Онзагера, Де Донде и И. Пригожина — бельгийского физика, награжденного Нобелевской премией за труды в этой области. Но еще ранее в работе Л. И. Мандельштама и М. А. Леонтовича «К теории поглощения звука в жидкостях», опубликованной в 1937 г., были введены представления неравновесной линейной термодинамики.

### **Космонавт питается отрицательной энтропией**

Все это интересно, важно, полезно, но как все-таки поступать с началами термодинамики применительно к открытым системам? Начала ведь справедливы лишь для систем изолированных.

Ответ на этот вопрос достаточно прост. Нужно рассматривать открытую систему вместе с ее окружением — с источниками вещества и энергии — и все вместе отделить от окружающего мира адиабатической, изолирующей оболочкой. Тогда мы сможем применить к такой системе законы термодинамики и прийти к важным следствиям.

Хорошей моделью может служить космонавт в кабине космического корабля. Действительно, прилагаются все усилия для того, чтобы изолировать внутренность корабля от окружающего космического пространства. Внутри кабины находится космонавт, запасы пищи, воды и воздуха. Подсчитаем баланс энтропии.

Космонавт — открытая система. Изменение его энтропии равно

$$dS^{(к)} = d_i S^{(к)} + d_e S.$$

Поток энтропии  $d_e S$  определяется обменом энтропией с окружающей средой — обменом тепловой энергией и веществами. Соответственно, изменение энтропии среды, окружающей космонавта,

$$dS^{(с)} = -d_e S,$$

и общее изменение энтропии

$$dS = dS^{(к)} + dS^{(с)} = d_i S^{(к)} > 0. \quad (6.17)$$

В соответствии со вторым началом энтропия изолированной системы возрастает на величину производства энтропии в организме космонавта.

Космонавт — здоровый молодой человек. Его состояние поддерживается во время полета на неизменном уровне. Оно стационарно, но неравновесно. Это значит, что энтропия космонавта (а также его масса и энергия) остается неизменной, ее изменение равно нулю:

$$dS^{(к)} = d_i S^{(к)} + d_e S = 0. \quad (6.18)$$

Поскольку  $d_i S^{(к)} > 0$ , величина  $d_e S$  отрицательна. В стационарном состоянии открытой системы производство энтропии внутри системы в точности компенсируется ее оттоком наружу. Действительно, можно показать, что энтропия веществ, выделяемых живым организмом, выше, чем энтропия веществ, им потребляемых.

В 1945 г. один из творцов квантовой механики Э. Шредингер опубликовал маленькую книгу под названием «Что такое жизнь». Мы о ней уже говорили на с. 64. Книга эта оказалась важным событием — идеи Шредингера сыграли

большую роль в развитии современной биологии. В частности, в книге рассмотрены основные положения термодинамики живых, т. е. открытых, систем.

Чем питается организм? Мы привычно говорим о числе калорий, потребляемых с пищей. Значит ли это, что мы питаемся калориями, добавляем непрерывно энергию к уже содержащейся в организме? Нет, конечно. Если организм находится в стационарном состоянии, то количество энергии в нем постоянно. Приведем слова Шредингера.

«Что же тогда составляет то драгоценное нечто, содержащееся в нашей пище, что предохраняет нас от смерти? На это легко ответить. Каждый процесс, явление, событие — назовите это, как хотите, — короче говоря, все, что происходит в природе, означает увеличение энтропии в той части мира, где это происходит. Так и живой организм непрерывно увеличивает свою энтропию — или, говоря иначе, производит положительную энтропию и таким образом приближается к опасному состоянию максимальной энтропии, которое представляет собой смерть. Он может избежать этого состояния, т. е. оставаться живым, только путем постоянного извлечения из окружающей среды отрицательной энтропии, которая представляет собой нечто весьма положительное, как мы сейчас увидим. Отрицательная энтропия — вот то, чем организм питается. Или, чтобы выразить это менее парадоксально, существенно в метаболизме то, что организму удается освободить себя от всей той энтропии, которую он вынужден производить, пока он жив».

Питание отрицательной энтропией означает выделение большей энтропии, чем поступающая в организм, означает поддержание стационарного состояния посредством оттока энтропии.

Мы видели, что соображения, по существу аналогичные изложенным Шредингером, содержатся в рассуждениях Эмдена об отоплении помещения (с. 62).

Стационарное состояние возможно лишь в открытой системе. Это своего рода «проточное равновесие». В стационарном состоянии открытая система обладает рядом особенностей.

Выше мы моделировали химическую реакцию перетеканием жидкости из одного сосуда в другой (с. 49). Представим теперь открытую химическую систему такой же моделью (рис. 6.2). Это модель проточная — жидкость непрерывно поступает сверху и вытекает снизу. Роль катализатора по-прежнему моделируется отверстием крана. Если система



изолированная, конечный результат процесса, представляемый уровнем жидкости в нижнем сосуде, не зависит от отверстия крана — катализатор влияет лишь на скорость процесса, но не на его результат. Напротив, в открытой системе отверстие крана определяет не только скорость, но и уровень жидкости в сосудах, т. е. результат процесса.

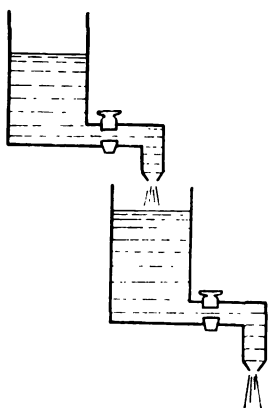


Рис. 6.2. Модель химической реакции в открытой системе

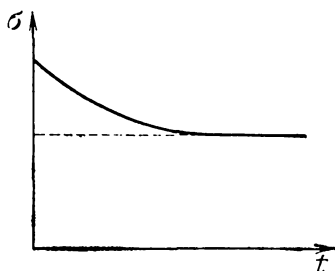


Рис. 6.3. Зависимость функции диссипации от времени — приближение к стационарному состоянию

Как показал Пригожин, если стационарное состояние открытой системы близко к равновесному, функция диссипации имеет минимум. Иными словами, продукция энтропии в стационарном состоянии наименьшая по сравнению с другими состояниями системы.

Это означает, что по мере приближения к стационарному состоянию функция диссипации убывает:

$$d\sigma/dt < 0,$$

и, наконец, приобретает наименьшее значение, при котором

$$d\sigma/dt = 0.$$

Это показано на рис. 6.3. Стационарное состояние устойчиво, линейная система самопроизвольно его не покидает. Так ведет себя проточная система, изображенная на рис. 6.2, — при данных отверстиях кранов устанавливаются постоянные уровни жидкости в сосудах — пока жидкость течет.

Состояние биосферы в целом может рассматриваться как стационарное — разрушающая биосферу деятельность че-

ловека еще не изменила заметным образом температуру и состав атмосферы.

Для реализации стационарного состояния необходимо наличие двух шкал времени, наличие быстрого и медленного процессов. Поясним это простым примером. Допустим, что имеются два тела, находящиеся при разных температурах,  $T_1$  и  $T_2$ . Тела эти соединены тонкой медной проволокой, обладающей высокой теплопроводностью. Теплота протекает по этому проводнику от  $T_1$  к  $T_2$ , и это будет происходить, пока температуры не выравняются. Проводник теплоты быстро приходит в стационарное состояние, в котором поток теплоты через сечение провода постоянен. Вторая медленная шкала времени характеризует выравнивание температур.

Конечно, если температуры  $T_2$  и  $T_1$  двух тел поддерживаются постоянными (скажем, с помощью холодильника и нагревателя), выравнивания температур не происходит.

Стационарное состояние биосферы возникло и поддерживается благодаря потоку излучения Солнца. Это состояние установилось сравнительно быстро в результате появления зеленых растений. Фотосинтез в этих организмах и привел к созданию кислородной атмосферы. Медленная шкала времени характеризует космический процесс угасания Солнца.

Поместим теперь в космические корабли младенца и старика. Состояние этих организмов уже не стационарно. Ребенок растет, возрастает его масса и энергия, возрастает и упорядоченность. Соответственно, энтропия уменьшается. Значит,

$$dS^{(к)} = d_i S^{(к)} + d_e S < 0, \quad (6.19)$$

т. е. благодаря более мощному метаболизму, обмену веществ, отток энтропии превышает ее продукцию — ребенок поглощает больше «отрицательной энтропии».

Старение, напротив, сопровождается возрастанием энтропии, которое уже не компенсируется ее оттоком наружу:

$$dS^{(к)} = d_i S^{(к)} + d_e S > 0. \quad (6.20)$$

Как писал один стареющий физик:

Меня съедает энтропия  
И целиком, и по частям.  
Отмерены года глухие —  
И каждый метр, и каждый грамм.

Энтропия достигает максимума в равновесии — в смерти.

## Почему клетки делятся?

Элементарные соображения, относящиеся к термодинамике открытых систем, позволяют понять, почему живая клетка делится.

Клетка — открытая система. Баланс энтропии выражается соотношением (6.1)

$$\Delta S = \Delta_i S + \Delta_e S.$$

Считаем для простоты клетку сферой с радиусом  $r$ . Производство энтропии внутри клетки  $\Delta_i S$  пропорционально ее объему  $\frac{4}{3} \pi r^3$ , отток энтропии из клетки  $\Delta_e S$  пропорционален площади ее поверхности  $4\pi r^2$ . Имеем

$$\Delta S = A \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 - B \cdot 4\pi r^2;$$

$A$  и  $B$  — соответствующие размерные множители. Клетка растет,  $r$  увеличивается. При  $r = 3B/A$  достигается стационарное состояние,  $\Delta S = 0$ . При меньших значениях  $r$   $\Delta S < 0$ , отток энтропии превышает ее производство и клетка может расти. Однако при  $r > 3B/A$   $\Delta S > 0$ , т. е. в клетке накапливаются вещества с избыточной энтропией и она перегревается. Поэтому при  $r = 3B/A$  клетке нужно разделиться, иначе она погибнет. Объем при этом не меняется, а поверхность возрастает. Радиусы дочерних клеток, возникших в результате деления, равны

$$r' = r / \sqrt[3]{2},$$

так как  $r^3 = 2r'^3$ . Имеем

$$\Delta S = A \cdot \frac{8}{3} \pi r'^3 - 2B \cdot 4\pi r'^2,$$

и при  $r = 3B/A$  ( $r' = 3B/A \sqrt[3]{2}$ ) получаем

$$\Delta S = 36\pi \frac{B^3}{A^3} (1 - \sqrt[3]{2}) < 0.$$

В результате деления отток энтропии превышает ее производство в

$$|\Delta_e S| / \Delta_i S = \sqrt[3]{2} = 1,26 \text{ раз.}$$

Термодинамика объясняет необходимость деления клетки, но, конечно, не дает никаких сведений о механизме этого весьма сложного процесса. Термодинамика — феноменологическая наука.

Рост организмов, всегда состоящих из клеток, принципиально отличен от роста кристалла из расплава или раствора. В первом случае деление клеток и рост организма не-

посредственно связаны с оттоком энтропии в окружающую среду. Это неравновесные процессы. Рост кристалла — равновесный процесс, возникающий при равенстве свободных энергий кристалла и расплава, равновесный фазовый переход. Биологическое развитие, по-видимому, также имеет характер фазовых переходов, но неравновесных.

### Вдали от равновесия

Рост ребенка и предшествующее эмбриональное развитие организма означают, как уже было сказано, рост упорядоченности. Эмбрион возникает из одной оплодотворенной яйцеклетки, и при его развитии — онтогенезе — происходит морфогенез, образование определенных структур, т. е. тканей и органов. Другой пример структурообразования — возникновение галактик и звезд во Вселенной.

Такого рода процессы означают уменьшение энтропии открытой системы, т. е. экспорт энтропии в окружающую среду в соответствии с неравенством (6.19), когда реализуются условия

$$d_e S < 0, \quad |d_e S| > d_i S > 0. \quad (6.21)$$

Эти условия могут возникнуть лишь вдали от равновесия — вблизи равновесия доминирует  $d_i S$  — и, в крайнем случае, может возникнуть стационарное состояние. Впрочем, космонавт наш здоров, молод и от равновесия очень далек.

Для того чтобы в открытой системе происходило структурообразование, т. е. радикально возростала упорядоченность, экспорт энтропии должен превысить некоторое критическое значение.

Для экспорта энтропии, превышающего ее внутреннюю продукцию, необходим своего рода «энтропийный насос», выкачивающий энтропию из открытой системы. Такой насос может действовать либо извне, либо изнутри. Найдем термодинамические условия работы насоса.

Изменение свободной энергии открытой системы при постоянных температуре и объеме равно (ср. с. 111)

$$dF = d_i F + d_e F = dE - T dS = d_i E + d_e E - T d_i S - T d_e S.$$

Но  $d_i E = 0$  — энергия системы может измениться только за счет обмена с окружающей средой. Следовательно,

$$d_e F = d_e E - T d_e S = dE - T d_e S,$$

и из условий (6.21) получаем

$$d_e F > dE + T d_i S. \quad (6.22)$$

Для того чтобы происходил экспорт энтропии, ее отток из системы, нужна подача свободной энергии в количестве, перекрывающем изменение внутренней энергии и вклад, определяемый продукцией энтропии. Если рассматривается процесс не при постоянном объеме, а при постоянном давлении, нужно воспользоваться свободной энергией Гиббса, а не свободной энергией Гельмгольца. Получим

$$d_e G > dH + T d_i S. \quad (6.23)$$

В стационарных условиях, когда внутренняя энергия или энтальпия системы не меняются,

$$dE = dH = 0,$$

получаем

$$d_e F = d_e G > T d_i S > 0. \quad (6.24)$$

Нужно вводить в систему свободную энергию для поддержания стационарного состояния.

Красивый пример структурообразования в сравнительно простых условиях — эффект Бенара.

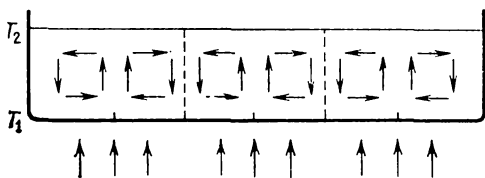


Рис. 6.4. Возникновение эффекта Бенара

Имеем неглубокий сосуд с вязкой жидкостью, например с силиконовым маслом. Сильно подогреваем этот сосуд снизу. Возникает разность температур  $\Delta T = T_1 - T_2 > 0$  между нижней и верхней поверхностью жидкости. Пока  $\Delta T$  мало, жидкость ведет себя спокойно и теплота переносится снизу вверх благодаря теплопроводности. Однако при некотором критическом значении  $\Delta T_{кр}$  поведение жидкости резко меняется. Возникает конвекция (рис. 6.4), и жидкость разбивается на гексагональные ячейки (рис. 6.5). Эта картина очень красива и поистине удивительна — при нагревании жидкости возникает динамическая, организованная упорядоченная структура, напоминающая кристалл. Структура эта создается совместным кооперативным движением молекул жидкости.

На рис. 6.6 представлена зависимость скорости переноса теплоты  $dQ/dt$  от разности температур  $\Delta T$ . При  $\Delta T_{кр}$  проис-

ходит резкий излом зависимости  $dQ/dt$  и структурообразование.

Так как наша система обменивается теплотой с окружающей средой, можно представить общий поток энтропии через

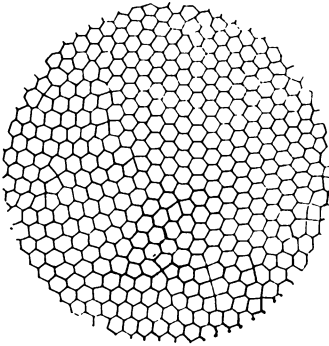


Рис. 6.5. Эффект Бенара

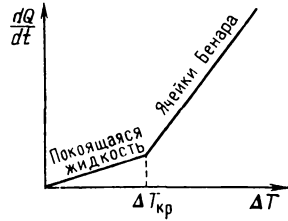


Рис. 6.6. Зависимость скорости переноса теплоты от разности температур

поверхность жидкости формулой

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{dQ}{dt} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{dQ}{dt} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} < 0. \quad (6.25)$$

Жидкость в этих условиях экспортирует энтропию. В стационарных условиях этот экспорт или отток энтропии в точности компенсирует производство энтропии внутри жидкости, определяемое внутренним трением и теплопроводностью.

Более подробный анализ показывает, что в эффекте Бенара существенную роль играет и поверхностное натяжение жидкости.

Пригожин назвал открытые, далекие от равновесия структурообразующие, самоорганизующиеся системы диссипативными. Они образуют пространственные, а также временные (см. далее) устойчивые

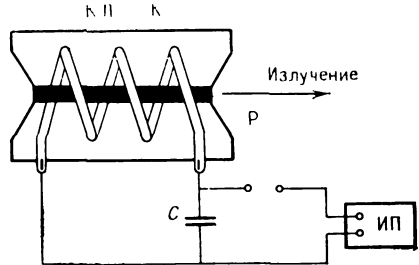


Рис. 6.7. Схема рубинового лазера: Р — рубин, К — кожух, КЛ — ксенонная лампа для накачки, С — конденсатор, ИП — источник постоянного напряжения

структуры при переходе через критическое значение некоторого параметра — в эффекте Бенара таким параметром является разность температур.

Пример из совершенно иной области — лазер. Для конкретности будем говорить о твердотельном, например о рубиновом, лазере. Он представляет собой цилиндрический рубиновый стержень, на концах которого находятся зеркала. При помощи импульсной ксеноновой лампы производится оптическая накачка лазера — свет ксеноновой лампы поглощается в полосах поглощения рубина с длинами волн 410 и 560 нм. В результате накачки происходит лазерное излучение с длиной волны 694,3 нм в направлении, перпендикулярном торцу рубина (рис. 6.7).

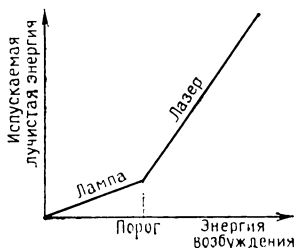


Рис. 6.8. Зависимость испускаемой лучистой энергии от энергии возбуждения лазера

При оптическом возбуждении — при освещении ксеноновой лампой — ионы трехвалентного хрома  $\text{Cr}^{3+}$ , ответственные за спектр поглощения, т. е. за цвет рубина, излучают цуги волн длиной в несколько метров. Излучение такого цуга длится  $10^{-8}$  с. Зеркала (напыленные на торцы лазера) излучают в направлении оси. При ограниченной накачке лазер действует как лампа — излучения отдельных ионов никак не согласованы друг с другом. Однако при некотором критическом значении энергии разряда ксеноновой лампы, при критическом (пороговом) значении накачки резко увеличивается мощность лазерного излучения. Излучающие ионы светятся согласованно, кооперативно, испускают волны, находящиеся в фазе друг с другом. Длины цугов волн возрастают до  $10^8$ — $10^9$  м. Рубин переходит из режима лампового излучения в режим лазерного излучения. Конечно, лазер светится как лазер вдали от равновесия. Схематический график, изображающий переход от излучения лампы к излучению лазера, показан на рис. 6.8. Он подобен графику на рис. 6.6 для эффекта Бенара.

