

Fizyka statystyczna

Zespół mikrokanoniczny

P. F. Góra

<http://th-www.if.uj.edu.pl/zfs/gora/>

2016

Granica termodynamiczna

Typowe układy rozważane w termodynamice są *bardzo* duże: mają $N \sim 10^{23}$ cząsteczek i zajmują objętość V równą (co najmniej) N objętości indywidualnych cząsteczek.

Dla uproszczenia rozważań na ogół układy termodynamiczne opisuje się w *granicy termodynamicznej*:

$$\left\{ \begin{array}{l} N \rightarrow \infty, \\ V \rightarrow \infty, \\ \frac{V}{N} = v = \text{const.} \end{array} \right. \quad (1)$$

Uwaga: Jeżeli w badanym układzie *efekty powierzchniowe* grają dużą rolę, granica (1) może nie mieć sensu, a w każdym razie należy ją traktować bardzo ostrożnie.

Twierdzenie Liouville'a

Rozpatrzmy układ N cząstek, a zatem opisywany przez $3N$ zmiennych położeniowych i $3N$ zmiennych pędowych. Układ ten ma hamiltonian H , niezależny od czasu. Energia układu jest zachowana.

Niech $\varrho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) d^{3N} p d^{3N} q$ oznacza liczbę punktów fazowych znajdujących się w chwili t w objętości $d^{3N} p d^{3N} q$ wokół punktu (\mathbf{p}, \mathbf{q}) . (Możemy myśleć o zbiorze różnych warunków początkowych zlokalizowanych w tej objętości.) Równanie Liouville'a powiada, że ewolucja czasowa gęstości fazowej dana jest przez

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = - \{ \varrho, H \} , \quad (2)$$

gdzie $\{ \cdot, \cdot \}$ jest nawiasem Poissona. Jeżeli gęstość fazowa nie zależy jawnie od czasu i jest funkcją hamiltonianu, (2) głosi, że $\frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0$ i gęstość fazowa zachowuje się jak ciecz nieściśliwa.

Postulat równego prawdopodobieństwa

Klasyczna mechanika statystyczna oparta jest na *postulacie równego prawdopodobieństwa a priori*: Gdy układ makroskopowy jest w równowadze termodynamicznej, jego stanem mikroskopowym może być **z równym prawdopodobieństwem** dowolny ze stanów odpowiadających stanowi makroskopowemu.

Możemy wobec tego przyjąć, że w równowadze termodynamicznej gęstość fazowa spełnia

$$\varrho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \begin{cases} 1 & E < H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) < E + \Delta, \quad \Delta \ll E \\ 0 & \text{poza tym} \end{cases} \quad (3)$$

Niech f będzie jakąś wielkością termodynamiczną. Jej średnia zdefiniowana jest jako

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \varrho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d^{3N_p} d^{3N_q}}{\int \varrho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d^{3N_p} d^{3N_q}} \quad (4)$$

gdzie całkowanie rozciąga się po całej przestrzeni fazowej. Fluktuacja kwadratowa tej wielkości wyrażona jest wzorem

$$\sqrt{\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (5)$$

W granicy termodynamicznej (1) fluktuacje znikają, co oznacza, że wielkości termodynamiczne *na ogół* przybierają swoje wartości najbardziej prawdopodobne.

Komentarz: Warunek (5) zachodzi we wszystkich “fizycznie interesujących” przypadkach, ale tak *nie musiałyby być*. Gdy sytuacja taka nie za-

chodzi (na przykład w układach dalekich od równowagi), mechanika statystyczna ma kłopot ☹.

W pewnym sensie oszacowanie (5) wyraża istotę fizyki statystycznej: **Odchylenia od średnich są możliwe, ale są małe.**

Objętość przestrzeni fazowej

Niech $\Gamma(E)$ oznacza objętość przestrzeni fazowej zajmowaną przez zespół mikrokanoniczny o energii E :

$$\Gamma(E) = \int_{E < H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) < E + \Delta} d^{3N}p d^{3N}q \quad (6)$$

Możemy też rozważać objętość ograniczoną powierzchnią o energii E :

$$\Sigma(E) = \int_{H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) < E} d^{3N}p d^{3N}q \quad (7)$$

Możemy wreszcie zdefiniować gęstość stanów układu:

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \quad (8a)$$

Wówczas ($\Delta \ll E$)

