

Некоторые математические аспекты термодинамики

В.А. Зорич

12 января 2015

Содержание

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1. НАПОМИНАНИЯ.

Задача 1.

Задача 2.

2. ПРОДВИЖЕНИЕ К МАТЕМАТИЧЕСКОМУ ОФОРМЛЕНИЮ ПОНЯТИЙ.

Задача 3.

Задача 4.

3. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМАЛИЗАЦИЯ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ И ДВУХ НАЧАЛ ТЕРМОДИНАМИКИ.

3.1. *Дифференциальная форма притока тепла.*

3.2. *Два начала термодинамики на языке дифференциальных форм.*

3.3. *Контактные пути и поверхность равновесных состояний.*

Задача 5.

Задача 6. *Термодинамические потенциалы.*

4. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КОНТАКТНАЯ ГЕОМЕТРИЯ.

4.1. *Термодинамика без тепла.*

4.2. *Адиабатический процесс и контактное распределение.*

4.3. *Интегрируемость распределений и теорема Фробениуса.*

Задача 7.

4.4. *Интегрируемость, связность, управляемость.*

Задача 8.

Задача 9.

5. ДОПОЛНЕНИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ КОНКРЕТИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ИЗВЕСТНЫХ ПОНЯТИЙ И ФАКТОВ.

5.1. *Производная по направлению и теплоёмкость.*

Задача 10.

5.2. *Интеграл по замкнутому контуру, цикл Карно и неравенство Клаузиуса.*

Задача 11.

Задача 12.

6. МАТЕМАТИКА ТЕМПЕРАТУРЫ.

6.1. *Транзитивность термодинамических равновесий и следствия.*

Задача 13.

6.2. *Дифференциальные формы и абсолютная температура.*

Задача 14.

7. ЭКСТРЕМУМЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ.

7.1. *Энтропия, неравенство Клаузиуса и необратимые процессы.*

Задача 15.

Задача 16.

Задача 17.

Задача 18.

7.2. *Свободная энергия и другие термодинамические потенциалы.*

Задача 19.

Задача 20.

8. ЕЩЕ НЕМНОГО О ВТОРОМ НАЧАЛЕ ТЕРМОДИНАМИКИ.

8.1. *Различные формулировки второго начала.*

Задача 21.

Задача 22.

8.2. *Термодинамический формализм.*

8.3. *Контактная форма Гиббса, контактная структура и инволюция Лежандра.*

9. КЛАССИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА И ТЕРМОДИНАМИКА.

9.1. *Неполнота уравнений движения механики сплошной среды.*

9.2. *Волновое уравнение.*

Задача 23. *Скорость звука по Ньютону и Лапласу.*

9.3. *Ещё один пример (сопло Лавала).*

Задача 24. *Эффективная форма сопла реактивного двигателя.*

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

10. КИНЕТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ.

10.1. *Напоминания.*

Задача 25. *Газ в классической и статистической термодинамике.*

Задача 26. *Распределение Максвелла.*

10.2. *Энтропия по Больцману.*

Задача 27. *Энтропия и постоянная Больцмана.*

Задача 28. *Энтропия и информация.*

10.3. *Гиббс и термодинамизация механики.*

Задача 29. *Термодинамизация гамильтоновой системы.*

Задача 30. *Применение статистического интеграла.*

10.4. *Квантовая статистическая термодинамика.*

Задача 31. *Счёт квантовых состояний.*

Задача 32. *Статистический вес и энтропия.*

10.5. *Каноническое распределение.*

Задача 33. *Распределение Гиббса.*

10.6. *Газ, многомерная сфера и малая часть большой системы.*

Задача 34. *Тестирование распределения Гиббса.*

10.7. *Иной подход к распределению Максвелла.*

Задача 35. *Конкретизация.*

ТЕРМОДИНАМИКА КЛАССИЧЕСКАЯ, СТАТИСТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ

11. *НАПОМИНАНИЯ, ОБСУЖДЕНИЯ И ДОПОЛНЕНИЯ.*

11.1. *Энтропия в классической феноменологической термодинамике.*

11.2. *Энтропия в статистической термодинамике.*

- *Кинетическая трактовка температуры.*
- *Энтропия по Больцману.*
- *Статистическая сумма и распределение Гиббса.*
- *Статистический интеграл и термодинамический потенциал.*
- *Энтропия и каноническое распределение Гиббса.*

11.3. *Математические обобщения (Термодинамический формализм).*

11.4. *Энтропийное разнообразие.*

- *Эргодическая гипотеза и динамические системы .*
- *Теорема Пуанкаре о возвращении.*
- *Инвариантные меры, предельные распределения и энтропия.*
- *Энтропия и динамические системы.*
- *Энтропийная размерность.*
- *Демон Максвелла и всё-всё-всё.*
- *Энтропия чёрных дыр.*
- *Энтропия и термодинамические модели в экономике.*

АННОТАЦИЯ

Этот текст в основном адресован математикам, у которых с физической подготовкой дела обстоят ещё хуже, чем у автора.

В.А.Зорич

Москва, 09.01.2015

Изучая математику, в частности, математический анализ, весьма полезно (если не необходимо) видеть как внутриматематические взаимосвязи понятий и фактов, так и их внематематическую жизнь, демонстрирующую удивительные возможности математики. Математика, решая содержательную конкретную задачу, часто находит систему понятий и создает математический аппарат, позволяющий решить и конкретную задачу, и, заодно, многие другие. Важные математические абстракции по этой причине, подобно числу, приобретают универсальную ценность.

Решение и обсуждение задач, которые мы предложим ниже, поможет математику освежить содержание и возможности ряда математических понятий и фактов, увидев их в работе. Физикам это же может прояснить содержание математических формулировок фундаментальных начал термодинамики, а также возможности и ценность соответствующего математического аппарата.

1. НАПОМИНАНИЯ.

*Что мы знаем о лисе?
-НИЧЕГО!
(И то - не все!..)
Б. Заходер. «Гносеология»*

Что мы знаем о числе? Ничего, но знают все.

Что мы знаем о тепле? То же, что и о числе.

Будем считать, что на обывательском уровне всё же каждый разумно использует понятия горячо и холодно. Все даже знают, что если хочешь согреться, то лучше прижаться к тому, что теплее, а не к тому, что холоднее.

Эта, казалось бы, банальность о том, что тепло (некая энергия) переходит от более нагретого тела к менее нагретому, (после определенной словесной доработки) составляет содержание фундаментального принципа (второго начала) классической термодинамики. Таким образом, большинство людей знают второе начало термодинамики, не подозревая об этом.

Некоторые даже слышали о вечном двигателе и даже о том, что он, вроде бы, невозможен по причине сохранения чего-то, называемого энергией. А это уже первое начало термодинамики.

Намеком и в шутливой форме описанные здесь законы, в своей полной

формулировке как раз и составляют содержание двух фундаментальных начал термодинамики. Они лежат в фундаменте не только физики в целом, но и всего современного естественнонаучного мировоззрения.

Ниже мы всё это запишем математически, а пока вспомним, что мы ещё знаем из термодинамики, точнее из житейского опыта. Например, мы знаем, что если тереть ладони друг о друга, прижимая их, они заметно нагреваются. Вместо ладоней, конечно, можно взять два бруска или ещё что-нибудь подходящее. Вообще, трением можно даже костёр разжечь, если вспомнить, как это делали индейцы. От трения многие детали машин и механизмов так разогреваются, что с этим часто уже приходится бороться всякими смазками, уменьшающими трение.

Ещё мы знаем, что если два тела, например, два одинаковых бруска (пусть формы кирпича) прижать друг к другу, то даже если сначала один был горячее другого, через какое-то время температура выровняется и во всей системе двух брусков температура становится одинаковой.

Например, если их начальные температуры были 100 градусов и 0 градусов (пусть в шкале Цельсия), то после выравнивания в термическом равновесии температура повсюду будет 50 градусов.