Можно сказать, что все самое важное во Вселенной возникло в виде диссипативных упорядоченных структур вдали от равновесия благодаря экспорту энтропии. Образование галактик и звезд происходило таким способом — энергия тяготения превращалась в тепловую и возникал локальный отток энтропии. Биосфера в целом и каждый отдельный ор-

ганизм упорядочены и далеки от равновесия — жизнь на Земле существует вследствие экспорта энтропии.

В самих самоорганизующихся системах в ходе временной эволюции энтропия (отнесенная к одинаковым значениям средней энергии) убывает — экспорт энтропии превышает ее продукцию. Советский физик Ю. Л. Климонтович назвал это утверждение *S*-теоремой. *H*-теорема Больцмана относится к равновесным, *S*-теорема — к диссипативным системам.

Отметим основные особенности диссипативных структур. Они реализуются в открытых системах вдали от равновесия и возникают в результате возрастания флуктуаций — малых отклонений от наиболее вероятного состояния — до макроскопического уровня. Создается упорядоченность из неупорядоченности, из хаоса. Этот порядок принципиально отличен от обычного кристаллического порядка, возникающего в равновесных условиях. Отличие состоит именно в неравновесии диссипативной системы, поддерживаемом усиленным экспортом энтропии. В то же время возникновение пространственного или временного порядка диссипативной системы аналогично фазовому переходу. Фазовые переходы в равновесии, такие, как, например, кристаллизация, происходят только благодаря взаимодействию множества частиц, вследствие которого они изменяют свое состояние кооперативно, согласованно.

Переход в упорядоченное состояние диссипативной системы происходит вследствие неустойчивости предшествующего неупорядоченного состояния, возникающей при критическом значении некоторого параметра. Именно в этой ситуации малые флуктуации возрастают до макроскопического уровня.

Фазовые переходы — важная и далеко не простая область физики. Это кооперативные явления. Непонимание этого обстоятельства приводило к грубым ошибкам. Так, утверждалось, что отношение числа молекул в кристаллическом и жидком состояниях задается распределением Больцмана (см. с. 78). Пусть  $N_{\text{крист}}$  — число закристаллизованных молекул,  $N_{\text{жидк}}$  — число молекул в жидкости. Из распределения Больцмана следует

$$\frac{N_{\text{крист}}}{N} = \frac{\exp(-E_{\text{крист}}/kT)}{\exp(-E_{\text{крист}}/kT) + \exp(-E_{\text{жидк}}/kT)},$$
$$\frac{N_{\text{жидк}}}{N} = \frac{N - N_{\text{крист}}}{N}.$$



Следовательно,

$$\frac{N_{\text{жидк}}}{N_{\text{крист}}} = \exp\left(-\frac{E_{\text{жидк}} - E_{\text{крист}}}{kT}\right).$$

Получается нелепость — лишь при  $T \rightarrow 0$  К вещество кристаллизуется нацело, а при бесконечно высокой температуре в кристалле и в жидкости наличествует равное число молекул:

$$N_{\text{жидк}} = N_{\text{крист}}.$$

Ошибка в этом рассуждении состоит в неучете взаимодействия молекул, их кооперативного поведения. Такой учет должен фигурировать в выражении статистической суммы.

Переход к диссипативной структуре есть неравновесный фазовый переход. Хакен назвал область физики, изучающую кооперативные процессы фазовых переходов в равновесии и, главным образом, вне равновесия, синергетикой.

### Реакция Белоусова — Жаботинского

Если система отклонилась от равновесия, но остается к нему близкой, то возвращение к равновесию происходит плавно, без колебаний по экспоненциальному закону. Пусть  $\Delta a$  есть мера отклонения некоторого физического параметра  $a$  от его равновесного значения  $a_e$ . Имеем

$$\Delta a = a(t) - a_e = (a(0) - a_e) e^{-t/\tau}. \quad (6.26)$$

С течением времени при  $t \rightarrow \infty$   $\Delta a$  обращается в нуль, т. е. отклоненное от равновесия значение  $a(t)$  становится равным равновесному. Если речь идет о стационарном состоянии, близком к равновесию, то отклонившаяся от стационарного состояния система возвращается в это состояние по тому же самому закону. Время  $\tau$  есть время релаксации, характеризующее скорость возвращения в равновесное или в стационарное состояние. При  $t = \tau$

$$a(\tau) - a_e = \frac{a(0) - a_e}{e},$$

т. е. первоначально имевшееся отклонение от равновесия уменьшается в  $e \approx 2,78$  раз.

Но, как мы видели, вдали от равновесия возникают диссипативные пространственные и временные структуры, возникает неравновесный порядок. В ряде случаев такой порядок может состоять в появлении колебаний и волн. Это особенно эффектно выглядит в химических диссипативных системах.

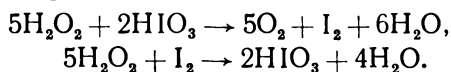
Лектор демонстрирует химический опыт. В стакан налита голубая жидкость. Лектор капает в стакан из пипетки несколько капель бесцветной жидкости. Раствор в стакане становится розовым.

Ну, в этом нет ничего удивительного. В химии бывают и более яркие превращения.

Но что это? Примерно через минуту жидкость в стакане снова становится голубой, потом опять розовой, опять голубой и т. д. Цвет жидкости меняется периодически. Мы видим своего рода химические часы.

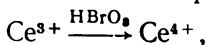
Это удивительное явление — возникновение периодической химической реакции в однородном растворе — было открыто Б. П. Белоусовым в 1951 г.

Еще в 1910 г. Лотка сделал важную теоретическую работу, в которой показал, что в открытой химической системе, далекой от равновесия, возможны колебания концентрации реагентов. В 1921 г. Брей впервые наблюдал периодическую химическую реакцию в растворе перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , иодноватой кислоты  $\text{HIO}_3$  и серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В реакции происходит периодическое выделение и поглощение иода — соответственно в восстановительной и окислительной реакциях:

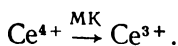


Реакция эта была в действительности очень сложной, и нельзя было считать исключенным, что она гетерогенна — происходит на пузырьках газа. Белоусов открыл свою реакцию, ставшую позднее знаменитой, независимо от этих работ.

В реакции Белоусова, детально изученной А. М. Жаботинским и поэтому получившей наименование реакции Белоусова — Жаботинского, изменение окраски определяется изменением заряда иона металла. В упрощенной схеме реакция Белоусова состоит из двух стадий; в первой стадии трехвалентный церий окисляется бромноватой кислотой:



а во второй стадии четырехвалентный церий восстанавливается органическим соединением — малоновой кислотой (МК):



Периодический процесс прекращается после большого числа периодов в результате необратимого расходования

бромата  $\text{BrO}_3^-$ . Конечные продукты реакции —  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и бромпроизводные МК. Вечный двигатель не получается.

На рис. 6.9 показаны колебания концентрации иона четырехвалентного церия.

А. М. Жаботинским и А. Н. Заикиным найдены и изучены и другие реакции такого типа. Но на этом дело не

остановилось. Проводя периодические реакции в тонких трубках (одномерные системы) и в тонких слоях раствора (двумерные системы) в отсутствие конвекции, Жаботинский и Заикин наблюдали и волновые химические процессы. На рис. 6.10 показано развитие такой волны. Вначале возникает ведущий центр, наблюдаемый как центр изменения окраски. Ведущий центр появляется в результате локальной флуктуации концентра-

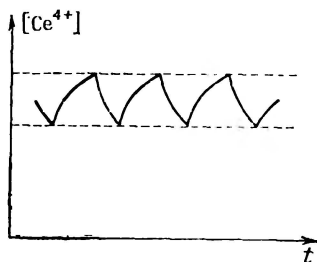


Рис. 6.9. Колебания концентрации  $\text{Ce}^{4+}$  в реакции Белоусова — Жаботинского

рации. Из ведущего центра распространяются концентрационные волны.

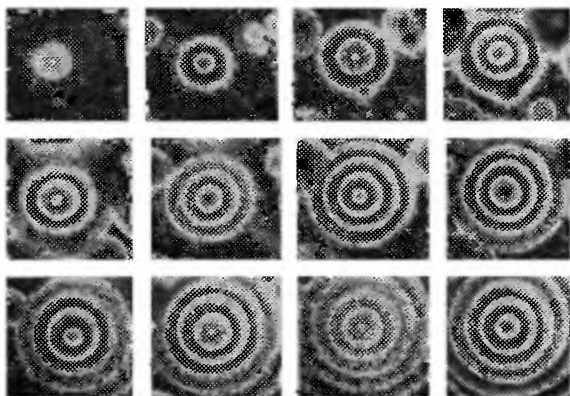


Рис. 6.10. Ведущие центры — последовательные кадры

Эти явления пространственно-временной упорядоченности представляют собой автоколебательные и автоволновые процессы. Такие процессы возникают в открытых нелинейных системах, далеких от равновесия, за счет сил,

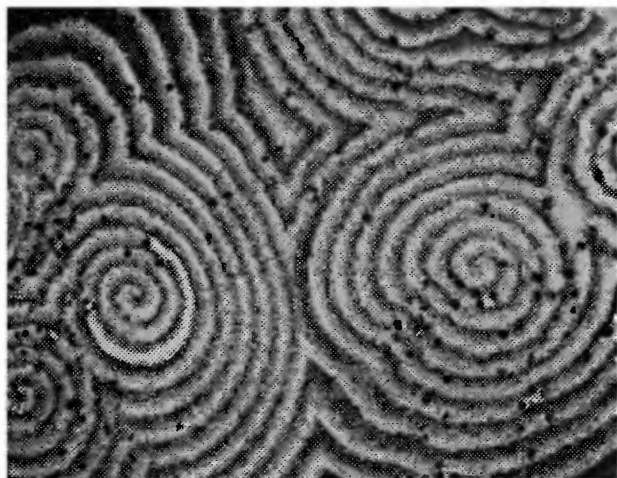


Рис. 6.11. Химические ревербераторы



Рис. 6.12. Лишайник *Rametia centrifuga*

зависящих от состояния движения самой системы, причем размах колебаний определяется свойствами системы, а не начальными условиями. Автоколебательные и автоволновые процессы в химии (а также в биологии, см. гл. 8) поддерживаются оттоком энтропии из системы.

При разрыве волнового фронта химической волны может возникать ревербератор — спиральная волна. Ревербератор образуется, в частности, при движении волны в двумерной среде вокруг отверстия. На рис. 6.11 приведена фотография химических ревербераторов. А на рис. 6.12 — фотография лишайника.

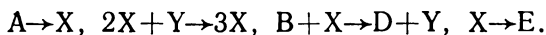
### Организм — диссипативная система

Удивительное сходство этих фотографий не означает, конечно, что рост лишайника во всем подобен распространению спиральной волны. Но в основе любых биологических явлений находится физика открытых систем, далеких от равновесия. Мы будем говорить об этом в последней главе книги. Однако уже сейчас уместно остановиться на некоторых структурных и динамических особенностях живых организмов.

Вдали от равновесия возникает, как мы видели, специфическая упорядоченность системы в результате усиления флуктуаций до макроскопического уровня. Такое усиление происходит вследствие оттока энтропии из системы. В 1952 г. Тьюринг показал, что сопряжение автокаталитической химической реакции с диффузией приводит к возникновению пространственной и временной упорядоченности.

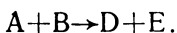
Автокаталитическими называются реакции, в которых вещество катализирует увеличение своего количества. Пример, возможно, наиболее известный, — удвоение макромолекул ДНК, дезоксирибонуклеиновой кислоты, их редупликация, происходящая в делящихся клетках. Исходная двойная спираль ДНК катализирует в процессе так называемого матричного синтеза образование такой же двойной спирали.

Модель Тьюринга основывается на рассмотрении реакций типа



Здесь  $A$  и  $B$  — исходные,  $X$  и  $Y$  — промежуточные,  $D$  и  $E$  — конечные вещества. Вторая стадия реакции — автокаталитическая. Под действием вещества  $X$  вещество  $Y$  превращается в  $X$  же, вещество  $X$  катализирует свое собст-

венное образование. Суммарная реакция, как легко видеть, есть



Такая химическая система была названа Пригожиным и его сотрудниками брюсселятором, так как ее теоретическое исследование проводилось в г. Брюсселе.

Кинетические уравнения, описывающие поведение брюсселятора совместно с диффузией веществ X и Y (брюсселятор в распределенной системе), нелинейны, система далека от равновесия. Концентрации веществ X и Y испытывают периодические колебания, реализуются концентрационные волны. За некоторым пороговым значением концентрации начальные флуктуационные отклонения от стационарного состояния усиливаются и в конце концов приводят систему в новое стационарное состояние, соответствующее неоднородному распределению веществ X и Y. На рис. 6.13 показано одно из решений кинетических уравнений брюсселятора — распределение концентрации [X] вдоль пространственной координаты.

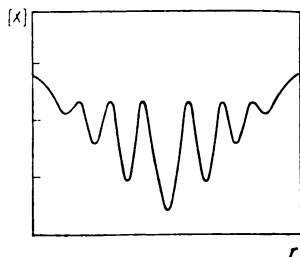


Рис. 6.13. Локализованная стационарная диссипативная структура

Исходная работа Тьюринга имела примечательное название «О химической основе морфогенеза». Морфогенезом называется возникновение и развитие сложной структуры организма в ходе его эмбрионального развития — возникновение тканей и органов. Тьюринг впервые доказал принципиальную возможность морфогенеза на химической основе. Конечно, и теория Тьюринга, и теория брюсселятора — всего лишь модели, но модели убедительные. Сейчас доказано, что морфогенез в природе действительно определяется взаимодействиями молекул, что некоторые вещества — морфогены, функционируя в определенных местах организма в определенные моменты, ответственны за структурообразование.

Эти интереснейшие явления имеют много общего с химическими автоколебаниями и автоволнами, особенно подробно изученными на примере реакции Белоусова — Жаботинского.

Иногда приходится встречаться с утверждениями, что химические автоколебания и стоячие волны (так называе-

мые кольца Лизеганга, наблюдаемые в коллоидных явлениях) могут быть истолкованы лишь на основе квантовой механики, что по расстояниям между кольцами, по периодам колебаний можно определять квантовую постоянную Планка  $h$ . Это — грубые ошибки. С тем же успехом можно определять  $h$  по полосам на теле зебры или тигра. Мы видели, что никакой квантовой механики в излагаемой теории нет, речь идет не о микроскопических атомных явлениях, но о макроскопической физике.

Многие ткани организма животного и человека — возбудимые ткани. Это значит, что в них возбуждение — химическое или электрохимическое — передается от точки к точке, распространяется, как волна. Таковы нервная и мышечная ткань. Передача возбуждения по нервному волокну, синхронные колебания всей сердечной мышцы — явления, имеющие химическую основу.

В работах советского физика В. И. Кринского было изучено опаснейшее патологическое явление — фибрилляция сердца. При фибрилляции сердце переходит из режима регулярных сокращений в режим беспорядочных колебаний, и без срочной медицинской помощи человек погибает. Оказалось, что фибрилляция является результатом «размножения» спиральных волн возбуждения, ревербераторов. В этих работах не только построена теоретическая модель фибрилляции и проведено детальное экспериментальное ее изучение на сердцах подопытных животных, но и даны практические рекомендации, указывающие, как и на что надо действовать для прекращения этой страшной патологии.

### Три этапа термодинамики

Мы познакомились с развитием термодинамики, начавшимся менее двухсот лет назад. Несколько слов об идейном содержании этого развития.

К моменту зарождения термодинамики в естествознании господствовала механика Ньютона, механика с обратимым временем, механика неразвивающегося мира. Господь бог однажды запустил механизм мироздания, и с тех пор этот механизм работает неизменно, как заведенные часы. Живая природа также представлялась неизменной и неподвижной — такой, какой она была создана в первичном акте творения. Основоположник научной биологии, автор классификации видов Карл Линней считал биологические виды постоянными и созданными одновременно.

Времени в этом естествознании не было. Время существовало в гуманитарных науках, прежде всего в истории. Здесь все менялось во времени очевидным образом.

М. В. Ломоносов был противником ньютоновской физики, последователем Декарта. Может быть, это неприятие Ньютона определялось именно широтой творческих исканий Ломоносова — тем, что он был не только физиком и химиком, но и поэтом, и историком. В поэзии и истории время шло необратимо. В конце XVIII и в начале XIX столетия произошла первая научно-техническая революция. Точнее — технико-научная, так как паровые машины строились независимо от физики и с них все и началось. Размышления Сади Карно об этих машинах породили термодинамику. Были открыты первое и второе начала, позднее к ним присоединилось третье — теорема Нернста. И появилась энтропия. Вначале всего лишь как серая тень царицы мира — энергии.

Время впервые появилось во втором начале термодинамики — возникло необратимое возрастание энтропии в самопроизвольных процессах. Но в остальном термодинамика была термостатикой — наукой о равновесиях и равновесных процессах.

В то же время Томсон сказал о тепловой смерти мира. Значит, мир развивается, не стоит на месте. Он движется к своему концу, подобно любому живому организму, смерть которого неизбежна.

Произошел переход от технологии к космологии. Он знаменовал переход от существующего к возникающему: from being to becoming, по словам Пригожина. Наступил век Дарвина — из биологии (а также из гуманитарных наук) в физику вошли представления о развитии, о росте вероятности состояния физической системы. Первый этап термодинамики завершился построением статистической физики в трудах Больцмана и Гиббса. Энтропия обрела наконец истинное содержание — она перестала быть всего лишь мерой обесценения энергии и стала мерой неупорядоченности системы, объективной характеристикой принципиального недостатка информации о системе. Значение энтропии как одной из главных физических характеристик любых систем стало стремительно возрастать.

На втором этапе развития термодинамики наука обратилась к изучению открытых неравновесных систем, близких, однако, к равновесию. Эта линейная термодинамика открытых систем была создана трудами Онзагера, Пригожина и других наших современников.



В этой науке зависимость от времени стала количественной. Как мы видели, неравновесная термодинамика не ограничивается констатацией возрастания энтропии в необратимых процессах, но вычисляет скорость этого возрастания — производную продукции энтропии по времени, т. е. функцию диссипации.

Два основных положения линейной термодинамики (уже термодинамики, а не термостатики!) существенны и нетривиальны. Во-первых, возможность существования открытой системы в стационарном неравновесном состоянии, в котором внутренняя продукция энтропии компенсируется ее оттоком из открытой системы. Во-вторых, сопряжение динамических процессов, благодаря которому в открытой системе процесс, невозможный в отсутствие сопряжения, так как сам по себе он связан с понижением энтропии, реализуется за счет свободной энергии других, энтропийно выгодных процессов.