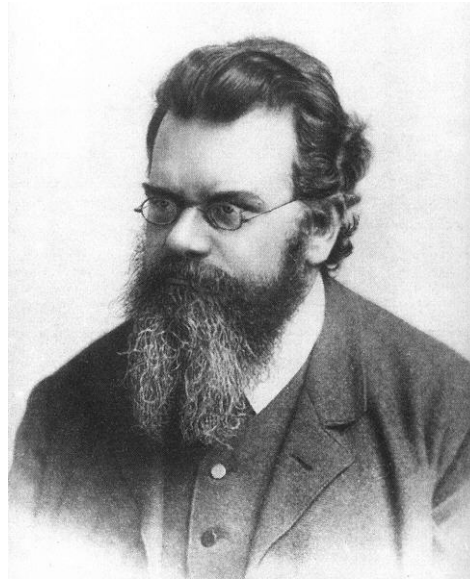
$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) = \omega(E)\Delta. \quad (8b)$$

Entropia w zespole mikrokanonicznym

$$S(E, V) = k \ln \Gamma(E) \quad (9)$$

Tak zdefiniowana entropia *jest funkcją stanu*, a więc jej różniczka jest różniczką zupełną. W ten sposób, na podstawie twierdzenia Carathéodory'ego, dostajemy II zasadę termodynamiki. (Przypominamy, że z założenia *układ jest w stanie równowagi*.)

Czy entropia zdefiniowana poprzez (9) jest ekstensywna?



Ludwig Boltzmann, 1844-1906

Ekstensywność entropii w zespole mikrokanonicznym

Podzielmy układ na dwa podukłady, o N_1, N_2 cząstach i objętościach V_1, V_2 , będących w równowadze. Zakładając, że

- potencjał oddziaływania ma skończony zasięg,
- stosunek powierzchni (w tym “powierzchni styku”) do objętości jest bardzo mały

energię oddziaływania pomiędzy podukładami można zaniedbać. Energia całego układu jest równa

$$E = E_1 + E_2, \quad (10)$$

gdzie E_1, E_2 są energiami podukładów. Entropie tych podukładów są równe

$$S_1 = k \ln \Gamma_1(E_1), \quad (11a)$$

$$S_2 = k \ln \Gamma_2(E_2). \quad (11b)$$

Łączna objętość fazowa podukładów wynosi $\Gamma_1(E_1) \cdot \Gamma_2(E_2)$. Aby znaleźć objętość fazową układu trzeba przesumować po wszystkich możliwych wartościach E_1, E_2 takich, że

$$E < E_1 + E_2 < E + 2\Delta, \quad \Delta \ll E \quad (12)$$

Ponieważ energie muszą być ograniczone od dołu, przyjmijmy, że ograniczeniem tym jest 0, sumować zaś będziemy po przedziałach energii o rozmiarach Δ . Mamy więc

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i) \quad (13)$$

Niech największy wyraz w sumie (13) odpowiada energiom \bar{E}_1, \bar{E}_2 ,

$\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$. Wszystkie wyrazy są dodatnie. Mamy

$$\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2) \quad (14a)$$

$$k \ln [\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] \leq S(E, V) \leq k \ln [\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] + k \ln \frac{E}{\Delta} \quad (14b)$$

Rozważmy granicę termodynamiczną

$$N_1 \rightarrow \infty, \quad N_2 \rightarrow \infty. \quad (15)$$

Możemy założyć, że w tej granicy*

$$\ln \Gamma_1 \sim N_1, \quad \ln \Gamma_2 \sim N_2, \quad E \sim N_1 + N_2 = N. \quad (16)$$

*To znaczy dla N_1, N_2 bardzo dużych, ale skończonych.

W takim wypadku w tej granicy ostatni wyraz po prawej stronie (14b) można pominąć, gdyż Δ jest stałą niezależną od N . Zatem

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + O(\ln N). \quad (17)$$

Oznacza to, że *entropia jest ekstensywna* w granicy termodynamicznej. Innymi słowy, *entropia w zespole mikrokanonicznym, zdefiniowana wzorem (9), jest poprawnie określona* w tym sensie, że spełnia to, czego oczekujemy od entropii: podlega Drugiej Zasadzie Termodynamiki oraz jest ekstensywna.

