Эрвин Шрёдингер и отрицательная энтропия

Е. Б. Рудный, 2025, evgenii@rudnyi.ru

Аннотация. Рассмотрено возникновение метафоры энтропии как беспорядка в 19-ом веке. Описана логика появления метафоры отрицательной энтропии в книге Шрёдингера *'Что такое жизнь?'*. Обсуждена нерелевантность обоих метафор и предложена альтернативная метафора на основе свободной энергии.

Ключевые слова: отрицательная энтропия, история термодинамики, свободная энергия, химическая реакция

Содержание

Введение	. 1
Энтропия как беспорядок в 19-ом веке	
Шрёдингер: Порядок, беспорядок и энтропия	
Обсуждение: Порядок и беспорядок	
Обсуждение: Рассмотрение химических реакций	
Список литературы.	

Введение

Эрвин Шрёдингер также известен выражением отрицательная энтропия из книги '*Что такое жизнь*?' [1], которое столь приглянулось биологам и интеллектуалам. Шрёдингер объяснил свой поступок таким образом:

'Рассуждения об отрицательной энтропии встретили сомнения и неприятие со стороны моих коллег-физиков. Первым делом скажу, что если бы я желал угодить только им, то обсуждал бы свободную энергию. В данном контексте это более привычный термин. Однако это сугубо техническое выражение показалось мне лингвистически слишком близким к энергии, чтобы донести до обычного читателя разницу между двумя этими понятиями.'

Однако в результате стремление к популярному изложению с использованием нерелевантной метафоры приводит к распространению неправильных представлений.

Я нисколько не хочу принизить значение книги Шрёдингера 'Что такое жизнь?' (см., например, статью историка Эдварда Йоксена [2]). Надо признать смелость Шрёдингера — то, что он вообще решил написать такую книгу. И без всякого сомнения он имел право провести рассмотрение таким образом, как он это сделал. Что, однако, не должно мешать критиковать его взгляды, в особенности, что касается отрицательной энтропии. Сам Шрёдингер знал статистическую механику, у него есть хороший учебник 'Статистическая термодинамика' (1944). Проблема касается людей, знание термодинамики которых ограничено и которые воспринимают метафоры Шрёдингера в буквальном смысле слова.

Ниже я рассмотрю появление метафоры энтропии как беспорядок; она сложилась к концу 19-ого века и остается в ходу до настоящего времени. Шрёдингер отталкивается от этой метафоры и преобразует ее к виду с использованием отрицательной энтропии. Я опишу логику возникновения метафоры отрицательной энтропии в книге Шредингера, а затем покажу нерелевантность метафоры энтропии как беспорядка и предложу альтернативную метафору на базе понятия свободная энергия.

Энтропия как беспорядок в 19-ом веке

Первый закон термодинамики говорит о сохранении энергии и это поднимает непростой вопрос, что означает при сохранении энергии призыв 'беречь энергию'. Дело в том, что обычно требуется совершение работы, но не вся энергия может быть для этого использована. В термодинамике поэтому говорится о свободной энергии, хотя правильное использование этого термина зависит от условий протекания процесса. Как обычно, подлинное понимание происходящего может быть достигнуто только при работе с уравнениями, но на уровне метафор вполне можно сказать, что общая энергия в системе представляется состоящей из свободной энергии, которую можно использовать для получения работы, и второй части, которая приводит к появлению неизбежных тепловых процессов.

С точки зрения молекулярно-кинетической теории работа связывается с упорядоченным движением, а теплота — с неупорядоченным (беспорядочным). Изменение энтропии в свою очередь связывается с теплотой и отсюда появляется первый путь к метафоре энтропии как беспорядка. В этом приоритет отдается Гельмгольцу [3] — он в 1882 году в ходе такого рассуждения сказал [4]:

'в этом смысле величину энтропии можно было бы назвать мерой беспорядка.'

В этом контексте имелось в виду связь изменения энтропии с беспорядочным движением при теплообмене.