Наконец, в последние 20—30 лет наступил третий этап развития термодинамики — возникла физика диссипативных систем, физика неравновесных процессов. Мы видим, что открытые системы, удаленные от равновесия, обладают удивительными свойствами. Они способны творить порядок из хаоса за счет экспорта энтропии, ее оттока из открытой системы. Энтропия превратилась окончательно из тени великой царицы в мощный фактор, определяющий существование Вселенной, существование жизни на Земле. Организм питается отрицательной энтропией, а не положительной энергией.

Впервые понято, что упорядоченность, подобная кристаллической, возможна вдали от равновесия, что порядок может рождаться хаосом наподобие фазового перехода. Сформировалась новая область физики — физика диссипативных систем (Пригожин), или синергетика (Хакен). Эта область родилась недавно, обещает она очень многое.

Создание этой области знаменует характерный для современности процесс интеграции наук, сменивший их специализацию. С единых позиций изучаются эффект Бенара, излучение лазера, периодические химические процессы, морфогенез, фибрилляция сердца. На тех же основаниях синергетика изучает структурообразование в плазме, «на земле, в небесах и на море». Да, да, периодические картины, наблюдаемые в облаках, их особые структуры, равно как и сполохи полярных сияний, — все это проявления единых закономерностей природы, возникновения порядка из хаоса.

са, неравновесных фазовых переходов. В конечном счете вся космология есть физика диссипативных систем.

Наконец, через сто лет после «Происхождения видов» Дарвина физика объединилась с биологией в понимании сущности процессов необратимого развития. В последней главе 8 книги об этом рассказано.

Можно утверждать, что естествознание впервые встретилось с синергетикой именно в «Происхождении видов». Дарвин показал, каким образом в живой природе из хаотической, неупорядоченной изменчивости возникает упорядоченная эволюция, приведшая к современной биосфере. В этом смысле можно считать Дарвина основоположником синергетики.

В те же годы, что и нелинейная термодинамика, возникла теория информации, тесно связанная с термодинамикой. Мы уже говорили об энтропии как мере недостатка информации. Но что же такое информация?

## ИНФОРМАЦИЯ

Мы понимаем с полуслова  
Любой вопрос, любой ответ,  
И если полуслово ново,  
То в нем избыточности нет.

### Информация и вероятность

Но что же такое информация?

Общежитейский смысл этого слова ясен. Это — сведения. Мы получаем их посредством всех органов чувств. Мы их сообщаем. Жизнь личности, жизнь общества основаны на сообщении и получении информации. И это относится не только к человеку, но и к животным.

В 40-х годах нашего века возникла новая наука — кибернетика. Один из ее создателей Норберт Винер назвал свою классическую книгу «Кибернетика или управление и связь в животном и машине». Винер писал: «Если XVII столетие и начало XVIII столетия — век часов, а конец XVIII и все XIX столетие — век паровых машин, то настоящее время есть век связи и управления». Связь — без которой не может быть управления — означает передачу информации.

В XIX веке необходимо было построить теорию тепловых машин, теорию теплоты. Одна из задач науки XX века — построение теории связи. Как это ни удивительно, термодинамика и теория связи, т. е. теория информации, не независимы друг от друга.

Задачи теории связи состоят в выяснении природы связи и способов ее реализации, в нахождении условий оптимальной связи, т. е. оптимальной передачи информации, и т. д. Соответственно, необходимо такое определение этого понятия, которое не противоречило бы его очевидному смыслу и в то же время имело бы количественный характер.

Начнем с элементарных примеров. Бросим монету. Выпадение герба или решетки означает сообщение определенного количества информации о результате бросания. Бросим кубическую игральную кость. Выпадение, скажем, трех очков также означает сообщение информации. Спрашивается, в каком случае информация больше — при падении монеты или при падении кости?

Очевидно, что при падении кости. В самом деле, при бросании монеты мы производим выбор одной из двух равновероятных возможностей, а при бросании кости — выбор од-

ной из шести равновероятных возможностей. Вероятность выпадения герба равна  $1/2$ , вероятность выпадения трех очков при бросании кости  $1/6$ . Реализация менее вероятного события дает больше информации. Чем больше неопределенность до получения сообщения о событии, тем больше количество информации при получении сообщения. Очевидно, что информация должна быть каким-то образом связана с числом равновероятных возможностей  $P_0$  — в случае монеты  $P_0=2$ , в случае кости  $P_0=6$ .

Очевидно также, что при бросании двух костей мы получаем вдвое больше информации, чем при бросании одной кости. Информация, получаемая в независимых сообщениях, аддитивна. Можно ведь бросить и одну кость два раза подряд. Сообщение о том, что при первом бросании получилось три очка, а при втором — пять очков, содержит вдвое больше информации, чем сообщение о результате одного бросания. Точно так же, при бросании двух костей сразу мы получаем вдвое больше информации, чем при бросании одной кости.

Информации, таким образом, складываются, а числа равновероятных возможностей перемножаются — для бросания двух костей или для двух бросаний одной кости получаем  $P_0=6 \cdot 6=36$ .

Таким образом, если имеются два набора равновероятных событий,  $P_{01}$  и  $P_{02}$ , так что полное число событий есть

$$P_0 = P_{01} P_{02}, \quad (7.1)$$

то информации должны складываться:

$$I(P_0) = I(P_{01} P_{02}) = I(P_{01}) + I(P_{02}). \quad (7.2)$$

Следовательно, зависимость количества информации от числа равновероятных событий, из которых производится выбор, — зависимость  $I$  от  $P_0$  — должна быть логарифмической:

$$I = K \log P_0. \quad (7.3)$$

Основание логарифма и константа  $K$  соотношениями (7.1) и (7.2) не определяются. Эти величины можно выбрать. В теории информации принято  $K=1$  и основание логарифма, равное двум.

Таким образом,

$$I = \log_2 P_0. \quad (7.4)$$

Единица информации получается при бросании монеты, когда  $P_0=2$ :

$$\log_2 2 = 1 \text{ бит.}$$

Информация вычисляется в битах — в двоичных единицах (binary digits). Двоичная система широко применяется в кибернетической технике, в компьютерах, так как оперирование всего лишь двумя возможностями, скажем включением и выключением какого-нибудь элемента, очень упрощает расчеты. Любое число в двоичной системе записывается последовательностью нулей и единиц. Имеем следующее соответствие записей в обычных — десятичных — единицах и в двоичной системе (табл. 5).

Таблица 5

Числа в двоичной системе

0 = 0			
1 = 1	9 = 1001	17 = 10001	25 = 11001
2 = 10	10 = 1010	18 = 10010	26 = 11010
3 = 11	11 = 1011	19 = 10011	27 = 11011
4 = 100	12 = 1100	20 = 10100	28 = 11100
5 = 101	13 = 1101	21 = 10101	29 = 11101
6 = 110	14 = 1110	22 = 10110	30 = 11110
7 = 111	15 = 1111	23 = 10111	31 = 11111
8 = 1000	16 = 10000	24 = 11000	32 = 100000

Таблица умножения в двоичной системе особенно проста:

$$0 \cdot 0 = 0, 1 \cdot 0 = 0 \cdot 1 = 0, 1 \cdot 1 = 1.$$

И таблица сложения:

$$0 + 0 = 0, 1 + 0 = 0 + 1 = 1, 1 + 1 = 10.$$

Сколько бит содержит произвольное трехзначное число? Всего может быть 900 таких чисел — от 100 до 999. Значит,

$$I = \log_2 900 = 9,82 \text{ бит.}$$

Иными словами, первая цифра имеет 9 различных значений — от 1 до 9, вторая и третья по 10 значений — от 0 до 9:

$$I = \log_2 900 = \log_2 9 + 2 \log_2 10 = 9,82 \text{ бит.}$$

Двоичный логарифм десяти

$$\log_2 10 = 3,32,$$

т. е. одна десятичная единица дает 3,32 бит.

Двоичная запись числа требует в среднем в 3,32 раза больше цифр, чем десятичная.

Исчисление информации в битах означает ответы на вопросы в форме «да» или «нет». В книге венгерского математика А. Реньи «Трилогия о математике» такая игра в вопросы и ответы называется игрой «Бар-Кохба». Происхождение названия следующее. В 135 г. н. э. произошло восстание иудеев против римского господства, руководимое Бар-Кохбой. В римский лагерь был послан лазутчик. Он был пойман, ему отрезали язык и отрубили руки. Он вернулся к своим, но не мог ни говорить, ни писать. Однако Бар-Кохба получил всю нужную информацию, задавая вопросы в форме «да или нет», на что несчастный лазутчик мог отвечать кивком головы.

Здесь уместно привести утверждение Хартли: «если в заданном множестве, содержащем  $N$  элементов, выделен какой-то элемент  $x$ , о котором заранее известна лишь его принадлежность к множеству, то, чтобы найти  $x$ , необходимо получить количество информации, равное  $\log_2 N$  бит».

Рассмотрим, вслед за Реньи, некоторые примеры игры «Бар-Кохба». Согласно Хартли, для того чтобы угадать, какое число из 32 возможных задумал партнер, нужно задать пять вопросов, так как  $\log_2 32 = 5$ . В самом деле, первый вопрос гласит: «Это число больше 16, да или нет?». Таким образом, мы делим 32 на две половины. Далее мы делим таким же способом пополам 16, 8, 4 и 2.

Существенно то, что мы можем поступить иначе, задав все пять вопросов сразу, не зная ответов на уже заданные.

Для этого достаточно записать все 32 числа в двоичной системе. Это число содержит не свыше пяти знаков, от 00001 до 11111 (см. табл. 5). Допустим, что задумано число 14, т. е. 01110. Задаем пять вопросов в форме: верно ли, что на первом месте задуманного числа стоит единица, на втором и т. д., на пятом? Ответы: нет, да, да, да, нет.

На применении формулы (7.4) основаны решения задач поиска. Допустим, что имеется 27 монет, из них одна фальшивая, отличающаяся от остальных меньшим весом. Сколько взвешиваний нужно произвести? Каждое взвешивание дает информацию  $I = \log_2 3$ , так как, положив на две чашки весов равное число монет, мы имеем три возможности — чашки стоят ровно, левая чашка легче, правая чашка легче. Искомое число взвешиваний находится из условия

$$z \log_2 3 \geq \log_2 27 = 3 \log_2 3,$$

т. е.  $z \geq 3$ . Значит, достаточно трех взвешиваний. В первом на каждую чашку кладется по девять монет, во втором — по три, в третьем — по одной.

Конечно, вопросы в игре «Бар-Кохба» надо задавать умеючи.

Мы говорили о числах. Перейдем к буквам. В латинском алфавите 26 букв, в русском — 33 буквы. Какую информацию в том и в другом случае дает одна буква некоторого текста? Естественный ответ таков: буква в тексте, написанном латиницей, дает  $\log_2 26 \approx 4,70$  бит, буква в тексте, написанном кириллицей, дает  $\log_2 33 \approx 5,05$  бит. Но ответы эти были бы правильными лишь при равной вероятности появления букв.

### Информационная энтропия

Появление букв не равновероятно — одни буквы, как в русском, так и в английском тексте, встречаются чаще, другие реже. Частоты, т. е. вероятности появления букв, отражают структуру языка. Вспомним рассказ Конан-Дойля «Пляшущие человечки», в котором Шерлок Холмс, исходя из известных вероятностей появления букв и их сочетаний в английском тексте, прочитал зашифрованное послание. Тот же прием применен в «Золотом жуке» Эдгара По.

Мы пока что пользовались формулой (7.4), считая события равновероятными. Как следует поступать, если их вероятности разнятся?

Имеется сообщение, содержащее  $N$  последовательных ячеек, — текст из  $N$  букв. В каждой из  $N$  ячеек может находиться одна из  $M$  букв (в русском языке  $M=33$ ). В сообщении содержится  $N_1$  букв а,  $N_2$  букв б и т. д. вплоть до  $N_{33}$  букв я.

Имеем

$$N = \sum_{i=1}^M N_i. \quad (7.5)$$

Вероятность появления данной буквы находим для достаточно длинного текста, как

$$p_i = N_i/N, \quad i=1, 2, \dots, M, \quad (7.6)$$

причем

$$\sum_{i=1}^M p_i = 1. \quad (7.7)$$

Общее число различных последовательностей из  $N$  букв  $M$ -буквенного языка, т. е. число возможных различных

сообщений длиной в  $N$  букв, равно

$$P = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!} \quad (7.8)$$

Мы уже встречались с такого рода формулой — см. с. 77. Информация в одном сообщении равна

$$I = \log_2 P = \frac{\ln P}{\ln 2} = \frac{1}{\ln 2} \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!}, \quad (7.9)$$

и, воспользовавшись формулой Стирлинга (4.10), находим (если  $N$  и все  $N_i$  велики)

$$\begin{aligned} I &\approx \frac{1}{\ln 2} \left( N \ln N - \sum_{i=1}^M N_i \ln N_i \right) = \\ &= -\frac{1}{\ln 2} N \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i = -N \sum_{i=1}^M p_i \log_2 p_i \text{ бит} \quad (7.10) \end{aligned}$$

или, в расчете на одну букву,

$$I_1 = -\frac{1}{\ln 2} \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i = -\sum_{i=1}^M p_i \log_2 p_i. \quad (7.11)$$

Это формула Шеннона, одного из создателей теории информации, теории связи.

Величина  $-\sum_i p_i \log_2 p_i$  была названа Шенноном энтропией. Как мы увидим, не без оснований.

Чему же равна эта величина для русского языка? Частоты, т. е. вероятности, появления букв (а также пробела между словами) в русском тексте приведены в табл. 6. Под-

Таблица 6

Частоты букв  $p_i$  в русском языке

Пробел	0,175	р	0,040	я	0,018	х	0,009
о	0,090	в	0,038	ы	0,016	ж	0,007
е, ё	0,072	л	0,035	э	0,016	ю	0,006
а	0,062	к	0,028	ь, ъ	0,014	ш	0,006
и	0,062	м	0,026	б	0,014	ц	0,003
т	0,053	д	0,025	г	0,013	щ	0,003
н	0,053	п	0,023	ч	0,012	э	0,003
с	0,045	у	0,021	й	0,010	ф	0,002



становка этих значений в формулу Шеннона (7.11) дает

$$I_1 = -0,175 \log_2 0,175 - 0,090 \log_2 0,090 - \dots \\ \dots - 0,002 \log_2 0,002 \approx 4,35 \text{ бит.}$$

Это число заметно меньше, чем  $I_0 = \log_2 33 \approx 5$  бит. Количество информации в сообщении, приходящейся на букву, уменьшилось, так как мы уже располагаем предварительной информацией о частотах встречаемости букв.

Но в языке имеются корреляции — определенные частоты встречаемости уже не отдельных букв, а их парных, тройных, четверных и т. д. сочетаний. Языковой текст представляет собой сложную цепь Маркова — вероятность появления данной буквы на данном месте зависит от того, какие буквы ей предшествовали.

Надо сказать несколько слов об одном из крупнейших созданий отечественной науки — о теории цепей Маркова. Математик А. А. Марков разработал теорию связанных, зависимых вероятностей. В обычных расчетах вероятности рассматриваются независимые события. Вероятность того, что при случайном бросании монеты выпадет герб, равна  $1/2$ , независимо от результата предыдущего бросания. Но так бывает не всегда.

Вынимаем из колоды одну карту наудачу. Вероятность появления карты данной масти составляет  $1/4$ . Если карта кладется обратно в колоду, то при извлечении следующей карты вероятность появления данной масти остается той же —  $1/4$ . Но если карта в колоду не возвращается, то вероятность вторичного появления карты данной масти зависит от результата предыдущего извлечения. Так, если вынута трефовая карта, то в колоде осталось по 13 карт червонных, бубновых и пиковых, но 12 трефовых. Следовательно, вероятность извлечь вторично трефовую карту составляет  $12/51$ , что меньше  $1/4$ . Напротив, если вынута карта другой масти, вероятность при втором извлечении получить трефовую карту равна  $13/51$ , а это больше  $1/4$ .

Зависимые вероятности образуют своего рода цепи — цепи Маркова. В простом случае вероятность данного события зависит от одного предыдущего, в более сложных — от нескольких предыдущих.

Очевидно, что любой языковой текст представляет сложную цепь Маркова. Сам А. А. Марков применил теорию цепей к вероятностному анализу текстов «Евгения Онегина» и «Детских годов Багрова внука».

Сегодня теория цепей Маркова, теория марковских

процессов имеет широчайшие применения в теоретической физике, метеорологии, экономической статистике и т. д.

Устройство хорошей пишущей машинки учитывает и частоты появления букв, и частоты их парных и даже тройных сочетаний. Редкие буквы располагаются в стороне, буквы, часто оказывающиеся рядом друг с другом, соседствуют и на клавиатуре машинки. Это очень ускоряет машинопись.

Можно проделать следующий опыт. Выпишем 33 буквы на отдельных билетиках, сложим их в урну и будем вытаскивать их по одному, записывать вытянутую букву, а билетик возвращать в урну. Случайный текст без корреляций выглядит так:

СУХЕРРОБЬДЦ  
ЯЫХВЩИЮАЙЖТЛФВНЗАГФОЕНВШТЦР  
ПХГБКУЧТЖЮРЯПЧЬКЙХРЫС

При учете частот встречаемости в урне находилось 1000 билетиков, из них на 175 ничего не было написано, на 90 билетиках буква О и т. д., наконец, на двух билетиках буква Ф (см. табл. 6). При случайном вытаскивании билетиков получился «текст»:

ЕЫНТ ЦИЯЬА ОЕРВ ОДНГ  
БУЕМЛОЛЙК ЗБЯ ЕНВТША

При учете попарных сочетаний букв получаются «тексты» вроде

УМАРОНО КАЧ ВСЕВАННЫЙ РОСЯ  
НЫХ КОВКРОВ НЕДАРЕ

При учете трехбуквенных сочетаний:

ПОКАК ПОТ ДУРНОСҚАҚА НАКОНЕПНО ЗНЕ  
СТВОЛОВИЛ СЕ ТВОЙ ОБНИАВ

При учете четырехбуквенных сочетаний:

ВЕСЕЛ ВРАТЬСЯ НЕ СУХОМ И НЕПО И КОРКО

Эти примеры мы заимствовали из книги А. М. Яглома и И. М. Яглома «Вероятность и информация» (М.: Наука, 1973). Опыты проделаны математиком Р. Л. Добрушиным.

По мере учета все более протяженных корреляций возрастает сходство полученных «текстов» с русским языком, но, конечно, смысла текст не обретает. Лапутянские академики в романе Джонатана Свифта ограничивались лишь

первыми текстами без учета корреляций, крутя колеса с буквами и выписывая их в надежде получить содержательный текст.