Uwagi

1. Przypominam, że za wzorem (9) kryje się założenie, że układ termodynamiczny jest w równowadze. Podobnie, podukłady, na który podzieliliśmy układ dowodząc ekstensywności entropii, miały być w równowadze.
2. Założenie o równości prawdopodobieństw a priori oznacza, że na mikrostanach zadany jest jednostajny rozkład prawdopodobieństwa. Jak się przekonamy, jednostajny rozkład prawdopodobieństwa maksymalizuje *entropię informacyjną*.

Zerowa Zasada Termodynamiki

Z (17) wynika, że energie podukładów wynoszą, odpowiednio, \bar{E}_1, \bar{E}_2 . Są to wartości, dla których entropia osiąga maksimum przy warunku $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$, czyli

$$\delta[\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)] = 0, \quad \delta(E_1 + E_2) = 0. \quad (18)$$

Stąd otrzymujemy warunek

$$\left. \frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Gamma_1(E_1) \right|_{E_1=\bar{E}_1} = \left. \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Gamma_2(E_2) \right|_{E_2=\bar{E}_2} \quad (19)$$

Jeśli więc zdefiniujemy temperaturę jako

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad (20)$$

warunek (19) odczytujemy jako

$$T_1 = T_2. \quad (21)$$

Energie podukładów \bar{E}_1, \bar{E}_2 są takie, aby oba pozostające w równowadze podukłady miały taką samą temperaturę.

Z definicji (20) widać, że jeżeli jednostką temperatury ma być kelwin, to stała k w definicji entropii musi mieć *wymiar* stałej Boltzmannna. *Wartość* tej stałej ustala jedynie skalę dla entropii. Możemy więc przyjąć, że to *jest* stała Boltzmannna.

Równoważne definicje entropii

Obliczenia bardzo podobne do tych, jakie doprowadziły do wyrażenia (17) pokazują, że następujące definicje są równoważne:

$$S = k_B \ln \Gamma(E), \quad (22a)$$

$$S = k_B \ln \Sigma(E), \quad (22b)$$

$$S = k_B \ln \omega(E). \quad (22c)$$

Są one równoważne w tym sensie, że różnią się wyrazami rzędu $O(\ln N)$ lub mniejszymi. Różnice te są zatem zanedbywalne w granicy termodynamicznej, przy dodatkowych założeniach o krótkozasięgowości oddziaływań i zanedbywalnym wpływie efektów powierzchniowych.

Kolejne uwagi

A. Temperaturę zdefiniowaną przez (20) nazywamy *temperaturą absolutną*. Zwróćmy uwagę, że została ona wprowadzona przy okazji rozważania (pod)układów, które miały pozostawać we wzajemnej równowadze, a zatem, potencjalnie, mogły wymieniać ciepło. Temperaturę absolutną można wówczas łatwo powiązać z temperaturą empiryczną. Gdybyśmy rozważali układ całkowicie izolowany od otoczenia i taki, w którym nie można wyróżnić części pozostających we wzajemnej równowadze ze względu na przepływ ciepła, temperaturę absolutną wciąż można w myśl (20) zdefiniować, ale nie można jej utożsamiać z temperaturą empiryczną: Mówiąc obrazowo, do układu **całkowicie izolowanego** *nie da się włożyć termometru* ☺.

B. Jeśli rozważamy układy być może duże, ale skończone, a tym bardziej małe, w każdym razie takie, w których wyrazów rzędu $\ln N$ nie można zaniedbać, definicje (22) dadzą *różne* wyrażenia na entropię, a zatem *różne* wyrażenia na temperaturę absolutną. Te zagadnienia są szerzej dyskutowane w pracy N. Spisak, Foton **132**, 16 (2016).

Paradoks Gibbsa

Entropia gazu doskonałego[†] wynosi

$$S = Nk_B \ln(Vu^{3/2}) + Ns_0, \quad u = \frac{3}{2}k_B T. \quad (23)$$

Rozważmy *dwa* gazy doskonałe, o, odpowiednio, N_1, N_2 cząstkach, zajmujące objętości V_1, V_2 , w tej samej temperaturze. Jeśli usunąć przegrodę oddzielającą te gazy, wymieszają się one izotermicznie, a końcowa objętość wyniesie $V = V_1 + V_2$. Entropia całego układu wzrośnie, gdyż każdy z gazów będzie miał teraz dostępną większą objętość:

$$\Delta S = k_B \left(N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_2} \right) > 0. \quad (24)$$

[†]Patrz poprzedni wykład.