Второй путь к метафоре энтропии как беспорядка связан с уравнением Больцмана для энтропии, которое появилось в 1877 году. Больцман предложил статистическое обоснование возрастания энтропии одноатомного идеального газа в изолированной системе. В исходной статье не было обсуждения порядка и беспорядка, речь шла только о том, что движение к равновесию эквивалентно переходу из менее вероятных состояний к более вероятным [5, с. 191]:

'Если применить эти рассуждения ко второму началу, то величину, которую мы привыкли обозначать как энтропию, можно отождествить с вероятностью соответствующего состояния. ... Система тел, о которой мы говорим, в начальный момент времени находится в некотором определенном состоянии; благодаря взаимодействию между телами это состояние изменяется; согласно второму началу это изменение всегда должно осуществляться так, что полная энтропия всех тел возрастает; в соответствии с нашей теперешней интерпретацией это означает не что иное, как то, что вероятность общего состояния этих двух тел становится все большей; наша система тел всегда переходит от некоторого менее вероятного к некоторому более вероятному состоянию.'

Следовательно равновесное состояние в изолированной системе является наиболее вероятным.

Однако далее менее вероятные состояния были связаны с упорядоченными, а более вероятные — с неупорядоченными (беспорядочными). Сам Больцман перешел на этот язык к концу 19-ого века; приведу цитату из 'Лекции по теории газов' (1895—1898) [5, с. 325]:

'Действительно, наша теория требует только, что всякий раз, когда тела вступают во взаимодействие, начальное состояние образованной из них системы должно быть совершенно исключительным по своим свойствам (упорядоченным, маловероятным); такими свойствами должны обладать лишь очень немногие состояния этой механической системы приданных внешних механических условиях. Этим и объясняется, что система принимает со временем состояния, которым более не присущи такие свойства и которые мы называем неупорядоченными. Так как

большинство состояний системы не упорядочены, мы называем их также вероятными состояниями.

Я не нашел, кто из физиков в период между утверждением Гельмгольца и приведенной цитатой Больцмана первым решился на такое отождествление, но к началу 20-ого века метафора энтропии как беспорядка прочно вошла в обиход физиков. Так, Макс Планк в известных статьях о излучении черного тела без обиняков заявляет 'энтропия означает беспорядок' (1900) и 'энтропия обусловлена беспорядком' (1901) [6]. Это полностью соответствует часто встречающемуся в настоящее время представлению о состоянии равновесия как полного беспорядка — самое вероятное состояние отождествляется с самым неупорядоченным.

Шрёдингер: Порядок, беспорядок и энтропия

При рассмотрении неравновесных процессов и жизни Шрёдингер в шестой главе книги "Что такое жизнь?" [1] отталкивается от метафоры беспорядка на основе уравнения Больцмана для энтропии. В рамках этой метафоры поведение живых организмов представляется загадочным, как разбирается в первых двух разделах "Порядок на основе порядка" и "Живая материя избегает равновесия".

Следует отметить метафоричность речи Шрёдингера уже на этом этапе. Так, Шрёдингер одновременно говорит об изолированной и однородной системе, но у него энтропия возрастает в обоих системах; при этом невозможно понять, что Шрёдингер назвал однородной системой. Шрёдингер в дальнейшем хочет обсуждать возрастание энтропии в организме, но формально это можно сказать только при рассмотрении организма как изолированной системы. Поэтому, по всей видимости, введение метафоры однородной системы соответствует одновременному рассмотрению организма как изолированной системы и как системы, которая обменивается веществом и энергией с окружением.

Шрёдингер объясняет загадочное поведение живого в следующем разделе с выразительным названием 'Он питается отрицательной энтропией'. В нем содержится основной вывод, который будоражит воображение интеллектуалов вплоть до настоящего времени:

'Так, живой организм непрерывно повышает свою энтропию – или, можно сказать, производит положительную энтропию, – тем самым стремясь к опасному состоянию максимальной энтропии, то есть смерти. Чтобы держаться подальше от этого состояния – то есть жить, – организму необходимо постоянно черпать из окружающей среды отрицательную энтропию, которая, как мы сейчас поймем, в действительности является положительной. Организм питается отрицательной энтропией.'

Следует обратить внимание, что одновременно говорится о повышении энтропии (организм — это изолированная система) и взаимодействии организма с окружением (организм не является изолированной системой). Далее Шрёдингер в разделе '*Что такое энтропия*?' объясняет, что энтропия является физической величиной, а в следующем разделе '*Статистическое значение энтропии*' приводит уравнение Больцмана для энтропии:

'энтропия $= k \log D$ '

'D – количественная мера атомной неупорядоченности рассматриваемого тела. Дать точное краткое определение количества D, не прибегая к технической терминологии, не представляется возможным.'