Последовательные значения информационной энтропии при учете все более протяженной корреляции для русского языка таковы:

$$\begin{array}{cccc} I_0 & I_1 & I_2 & I_3 \\ 5,00 & 4,35 & 3,52 & 3,01 \text{ бит} \end{array}$$

Для английского языка Шеннон провел более далекие оценки:

$$\begin{array}{ccccccccc} I_0 & I_1 & I_2 & I_3 & \dots & I_5 & \dots & I_8 \\ 4,76 & 4,03 & 3,32 & 3,10 & \dots & 2,1 & \dots & 1,9 \text{ бит} \end{array}$$

Язык характеризуется определенной избыточностью информации, т. е. возможностью прочитать осмысленный текст и при нехватке букв. Мы видим, что  $I_n$  стремится к некоторому пределу при возрастании протяженности корреляций  $n$ .

Истинная избыточность есть

$$R = 1 - I_\infty / I_0. \quad (7.12)$$

Мы можем, однако, ввести избыточность при данном уровне учета корреляций:

$$R_n = 1 - I_n / I_0. \quad (7.13)$$

Для русского языка получаем значения  $R_n$ :

$$\begin{array}{cccc} R_0 & R_1 & R_2 & R_3 \\ 0 & 0,13 & 0,30 & 0,40 \end{array}$$

и для английского языка:

$$\begin{array}{ccccccccc} R_0 & R_1 & R_2 & R_3 & \dots & R_5 & \dots & R_8 \\ 0 & 0,15 & 0,30 & 0,35 & \dots & 0,56 & \dots & 0,60 \end{array}$$

Для английского языка избыточность  $R$  наверняка превосходит 60%. Это значит, что для понимания текста можно ограничиться сорока процентами букв — конечно, расположенных не подряд.

Для пояснения ситуации вспомним роман Жюль Верна «Дети капитана Гранта». Герои находят в бутылке испорченные морской водой клочки бумаги с отрывками английского, немецкого и французского текстов:

62 Bri   gow sink   stra   skipp  
Cr that   monit       of   long  
and       ssistance       lost

7 Juni Glas zwei atrosen  
greus bringt ihnen

trois ats tannia gonie austral  
abor contin pr cruel indi  
jeté ongit 37,11° lat

Сопоставление текстов дает: «7 июня 1862 г. трехмачтовое судно «Британия» Глазго потерпело крушение гони южн берег два матроса Капитан Гр дости контин пл жесток инд брошен этот документ долготы и 37,11° широты Окажите им помощь погибнут».

И героям удастся благодаря избыточности восстановить текст целиком за исключением значения долготы:

«7 июня 1862 г. трехмачтовое судно «Британия», из порта Глазго, затонуло у берегов Патагонии в Южном полушарии. Два матроса и Капитан Грант попытаются достичь берега, где окажутся в плену у жестоких индейцев. Они бросили этот документ под ... долготы и 37,11° широты. Окажите им помощь или они погибнут».

С этого начинается роман.

Еще более яркий пример избыточной информации фигурирует в разговоре Левина с Кити в романе Л. Н. Толстого «Анна Каренина».

« — Пойдите, — сказал он, садясь к столу. — Я давно хотел спросить у вас одну вещь.

Он глядел ей прямо в ласковые, хотя и испуганные глаза.

— Пожалуйста, спросите.

— Вот, — сказал он и написал начальные буквы: «к, в, м, о: э, н, м, б, з, л, э, н, и, т?»

Буквы эти значили «когда вы мне ответили: этого не может быть, значило ли это, что никогда, или тогда?»

И Кити понимает, что хотел сказать Левин, и закодированный разговор их продолжается. Здесь почти все оказывается избыточным, так как Левин и Кити уже переполнены необходимой информацией, на которой они целиком сосредоточены.

Как известно, этот эпизод романа Толстой взял из своей жизни — своего сватовства к Софье Андреевне Берс.

С другой стороны, избыточность информации необходима, так как передача сообщения по некоторому каналу связи обязательно сопряжена с шумами, нарушающими передачу (на этом основана детская игра в испорченный

телефон). Корабль, терпящий бедствие, многократно радирует одно и то же сообщение SOS, дабы повысить вероятность его приема.

## Информация и энтропия

Покажем, что формула Шеннона (7.11)

$$I_1 = - \sum_{i=1}^M p_i \log_2 p_i$$

действительно похожа на выражение для энтропии. Как мы видели (см. (4.19)),

$$S = k \ln P = k \left( N \ln N - \sum_{i=1}^M N_i \ln N_i \right),$$

причем  $N_i = p_i N$ . Подставляя эти значения в выражение для  $S$ , находим

$$S = -kN \left( \ln N - \sum_{i=1}^M \frac{N_i}{N} \ln N_i \right) = -kN \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i,$$

и энтропия, приходящаяся на одну молекулу, равна

$$S_1 = -k \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i. \quad (7.14)$$

Сходство  $I_1$  и  $S_1$  не случайно.

Мы не раз уже говорили об энтропии как о мере неупорядоченности, мере недостатка информации о рассматриваемой системе.

Нельзя получить информацию об адиабатически изолированной системе. Любой прибор, скажем термометр, помещенный в такую систему, нарушает изоляцию. За получаемую информацию об открытой системе приходится платить повышением энтропии в другой части системы.

Мы замораживаем сосуд с водой. При этом убывает энтропия воды и возрастает информация — если в жидкости молекулы располагались беспорядочно, то в кристалле они фиксируются в узлах кристаллической решетки — мы знаем, где они находятся. Но для охлаждения жидкости необходим холодильник, температура и энтропия которого повышаются. Повышение энтропии холодильника превосходит ее понижение в сосуде с жидкостью — второе начало не может быть нарушено.

Следовательно, каждый бит информации имеет свою энтропийную цену. Единицы информации, биты, безразмер-

ны, единицы энтропии выражаются в калориях на кельвин, в джоулях на кельвин или в эргах на кельвин. Для перехода от формулы (7.11) к формуле (4.27) надо умножить информацию на  $k \ln 2 \approx 10^{-23}$  Дж/К. Таков энтропийный эквивалент одного бита. В термодинамических единицах бит стоит очень дешево.

Попробуем оценить, сколько бит содержится в человеческой культуре. Допустим, что за все время своего существования человечество написало  $10^8$  книг (это сильное преувеличение), объемом в 25 авторских листов каждая. Авторский лист содержит 40 000 знаков; отвлечемся от избыточности и припишем каждому знаку информацию, равную 5 бит. Получаем

$$10^8 \cdot 25 \cdot 4 \cdot 10^4 \cdot 5 \text{ бит} = 5 \cdot 10^{14} \text{ бит},$$

что эквивалентно понижению энтропии на  $5 \cdot 10^{-9}$  Дж/К! Нет, человеческую культуру нельзя измерять в термодинамических единицах. Но не означает ли сказанное, что эквивалентность энтропии и информации вообще лишена смысла?

Смущаться различием в размерностях эквивалентных физических величин не приходится. Эквивалентность массы и энергии по Эйнштейну ( $c$  — скорость света)

$$m = E/c^2$$

лежит в основе всей атомной энергетики. При этом переводной множитель  $c^{-2} \approx 10^{-17}$  с<sup>2</sup>/м<sup>2</sup> также очень мал — большой энергии эквивалентна малая масса.

Малая стоимость одного бита в термодинамических единицах означает, что информация есть малая разность двух больших величин — энтропии до получения информации и энтропии после получения информации. Очевидно, что эта разность положительна или равна нулю.

Увеличение информации эквивалентно уменьшению энтропии (причем, конечно, обе величины измеряются в одинаковых единицах). При этом информация относится к микросостояниям статистической системы, энтропия есть мера недостатка именно такой информации. Любое изменение неопределенности микросостояний физической системы, находящейся в заданном макросостоянии, характеризуемом, скажем, объемом  $V$  и температурой  $T$ , ведет к уменьшению энтропии, т. е. к возрастанию микроинформации. Докажем это. Перейдем от распределения вероятностей  $p_1, p_2, \dots, p_M$  к распределению  $q_1, q_2, \dots, q_M$ . Как при этом изменится информация?

При изменении вероятности события с  $p$  до 1 изменение информации равно

$$\Delta I = k \ln \frac{1}{p} \equiv -k \ln p$$

и при изменении  $p \rightarrow q$

$$\Delta I = k \ln \frac{q}{p}.$$

При изменении всего распределения  $\Delta I$  равна сумме парциальных изменений  $\Delta I_j$ , умноженных на конечные вероятности:

$$\Delta I = \sum_j q_j \Delta I_j = k \sum_j q_j \ln \frac{q_j}{p_j}.$$

Но эта величина всегда положительна, лишь при всех  $q_j = p_j$  получим  $\Delta I = 0$ . В самом деле, при любых  $a$ , кроме  $a=1$ ,

$$\ln a > 1 - 1/a.$$

Следовательно,

$$\sum_j q_j \ln \frac{q_j}{p_j} > \sum_j q_j \left(1 - \frac{p_j}{q_j}\right) = \sum_j q_j - \sum_j p_j = 0,$$

что и требовалось доказать.

Дополнительность информации и энтропии означает, например, что при испарении жидкости исчезает информация о местонахождении молекул в определенной части пространства — в сосуде. Происходит эквивалентное возрастание энтропии. Информация о нахождении молекул в сосуде превращается в информацию о корреляциях между положениями и скоростями молекул в газе, возникающими при их соударениях. Но это уже не информация. Это энтропия.

Формула информационной энтропии Шеннона (7.11) и эквивалентная формула термодинамической энтропии (7.14) обладают важными особенностями. Энтропия определена для совокупности случайных величин, значений энергий  $E^{(i)}$ . Найдем крайние случаи.

Состояние имеет нулевую неопределенность, если  $p_i$  равно единице при одном из возможных значений  $i$  и нулю для всех остальных значений. Это ситуация при абсолютном нуле температуры, согласно теореме Нернста,  $S(0\text{K}) = 0$  (с. 83).

Состояние имеет наибольшую неопределенность, т. е.  $S = S_{\max}$ ,  $I = 0$ , если все значения  $p_i$  одинаковы — все

состояния равновероятны. В этом случае  $p_i = 1/M$ , так как

$$\sum_{i=1}^M p_i = 1.$$

Можно показать, что

$$-\sum_{i=1}^M \frac{1}{M} \ln \frac{1}{M} = \ln M > -\sum_{j=1}^M p_j \ln p_j$$

для любых  $p_j$  при неравномерном распределении. Мы только что показали, что  $\Delta I > 0$  при любом изменении распределения вероятностей. Заменим значение  $1/M$  на  $p_j$ . Имеем

$$\Delta I = \sum_i p_j \Delta I_j = k \sum_i p_j \ln \frac{p_j}{M^{-1}} = k \ln M + k \sum_i p_j \ln p_j.$$

Так как  $\Delta I > 0$ , получаем

$$\ln M > -\sum_j p_j \ln p_j.$$

В отличие от микроскопической информации, информация о макросостояниях «оплачивается» энтропией в неэквивалентной мере — возрастание энтропии во много раз превышает количество полученной информации. Так, при бросании монеты получается один бит макроскопической информации. Но выделение энтропии при мышечной работе, затрачиваемой на бросание, и вследствие выделения теплоты при ударе монеты об пол много больше  $10^{-16}$  эрг/К, даже если монета маленькая. Но монета может ведь быть и очень большой. Именно поэтому приведенная выше оценка содержания книг в калориях на градус лишена смысла.

### Демон Максвелла

Издавна возникало стремление преодолеть второе начало термодинамики, преодолеть возрастание энтропии. Для этой цели физики привлекали демонов. Мы уже познакомились с демоном Лапласа. В 1871 г. Максвелл ввел в физику своего демона в качестве «существа, способности которого настолько изошрены, что оно может следить за каждой молекулой на ее пути и в состоянии делать то, что в настоящее время для нас невозможно. Предположим, что имеется сосуд, разделенный на две части, *A* и *B*, перегородкой с небольшим отверстием, и что существо, которое может видеть отдельные молекулы, открывает и закрывает это отверстие



ак, чтобы дать возможность только более быстрым молекулам перейти из  $A$  и  $B$  и только более медленным перейти из  $B$  в  $A$ . Это существо, таким образом, без затраты работы повысит температуру в  $B$  и понизит в  $A$ , вопреки второму началу термодинамики» (Дж. К. Максвелл «Теория теплоты»).

Анализ работы демона Максвелла, проведенный Л. Бриллюэном, особенно ярко показывает связь информации с энтропией. На эту связь впервые указал Л. Сциллард в 1929 г. — тот самый Сциллард, по просьбе которого А. Эйнштейн написал президенту Рузвельту знаменитое письмо об атомной бомбе.

Исходный вопрос таков: что нужно для того, чтобы демон увидел отдельные молекулы?

Если вся система изолирована и находится в равновесии при постоянной температуре  $T_0$ , то и демон находится при этой температуре. Излучение в этих условиях есть излучение черного тела, оно может восприниматься демоном, но увидеть отдельную молекулу и определить ее скорость он не может. Для этого нужно молекулу прежде всего осветить. Поэтому нужно снабдить демона заряженной батареей и электрической лампочкой, нить которой нагревается до температуры  $T_1$ , превышающей  $T_0$ ,  $T_1 > T_0$ . Это условие необходимо для получения видимого света с энергией кванта  $h\nu$ , большей тепловой энергии  $kT_0$ . Нить лампочки излучает энергию  $E$  и теряет энтропию:

$$S_{\text{нити}} = -E/T_1. \quad (7.15)$$

Без вмешательства демона эта энергия  $E$  поглощается газом при температуре  $T_0 < T_1$  и энтропия газа возрастает на величину

$$S = \frac{E}{T_0} + S_{\text{нити}} = \frac{E}{T_0} - \frac{E}{T_1} > 0. \quad (7.16)$$

Демон может обнаружить молекулу, если по меньшей мере один квант света  $h\nu$  рассеян молекулой и поглощен в глазу демона. Поглощение кванта означает увеличение энтропии на величину

$$\Delta S_{\text{демон}} = h\nu/T_0. \quad (7.17)$$

Демон получил информацию и воспользовался ею для уменьшения энтропии системы. Исходная энтропия системы равнялась

$$S_0 = k \ln P_0. \quad (7.18)$$

После получения информации неопределенность уменьшилась, статистический вес системы уменьшился с  $P_0$  до  $P_1 = P_0 - p$ . Это означает изменение энтропии на величину

$$\Delta S_{\text{инф}} = S - S_0 = k [\ln(P_0 - p) - \ln P_0],$$

и, так как приближенно при  $p \ll P_0$

$$\ln(P_0 - p) = \ln P_0 + \ln(1 - p/P_0) \approx \ln P_0 - p/P_0,$$

получаем

$$\Delta S_{\text{инф}} = -kp/P_0. \quad (7.19)$$

Общий баланс энтропии составляет

$$\Delta S = \Delta S_{\text{демон}} + \Delta S_{\text{инф}} \approx k \left( \frac{hv}{kT_0} - \frac{p}{P_0} \right) > 0, \quad (7.20)$$

так как  $hv > kT_0$  и  $p \ll P_0$ . Энтропия системы возрастает в согласии со вторым началом. Демон не в состоянии его нарушить.

На первом этапе процесса происходит возрастание энтропии на  $\Delta S_{\text{демон}}$ , на второй стадии часть энтропии превращается в информацию, которая используется для частичного понижения энтропии.

Эффективность работы демона определяется отношением полученного понижения энтропии к общему ее возрастанию:

$$\eta = \frac{|\Delta S_{\text{инф}}|}{\Delta S} = \frac{p/P_0}{hv/kT_0 - p/P_0} \ll 1. \quad (7.21)$$

Вычисления, проведенные Бриллюэном и советским физиком Р. П. Поплавским, показывают, что  $\eta$  зависит от достигаемого демоном относительного понижения температуры:

$$\frac{T_B - T_A}{T_0} = \frac{\Delta T}{T_0} = \theta,$$

где  $T_B - T_A = \Delta T$  — разность температур двух половин сосуда, созданная демоном. При  $\theta \ll 1$  коэффициент полезного действия цикла Карно

$$\begin{aligned} \eta_K &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{(T_0 + \Delta T/2) - (T_0 - \Delta T/2)}{T_0 + \Delta T/2} = \\ &= \frac{\Delta T}{T_0 + \Delta T/2} = \frac{\theta}{1 + \theta/2} \approx \theta. \end{aligned} \quad (7.22)$$

Оказывается, что при  $\theta \ll 1$  оба к.п.д.:  $\eta$  и  $\eta_K$ , одинаковы. Коэффициент  $\eta$  характеризует степень необратимости процесса, создающего упорядоченность, коэффициент Карно — степень обратимого превращения теплоты в работу. Одна-

ко, как подчеркивает Поплавский, для получения работы необходимы оба этапа — информационный, т. е. этап управления, и термодинамический.

Как и демон Лапласа, демон Максвелла вошел в поэзию. В лучшем своем поэтическом произведении, в поэме «Первое свидание» Андрей Белый писал:

И строгой физикой мой ум  
Перепопнял: профессор Умов.  
Во мгле космической он пел,  
Развив власы и выгнув выю,  
Что парадоксами Максвелл  
Уничтожает энтропию...

Поэзия не так далека от науки, как думают люди, разделяющие физиков и лириков (см. последний раздел гл. 8). В последующих строках Андрей Белый высказал удивительную поэтическую догадку:

Мир — рвался в опытах Кюри  
Атомной, лопнувшей бомбой  
На электронные струи  
Невоплощенной гекатомбой...

Поэма была опубликована в 1921 г.

### Получение и создание информации

Мы убедились, что за получение информации приходится платить повышением энтропии. В макроскопических процессах эта плата может быть весьма значительной. Найденный нами энтропийный эквивалент одного бита информации  $k \ln 2$  представляет лишь нижний предел этой платы.

Вычислим стоимость информации в единицах энергии.

Допустим, что имеется идеальный газ, содержащий  $N$  молекул при давлении  $p$  и температуре  $T$ . В результате флуктуаций объем газа уменьшается с  $V$  до  $V - \Delta V$ . Работа, расходуемая на такое уменьшение, есть  $W = p\Delta V$ . Вычислим полученную информацию. Каждая молекула с вероятностью 1, т. е. достоверно, находилась в объеме  $V$ , вероятность ее нахождения в части этого объема  $V - \Delta V$  до уменьшения объема составляла  $(V - \Delta V)/V$ . Для  $N$  молекул вероятность равна  $(1 - \Delta V/V)^N$ . При сжатии газа те же  $N$  молекул занимают меньший объем и, тем самым, мы получаем информацию, определяемую приведенным значением вероятности:

$$\Delta I = \frac{1}{\ln 2} \ln \frac{1}{(1 - \Delta V/V)^N} = -\frac{1}{\ln 2} \ln \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^N \approx \frac{1}{\ln 2} N \frac{\Delta V}{V}. \quad (7.23)$$

Следовательно,

$$\frac{W}{\Delta T} \approx \frac{p \Delta V}{\frac{1}{\ln 2} N \frac{\Delta V}{V}} = \frac{pV}{N} \ln 2 = kT \ln 2. \quad (7.24)$$

Информация была выражена в битах. Величина  $kT \ln 2$  есть минимальная энергетическая стоимость одного бита информации. При  $T=300$  К  $kT \ln 2=2 \cdot 10^{-21}$  Дж.