Jeśli oba gazy są różne, wynik nie budzi niepokoju i nosi nazwę **entropii mieszania**. Jeśli jednak w obu pojemnikach znajdował się początkowo *taki sam* gaz, otrzymujemy **paradoks**: Entropia zależy od historii (nie jest więc funkcją stanu), a nawet w ogóle nie można jej określić (nie wiadomo, ile razy różne części tego samego gazu uprzednio się ze sobą mieszały),

Rozwiązaniem jest konstatacja, iż **cząstki gazu są nierozróżnialne**. Skoro tak, to $\Sigma(E)$ jest $N!$ razy mniejsze, niż nam się wydawało (stany, które różnią się jedynie zamianą miejsc poszczególnych cząstek są nierozróżnialne), a wobec tego od (23) trzeba odjąć $\ln N!$, otrzymując

$$S = Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} u^{3/2} \right) + N\tilde{s}_0. \quad (25)$$

Nierozróżnialność cząstek jest oczywista na gruncie mechaniki kwantowej. Na gruncie mechaniki klasycznej nie da się jej wytłumaczyć. Gibbs rozwiązał paradoks w sposób czysto empiryczny. Nierozróżnialność cząstek na poziomie klasycznym nazywa się *po-prawnym zliczaniem boltzmannowskim*.

Wyprowadzenie termodynamiki

Odpowiednikiem termodynamicznego procesu kwazistatycznego jest proces, w którym parametry układu (energia, objętość, magnetyzacja, ... — liczba cząstek jest natomiast ustalona) zmieniają się na tyle powoli, że w każdej chwili układ opisywany jest przez zespół mikrokanoniczny. Mamy więc

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V dE + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E dV \quad (26)$$

Zgodnie z (20), pierwsza z pochodnych cząstkowych to odwrotność temperatury bezwzględnej. Widać, że jeśli ciśnienie zdefiniujemy jako

$$p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E \quad (27)$$

z (26) odtworzymy Pierwszą Zasadę Termodynamiki:

$$dE = T dS - p dV . \quad (28)$$

Aby z zespołu mikrokanonicznego wyprowadzić termodynamikę, trzeba wykonać następujące kroki:

- Na podstawie znanego hamiltonianu układu, wyliczyć jedną z trzech wielkości: $\Gamma(E)$, $\Sigma(E)$, $\omega(E)$ (tę, którą wyliczyć jest najwygodniej), gdzie E jest wartością hamiltonianu.
- Korzystając z odpowiedniego ze wzorów (22) wyliczyć entropię.
- Wyrazić E przez S i V . W ten sposób otrzymamy energię wewnętrzną $U(S, V)$.
- Znaleźć funkcje termodynamiczne:
 - ◇ $T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V$ — temperatura bezwzględna,
 - ◇ $p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S$ — ciśnienie,
 - ◇ $F = U - TS$ — energia swobodna Helmholtza,
 - ◇ $G = U + PV - TS$ — energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna)

- ◇ $C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$ — pojemność cieplna przy stałej objętości
- Teraz można stosować cały aparat formalny klasycznej termodynamiki.

Czy wzrost entropii oznacza...

...dążenie do nieporządku?

Jeśli mamy **skończony** układ w zespole mikrokanonicznym, z zasadą równych prawdopodobieństw a priori (czyli w równowadze!), to **entropia tego układu pozostaje stała**. Stanom “uporządkowanym” odpowiada mniej (na ogół **znacznie** mniej) mikrostanów, niż stanom “nieuporządkowanym”, dlatego jeśli wybieramy któryś ze stanów losowo, raczej spodziewamy się otrzymać stan “nieuporządkowany”.

Pojęcia “uporządkowania”, “nieuporządkowania” są — w tym wypadku — narzucane przez obserwatora czy też osobę opisującą, badającą dany układ termodynamiczny.

Z drugiej strony, jeśli układ może wykonywać błędzenie przypadkowe pomiędzy swoimi stanami, nie ma stanów pochłaniających i prawdopodobieństwo dojścia do każdego ze stanów jest niezerowe, to, zgodnie z prawem wielkich liczb, każdy stan prędzej lub później zostanie odwiedzony. Zgodnie z [twierdzeniem Poincaré o powrocie](#), skończony układ o takich własnościach po skończonym, choć długim, czasie powróci dowolnie blisko swojego stanu wyjściowego. Dla układów o rozmiarach termodynamicznych czas powrotu może być **bardzo** długi, dłuższy od czasu życia Wszechświata.