Шредингер приводит примеры, из которых я далее остановлюсь только на одном:

'Постепенное «распространение» сахара по всему объему воды повышает неупорядоченность D, а следовательно (поскольку логарифм D возрастает вместе с D), энтропию.'

Важно отметить, что уравнение Больцмана относится только к изолированной системе. Таким образом Шрёдингер продолжает играть на исходной неоднозначности рассматриваемой системы — то ли организм есть изолированная система, то ли нет.

В заключительном разделе, название которого отражает основную идею '*Организация*, *поддерживаемая путем извлечения «порядка» из окружающей среды* 'Шрёдингер связывает все вместе:

'Если D – мера беспорядка, то обратная ей величина, 1/D, может считаться прямой мерой порядка. Поскольку логарифм 1/D равен отрицательному логарифму D, можно записать уравнение Больцмана следующим образом:

```
- (энтропия) = k log (1/D).
```

Теперь неуклюжее выражение «отрицательная энтропия» можно перефразировать более удачно: энтропия с отрицательным знаком есть мера порядка.'

Идея в целом понятна, хотя в конечном итоге все выглядит трюизмом. Энтропия есть беспорядок, а порядок есть противопоставление беспорядку. Поэтому отрицательная энтропия эквивалентна порядку, который берется из среды. Правда, записанное уравнение является кульминацией использования метафорического языка, поскольку, конечно, не следует ожидать, что энтропия организма в ходе импорта порядка из среды уменьшиться до нуля, как это следует из записанного Шрёдингером уравнения.

В заключение отмечу, что, по всей видимости, Шрёдингер в своем изложении отталкивался от высказывания Больцмана в докладе 'Второй закон механической теории тепла' на торжественном заседании Венской Академии наук 1886 года [7]:

'Поэтому всеобщая борьба за существование живых существ не является борьбой за составные элементы,— составные элементы всех организмов имеются налицо в избытке в воздухе, в воде и в недрах земли — и не за энергию, ибо таковая в изобилии содержится во всяком теле, к сожалению в форме непревращаемой теплоты. Но это — борьба за энтропию, которую можно использовать при переходе энергии с горячего солнца к холодной земле. Чтобы возможно более использовать этот переход, растения распускают неизмеримо огромную поверхность своих листьев и заставляют солнечную энергию, прежде чем она упадет до уровня температуры земной поверхности, выполнять химические синтезы, о которых в наших лабораториях еще не имеют никакого понятия. Продукты этой химической кухни являются предметом борьбы в мире животных.'

Обсуждение: Порядок и беспорядок

Напомню, что при рассмотрении уравнения Больцмана маловероятное было отождествлено с упорядоченным состоянием, а более вероятное — с неупорядоченным. В случае одноатомного идеального газа в рассмотрении Больцмана такой переход еще можно понять. Хотя даже в этом случае можно найти расхождение с обычным представлением о порядке и беспорядке.

Возьмем пример Шрёдингера — растворение сахара в воде. Самое вероятное состояние соответствует идеальному перемешиванию молекул сахара между молекулами воды. Таким образом, беспорядок отождествляется с однородным состоянием раствора, в котором

отсутствуют градиенты концентрации сахара. Для сравнения возьмем окраску стены. Рассмотрим конечное состояние, когда стена имеет однородный цвет и промежуточное состояние, когда на стене находятся отдельные пятна. Последнее соответствует промежуточному состоянию при растворении сахара, в котором еще присутствуют градиенты концентрации. Скорее всего под порядком будет подразумеваться однородный цвет стены, а не промежуточное состояние с пятнами. Хотя, это могут быть вовсе не пятна, а красивый узор. Попробуйте, например, сопоставить порядок в узоре и в процессе растворения сахара в воде.

Далее растворение сахара в воде является хорошим примером ограниченности использования уравнения Больцмана для энтропии — следует только положить в воду побольше сахара. На каком-то этапе растворение сахара прекратится и образуется равновесное состояние из двух фаз — насыщенного раствора сахара и кристаллов сахара. Более того, если удастся приготовить пересыщенный раствор сахара, то из него будет происходить кристаллизация кристаллов сахара. Таким образом, это пример, когда беспорядок в используемой Шрёдингером метафоре будет самопроизвольно переходить в порядок.