Иногда нам как раз хочется избежать выравнивания температур, например, зимой, когда на улице холодно, а в доме тепло. Тогда мы ставим стены с теплоизоляцией, состоящей из материалов или сред, плохо проводящих тепло. Для этих же целей люди придумали термос, шубу, варежки и валенки. Напомню, что непроницаемые для тепла перегородки, как и процессы, происходящие без обмена теплом, принято называть *адиабатическими* (от др.-греч. *αδιαβατός* — «непроходимый»). Так что это мы тоже знаем.

Задача 1.

А теперь для разминки первая математическая задачка, решая которую вы, получите что-то, вроде бы, противоречащее второму началу термодинамики: при тепловом контакте брусок, имевший сначала температуру 100 градусов, охладится ниже 50 градусов, передав тепло другому бруску, который в результате окажется при температуре выше 50 градусов.

а. Подобно стенкам, разделяющим в квартире комнаты, разделите каждый из двух брусков пополам адиабатической перегородкой. После этого совмещайте бруски не сразу полностью, а по "комнатам" (по поло-

винкам). Дождавшись в них выравнивания температур, сделайте сдвиг одного из брусков на одну комнату. В результате в бруске, который изначально был при 100 градусах, температура в комнатах будет 25 и 50, а у другого, который изначально был при нуле, температура в комнатах будет 50 и 75. Если теперь в каждом из брусков удалить адиабатическую перегородку, то температура выровняется и в первом будет 37.5, а во втором аж 62.5. В чем дело?

(Пояснение: второе начало термодинамики подразумевает теплообмен и движение к термодинамическому равновесию в термически однородной среде (системе), где нет препятствий к обмену теплом и термодинамически равновесное состояние (неизменное во времени) может быть только тогда, когда температура всюду одинаковая. Если же среда состоит из комнат, разделенных адиабатической перегородкой, то равновесие может быть при любой разности температур в этих комнатах. Комнаты независимы в смысле теплообмена. Эта система не является термически однородной. В ней не происходит выравнивание температур, хотя в каждой из комнат, оно, конечно, происходит.)

б. Если воспользоваться описанным приёмом и поставить не одну, а n адиабатических перегородок, то что получится в конце?

с. Какова предельно возможная здесь теплопередача, то есть каков предел при $n \rightarrow \infty$ окончательных температур брусков после осуществления описанного процесса и удаления перегородок?

Задача 2.

Предыдущая задача напоминает следующую классическую задачу, связываемую обычно с именем Гюйгенса. Два упругих шарика сталкиваются. Если известны их массы и скорости, то можно рассчитать скорости каждого из них после столкновения. (Проделайте это, хотя задача ещё впереди.) Рассмотрим случай лобового столкновения, когда скорости направлены по линии центров. Если масса M одно из шаров много больше массы m другого, например неподвижного, то большой шар почти не заметит столкновения с малышом и, в то же время, малыш приобретет не какую-то могучую скорость, а лишь примерно такую, какую имела эта махина, а она могла двигаться с черепашьей скоростью. Таким образом малышу при этом перешла только очень малая часть кинетической энергии махины M . Чтобы взять у тела M и передать m больше энергии предлагается между ними поставить упругий шарик промежуточной

массы m_1 . Это действительно помогает.

а. Проведите соответствующий расчёт и подберите m_1 оптимально.

б. Если есть возможность поставить не один, а n промежуточных шариков, то как оптимально распределить их массы?

с. Какова предельно возможная энергия, которая таким способом при $n \rightarrow \infty$ может быть передана от M к m ?

Замечание. Есть очень распространённое, важное и пока ещё очень плохо или недостаточно в теоретическом плане описанное явление турбулентности (в жидкости, воздухе, сплошной среде), в котором происходит передача энергии от движений и вихрей одного масштаба к движениям и вихрям, возникающим в других (меньших, реже и больших) масштабах.

Мы немного отвлеклись на валенки, шубы и термосы, только чтобы напомнить, что вы, конечно, знаете ещё, что у различных тел и сред бывает различная теплопроводность, в частности, в пределе можно себе представить даже адиабатические перегородки — идеальные теплоизоляторы, полностью препятствующие контактному теплообмену.