Любые физические измерения означают получение информации. Тем самым они требуют энтропийных и энергетических затрат. Процессы измерения — получения информации о макросостоянии системы, а также упорядочения системы — принципиально необратимы. Изучение термодинамики этих информационных процессов стало существенной частью физики, так как энтропийная и энергетическая стоимости возрастают с точностью любых физических измерений. Чем точнее измерение, тем больше затраты.

Но физика не ограничивается измерениями. Полученная информация передается и используется — обрабатывается (в частности, на электронно-вычислительных машинах). За это также приходится платить.

Мы видим, что информация имеет вполне определенный термодинамический смысл. Соответственно, не следует придавать значения встречающимся иногда в литературе утверждениям о расплывчатости, нефизичности понятия информации.

Не подчеркивая этого важного обстоятельства, мы говорили в последних разделах о получении или восприятии (или рецепции) информации. Вначале мы этот процесс игнорировали. Между тем понятие информации характеризуется двумя положениями.

1. Информация означает выбор неких ситуаций из большего числа равновероятных или неравновероятных возможностей.

2. Информацией следует считать лишь такой выбор, который можно воспринять и запомнить.

При построении теории информации для решения задач связи в работах Винера, Шеннона и других главное внимание, естественно, уделяется процессам передачи информации, а не ее рецепции. Рецептор в этой канонической теории обладает весьма ограниченными способностями — все, что он умеет, это отличить одну букву от другой, один кодовый символ от другого.

Напротив, в информационной физике и в информационной биологии, о которых мы будем говорить в следующей

главе, восприятие информации становится особенно важным.

Мы можем обсуждать рецепцию информации исходя из нашего повседневного опыта. Что же это за процесс?

Ясно, что рецепция информации (оплачиваемая энтропией!) есть процесс необратимый. Информация может быть забыта или утрачена рецептором иным способом, но она не возвращается вспять.

Рецепция есть процесс неравновесный. В равновесии между источником информации и ее рецептором происходит обмен информацией — прямой и обратный, ее потоки уравновешены.

Поскольку рецепция информации означает возникновение определенной упорядоченности в воспринимающей системе (я прочел стихотворение и запомнил его!), это не только неравновесный процесс, но процесс, далекий от равновесия. Рецепторная система есть система диссипативная.

Для рецепции информации необходим определенный уровень восприятия, определенная емкость, способность воспринимать сообщение. Наличие такой способности является необходимым, но недостаточным условием рецепции. Передо мной лежит сборник стихов, напечатанный на неизвестном мне языке. Я не обладаю необходимым уровнем рецепции (т. е. предварительным запасом информации, который я мог бы получить, изучив этот язык), и тем самым я не в состоянии воспринять информацию, содержащуюся в этой книге. Но, допустим, что речь идет о сборнике на русском языке. Это мой родной язык, надлежащим уровнем рецепции я обладаю (включая читательскую подготовку, необходимую для эстетического восприятия), но я просто не хочу в настоящий момент читать стихи. У меня другие помыслы.

Это значит, что для рецепции информации должен реализоваться момент цели. Наличие цели означает неустойчивость — достижение цели есть переход из менее устойчивого в более устойчивое состояние.

Таким образом, рецепция информации есть необратимый, неравновесный процесс перехода диссипативной системы из менее устойчивого в более устойчивое состояние. Этот процесс оказывается возможным лишь благодаря оттоку энтропии из рецепторной системы.

Конечно, рецепция информации означает ее запоминание на более или менее продолжительное время. Рецепция и запоминание информации неразделимы.

Информация может запасаться и храниться. Книги, с

одной стороны, совокупности генов, геномы живых существ — с другой, являются запасами информации.

Воспринимается и запоминается лишь макроскопическая информация. Соответственно, за нее приходится платить не эквивалентным, а значительно бóльшим количеством энтропии. Поэтому эффективный расчет числа энтропийных единиц, содержащихся во всех книгах, когда-либо написанных (с. 149), действительно не имеет смысла.

Как же создается информация? Ответ на этот вопрос дал американский теоретик А. Кастлер. Новая информация создается путем запоминания случайного выбора. Кастлер приводит следующий пример. Допустим, что я кладу чемодан в автоматическую камеру хранения на вокзале и задаю некий четырехзначный номер, зная который, я сумею открыть камеру. Я создал информацию, запомнив (или записав) эту случайно выбранную последовательность четырех чисел. Создано  $\log_2 9000 = 13,13$  бит информации.

Создание новой информации всегда происходит скачкообразно, а не постепенно. Это — процесс, подобный фазовому переходу, конечно, неравновесному. При равновесных фазовых переходах, например при кристаллизации жидкости, новая информация не создается. Здесь нет выбора, все предписано заранее известными законами физики. С другой стороны, возникновение реального кристалла с его дефектами кристаллической решетки, трещинами и включениями может трактоваться как случайный процесс и, тем самым, как создание новой информации.

Мы говорили о двух демонах — Лапласа и Максвелла — и об одном бильярде — бильярде Синая. Добавим еще один бильярд — китайский. Это известная игра. Имеется доска, на которой расположен ряд гвоздиков и лунок. Около каждой лунки написано число, обозначающее выигрышаемое число очков. Пускается металлический шарик. Испытав ряд соударений с гвоздиками, он в конце концов успокаивается в одной из лунок, после того как неустойчивая траектория совсем перепуталась. Движение шарика до попадания в лунку моделирует энтропию. Попадание в лунку, т. е. возникновение относительно устойчивого состояния в результате случайного выбора из многих возможностей, моделирует создание информации. Энтропийная плата за это велика. Если на доске имеются 32 лунки, то созданная (и воспринятая) информация равна 5 бит. Но количество теплоты, деленной на температуру, выделившееся при запуске шарика и при его попадании в лунку, на много порядков превышает  $5k \ln 2 = 5 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

Следует подчеркнуть, что построение подлинной физической теории рецепции, запоминания и создания информации, т. е. весьма специфических необратимых процессов в диссипативных системах, встречается пока со значительными трудностями.

### Ценность информации

Информационное сообщение имеет определенное содержание, смысл, оно представляет ту или иную ценность для рецептора. Каноническая теория информации, которой мы пока занимались, полностью игнорирует содержание информации. В этом достоинство, а не недостаток теории. Ясно, что, рассчитывая пропускную способность канала связи, никоим образом не следует принимать во внимание содержание посылаемых телеграмм.

Однако имеется множество научных проблем, непосредственно связанных с ценностью информации. Это проблемы биологии и ряд проблем, возникающих в гуманитарных науках. Они будут частично рассмотрены в последней главе книги.

Вопрос о ценности информации исследовался рядом советских ученых — М. М. Бонгардом, Р. Л. Стратоновичем, А. А. Харкевичем. В очень интересной книге Бонгарда «Проблема узнавания» (М.: Наука, 1967) имеется гл. VII «Полезная информация». Степень полезности сообщения, т. е. ценность информации, Бонгард связывает с увеличением вероятности достижения некоторой цели после получения сообщения. Можно представить ценность информации формулой

$$V = \log_2(p'/p), \quad (7.25)$$

где  $p$  и  $p'$  — вероятности достижения цели до и после получения информации. В работах Стратоновича и Харкевича вводятся сходные представления.

Очевидно, что ценность информации не может быть определена независимо от ее рецепции — мы можем судить о ценности полученного сообщения лишь по последствиям его восприятия рецептором. Тем самым, в отличие от количества информации, выражаемого формулой Хартли (7.4) или Шеннона (7.11), ценности информации нельзя дать универсального определения. Ценность проявляется в результатах рецепции, она непосредственно связана с уровнем рецепции. Рассмотрим простой пример. Имеется том 2 «Курса высшей математики» В. И. Смирнова. Эта книга содержит богатую информацию. Какова ее ценность?

В ответ приходится спросить — для кого? Для дошкольника ценность этой информации нулевая, так как он не обладает достаточной подготовкой, достаточным уровнем рецепции и не в состоянии эту информацию воспринять. Для профессора математики ценность тоже нулевая, так как он все это хорошо знает. Максимальной ценностью эта информация обладает для студентов того курса, которым книга предназначена, — поскольку речь идет об очень хорошем учебнике. Зависимость ценности от уровня подготовки, от предшествующего запаса информации — тезауруса (тезаурус по латыни значит «сокровище») проходит через максимум (рис. 7.1).

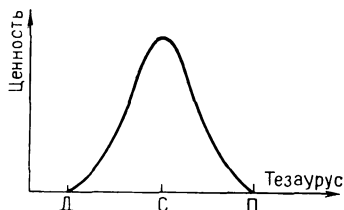


Рис. 7.1. Зависимость ценности информации от тезауруса: Д — дошкольник, С — студент, П — профессор

Очевидно, что понятие цели, относящееся к формуле (7.25), характеризует рецепцию информации. Увеличение вероятности достижения цели оценивается рецептором, к этой цели стремящимся. Конечно, понятие цели, имеющее субъективный характер, когда речь идет о рецепторе — человеке, вполне объективно применительно к явлениям физики, химии, биологии. Как уже отмечалось, наличие цели означает определенную неустойчивость и не более того. «Цель» структурных генов состоит в синтезе белков (см. далее, с. 171). В понятии цели в этом смысле нет ничего, выходящего за пределы физики и химии.

Согласно формуле (7.25), избыточная, повторная информация имеет нулевую ценность, так как она не увеличивает и не уменьшает вероятность достижения цели. Ценность  $V$  может быть и отрицательной — если получаемая информация является дезинформацией, содержит ложные сведения, отдаляющие достижение цели.

Практическое применение формулы (7.22) встречается с трудностями. Попробуем несколько упростить проблему. Исходя из того, что избыточная информация обладает нулевой ценностью (повторение одних и тех же положений новой информации не сообщает), будем определять ценность информации как степень неизбыточности, степень незаменимости сообщения в целом или отдельного его элемента — кодового знака.

Допустим, что сообщение содержит  $N_0$  таких знаков — «букв» и количество информации составляет  $N_0 I_0$ . На



следующем уровне рецепции, учитывающем частоты появления букв (см. с. 143), информация уменьшается до  $N_0 I_1$ , где  $I_1 < I_0$ . Так, для русского языка  $I_0 = 5,05$ ,  $I_1 = 4,35$  бит. Заменяем уменьшение информации, приходящееся на букву, пропорциональным уменьшением числа букв в сообщении до  $N_1$ , причем (ср. с. 146)

$$N_1/N_0 = I_1/I_0 = 1 - R_1.$$

Иными словами, мы отбросили избыточные буквы. Соответственно возрастает ценность оставшихся букв, обладающих меньшей избыточностью. Эти относительные ценности для русского языка равны

$$1; \frac{I_0}{I_1}; \frac{I_0}{I_2}; \frac{I_0}{I_3}; \dots; \frac{I_0}{I_n},$$

т. е. 1; 1,15; 1,42; 1,66 ... Что здесь является целью? Цель состоит в получении точной и однозначной информации, освобожденной от избыточности.

Такой подход к ценности информации оказывается полезным при рассмотрении ряда информационных процессов, прежде всего процессов биологических, о которых рассказано в следующей главе. Там же мы остановимся на информационных аспектах художественного творчества и восприятия. Понятия теории информации, строго разработанной лишь как теории связи, не рассматривающей рецепции, оказываются универсальными. Само применение этого языка раскрывает многое.

Существуют ситуации, в которых ценность, т. е. последствия получения информации, несоизмеримо велика по сравнению с ее количеством. Выигрыш в рулетку, результат бросания жребия могут быть очень значительными. Весь поток транспорта меняет направление при получении водителями одного бита информации — замены красного сигнала светофора на зеленый. Это — триггерные ситуации, основанные на срабатывании большого предварительного запаса информации. Сходный характер имеет абсолютно загадочный для посторонних разговор Кэти с Левиным, приведенный на с. 147. Триггерные ситуации постоянно реализуются в биологических системах.



талл упорядочен равновесно, организм упорядочен как диссипативная система, далекая от равновесия. В цитированной на с. 119 книге Шредингера организм называется аperiодическим кристаллом. Слова эти очень содержательны, но к ним мы вернемся позже. Пока что рассмотрим другое важное положение той же книги.

Шредингер спрашивает читателя: «Почему атомы малы?» И тут же указывает, что вопрос поставлен неправильно. В физике не говорят о большом и малом, в физике сравнивают. Атомы малы — по сравнению с чем? По сравнению с нашими обычными мерами длины — метром, футом. А эти меры определяются размерами человеческого тела. Значит, атомы много меньше организмов. Вопрос надо переформулировать — он сводится к следующему: «Почему организм состоит из большого числа атомов?» И это действительно так. Самая маленькая бактерия *Mycoplasma laidlawii* содержит примерно  $10^9$  атомов.

Дело в том, что работа организма требует точных физических законов. Все физические и химические законы, которыми определяются существование и функционирование организмов, основаны на статистике и поэтому приближительны. Это не относится, конечно, к квантовым законам, определяющим структуру молекул, из которых организмы построены. Точность статистических законов основана на большом числе участвующих атомов — при малом числе частиц термодинамика, второе начало, не работает — слишком велики относительные флуктуации. При малом числе элементов статистической системы не мог бы возникнуть устойчивый порядок — ни равновесный, ни диссипативный. Организм — диссипативная система, способная к макроскопическому усилению флуктуаций, — обязательно макроскопичен.

Первым ученым, аргументировавшим принципиальную неравновесность живого организма, был советский биолог Э. С. Бауэр, писавший в 1935 г.: «...живые системы никогда не бывают в равновесии и исполняют за счет своей свободной энергии постоянную работу против равновесия, требуемого законами физики и химии при существующих внешних условиях».

Живой организм представляет собой макроскопическую открытую систему, далекую от равновесия, т. е. диссипативную систему. Констатация этого обстоятельства необходима, но еще недостаточна для выяснения главных особенностей жизни с точки зрения термодинамики и статистической физики.

Живой организм представляет собой чрезвычайно сложную химическую машину. Химическую, потому что он функционирует в условиях постоянных температуры и давления. Соответственно, источники энергии, необходимой для выполнения многообразных видов работы, производимой в организме, являются не тепловыми, но химическими. Энергия запасается прежде всего в аденозинтрифосфорной кислоте (АТФ). При расщеплении одной из трех фосфатных связей, наличествующих в этом соединении, выделяется свободная энергия порядка 40 кДж/моль. Эта энергия используется в химических же процессах, в частности для синтеза белков, для транспорта различных веществ в клетку и из клетки, для распространения нервных импульсов, имеющих электрическую природу, для механической работы. Жизнь не может существовать без движения. Внутриклеточные движения, такие, например, как перемещения хромосом при делении клеток, движение органов и организма в целом, мышечное сокращение, требуют расходования химической энергии, запасенной в АТФ. Само запасание происходит в процессах дыхания животных и растений и фотосинтеза в растениях.

Живой организм отличается от машины, сделанной руками человека, от робота, не только природой энергетических процессов, но и природой сигнализации. Прямые и обратные связи, управляющие искусственными машинами, реализуются посредством передачи электрических, магнитных и механических сигналов. В живом организме передача, кодирование, рецепция информационных сигналов всегда в конечном счете химические — сигналами, сообщениями служат молекулы и ионы, источниками, преобразователями и рецепторами сигналов служат молекулярные системы. Так, например, белок-фермент, являющийся катализатором определенной биохимической реакции, есть преобразователь сигнала. Он катализирует превращение одних сигнальных молекул в другие.

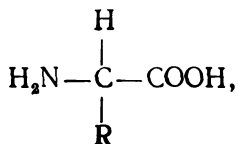
Как уже говорилось, любые виды работы производятся термодинамической системой, если имеются различия, ответственные за действующую силу. В цикле Карно, в тепловой машине, определяющим является различие температур нагревателя и холодильника. В живом организме все определяется разностями концентраций химических веществ, разностями химических потенциалов. Организм живет на основе тонких и точных химических балансов.

Организм — открытая система. Соответственно, в нем реализуется сопряжение многих процессов, функция дис-

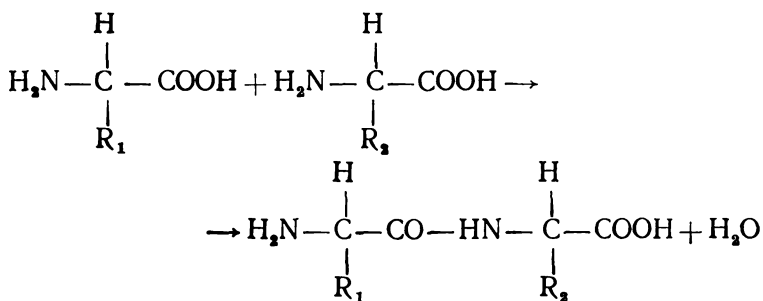
сипации (с. 116) представляется суммой произведений обобщенных сил и обобщенных потоков:

$$\sigma = \sum_i X_i J_i.$$

Именно поэтому в организмах протекают реакции, невозможные *in vitro* — в колбе. Белок синтезируется из аминокислот, молекул следующего строения:



где R — различные радикалы. Все белки в живой природе строятся из двадцати аминокислот, различающихся этими радикалами R. Белковая цепь — своего рода текст, написанный двадцатибуквенным алфавитом. Посредством пептидных связей —CO—NH— аминокислоты соединяются в цепь. Соединение каждой пары аминокислот



сопровождается выделением одной молекулы воды. Процесс этот протекает в водной среде — в цитоплазме клетки. Вода содержится в избытке. Поэтому сама по себе реакция идти не может — пептидные связи должны расщепляться, а не образовываться. Но процесс сопряжен с расщеплением АТФ, которое и снабжает синтез белка необходимой свободной энергией.

Синтез белковых цепей *in vitro* производится, но совершенно иными способами.

Особо важную роль в жизнедеятельности играет сопряжение химических реакций с процессами переноса вещества, с процессами диффузии. Энергия АТФ используется и для создания разности концентраций ионов внутри и вне

клетки. В клетке, скажем в красном кровяном шарике, эритроците, концентрация ионов калия много больше, чем в окружающей плазме крови, а концентрация ионов натрия много меньше. Этот активный транспорт вещества сквозь клеточную мембрану — экспорт натрия и импорт калия — происходит в результате сопряжения с гидролитическим расщеплением АТФ.

В тепловой машине имеются четко отделенные друг от друга механические и статистические части, механические и статистические степени свободы. Механическая часть — металлический цилиндр и поршень, статистическая — газ, расширяющийся и сжимающийся, выполняющий работу. Энтропия механических частей двигателя остается неизменной, энтропия рабочего вещества, скажем водяного пара, изменяется, так как это система статистическая, подчиняющаяся законам вероятности.