Последний пример показывает, что рассмотрение одноатомного идеального газа неприменимо при рассмотрении фазовых равновесий. Это в свою очередь означает, что перенос идей о порядке и беспорядке в одноатомном идеальном газе на живой организм является еще более затруднительным делом. Важно отметить, что вывод Больцмана нельзя распространить на более сложные системы. Потребуется переход к методу ансамблей Гиббса, где появляются свои проблемы — статистическая энтропия Гиббса формально остается постоянной в неравновесном процессе в изолированной системе [8]. Есть некоторые пути в общем случае придать новые смысл уравнению Больцмана для энтропии, но тогда в уравнении будет стоять величина, которую невозможно посчитать и которая никак не будет связана с числом перестановок.

Таким образом, попытка связи порядка и беспорядка с термодинамической энтропией в общем случае является достаточно бесперспективным делом. В этом контексте полезно рассмотреть представление, что живое является примером малоэнтропийного состояния, поскольку это утверждение является следствием метафоры энтропии как беспорядка. Анализ такого утверждения приводит к исходной формулировке Больцмана и к следующей логике: равновесие есть самое вероятное состояние, организм не находится в равновесии, поэтому организм есть маловероятное и тем самым малоэнтропийное состояние.

Проблема обсуждения вероятности состояния при рассмотрении организма упирается однако в выбор пространства состояний для определения этой вероятности. Больцман решил эту проблему для одноатомного идеального газа — вероятность оказалась пропорциональна числу перестановок в фазовом µ-пространстве. Использование таких представлений — вероятность как число перестановок — для организма невозможно даже на качественном уровне. Это не проходит уже в примере насыщенного раствора сахара, что же говорить о живом организме.

Даже вопрос установления равновесия, с которого начал рассмотрение Шрёдингер, не такой уж и простой. Можно согласиться, что равновесие в случае идеального газа быстро устанавливается. Но давайте возьмем алмаз и зададимся вопросом, находится ли алмаз в состоянии равновесия или нет. Ответ будет неоднозначным — алмаз находится в термическом и механическом равновесии, однако не в состоянии химического равновесия. Во-первых, графит более термодинамически устойчив по сравнению с алмазом. Во-вторых, алмаз находится в атмосфере кислорода. В этом случае термодинамически устойчивым состоянием является углекислый газ. Однако в силу кинетических ограничений алмаз не

превращается ни в графит, ни в углекислый газ и поэтому служит хорошим вложением капитала.

Организм точно также находится в атмосфере кислорода. Поэтому формально в качестве состояния химического равновесия живого организма следует рассматривать углекислый газ, воду и оксиды других элементов. Однако сомнительно, что имеет смысл включать такие состояния при введении пространства событий для определении вероятности нахождения организма в текущем маловероятном и поэтому в 'малоэнтропийном' состоянии.

В заключение скажу, что я не возражаю против утверждения, что организм находится в малоэнтропийном состоянии, я только говорю, что в этом утверждении непонятно, что сравнивается с чем.

Обсуждение: Рассмотрение химических реакций

Обсуждение энтропии в цитате Больцмана о 'борьбе за энтропию', а также исходное рассмотрение Шрёдингера в первую очередь касается прохождения химических реакций. В этом случае переход к уравнению энтропии Больцмана выглядит неоправданным, поскольку последнее касается состояния вещества без прохождения химических реакций. Более разумно вернуться к исходной метафоре Гельмгольца — рассмотрение Гельмгольца касалось именно химических реакций. При постоянных температуре и давлению свободной энергией будет энергия Гиббса, поэтому рассмотрим уравнение для изменения энергии Гиббса при протекании химической реакции:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Знак Δ означает изменение при протекании химической реакции, G — энергия Гиббса, H — энтальпия, S — энтропия, T — абсолютная температура. Шрёдингер прав, что понимание этого уравнения потребует технических знаний. С другой стороны, избежать этого уравнения при рассмотрении протекания химических реакций невозможно, поскольку альтернативное использование метафоры энтропии как беспорядка на базе уравнения Больцмана приводит к потере понимания происходящего.