Теперь вернемся к теории и сначала чуть-чуть поиграем в любимую термодинамиками игрушку, знакомую всем со школьной скамьи. В быту это медицинский шприц, велосипедный насос, цилиндр в моторе любого автомобильного двигателя внутреннего сгорания, и многое другое. (Не упоминаю паровые машины, пароходы и паровозы, с которых всё это и началось, поскольку новые поколения молодых людей не встречались с динозаврами, ну, разве что в музеях.)

2. ПРОДВИЖЕНИЕ К МАТЕМАТИЧЕСКОМУ ОФОРМЛЕНИЮ ПОНЯТИЙ.

Итак, рассмотрим газ в цилиндре под поршнем. Поршень можно двигать, меняя объём газа. Стенки цилиндра могут проводить тепло, а могут и, наоборот, изолировать газ от теплообмена с внешней средой.

Играя на бумаге в этот прибор (ключевой элемент как паровой машины, так и современного двигателя внутреннего сгорания), Сади Карно провел один из первых в физике гениальных (и не дорогих) мысленных экспериментов. Двигая поршень, подогревая, а когда надо, охлаждая или теплоизолируя цилиндр, он придумал циклический процесс,

называемый теперь (после некоторых сделанных Клапейроном вариаций) циклом Карно. Карно нашел ответ на вопрос Уатта о возможном коэффициенте полезного действия любой тепловой машины, а заодно, как это случается, сделал великое открытие, которое (после разработки Клаузиусом) стало вторым началом термодинамики. (Идея первого начала по существу тоже присутствовала в рассуждениях Карно.)

Поиграем и мы чуть-чуть. Это поможет нам как принять полезные математические схемы, так и не потерять потом физическое содержание в возникающих абстракциях.

Равновесному термодинамическому состоянию газа отвечают определенные значения характеризующих это состояние параметров, таких, как объём V , температура T , давление P , внутренняя энергия E . Не все они независимы. Объём — внешний параметр, который мы сами можем менять произвольно, а внутренние параметры равновесного термодинамического состояния газа, вообще говоря, меняются согласованно.

Так классический закон Клапейрона утверждает, что между объёмом V газа его давлением P и температурой T в равновесном термодинамическом состоянии газа имеется связь $\frac{PV}{T} = C$ (называемая *уравнением состояния*), где постоянная C зависит только от количества газа.

Если надавить на поршень, понемногу (чтобы не выходить за равновесные состояния) поменяв объём газа на некоторую величину dV (отрицательную, если мы сжимаем газ), то мы совершим работу $-PdV$ (проверьте последнюю формулу, хотя здесь она очевидна, но ниже по этому поводу будет задача). Часть работы пойдёт на увеличение внутренней энергии E газа (который мы, как пружину, сжали), а часть в виде тепла δQ может уйти во внешнюю среду, если наш цилиндр проводит тепло. Если же он адиабатичен, т. е. не проводит тепло, то теплообмена с внешней средой нет, тепловых потерь не будет ($\delta Q = 0$) и просто внутренняя энергия газа E увеличится в точности на величину $dE = -PdV$ проделанной нами работы. Естественно считать, что сам газ при этом совершает работу $\delta W = PdV$. (Например, если бы он выдавил поршень, увеличив объём на $dV > 0$, то, очевидно, он совершил бы работу $\delta W = PdV$.)