В живом организме ситуация гораздо более сложная. «Механические» и «статистические» степени свободы (оба прилагательных не случайно взяты в кавычки) здесь совмещены, их нельзя разделять при научном рассмотрении. Так, например, в мышце рабочие вещества — сократительные белки актин и миозин — одновременно образуют структуру системы. Ситуация, совсем не похожая на имеющуюся в тепловом двигателе, в котором рабочее вещество — пар или газ — помещено в механическую структуру.

В настоящее время мы понимаем физические основы жизни, физические основы функционирования клеток и организмов, хотя исследования ряда принципиальных вопросов теоретической биологии и биофизики находятся лишь в начальной стадии. Мы понимаем, что жизнь не «антиэнтропийна». Это слово вообще бессмысленно. Жизнь существует благодаря тому, что существует энтропия, экспорт которой поддерживает биологические процессы на всех уровнях — от клеток до биосферы в целом.

Термодинамика всегда была связана с наукой о жизни. Мы видели, что Майер и Гельмгольц пришли к открытию первого начала исходя из биологических фактов. Второй этап развития термодинамики — построение линейной термодинамики открытых систем — привел к объяснению сопряженных процессов, к пониманию стационарного, хотя и неравновесного состояния открытой системы. Наконец, на третьем этапе — в синергетике, в физике диссипативных систем — физика объединилась с биологией, раскрыв смысл биологического упорядочения, биологического развития.

Сегодня можно с уверенностью утверждать, что нет известных биологических явлений, противоречащих установленным принципам физики. Приходится, конечно, вводить новые понятия, но не новые принципиальные положения. Эта ситуация отлична от имевшихся в самой физике — и квантовая механика, и теория относительности возникли потому, что предшествующая физика натолкнулась на границы своей применимости. В биологии таких границ не видно.

Современная физика и, в частности, все, относящееся к энтропии, великолепно работает в биологии, и нет никакой надобности оперировать понятиями вроде «биополя» и «биоплазмы». Ни того, ни другого нет в природе.

### **Биологическая эволюция, энтропия и информация**

Биосфера — историческая система, которая прошла путь добиологической эволюции, завершившейся возникновением жизни на Земле, и биологической эволюции. Эта эволюция пока что привела к ныне существующему многообразию видов. Жизнь локализована в ничтожно малой части Вселенной — на Земле. Мы не располагаем никакими данными о существовании жизни вне Земли. Сказки об инопланетянах не имеют отношения к науке. И. С. Шкловский привел ряд аргументов, говорящих о невозможности встречи с неземной жизнью, но ничего строго доказанного и доказуемого здесь нет.

Напротив, протяженность биологической эволюции во времени соизмерима со временем существования Вселенной, оцениваемым величиной порядка  $2 \cdot 10^{10}$  лет. Жизнь на Земле возникла около  $3,9 \cdot 10^9$  лет назад, как о том свидетельствуют древнейшие окаменелые отпечатки бактерий и примитивных водорослей — микробионтов. Возраст самой Земли оценивается в  $4,5 \cdot 10^9$  лет.

Что общего между эволюцией Вселенной, Солнечной системы и Земли и эволюцией биологической? Во всех случаях мы имеем дело с созданием новой информации, будь то галактики и звезды, планеты, складчатые горы или биологические виды. Новая информация создается в результате случайного выбора, возникающего при неустойчивости исходного состояния и при наличии нескольких более устойчивых состояний, среди которых и производится выбор. Создание новой информации — космологической, геологической или биологической — имеет характер фазового пе-

рехода. Это — упорядочение, происходящее не постепенно, а скачком.

Так, было показано, что уравнения популяционной генетики, описывающие возникновение новых биологических видов, совпадают с уравнениями, описывающими фазовые переходы.

Сходство космической и биологической эволюции этим не ограничивается. Возникновение неоднородностей — звезд и галактик — вследствие гравитационной неустойчивости означает конкуренцию и естественный отбор. Гравитационные неоднородности конкурируют друг с другом за конденсируемый материал.

Космические, геологические, биологические эволюционные процессы, состоящие в структурообразовании, в возникновении порядка из первоначального хаоса, происходят в результате экспорта энтропии — ее оттока в окружающую среду.

Сказанное о биосфере справедливо и для отдельного организма. Он историчен в том смысле, что развивается из исходной оплодотворенной яйцеклетки и несет в своей структуре и функциях память о предшествующей биологической эволюции.

XX век тоже можно было бы назвать веком Дарвина — это век изучения временных процессов, процессов развития, эволюции. Центральное место в науке заняли проблемы устойчивости.

Информация создается при появлении на свет каждого нового организма. В самом деле, половое размножение означает запоминание случайного выбора. Ведь никакими законами не предписано появление потомства именно у данной пары особей.

Сколько же информации содержится в организме? Л. А. Блюменфельд произвел соответствующий расчет. Основное количество информации в человеческом организме определяется упорядоченным расположением аминокислот (аминокислотных остатков) в 7 кг белков, чему соответствует примерно  $3 \cdot 10^{25}$  остатков. Каждый остаток — поскольку их 20 сортов — дает количество информации, равное  $\log_2 20 = 4,32$  бит. Умножив на  $3 \cdot 10^{25}$ , получаем  $13 \times 10^{26}$  бит. Другие вклады значительно меньше. Дезоксирибонуклеиновая кислота, ДНК, представляет собой текст, написанный четырехбуквенным алфавитом — имеются четыре сорта звеньев цепи, нуклеотидов. Следовательно, на один нуклеотид приходится  $\log_2 4 = 2$  бита информации. В организме содержится 150 г ДНК, т. е. примерно



$1,5 \cdot 10^{23}$  нуклеотидов, это дает  $3 \cdot 10^{23}$  бит. Упорядоченному расположению  $10^{13}$  клеток отвечает  $4 \cdot 10^{14}$  бит и упорядоченному расположению  $10^8$  макромолекул биополимеров в клетке соответствует всего лишь  $1,6 \cdot 10^9$  бит.

Расчет этот, однако, мало что дает для биологии. В нем не различаются избыточная и неизбыточная информации. Между тем, как уже сказано, организм есть аperiодический кристалл. А это и означает, что он содержит много неизбыточной, т. е. ценной, информации. В этом заключается важное отличие организма — аperiодического, неравновесного кристалла — от обычного равновесного периодического кристалла.

Конечно, такие расчеты условны. Информация, содержащаяся в белковой молекуле, не ограничивается ее первичной структурой, т. е. последовательностью аминокислотных остатков. Как уже говорилось (с. 56), белковая молекула имеет пространственное, глобулярное строение, определяемое в конечном счете энтропийными свойствами воды — гидрофобными силами. Расположение звеньев в пространственной структуре глобулы также означает информацию.

Биологическая эволюция необратима и направлена. Трудно подсчитать ее энтропийный баланс, но ясно, что и необратимость, и направленность создаются экспортом энтропии в биосфере. Мы знаем из школьного учебника основы теории Дарвина, которая обрела новое содержание благодаря последующим успехам генетики и молекулярной биологии. Исходный материал для эволюции — случайные мутации генов и хромосом, конечно, никакой направленности не имеющие. Но работает мощный направляющий фактор, открытый Дарвином, — естественный отбор, благодаря которому выживают и дают больше потомства мутанты, более приспособленные к условиям среды. Естественный отбор состоит в оценке организмов, обладающих широкой генетической изменчивостью. Оценка означает выделение ценной информации. Об этом рассказано в следующем разделе.

Кроме движущего отбора действует отбор стабилизирующий, в результате которого отбрасываются, вымирают, не оставив потомства, мутанты, сильно отличающиеся от средней нормы, как в ту, так и в другую сторону. Стабилизирующий отбор также требует энергетических и энтропийных затрат. Это «эффект черной королевы» из «Алисы в Зазеркалье» Льюиса Кэрролла.

«— У нас,— сказала Алиса, с трудом переводя дух,—

когда долго бежишь со всех ног, непременно попадешь в другое место.

— Какая медлительная страна! — сказала Королева. Ну, а здесь, знаешь ли, приходится бежать со всех ног, чтобы только остаться на том же месте! Если же ты хочешь попасть в другое место, тогда нужно бежать по меньшей мере вдвое быстрее!»

Итак, естественный отбор создает направленную эволюцию. Но это не единственный и не наиболее важный направляющий фактор, хотя даже в лучших учебниках только о нем и говорится. Слишком часто забываются очень важные слова Дарвина!

«Мы ясно видим, что природа условий имеет подчиненное значение по сравнению с природой организма в определении каждой частной формы изменения — может быть, не большее значение, чем природа искры, которой поджигается масса горючего вещества, имеет для определения природы пламени».

Главный направляющий фактор задан структурой и свойствами эволюционирующих популяций живых существ — диссипативных систем. Строение организма и возможные способы его изменения заданы предшествующей эволюцией, которая тесно связана с онтогенезом — с индивидуальным развитием. Так, все наземные позвоночные имеют четыре конечности, потому что они произошли от кистеперых рыб, имеющих четыре соотв. тствующих плавника.

В этом смысле эволюция сходна с шахматной игрой. Партия в шахматы, пошедшая по некоторому пути, не может переключиться на другой путь. Игра, подобно эволюции, необратима, канализована, направлена. Ходы назад не берутся.

В эволюции, как и в шахматах, есть двойное ограничение. Эволюция неизменно пользуется нуклеиновыми кислотами и белками, генетическим кодом. В шахматах этому отвечают неизменные правила ходов. Эволюция ограничена заданным направлением развития. Шахматная партия ограничена избранным дебютом, избранной системой развития.

Шахматная игра основана на создании, рецепции и оценке информации. Сходным образом созданная биологическая информация, содержащаяся в особях и популяциях, «оценивается» естественным отбором, действующим в пределах наложенных ограничений.

Конечно, это не более чем аналогия. В эволюции ведь нет партнеров, ведущих игру. Но аналогии полезны, они

способствуют прояснению понятий и могут поэтому служить источником новой информации.

Один из крупнейших отечественных биологов И. И. Шмальгаузен предложил кибернетическую, информационную трактовку взаимоотношений организмов и их окружения в ходе эволюции. Этот перевод эволюционной теории на язык теории информации оказался очень поучительным.

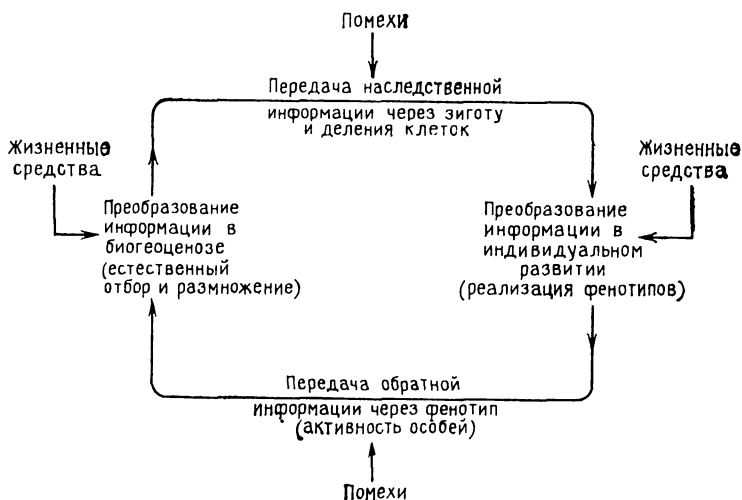


Рис. 8.1. Схема прямых и обратных связей в биогеоценозе по Шмальгаузену

Организмы функционируют в биогеоценозах, в экологических системах, образованных всеми сосуществующими, взаимодействующими растительными и животными организмами, геологическими и климатическими факторами среды. Биогеоценоз получает информацию о состоянии популяции — совокупности особей одного и того же вида посредством неких обратных связей и тем самым включает в себя специфический механизм преобразования этой информации в управляющие сигналы и средства передачи последних на популяцию. Соответствующая схема показана на рис. 8.1.

Наследственная информация, запасенная в генах, в молекулах ДНК, передается от предыдущего поколения к последующему только после ее преобразования в биогеоценозе. Размножаются не гены, а особи, являющиеся составными

частями биогеоценоза. Механизм наследственной передачи информации содержится в отдельных особях, изменения биогеоценоза относятся к популяции в целом. Информация об этих изменениях передается через размножение отбираемых особей, потомство которых вливается в ту же популяцию. Популяция меняется, эволюционирует, но информация об этом изменении передается через размножение особей.

Термин «информация» употребляется здесь не в количественном смысле. Тем не менее это словоупотребление поучительно. Приведем один ясный пример.

Согласно представлениям Ламарка, существует наследование приобретенных признаков. Известно, что у предков жирафы были короткие шеи. Ламарк считал, что эволюция к современной жирафе происходила путем постепенного удлинения шеи. Папа и мама тянут шеи, дабы добраться до листьев на высоких деревьях, и это удлинение передается детям.

Но это означает, что информация об удлинении шеи должна быть передана от клеток шеи к половым клеткам животного. Вдобавок передана адекватным образом — в генах половых клеток должны произойти соответствующие изменения, чтобы возникло длинношеее потомство. Ни один из сторонников Ламарка никогда не искал механизмы такой передачи информации. Эти механизмы, эта передача не существуют. Приобретенные признаки никогда не наследуются. Мы видим, что разговор о передаче информации бесполезен.

Труд Шмальгаузена «Кибернетические вопросы биологии» завершается очень важными положениями. Шмальгаузен подчеркивал, что для эволюции существенно не количество информации, содержащееся в хромосоме, клетке, особи, но качество или ценность информации: «Во всех случаях, когда проводится сравнение и отбор информации, это происходит на основе их оценки по качеству... В биологии основное значение приобретает качественная оценка информации».

### **Ценность биологической информации**

Следовательно, нужно заняться проблемой ценности информации применительно к биологии.

Выше предложено определение ценности как избыточности, незаменимости информации. Рассмотрим рецепцию генетической информации, закодированной последователь-

ностью нуклеотидов в цепи ДНК. Это «четырёхбуквенный текст», смысл которого состоит в программировании синтеза белков. Основой молекулярной биологии, молекулярной генетики является положение «один ген — одна белковая цепь». Программирование производится согласно генетическому коду, устанавливающему соответствие между кодонами, т. е. тройками нуклеотидов и аминокислотными остатками. Число троек равно числу сочетаний из четырех по три, т. е.  $4^3=64$ , число аминокислотных остатков 20. Соответственно, генетический код сильно вырожден, т. е. имеются аминокислоты, кодируемые одним, двумя, тремя, четырьмя и шестью кодонами. Рецепция генетической информации происходит в системе клетки, определяющей синтез белка. Исходное количество информации в цепи ДНК, состоящей из  $n$  нуклеотидов, равно

$$I_0 = \log_2 4^n = 2n \text{ бит.}$$

Эта информация имеет ценность для синтеза белка. Количество информации в синтезированной белковой цепи равно

$$I_1 = \log_2 20^{n/3} = 1,44n \text{ бит.}$$

За каждую аминокислоту ответствен кодон, т. е. три нуклеотида, поэтому длина 20-буквенного белкового текста равна  $n/3$  аминокислотных «букв». Количество информации уменьшилось вследствие вырожденности кода. Избыточность на этом уровне равна

$$R_1 = 1 - I_1/I_0 = 0,28.$$

На следующем уровне учтем возможности замены некоторых аминокислот родственными им без изменения свойств белков. Иными словами, многие точечные мутации, выражающиеся в замене аминокислоты, с точки зрения эволюции являются нейтральными. Если среди 20 аминокислот имеется некоторое число, скажем 4, взаимозаменяемых, то

$$I_2 = \log_2 16^{n/3} = 1,33n \text{ бит.}$$

Избыточность на этом уровне равна

$$R_2 = 1 - I_2/I_0 = 0,33.$$

На четвертом уровне учтем возможность замены белков. Действительно, протеолитические ферменты, функционирующие в пищеварительной системе, в ряде случаев взаимозаменяемы. Если в синтезирующей системе клетки фигурируют цепи ДНК двух сортов, содержащие  $n_1$  и  $n_2$  нуклеотидных звеньев, то могут синтезироваться белки с  $n_1/3$

и  $n_2/3$  аминокислотными звеньями. Предположим для примера, что  $n_1=0,75 n_2$ . Тогда

$$\begin{aligned} I_0 &= 2 n_1 + 2 n_2 = 4,67 n_1 \text{ бит,} \\ I_1 &= 1,44 n_1 + 1,44 n_2 = 3,36 n_1 \text{ бит,} \\ I_2 &= 1,33 n_1 + 1,33 n_2 = 3,10 n_1 \text{ бит} \end{aligned}$$

и, если белки взаимозаменяемы,

$$I_3 = 1,33 n_1 \text{ бит.}$$

Значения избыточностей  $R_0, R_1, R_2, R_3$  равны 0, 0,28, 0,33, 0,72. Возрастающие относительные ценности

$$\frac{I_0}{I_0}; \frac{I_0}{I_1}; \frac{I_0}{I_2}; \frac{I_0}{I_3}$$

равны

$$1; 1,40; 1,50; 3,51.$$

Можно определить ценности кодонов по степени незаменимости кодируемых ими аминокислотных остатков. Сейчас известны «тексты» множества белков, в том числе одних и тех же белков различных видов. Так, например, известны гемоглобины многих позвоночных. Это позволяет проследить за эволюцией белков. Чем дальше друг от друга биологические виды, тем большим числом «букв», т. е. аминокислотных остатков, разнятся их одинаковые белки. Сопоставляя мутационные замещения аминокислот в белках, удастся установить, какие аминокислоты более и какие менее заменимы. Менее заменимые аминокислоты обладают большей ценностью.

Как изменяется ценность, т. е. незаменимость, избыточность, информации в ходе биологического развития — эволюционного и индивидуального?

Основная идея теории эволюции состоит в происхождении различных видов от общего предка. В конце концов все многоклеточные произошли от одноклеточных. Единственная иллюстрация в «Происхождении видов» Дарвина изображает схему дивергенции — расхождения видов, занимающих различные экологические ниши (рис. 8.2). Советский биолог Н. Н. Воронцов показал, например, что в Новом Свете экологические ниши, занимаемые в Старом Свете различными грызунами, заняты потомками хомяков. Из них одни полезли на деревья, другие зарылись в землю, третьи освоили реки и озера.

Очевидно, что такая дивергенция означает рост незаменимости, рост ценности информации. Разные виды могут

иногда скрещиваться, но при этом возникает бесплодное потомство. В этом смысле биологические виды незаменимы.