Siły entropowe

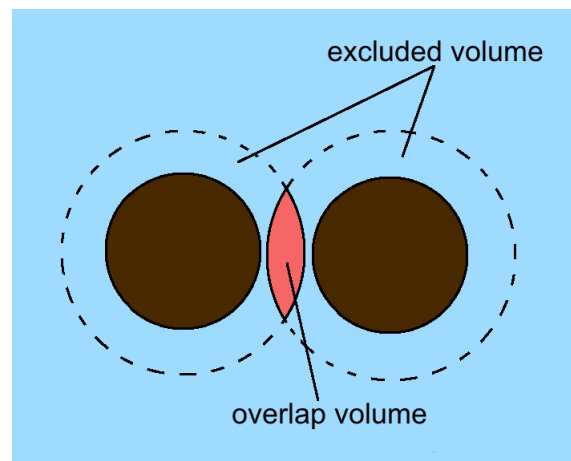
Jeśli natomiast układ podlega ewolucji, to zgodnie z Drugą Zasadą Termodynamiki, zachodzi ona w ten sposób, aby entropia, a zatem także liczba dostępnych stanów, nie malały. W procesach zachodzących spontanicznie, liczba dostępnych stanów na ogół rośnie.

Niekiedy prowadzi to do pojawiania się *sił entropowych*, prowadzących do samoorganizacji, która sprzeczna jest z **naiwnym** rozumieniem “nieuporządkowania”.

Siły entropowe są zjawiskiem emergentnym, opisują dążenie układu do zwiększania entropii, a ich związek z siłami dynamicznymi występującymi w układzie bywa nieoczywisty do wskazania.

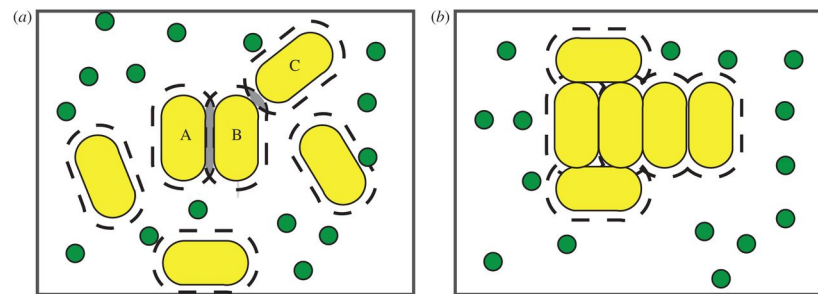
Przykład — mieszanina dużych i małych kulek

Wyobraźmy sobie mieszaninę dużych i małych sztywnych kulek (ang. *binary mixture*). Wokół dużych kulek powstaje *depletion zone* (obszar zubożenia), w którym nie mogą się znaleźć żadne małe kulki.



Dla układu jest entropowo korzystne, aby duże kulki zbliżyły się do siebie, gdyż wówczas ich *depletion zones* przecinają się i nie prowadzą do *niezależnego* powiększenia objętości wykluczonej. (Jeśli niezaniedbywalne są

efekty powierzchniowe, korzystne jest także dociskanie dużych do ścianek naczyń, wokół których również powstaje strefa zubożenia.) **Mniej przestrzeni będzie niedostępnej dla małych kulek.** Stan, w którym większe kulki grupują się, odpowiada większej liczbie możliwych stanów położeniowych małych kulek, choć wygląda na “uporządkowany”.



Gary Dorken, Gail P. Ferguson, Chris E. French and Wilson C. K. Poon, *Aggregation by depletion attraction in cultures of bacteria producing exopolysaccharide* J. R. Soc. Interface (2012) 9, 3490–3502

Ewentualne oddziaływania pomiędzy dużymi obiektami mają jedynie charakter poprawki do efektu czysto entropowego.

Siły hydrofobowe

Cząsteczki wody mogą tworzyć wiązania wodorowe, przy czym każda cząsteczka może “oddać” lub “przyjąć” dwa elektrony. Cząsteczki wody tworzą więc pewną sieć (sic!). Obecność powierzchni zaburza tę sieć, więc cząsteczki wody zmieniają swoje ułożenie aby zminimalizować liczbę zerwanych wiązań wodorowych.