В общем случае энергетический баланс состоит в том, что

$$\delta Q = dE + \delta W. \quad (1)$$

Заметим, и это весьма важно, что в отличие от dE дифференциальные формы δQ и δW не являются точными. Это не дифференциалы

функций. Работа, которую надо совершить, например, при изменении объема газа вдвое, зависит не только от начального и конечного значений объема, так же как и возникающий при этом интегральный теплообмен с внешней средой. Обе эти величины существенно зависят от условий, в которых совершается переход из одного термодинамического состояния в другое. Например, если процесс адиабатический, то теплообмена вообще нет. В таком процессе (на таком пути перехода) интеграл от формы δQ равен нулю. На другом пути, соединяющем те же термодинамические состояния, интеграл от формы δQ , как правило, отличен от нуля, если стенки цилиндра проводят тепло. Ясно, что это автоматически относится и к дифференциальной форме работы δW . Именно поэтому мы употребили различные символы дифференциала в фундаментальном равенстве (1). Например, можно было бы не меняя объёма, т. е. вообще без совершения механической работы, изменить состояние газа, подогрев его.

Равенство (1) после замены $\delta W = PdV$ можно переписать в виде

$$\delta Q = dE + PdV. \quad (2)$$

В термодинамически равновесном состоянии внутренние параметры состояния системы (здесь газа) оказываются функциями внешних параметров (здесь он один — объём) и единственного внутреннего параметра — температуры (таким образом в формуле (2) $E = E(T, V)$, $P = P(T, V)$).

В формулах (1) и (2) слева стоит дифференциальная форма притока тепла, интегрирование которой вдоль пути перехода между двумя равновесными термодинамическими состояниями системы (если мы такое интегрирование научимся делать) даст нам полученное системой тепло (которое может быть отрицательным, если система отдала тепло в окружающую среду). Интегрирование формы PdV даст работу системы на этом пути перехода. Интегрирование точной формы dE независимо от пути перехода сведется к разности $E_2 - E_1$ значений внутренней энергии в рассматриваемых термодинамических состояниях.

Все, что пока было сказано (без подробного обсуждения и точных формулировок), имело целью воскресить в памяти читателя самые общие сведения из термодинамики. Они служат мотивировкой того формального определения термодинамической системы, которое будет дано ниже.

Задача 3.

а. В оболочке (например, в воздушном шаре, возможно вовсе не шаровой формы) газ находится при давлении P . Покажите, что элементарная работа газа, связанная с изменением формы оболочки, вычисляется, как и в рассмотренном выше частном случае, по формуле $\delta W = PdV$.

б. Владея аппаратом анализа, прямым расчётом найдите выталкивающую силу, действующую на тело, погруженное на Земле в жидкость или газ и подтвердите знаменитый закон Архимеда.

Задача 4.

а. Уравнение $\frac{PV}{T} = C$ состояния идеального газа показывает, что, наряду с парой (V, T) , в качестве независимых переменных можно было бы взять также пару (P, T) или (V, P) . На плоскости каждой из этих пар координат изобразите линии постоянного объёма (*изохоры*), давления (*изобары*), температуры (*изотермы*), а также попробуйте пока хотя бы схематично, но физически правильно, изобразить *адиабаты* — термодинамические переходы, при которых нет теплообмена с внешней средой.

б. В плоскости координат (V, P) изобразите какой-нибудь замкнутый термодинамический цикл (замкнутую кривую) и свяжите ограниченную этой кривой площадь с работой термодинамической системы (газа) на этом цикле.

с. Все знают частные производные и как дифференцировать неявную функцию. Например, если $F(x, y) = 0$, то $\frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial y} = 1$, а если $F(x, y, z) = 0$, то $\frac{\partial z}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial z} = -1$. Проверьте последнее на законе Клапейрона, считая, что $PV - T = 0$ или $xy - z = 0$. Обратите внимание на неполноту математического обозначения $\frac{\partial y}{\partial x}$, которое физики в термодинамических расчетах себе никогда не позволяют. Они не напишут $\frac{\partial P}{\partial V}$, а напишут $\frac{\partial P}{\partial V}|_T$ или напишут $\frac{\partial P}{\partial V}|_P$ в зависимости от того, какая из пар переменных (V, T) или (V, P) выбрана в качестве независимой. Например, если $xy - z = 0$, то при выборе в качестве независимых переменных пары (x, z) получим $\frac{\partial y}{\partial x} = -\frac{z}{x^2}$, а если в качестве независимых переменных взята пара (x, y) , то, разумеется, $\frac{\partial y}{\partial x} = 0$

3. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМАЛИЗАЦИЯ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ И ДВУХ НАЧАЛ ТЕРМОДИНАМИКИ.