Рост незаменимости происходит и в индивидуальном развитии. В начале века немецкий биолог Шпеман проделал свои знаменитые опыты. Их жертвами были, как обычно, амфибии — тритоны. Уже на очень ранней стадии эмбрионального развития можно указать участок зародыша, из которого дальше развивается определенный орган. Так, например, установлено, что некий участок поздней бластулы

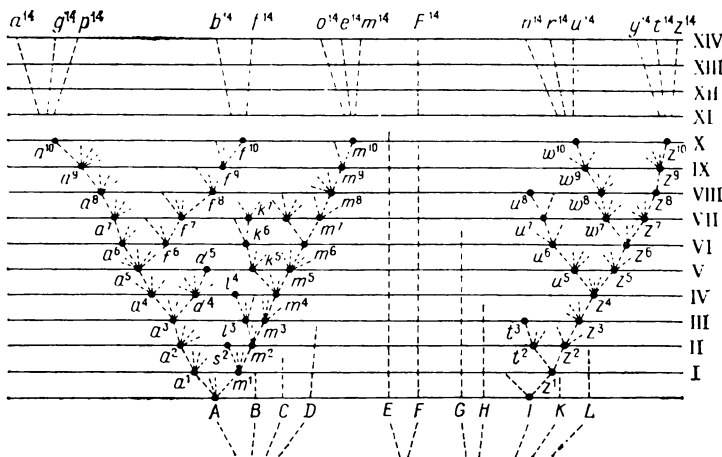


Рис. 8.2. Схема дивергенции видов по Дарвину. Единственный рисунок в «Происхождении видов»: A, B, ..., L — виды обширного рода; штриховые линии, выходящие из A и I, — изменяющиеся потомки этих видов; промежутки между горизонтальными линиями отвечают 1000 или большему числу поколений;  $a^1$ ,  $m^1$  и т. д. — ясно обозначившиеся разновидности;  $a^{10}$ ,  $f^{10}$ ,  $m^{10}$  — новые виды;  $F^{14}$  — вид, сохранившийся без изменений

или ранней гаструлы зародыша в дальнейшем превращается в глаз — это презумптивный, т. е. предполагаемый, глаз. Бластула, гаструла, нейрула — последовательные стадии развития зародыша животного. Шпеман пересаживал презумптивный глаз в разные места более взрослого эмбриона. При этом не получалось ничего особенно интересного — будучи пересажен на место глаза, презумптивный глаз давал глаз, в области уха — часть уха, в области почки — часть почки и т. д. Но если взять тот же участок от более развитого зародыша, на стадии нейрулы, то презумптивный глаз оказывался уже детерминированным глазом — куда бы его не пересадили, он давал только глаз. Схема этих

красивых опытов показана на рис. 8.3. Как говорят биологи,— а они любят специальные термины — тотипотентность участка заменилась унипотентностью, т. е. способность превратиться в любую иную ткань заменилась точно детерминированной способностью к однозначному развитию. Но это и означает возрастание незаменимости, возрастание ценности информации, которая заключена в молекулах, во времени и месте выполнения ими определенных химических функций.

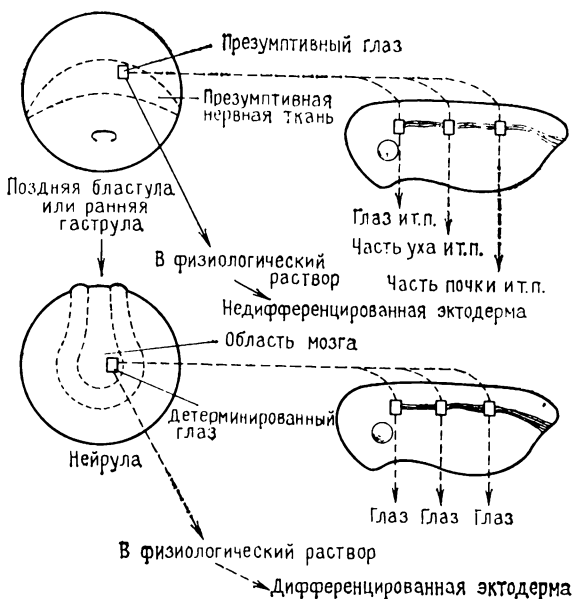


Рис. 8.3. Пересадки презумптивного и детерминированного глаза

Во всех организмах, начиная с бактерий и кончая человеком, фигурирует очень важный белок — цитохром *c*, являющийся необходимым участником так называемой дыхательной цепи. Работа этой цепи химических превращений, сопровождающихся «зарядкой аккумулятора» — синтезом АТФ, в которой запасается химическая энергия, — завершается окислением органических соединений кислородом воздуха, т. е. их превращением в углекислый газ  $\text{CO}_2$  и воду  $\text{H}_2\text{O}$ . Конечно, функционирование дыхательной цепи определяется, как и всё в биологических системах, экспортом энтропии.



Известны «тексты» цитохромов с многих видов. При сопоставлении ценностей, т. е. незаменимых, аминокислотных остатков выясняется, что среди млекопитающих наибольшей ценностью обладает цитохром с человека. Среди птиц — цитохром с пингвинов (совсем по «Острову пингвинов» Анатоля Франса). Эти данные приведены в табл. 7.

Таблица 7

Относительные ценности цитохромов с в условных единицах

<i>Млекопитающие</i>		<i>Птицы</i>	
Человек	0,00	Пингвин	0,00
Макака-резус	-0,10	Курица	-0,05
Осел	-0,34	Утка	-0,30
Лошадь	-0,43	Эму	-0,30
Свинья	-0,58	Голубь	-0,58
Кролик	-0,66		
Кит	-0,88		
Кенгуру	-0,88	<i>Пресмыкающаяся</i>	
Собака	-1,06	Черепаха	-0,80
Слон	-1,22		
Летучая мышь	-1,25		

Приведены разности ценностей. Слева за нуль принята ценность цитохрома с человека, справа — пингвина.

Что же это значит? Конечно, цитохром с не имеет никакого отношения к тому, что человек умнее всех остальных животных. Дело в том, что человек прошел более длительный путь эволюции, на котором менее ценные, т. е. легче заменяемые, аминокислоты заменились на более ценные. Кстати, более ценные аминокислоты являются в общем и более редкими.

Представим себе филателиста, цель которого состоит не в увеличении числа марок в коллекции, но в замене менее ценных марок на более ценные. В случае цитохромов с это и происходит.

Таким образом, ценность информации возрастает в ходе эволюции. Очевидно, что для осуществления такой возможности необходимо наличие информации, обладающей малой ценностью, т.е. некоторой избыточностью. В такой системе происходят замены, повышающие ценность.

В биологических системах постоянно реализуются триггерные ситуации — единичные сигналы, несущие очень малое количество информации, вызывают большие послед-

ствия. Одна молекула колицина, попадающая в бактериальную клетку, убивает ее, один укол иглой неоплодотворенной яйцеклетки лягушки может подвинуть ее к делению, к онтогенетическому развитию (опыты Лёба).

Такого рода триггерные системы функционируют в онтогенезе, обеспечивая дифференцировку клеток и морфогенез — структурообразование. Как уже говорилось, триггерное действие, в котором информация имеет особенно высокую ценность, определяется уже наличным большим запасом подготовительной информации, высокой неустойчивостью.

Одновременно с ценностью информации в ходе развития повышается избирательность рецепции ценной информации. Биологическая система совершенствует свою способность к отбору такой информации. Лягушка реагирует лишь на движущееся насекомое, летучая мышь, пользуясь ультразвуковой локацией, воспринимает лишь отраженные, а не прямые сигналы. Отбор ценной информации лежит в основе всей творческой деятельности человека.

Как мы видели (с. 155), для получения одного бита информации нужно затратить энергию, не меньшую  $kT \ln 2$ . Эта величина есть минимальная цена одного бита любой информации — как ценной, так и не имеющей ценности, не являющейся незаменимой. Отбор именно ценной информации не требует дополнительных энергетических расходов. Для этого достаточно, например, специального устройства мембран рецепторных клеток. Энергетические расходы, связанные с созданием такого устройства, были понесены ранее, на предшествующих стадиях биологической эволюции.

Таким образом, живая система способна отбирать ценную информацию, не внося за это особой платы. Или, иными словами, живая система развивается, приближаясь к состоянию, в котором она платит не меньше  $kT \ln 2$  за один бит именно ценной информации и не платит ничего за невоспринимаемую информацию, лишённую ценности.

### Сложность и незаменимость

В последней своей статье, опубликованной уже посмертно в журнале «Знание — сила», крупнейший советский биолог Н. В. Тимофеев-Ресовский написал, что для построения теоретической биологии необходим третий принцип, кроме двух, уже установленных. Эти два принципа — естественный отбор и конвариантная редупликация. По-

следняя относится к ДНК. Вещество генов удваивается, редуцируется при каждом делении клеток. Конвариантность означает, что мутации, изменения в последовательности нуклеотидов в ДНК, редуцируются также.

В качестве такого третьего принципа можно ввести возрастание сложности. Конечно, млекопитающие сложнее сине-зеленой водоросли. Представляется довольно очевидным, что сложность возрастает в ходе эволюции. Но что все-таки означает «сложность»?

Строгое определение сложности, позволяющее выразить это понятие количественно, дано в работах Колмогорова, Чаитина, Мартина-Лёфа. Сложный объект может быть закодирован некоторым сообщением, последовательностью нулей и единиц. Сложность определяется как минимальное число таких двоичных знаков, содержащих всю информацию об объекте, достаточную для его воспроизведения (декодирования). Другими словами, сложность есть выраженная в битах длина самой экономной программы, порождающей последовательность двоичных знаков, описывающих объект.

Допустим, что имеются два сообщения: 0101010101010101 и 0110001011100101. Какое из них сложнее? Конечно, второе — менее упорядоченное. Программа, генерирующая первое сообщение, гласит:  $(01)^8$  или «напиши 01 восемь раз». Второе сообщение такой сокращенной программы не имеет, программа имеет ту же длину, что и само сообщение.

Другой пример. Сообщается число 3,141 и т. д. Экономная программа есть просто буква  $\pi$ , выражающая отношение длины окружности к ее диаметру.

Примечательно, что определяемая таким образом сложность эквивалентна случайности — случайная последовательность элементов, скажем двоичных единиц, характеризуется сложностью, приближенно совпадающей с выраженной в битах длиной этой последовательности. Любая минимальная программа необходимым образом случайна, не упорядочена. Рассмотрим программу  $P$ , минимальную для генерации ряда двоичных единиц, сообщения  $S$ . Если предположить, что  $P$  не случайна, то по определению должна существовать более короткая программа  $P'$ , генерирующая  $P$ . Можно произвести  $S$  посредством следующего алгоритма: «Вычисли  $P$  из  $P'$ , затем вычисли  $S$  из  $P$ ». В этом случае программа  $P$  не минимальна.

Рассмотрим сложность биологической системы. Конечно, это понятие относительное. Для биолога мозг быка есть

сложнейшая система, требующая тысяч бит для своего подробного описания, но для мясника описание этого же мозга требует не более пяти бит, так как мозг — всего лишь одна из примерно тридцати частей тела быка, идущих в пищу, а  $\log_2 32 = 5$ .

Наиболее сложными объектами в природе являются живые организмы, а среди них — человек. Каждая личность уникальна и не может быть закодирована сокращенной программой. В этом смысле «заменяемых нет». Сказанное относится и к творческим созданиям человека, например к произведениям литературы и искусства. Нельзя дать минимальную программу «Анны Карениной» — невозможен алгоритм для упрощения истинно художественного произведения без утраты его сущности.

В Америке и в Англии существуют краткие конспективные изложения пьес Шекспира или романов Диккенса. Прочитав такие конспекты, обыватель козыряет своей образованностью. Но он получил лишь ничтожную долю информации, содержащейся в произведении литературы. (Об этом см. последний раздел.)

В основе научной биологии лежит объективно существующая систематика, впервые построенная Карлом Линнеем. С точки зрения систематики каждый организм не только индивидуальная особь. Л. Н. Толстой не только великий писатель — он *Homo sapiens*, представитель царства животных, типа хордовых, подтипа позвоночных, класса млекопитающих, отряда приматов, надсемейства человекоподобных приматов, семейства людей, рода *Homo*, вида *Homo sapiens*, подвида *Homo sapiens sapiens* (в отличие от неандертальца *Homo sapiens neanderthalensis*). В пределах каждого подразделения все его представители эквивалентны, описываются одной и той же минимальной программой. Здесь «незаменимых нет». Как представитель вида *Homo sapiens* любой человек, независимо от цвета кожи, подобен любому другому.

Биологическая классификация состоит в нахождении минимальной программы для каждого подразделения, каждого таксона. Эта программа удлиняется, сложность возрастает в иерархической системе живой природы от царства к виду и далее, к индивидуальной особи.

Наука, всегда минимизирующая программу, идет от вида и дальше. Антропология и этнография классифицируют расы и национальности людей, физиология и психология классифицируют проявления генотипа — строение

тела и характеры (например, холерик, сангвиник, меланхолик, флегматик).

Понятие сложности, как мы видели, относительно — оно зависит от уровня рассмотрения, уровня рецепции. На уровне царства человек эквивалентен плодовой мушке, на уровне типа — ланцетнику, на уровне класса — дикообразу, на уровне отряда — лемуру, на уровне надсемейства — шимпанзе, на уровне семейства — австралопитеку, на уровне рода — человеку прямоходящему, *Homo erectus*. Сложность — длина программы — в этом ряду возрастает.

Представляется очевидным, что сложность возрастает и в ходе эволюции. Однако имеются и противоположные случаи. При переходе к паразитическому образу жизни происходит не усложнение, а упрощение. Некоторые животные, живущие в пещерах (например, амфибия протей), утрачивают орган зрения.

Приведем примеры решительного упрощения самцов некоторых животных. Самка морского червя *Bonellia viridis* имеет макроскопические размеры, это сложный организм, обладающий многообразными функциями. Самец, напротив, микроскопичен, живет в половых протоках самки и способен лишь к оплодотворению.

Такое упрощение встречается и у позвоночных животных. В четырех семействах глубоководных рыб-удильщиков существуют особые взаимоотношения между полами. Самец, имеющий размеры, много меньшие самки (у *Ceratis holboellii* самка имеет длину более 1 м, самец — 15 мм!), внедряется в кожу самки, после чего его челюсти, глаза и кишечник редуцируются так, что в конце концов он превращается в придаток, вырабатывающий сперму.

Так что с усложнением дело обстоит отнюдь не просто.

Очевидно, однако, что приведенное определение сложности сходно с определением ценности сообщения как его незаменимости. В то же время понятие ценности богаче. Сложность относится к сообщению в целом. Незаменимость характеризует и отдельные его элементы. Сложность характеризует структуру, незаменимость относится и к функции. Соответственно, при эволюционном упрощении незаменимость, т. е. ценность информации, не убывает, а возрастает.

Мы можем формулировать возрастание ценности информации в индивидуальном и эволюционном развитии как один из важных принципов теоретической биологии. Конечно, этот принцип не независим от естественного отбора.

## Сложность и теорема Гёделя

Проблема сложности встречается с весьма интересными и тонкими математическими вопросами, рассмотрение которых приводит к важным следствиям, имеющим общее значение для науки.

В 1931 г. австрийский математик Курт Гёдель доказал свою знаменитую теорему о неполноте арифметики. Он построил такое утверждение о положительных целых числах, пользуясь языком формальной арифметики, которое не доказуемо. Следовательно, арифметика не полна.

Доказательство теоремы неполноты связано с древним парадоксом Эпименида. Будучи критянином, Эпименид говорит: «Все критяне — лжецы». Спрашивается, говорит ли он правду или ложь? Если это правда, то утверждение Эпименида ложно, так как он сам тоже критянин. Можно перефразировать парадокс более простой сентенцией: «Это утверждение ложно». Эти слова истинны, только если они ложны, и поэтому они не истинны и не ложны. Гёдель заменил «истинность» «доказуемостью» и построил сентенцию «это утверждение не доказуемо» — слова, которые в данной формальной системе доказуемы, только если они ложны. Таким образом, либо ложное положение доказуемо, что запрещено, либо истинное положение не доказуемо, и, следовательно, формальная система не полна — для доказательства положения нужно выйти за ее пределы.

Теорема Гёделя имеет важнейшее значение для науки. Математик Ю. И. Манин пишет (Природа, 1975, № 12): «Успехи математики и математизированных областей знания приводили многих глубоких мыслителей к надежде на существование нескольких универсальных законов, из которых все остальные истины могут быть выведены чисто теоретически... После работы Гёделя, однако, мы можем быть уверенными в беспочвенности этих надежд. Если даже оставить в стороне вопрос, насколько сложен мир, мы знаем, что метод дедуктивных выводов недостаточно мощен. Его не хватает даже на то, чтобы вывести из конечного числа принципов все истинные утверждения о целых числах, формулируемые на языке школьной алгебры: таков смысл теоремы Гёделя»

Все это очень интересно, скажет читатель, но какое отношение теорема Гёделя имеет к обсуждаемой проблеме сложности и незаменимости?

Дело в том, что, согласно теореме Гёделя, нельзя доказать минимальность данной программы, генерирующей или

кодирующей сложное сообщение. Утверждение такого, например, типа: «Сложность последовательности

01101100110111100010

превышает 15 бит», требует доказательства того, что нет более короткого алгоритма для этой последовательности. Искомое доказательство можно получить лишь в формальной системе, более сложной, чем сама эта последовательность. Утверждение о случайности этой последовательности требует определения ее сложности и, следовательно, не доказуемо.

Это не значит, что нельзя найти минимальную программу. Это значит, что нельзя доказать ее минимальность, т. е. логическим путем установить степень незаменимости, т. е. ценность информации, содержащейся в сообщении.

Это имеет общенаучное значение. Задача науки всегда состоит в нахождении минимальной программы, кодирующей и объясняющей исследуемую сложную совокупность фактов. Еще средневековый мыслитель Оккам говорил, что не следует умножать число сущностей сверх минимально необходимого. Эта правильная мысль именуется «бритвой Оккама». Так, закон тяготения Ньютона объясняет и падение яблока и движение планет. Но теорема Гёделя не позволяет доказать минимальность программы логически. Наряду с логикой в науке необходима интуиция, и сказанное можно считать доказательством этого положения. Л. И. Мандельштам говорил, что основное уравнение квантовой механики — уравнение Шредингера — не выведено, а угадано.

Интуиция есть прямое усмотрение истины, не опирающееся на логические доказательства. Научное творчество (и тем более творчество художественное, см. следующий раздел) означает создание новой информации, т. е. запоминание случайного выбора. Случайного, т. е. интуитивного, не доказуемого, не аргументированного логически.

### **Информация и художественное творчество**

Мы уже говорили об универсальности и широкой применимости понятий теории информации. Закljučая эту книгу, остановимся на некоторых информационных подходах к проблемам художественного творчества. Контroversа между физиками и лириками вполне бессмысленна — наука и искусство имеют гораздо больше общего, чем это может показаться, и уж во всяком случае то, что их сближает, много интереснее того, что их разделяет.