На уровне метафоры вполне можно сказать, что изменение энтальпии характеризует изменение полной энергии, изменение энергии Гиббса связано с упорядоченным движением при совершении работы, а слагаемое T ΔS — с неупорядоченным движением в ходе теплообмена. Такое рассмотрение позволяет понять ход мысли Гельмгольца о связи энтропии с беспорядком.

Правда, Гельмгольц чуть поспешил. В конкретном состоянии системы по-прежнему есть энергия Гиббса, энтальпия, температура и энтропия — это функции состояния. Однако работа и теплота являются характеристиками протекающего процесса, но они не являются функциями состояния. То есть, конкретному состоянию системы нельзя сопоставить работу и теплоту. Таким образом, метафору упорядоченного и неупорядоченного движения в ходе протекания химической реакции нельзя перенести на отдельное состояние системы.

Теперь выпишу рассуждение Шрёдингера [1], в котором он отвергает объяснение на уровне свободной энергии:

'Каким образом живой организм избегает упадка? Очевидный ответ: при помощи еды, питья, дыхания и (в случае растений) ассимиляции – или метаболизма. Это греческое слово означает изменение или обмен. Обмен чем? Без сомнения, изначально подразумевался обмен материей. (Так, по-немецки «метаболизм» называют Stoffwechsel) Абсурдно считать «обмен материей» основополагающим. Любой атом азота, кислорода, серы и т. п. ничем не отличается от других. К чему

ими меняться? В прошлом наше любопытство на время приглушили, сообщив, что мы питаемся энергией. В какой-то очень развитой стране (то ли в Германии, то ли в США, а может, и там и там) в ресторанах в меню, помимо цены, указывают энергетическую ценность каждого блюда. Излишне говорить, что в буквальном смысле это тоже абсурд. Энергоемкость взрослого организма столь же постоянна, как и его материальный состав. А поскольку каждая калория стоит столько же, сколько любая другая калория, непонятно, зачем ими меняться.'

Следует обратить внимание на сходство с аргументацией Больцмана при введении 'борьбы за энтропию'.

Полезно рассмотреть аргументацию Шрёдингера и Больцмана с использованием неживого. Например, бензиновый двигатель; термодинамика началась с рассмотрения теплового двигателя и поэтому такой пример лучше всего показывает возможности термодинамического рассмотрения с точки зрения совершения работы. Еще пример — горящая свеча; этот пример показывает образование структуры на время горения. Обсуждение химических реакций требует вначале достижения понимания происходящего на уровне неживого; только после этого можно попытаться перенести достигнутое понимание на живое.

Перед этим заключение Шрёдингера, которое подчеркивает, что речь в конечном итоге идет именно о химических реакциях:

'На самом деле, в случае высших животных мы прекрасно знаем, какую упорядоченность они потребляют. Речь идет о высокоупорядоченном состоянии вещества в относительно сложных органических соединениях, которые служат им пищей. После использования животные возвращают вещество в деградированном виде — однако не в полностью деградированном, поскольку растения могут употребить его. Естественно, растения получают мощную дозу отрицательной энтропии в виде солнечного света.'

Видно, что это заключение перекликается с 'борьбой за энтропию' Больцмана, только Шрёдингер для согласования с метафорой энтропия как беспорядок придал энтропии отрицательный знак, чтобы сделать из беспорядка порядок. Полезно задуматься, насколько разумно выглядит такое рассуждение при рассмотрении химических реакций в работе бензинового мотора и горении свечи.

Итак, есть устройство, для поддержания работы которого требуется входящее химическое вещество, которое вступает в химические реакции с участием кислородом воздуха, а продукты реакций выводятся из устройства вместе с произведенным теплом. Предложенное выше рассмотрение на уровне свободной энергии сводится к рассмотрению энергетики химической реакции, которая включает в себя упорядоченное движение (изменение свободной энергии) и неупорядоченное (произведение температуры на изменение энтропии).