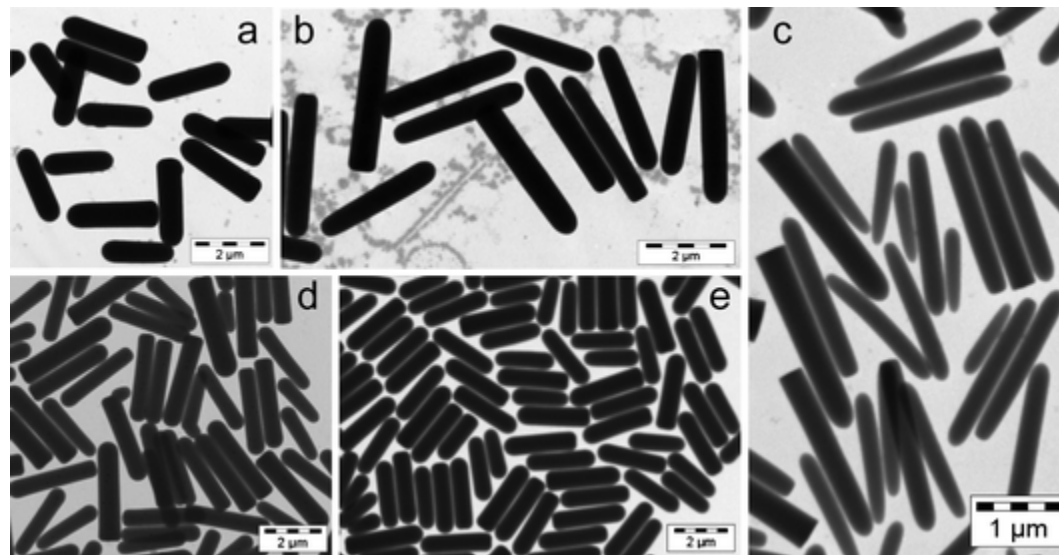


By Staffan Enbom from Finland, Flickr.com

Zjawiska hydrofobowe, a więc siły entropowe, grają także zasadniczą rolę przy zwijaniu białek.

Długie cząsteczki

Długie cząsteczki mają tendencję do porządkowania się równoległego, gdy wzrasta ich gęstość. Jest to także efekt entropowy, związany z minimalizowaniem objętości wykluczonej. Odpowiada on za stabilność nematyków.



Entropia gwiazd



Wielkie obłoki materii galaktycznej, pochłaniające światło gwiazd, są bardzo zimne, ich temperatura sięga zaledwie 10-20 stopni powyżej zera bezwzględnego. Takie obłoki zawierają *większość* materii typowej galaktyki. Z czasem część mgławicy zaczyna się zapadać pod własnym ciężarem.

Zapadając się, materia obłoku przekształca energię grawitacyjną na energię kinetyczną. Gaz stopniowo ogrzewa się i zagęszcza. Jeśli proces grawitacyjnego zapadania się obejmuje dostatecznie dużo materii, w centrum zaczyna panować tak wysoka temperatura, iż zapalają się reakcje termojądrowe, a ciśnienie wytwarzanego w nich promieniowania przeciwstawia się

dalszemu zapadaniu. Rodzi się nowa gwiazda. Cały ten proces zajmuje od kilku do kilkunastu milionów lat.

Czy nie jest on sprzeczny z Drugą Zasadą Termodynamiki?

Gdy mowa o stanach gazu, rozpatrywać trzeba tak dostępne położenia cząstek, jak i dostępne prędkości. Ciemna mgławica jest bardzo zimna, cząsteczki gazu mogą przyjmować prędkości z bardzo ograniczonego zakresu. Gdy mgławica zapada się i ogrzewa, dostępne prędkości znacznie rosną. Ten wzrost z naddatkiem rekompensuje spadek liczby stanów związany ograniczeniem możliwych położzeń cząsteczek. Materia gorącej gwiazdy ma o wiele więcej dostępnych stanów niż materia zimnego obłoku. Znaczy to jednak, iż z punktu widzenia termodynamiki, **zimny obłok jest układem o wiele bardziej uporządkowanym niż gwiazda**, choć przeczy to naszej intuicji. Naiwnie spodziewamy się, że powstanie gwiazdy musi

być związane ze spadkiem entropii, a tymczasem to nieprawda. Narodziny gwiazdy oznaczają wzrost entropii.

Przedstawiony tu model powstawania gwiazd jest **bardzo** uproszczony, wręcz naiwny. Zapadanie się mgławicy na ogół bywa zainicjowane przez katastrofalne zdarzenia kosmiczne, takie jak wybuchy supernowych lub zderzenia galaktyk.