Создание подлинно художественного произведения есть создание новой информации, т. е. фиксация, запоминание случайного выбора. Как и в науке, творчество художника детерминировано особенностями его личности и общества, в котором он живет, но эта детерминация скрыта и от самого художника, и от искусствоведов. Она скрыта в тем большей степени, чем вдохновеннее творчество. Логика творчества оказывается неожиданной для самого художника. А. С. Пушкин удивлялся тому, что его Татьяна вышла замуж.

Художественное произведение представляет собой целостную информационную систему. Так, информация, сообщаемая стихотворением, содержится во всем: в содержании, в словаре, в образах, в ритме, в инструментовке, в размере, в рифмах. Разделить эти информационные факторы невозможно. В этом смысле художественное произведение сходно с живым организмом. Оно создано человеком, общающимся с окружающим миром, оно само по себе есть проявление жизни, функция творческого мозга. Будучи опубликованным, стихотворение приобретает самостоятельное существование в качестве неизолированной системы, сохраняющей связь со своим создателем и вступающей во взаимодействие с читателем или слушателем. Стихотворение создает реальную связь с поэтом, живущим в стихе, в принципе, сколь угодно долгую. Богатство эмоций и мыслей Катулла или безымянного автора «Слова о полку Игореве» и через сотни и сотни лет остается достоянием читателя.

Ценность художественной информации есть ее эстетическая ценность, определяемая мерой воздействия на рецептора, обладающего надлежащей подготовкой — способного эту информацию воспринять, прочувствовать и оценить.

Художественная информация — стихотворение, картина, соната — непосредственно дана каждому и каждый вправе сказать, нравится это ему или нет. О вкусах не спорят. Но об оценках спорят. И уж никак нельзя руководствоваться ложным силлогизмом — «мне не нравится значит это плохо». Для компетентной, серьезной оценки произведения искусства нужна подготовка, может быть, не меньшая, чем для оценки научной работы. Нужен тезаурус.

Восприятие художественной информации не сводится к ее регистрации и запасанию. При рецепции происходит и утрата части информации и ее возрастание. Первое тривиально и очевидно — передача любого сообщения обязатель-



но сопровождается шумами. Утрата части информации при восприятии художественного произведения определяется принципиальной неадекватностью сознания автора и рецептора, обязательным различием их индивидуальностей. Невозможность сообщения миру полной информации о своих мыслях и чувствах всегда остро ощущалась художниками. Уже создание стихотворения искажает эти мысли и чувства:

...Мысль изреченная есть ложь.  
(Ф. И. Тютчев)

Возрастание информации при рецепции художественного произведения не тривиально. Оно программирует поток ассоциаций, мыслей и эмоций в сознании рецептора, мобилизует создание им новой информации. Эта информация может остаться в его сознании или сообщена окружающему миру, если рецептор хочет и может поделиться с ним своими переживаниями. В этом и состоит сотворчество художника и рецептора. Под тезаурусом здесь следует понимать не простую сумму сведений, некую «картотеку» прочитанного, увиденного и услышанного, но все интеллектуальное и эмоциональное богатство рецептора, включающее его способность к сотворчеству. Лишенный фантазии и эмоциональности эрудит в этом смысле может оказаться худшим рецептором, чем человек не столь сведущий, но способный к ярким переживаниям.

Необходимым, но еще недостаточным условием ценности художественной информации является ее незаменимость. Где ценность слова выше — в художественном или в научном тексте? Конечно, в первом — если речь идет о хороших стихах или хорошей прозе, то ни одно слово в них не может быть заменено без ущерба целостности информационной системы. Эйнштейн писал «...В музыке Моцарта нет ни одной лишней ноты». Напротив, одно и то же научное положение может быть изложено многими различными способами.

Надо подчеркнуть, что понятие об избыточности информации изменяет свой смысл применительно к художественному произведению. В отличие от нехудожественного, скажем газетного, текста, повторы в искусстве далеко не всегда избыточны, т. е. не всегда лишены новой информации. Орнамент, повторяющийся рисунок изразцов и обоев могут оказывать эмоциональное воздействие именно повторением. Это относится не только к прикладному искусству. Повторный рефрен в стихотворении, повторение мелодии в музыке имеют художественное значение. Это и свидетельствует о

целостности художественного произведения, о невозможности выделения из него рационального содержания, в котором повторения действительно избыточны.

Что же следует считать избыточной, т. е. лишенной ценности, информацией в искусстве? Прежде всего штампы, банальности, повторения действительно пройденного. В отличие от обычного текста, который не нарушается избыточностью, такого типа избыточность разрушает художественное произведение, уничтожает его целостную систему. Достаточно одной штампованной строки для уничтожения всего стихотворения.

Конечно, информационные подходы не могут решить основные проблемы эстетики. Но они позволяют лучше понять эти проблемы.

Ценность художественного произведения определяется вновь созданной информацией. Вообще говоря, ценность тем выше, чем новее, чем неожиданнее эта информация. Новизна есть необходимое, но, конечно, еще недостаточное условие художественной ценности. Неожиданность, новизна, может выражаться разными способами. В басне И. А. Крылова «Гребень» простым народным языком рассказано о том, как мальчик бросил гребешок в реку. Но:

Теперь им чешутся наяды.

Не русалки, а наяды. Возникает комплекс контрастных ассоциаций, объединяющих русскую деревню с античным мифом. Басня писалась в эпоху увлечения классицизмом.

Весна, я с улицы, где тополь удивлен,  
Где даль пугается, где дом упасть боится,  
Где воздух синь, как узелок с бельем  
У выписавшегося из больницы.

(Б. Пастернак)

Неожиданные, контрастные сравнения и образы делают описание весны особенно информативным. Читатель ощущает весну, ее резкий воздух, чувствует «удивление тополя» и «опьянение домов».

Эстетическую ценность имеет новая, незаменимая информация, создаваемая художником. В этом смысле поучительна натуралистическая живопись. Приведем слова С. В. Образцова (Эстафета искусств. — М.: Искусство, 1978). «Абсолютное, документальное сходство человека на портрете или тыквы на натюрморте может поражать, но это еще не искусство и свидетельство не таланта, а только длитель-

ного навыка и терпения. В конце концов это не так уже трудно, и научиться этому может всякий, если у него пять с плюсом за прилежание».

В том-то и дело, что натуралистическая картина, автор которой ставил перед собой цель иллюзорного копирования действительности, содержит минимальное количество новой информации. Создание информации здесь сводится лишь к выбору натуры — к наложению некой «рамки» на копируемый пейзаж, например. Очевидно, что восковые фигуры в музее Тюссо имеют примерно такое же художественное содержание. Однако в последнем случае эстетическая претензия отсутствует. Эстетическая оценка натуралистической картины относится только к объекту изображения, скажем к ландшафту, но не к творчеству художника.

С особенной четкостью «информационная эстетика» выявляется при сопоставлении оригинального художественного текста с его иноязычным переводом. Адекватный перевод стиха невозможен, так как языки различны, а информация содержится в каждом слове и в каждом звуке. Различны и информационные программы в оригинальном и иноязычном текстах — они рассчитаны на читателей с разным уровнем рецепции, с разным тезаурусом. Переводное стихотворение должно стать достоянием поэзии на языке перевода. Поэт-переводчик решает задачу оптимального перекодирования исходной информации на другой язык. Различные информационные планы могут быть неравноценны в стихах разного жанра, стиля и содержания. Переводчик определяет относительную ценность той или иной части стихотворной сущности и сохраняет то, что наиболее ценно, поступаясь менее важным. Задача не менее трудная, чем создание оригинального стихотворения, и успешно решить ее может лишь истинный художник. Естественно, что величайшие русские поэты — Пушкин, Лермонтов, Тютчев и Блок — занимались художественным переводом.

Художественная информация создана в расчете на полноценную ее рецепцию и совершенно неотделима от рецепции. Сама рецепция меняется в пространстве и времени. Было время, когда стихи Некрасова казались широкому кругу культурных русских читателей (Писарев, Плеханов) художественно более ценными, чем стихи Пушкина. Затем ценность Некрасова упала, а позднее возросла вновь, в частности, под влиянием поэтических открытий Блока, показавших, как много дал Некрасов русской поэзии. Эти подъемы и падения — тонкое выражение перемен в индивидуальном и общественном сознании.

Человек растет, обретает новый опыт, новые знания. Меняется его тезаурус, его уровень рецепции. Именно поэтому приходится многократно возвращаться к великим произведениям искусства в течение жизни — каждый раз они звучат по-новому. Гениальность есть неограниченная информативность.

Итак, создание художественного произведения есть создание новой информации, т. е. запоминание случайного выбора. В какой мере это признается самими художниками? В конце концов именно им принадлежит здесь решающее слово.

В юмористическом рассказе Карела Чапека «Поэт» описан печальный случай — автомобиль сбил пьяную нищенку и умчался не остановившись. Немногие свидетели происшествия не запомнили ни номера, ни даже цвета машины. Среди свидетелей был поэт Ярослав Нерад. «Когда произошел несчастный случай, он расплакался как ребенок и побежал домой...» Он тоже ничего не запомнил, но написал странное стихотворение, кончающееся строками:

Умолкла страсть. Безволие... Забвенье.  
О шея лебеда!  
О грудь!  
О барабан и эти палочки — трагедии знаменье!

(Перевод Т. Аксель)

Поэт объясняет следователю, что «поэзия — это внутренняя реальность. Поэзия — это свободные сюрреалистические образы, рожденные в подсознании поэта... Это те зрительные и слуховые ассоциации, которыми должен проникнуться читатель. И тогда он поймет».

И выясняется, что «шея лебеда» — это цифра 2, «грудь» — 3, а «барабан и палочки» — 5. Находят автомобиль с номером 235, и оказывается, что именно он сбил женщину.

Таким образом, информационное сообщение «235» поэт бессознательно, интуитивно перекодировал в сюрреалистические стихи. Но это не перевод, а создание новой информации, связанной с впечатлениями автора. По существу, Чапек построил модель — шутовскую, конечно, — процесса творчества.

Интуиция необходима во всем — в судопроизводстве, в науке, в повседневной жизни, но в искусстве она играет главную роль. Организуя сотворчество с читателем, зрителем, слушателем, искусство «учит вдохновению», учит интуиции. Это не значит, что в искусстве нет логики, что оно не «проверяет гармонию алгеброй». В любом художественном произведении присутствуют и логические, и ин-

туитивные, эмоциональные, элементы. Доля тех и других различна, различны и объем, и качество созданной и сообщаемой информации.

Соотношению логики и интуиции в искусстве посвящена содержательная книга Е. Л. Фейнберга «Кибернетика, логика, искусство» (М.: Радио и связь, 1981).

Очень интересными примерами взаимодействия логического и интуитивного служат произведения Льва Толстого. Два лика предстают перед читателем: гениальный художник, интуитивный, эмоциональный и непосредственный и в то же время — настойчивый проповедник, логически аргументирующий свое понимание истории, религии, науки, искусства.

В многоплановой структуре романа «Анна Каренина» есть все. Есть художественное развитие идеи, выраженной в эпиграфе: «Мне отмщение, и Аз воздам». Есть и другая идея, очень важная для Толстого-проповедника. Левин выражает идеологию автора, он противопоставлен Анне и Вронскому, Каренину и Облонскому. Но в романе имеется антитеза всем героям, в том числе и Левину, антитеза интуитивного искусства логической проповеди.

Пятнадцать страниц, посвященных художнику Михайлову, о которых большинство читателей забыло, принадлежат к лучшим в романе.

Толстой описал художника, раскрыл его психологию, существо его творческой работы. При этом отброшены какие бы то ни было поучения, дидактика. Михайлов — истинный художник, человек предельно эмоциональный, резонирующий на каждое слово, интуитивно понимающий существо искусства. Показано запоминание случайного выбора:

«Бумага с брошенным рисунком нашлась, но была испачкана и закапана стеарином. Он все-таки взял рисунок, положил к себе на стол и, отдалившись и прищурившись, стал смотреть на него.

Вдруг он улыбнулся и радостно взмахнул руками.

— Так, так! — проговорил он и, тотчас взяв карандаш, начал быстро рисовать. Пятно стеарина давало человеку новую позу».

И далее:

«Но, делая эти поправки, он не изменял фигуры, а только откидывал то, что скрывало фигуру. Он как бы снимал с нее те покровы, из-за которых она не вся была видна...»

Через три страницы:

«Он знал, что надо было много внимания и осторожности

для того, чтобы, снимая покров, не повредить самого произведения, и для того, чтобы снять весь покров...»

Та же мысль ранее была высказана Баратынским в стихотворении «Скульптор», посвященном мифу о Галатее:

...Неторопливый, постепенный  
Резец с богини сокровенной  
Кору снимает за корой.

Баратынский и Толстой изображают создание новой художественной информации как выявление информации предсуществующей, скрытой. Но речь идет о свободном выборе

Толстой показал величие искусства, величие художника, стоящего много выше главных героев романа. В малом эпизоде с Михайловым Толстой-художник полностью преодолел Толстого-проповедника.

В известной статье Маяковского «Как делать стихи?» утверждается, что стихотворчество есть трудная производственная работа, имеющая сознательную направленность — «поэзия начинается там, где есть тенденция». Маяковский противостоит романтической традиции, он отвергает вдохновение, интуицию. Стихи «делаются» логически. Эти положения доказываются на примере его стихотворения «Сергею Есенину», в котором тесно спаяны трагизм и острый юмор, мрачная лирика, гротеск и политическая декларация. Все помнят финал этого стихотворения:

В этой жизни  
помереть не трудно.  
Сделать жизнь  
значительно трудней.

Маяковский описывает сознательную (не случайную!) мотивацию выбора чуть ли не каждого слова в стихотворении. В то же время он говорит: «Новизна, новизна материала и приема обязательна для каждого поэтического произведения».

Иными словами — нужно «сделать» новую информацию.

В то же время в статье идет речь о «гуле и ритме», неизвестно откуда приходящем. «Ритм — это основная сила, основная энергия стиха. Объяснить его нельзя...»

Иными словами, реализуется случайный выбор ритма, выбор слов и образов. Название поэмы «Облако в штанах» возникло, как рассказано в статье, в случайном разговоре. Маяковский говорит и о приснившемся образе.

Конечно, тезис о том, что поэзия есть труднейшее производство, никак не противоречит ее интуитивной природе. Мейерхольд сказал, что самоубийства Есенина и Маяков-

ского — результат плохой охраны труда на самом опасном участке производства.

Задолго до Маяковского гораздо дальше в отрицании интуиции, случайности в творчестве пошел Эдгар По. В статье «Philosophy of composition» («Философия сочинения») По рассказывает, как он написал свое знаменитое стихотворение «Ворон». «Я хочу показать, — пишет По, — что ни один пункт в этом произведении не может быть приписан случаю или интуиции — что работа развивалась шаг за шагом до своего завершения с точностью и строгостью умозаключений математической задачи».

По начал с объема стихотворения. Он счел оптимальным объемом сто строк. В конечном счете их оказалось сто восемь.

Наибольшее впечатление производит меланхолическая тональность. Она должна поддерживаться повторным рефреном со звучанием на «эр». По выбрал слово «Nevermore» — «Никогда». Слово должно повторяться, но человек не может быть столь монотонен. Значит — не человек, а птица. Ну, не попугай же! Возникает ворон, который каркает и символизирует несчастье.

Далее По задался вопросом о том, что наиболее меланхолично. «Смерть — был очевидный ответ». Чья смерть? Смерть прекрасной женщины.

Возникла задача объединения лирического героя, оплакивающего умершую возлюбленную, и Ворона, повторяющего «Nevermore». Значит, Ворон должен отвечать на вопросы героя.

В том же духе По аргументирует выбор общей структуры стихотворения, его размер и ритм и т. д.

Таким образом, все рассчитано, продумано заранее и логически развито. Нет места ни интуиции, ни вдохновению, нет случайного выбора и, соответственно, нет создания новой информации. Ситуация парадоксальная — ведь «Ворон» — одно из высших созданий мировой лирики.

Статья По — неправда. Она написана после «Ворона» с целью полемики, борьбы с размытым романтизмом Лонгфелло и других поэтов. Достаточно перечитать стихотворение, чтобы убедиться в том, что логика По целиком рождена его поэтической интуицией — начиная с выбора темы и кончая системой образов, ритмом стиха и т. д.

В речи Александра Блока «О назначении поэта», посвященной Пушкину, сказано:

«Поэт — сын гармонии; и ему дана какая-то роль в мировой культуре. Три дела возложены на него: во-первых,

освободить звуки из родной безначальной стихии, в которой они пребывают; во-вторых, привести эти звуки в гармонию, дать им форму; в-третьих, внести эту гармонию во внешний мир».

Иными словами — создать поэтический порядок из исходного хаоса, создать художественную информацию. Наука устанавливает порядок, реально существующий в природе, преодолевая внешнюю хаотичность явлений. Для такой работы также необходима интуиция — доказательство этого положения основывается на теореме Гёделя. Искусство создает свой, новый порядок, «доказывает недоказуемое», демонстрируя убедительность интуитивного суждения. Науку создают и Моцарт, и Сальери, искусство — только Моцарт.

\* \* \*

Мы начали эту книгу с тепловой машины, а закончили — разговором об искусстве. На первый взгляд сочетание противоестественное. Но в действительности прямой путь ведет от Сади Карно к поэзии, живописи, музыке. Самая главная муза, не изобретенная человеком, а реально существующая — Энтропия. Все, чем отличается этот мир от серого, однородного хаоса, возникло и существует вследствие оттока энтропии в окружающую среду. Отрицательной энтропией питается все живое и все созданное жизнью, а значит, наука и искусство. Человек творит отрицательную энтропию, создавая новую, незаменимую информацию.



*Михаил Владимирович Волькенштейн*

## ЭНТРОПИЯ И ИНФОРМАЦИЯ

Серия «Проблемы науки и технического прогресса»

Редактор *Л. П. Русакова*

Художественный редактор *Г. М. Коровина*

Технический редактор *Е. В. Морозова*

Корректоры *И. Я. Кришталь, О. М. Березина*

ИБ № 12270

Сдано в набор 05.02.86. Подписано к печати 10.07.86.  
Т-16706. Формат 84×108/32. Бумага книжно-журнальная  
Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ.  
л. 10,08. Усл. кр.-отт. 10,5. Уч.-изд. л. 10,05. Тираж  
15 000 экз. Заказ № 2190. Цена 60 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»  
Главная редакция физико-математической литературы  
117071 Москва В-71, Ленинский проспект, 15

Ордена Октябрьской Революции  
и ордена Трудового Красного Знамени  
МПО «Первая Образцовая типография»  
имени А. А. Жданова Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
113054 Москва, Валовая, 28  
Отпечатано во 2-й типографии издательства «Наука».  
121099 Москва, Шубинский пер., 6. Заказ 2840