Попробуем теперь применить взамен такого рассмотрения логику Шрёдингера. Тут встает неразрешимая задача нахождения увеличения беспорядка в состоянии работающего бензинового мотора и горящей свечи. Увеличение энтропии, про которое говорит Шрёдингер, относится только к изолированной системе, а ссылка на однородную систему в его рассмотрении остается непонятной. Можно только попытаться на миг представить пламя свечи и работающий мотор в виде изолированной системы (энтропия возрастает), а потом сразу же возвратиться к обмену энергией и веществом с окружением (энтропия убывает). Не думаю, что такое представление хоть как-то помогает рассмотрению протекающих химических реакцией.

Больцман и Шрёдингер отвергли рассмотрение на уровне обмена материей.

Действительно, при протекании химических реакций общее количество химических элементов не меняется (закон сохранения массы на уровне химических элементов). Однако такое рассмотрение упускает из виду протекание химических реакций, когда на вход подается одно вещество, а выходят из системы другие вещества. В этом смысле процессы в горящей свечи и работающем моторе следует признать обменом материи на уровне превращения химических веществ.

Точно также Больцман и Шрёдингер слишком быстро отбросили рассмотрение энергии в силу закона сохранения энергии — они упустили из виду, что в ходе химической реакции совершается работа и идет теплообмен. Цель введения свободной энергии заключается в отделении совершаемой работы от теплообмена. Переход на уровень энтропии или отрицательной энтропии лишает нас такой возможности.

Более того, нельзя забывать, что термодинамика задает только возможное направление процесса, а протекание реальных процессов связано с кинетикой. В этом смысле выбор исходного вещества связан не только с термодинамическими ограничениями, он также зависит от кинетики протекающих процессов. Так, использование дизельного топлива для бензинового мотора ни к чему хорошему не приведет. Точно также далеко не все высокоупорядоченные вещества в рассмотрении Шрёдингера подойдут для участия в метаболизме организма.

При протекании химических реакций на уровне термодинамики энергия и энтропия связаны между собой и поэтому необходимо использовать метафору свободной энергии, которая включает в себя рассмотрение и энергии, и энтропии. Слово метафора в этом контексте означает, что при переходе к математическим уравнениям появляются дополнительные нюансы, про которые также следует не забывать. Еще раз подчеркну, правильное понимание невозможно без проработки соответствующих уравнений.

В то же время переход на язык только энтропии (метафора энтропии как беспорядка) игнорирует связь энергии и энтропии и тем самым приводит к неправильному пониманию. Вернусь к представлению об организме как малоэнтропийном состоянии. Представим себе быстрое охлаждение организма до очень низкой температуры. Энтропия уменьшиться, порядок сохранится, но организм умрет. Это еще один пример, которые показывает бесполезность использования представления об энтропии как беспорядке.

В заключение отмечу, что в настоящее время космологи вернулись к идее Больцмана о 'борьбе за энтропию' и стали подчеркивать роль низкой энтропии солнечных фотонов в духе того, что важна не энергия фотонов (частота), а энтропия; по всей видимости энтропия чемто завораживает.

Список литературы

- 1. Эрвин Шредингер, *Что такое жизнь?* 1967. Первое издание на английском в 1944 году.
- 2. Edward J. Yoxen, Where does Schroedinger's "What is life?" belong in the history of molecular biology? History of science 17, no. 1 (1979): 17-52.
- 3. Dan Styer, *Entropy as disorder: History of a misconception*. The Physics Teacher 57, no. 7 (2019): 454-458.
- 4. Hermann von Helmholtz, *Die Thermodynamik chemischer Vorgänge*, Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1, 22-39, 2 February 1882. S. 34.
- 5. Людвиг Больцман. Избранные труды. Молекулярно-кинетическая теория газов. Термодинамика. Статистическая механика. Теория излучения. Общие вопросы физики. 1984.
- 6. Макс Планк. Избранные труды. Термодинамика. Теория излучения и квантовая теория. Теория относительности. Статьи и речи. 1975. с. 251 и с. 260.
- 7. Людвиг Больцман, *Статьи и речи*, 1970. *Второй закон механической теории тепла*, с. 3 28. В этой книге опечатка вместо 'борьба за энтропию' стоит 'борьба за энергию'. В оригинале 'ein Kampf um die Entropie'.
- 8. Е. Б. Рудный, Осмысление энтропии в свете свечи, 2025, Глава 2.3, Стрела времени в статистической механики, читать онлайн.