Entropia czarnych dziur

Jeśli jakiś obiekt wpadnie do czarnej dziury, to informacja na temat jego stanów przestaje być dostępna, podobnie zresztą jak informacja na temat stanów obiektów, które utworzyły czarną dziurę — można by zatem niszczyć entropię przez wrzucanie obiektów do czarnych dziur. Entropia czarnej dziury i obiektu przed wrzuceniem byłaby *większa* niż entropia czarnej dziury, która pochłonęła ten obiekt, co byłoby sprzeczne z Drugą Zasadą Termodynamiki.

Jakimś sposobem wyjaśnienia tego paradoksu byłoby przyjęcie, że czarna dziura ma temperaturę zera bezwzględnego, co jednak, po pierwsze, byłoby sprzeczne z twierdzeniem, że czarne dziury promieniują (promieniotwanie Hawkinga), a po drugie, z Trzecią Zasadą Termodynamiki: kolapsujący do czarnej dziury obiekt “chłodziłby się” tym samym do zera.

Sugeruje to przypisanie czarnym dziurom jakiejś entropii, tym bardziej, że — jak się przekonamy — entropia jest miarą brakującej informacji.

Ponieważ *powierzchnia horyzontu zdarzeń czarnej dziury nigdy nie maleje*, Bekenstein i Hawking zaproponowali następującą miarę entropii czarnej dziury:

$$S_{\text{BH}} = k_B \frac{A}{4\lambda_P^2} = k_B \frac{c^3 A}{4G\hbar}. \quad (29)$$

λ_P jest długością Plancka, G stałą grawitacji. Dla nierotującej, nienaładowanej czarnej dziury Schwarzschilda daje to

$$S_{\text{BH}} = 4\pi k_B \frac{GM^2}{\hbar c} \quad (30)$$

Druga Zasada Termodynamiki w obecności czarnych dziur przyjmuje postać: Suma zwykłej entropii S_{ext} na zewnątrz czarnej dziury i całkowitej

entropii czarnej dziury nigdy nie maleje:

$$\Delta S_{\text{ext}} + \Delta S_{\text{BH}} \geq 0. \quad (31)$$

Opisuje to przypadek wrzucania obiektów do czarnej dziury, a także promieniowanie Hawkinga: Na skutek emisji promieniowania Hawkinga powierzchnia horyzontu czarnej dziury maleje, ale entropia powstałego promieniowania z naddatkiem rekompensuje wynikający z tego ubytek entropii Bekensteina-Hawkinga.

Temperaturę czarnej dziury można określić jako temperaturę jej promieniowania Hawkinga. Dla symetrycznej, nienaładowanej, nierotującej czarnej dziury

$$k_B T = \frac{\hbar c^3}{8\pi G M} \quad (32)$$

Dla (hipotetycznej) czarnej dziury o masie równej masie Słońca, temperatura ta wynosiłaby $\sim 6.4 \times 10^{-8}$ K. Entropia takiej czarnej dziury byłaby dwadzieścia rzędów wielkości większa od entropii Słońca.

Z Drugiej Zasady Termodynamiki dla czarnych dziur płynie między innymi wniosek, że gdy dochodzi do koalescencji (złania się) dwu czarnych dziur, powierzchnia horyzontu potomnej czarnej dziury nie może być mniejsza od sumarycznej powierzchni horyzontu dziur, z których ona powstała.

Jeśli rozważamy naładowane i/lub rotujące czarne dziury, opis znacznie się komplikuje. Można pokazać, że w takim wypadku istnieją “ekstremalne” czarne dziury, to znaczy czarne dziury o *najmniejszej* możliwej masie przy zadanym ładunku i kręcie. Takie czarne dziury nie mogą wysyłać promieniowania Hawkinga (gdyż wówczas ich masa spadłaby poniżej minimalnej dopuszczalnej wartości), a więc ich temperatura musi być równa bezwzględnemu zeru. Płynie stąd wniosek, że ekstremalne czarne dziury nie

mogą w rzeczywistości istnieć, gdyż byłoby to sprzeczne z Trzecią Zasadą Termodynamiki.

Z Trzeciej Zasady Termodynamiki wynika także, że odpowiedź na pytanie “Czy czarną dziurę można rozkręcić tak bardzo, aby się rozpadła?” jest negatywna, gdyż można by w ten sposób utworzyć ekstremalną czarną dziurę, co jak widzieliśmy, jest niemożliwe.