3.1. Дифференциальная форма притока тепла.

Будем считать, что равновесное состояние абстрактной термодинамической системы определяется набором параметров $(\tau, a_1, \dots, a_n) =: (\tau, a)$, где $\tau > 0$ будет играть роль *температуры* T , а $a = (a_1, \dots, a_n)$ — набор *внешних параметров*, которые можно менять, как объём газа под поршнем в рассмотренном выше “игрушечном” примере.

Саму термодинамическую систему в рассматриваемой математической модели отождествим с фундаментальной дифференциальной формой

$$\omega := dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i, \quad (3)$$

называемой *формой теплообмена* или, более точно, *формой притока тепла*. По определению здесь E — *внутренняя энергия системы*, а A_i — *обобщенная сила*, отвечающая вариации координаты a_i (т. е. $\sum_{i=1}^n A_i da_i$ отвечает работе δW системы, связанной с изменением внешних параметров, а сама форма ω соответствует дифференциальной форме теплообмена δQ равенств (1), (2)). Величины E и A_i , естественно, зависят от (τ, a_1, \dots, a_n) . Эти зависимости входят в определение термодинамической системы. Соотношения $A_i = A_i(\tau, a_1, \dots, a_n)$ называют *уравнениями состояния*.

Форма ω , определяющая термодинамическую систему, должна удовлетворять некоторым проистекающим из физики математическим требованиям, которые мы сейчас укажем.

3.2. Два начала термодинамики на языке дифференциальных форм.

Рассмотрим ориентированный путь γ в пространстве равновесных состояний (τ, a) , отвечающий переходу системы из одного равновесного состояния (τ_0, a_0) в другое (τ_1, a_1) . Тогда интегралы

$$\int_{\gamma} \omega = \int_{\gamma} \delta Q, \quad \int_{\gamma} \sum_{i=1}^n A_i da_i = \int_{\gamma} \delta W$$

дадут соответственно количество тепла, полученное системой, и работу системы, связанную с внешними силами, при таком переходе, а интеграл от dE (см. (1), (2)) даст изменение внутренней энергии системы.

Второе начало термодинамики, открытое Карно, трудами Клаузиуса свелось к тому, что для замкнутой кривой γ в пространстве равновесных

состояний имеет место замечательное равенство

$$\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

где T — реальная физическая абсолютная температура. Оно означает, что дифференциальная форма $\frac{\delta Q}{T}$ точна, т. е. является дифференциалом некоторой функции S состояния системы. Именно ее Клаузиус и назвал *энтропией* термодинамического состояния системы. Пока что функция S определена с точностью до аддитивной постоянной. Но чаще всего бывает нужна лишь разность значений этой функции при переходе из одного состояния в другое. В этом случае аддитивная постоянная никакой роли не играет. (Есть, однако, причины, по которым следует считать, что при $T = 0$ энтропия системы во всех состояниях одна и та же. Это теорема Нернста, или, как говорят, третье начало термодинамики. Поэтому при $T = 0$ полагают $S = 0$. На этом и многом другом мы здесь не останавливаемся.) Итак, абсолютная температура T как функция состояния термодинамической системы замечательна тем, что T^{-1} является интегрирующим множителем для дифференциальной формы δQ притока тепла, превращающим ее в точную форму — в дифференциал функции S — энтропии системы.

Формализуя сказанное, будем считать, что в математической модели определяющая термодинамическую систему форма ω такова, что *форма $\tau^{-1}\omega$ является точной*. Функцию S , для которой $dS = \tau^{-1}\omega$, естественно, назовем *энтропией* системы.

Рассмотрим теперь адиабатический процесс. Сейчас это путь γ в пространстве равновесных состояний (τ, a) , идущий вдоль нулевых пространств ($\ker \omega$) дифференциальной формы ω . (В старых обозначениях это сводится к тому, что $\delta Q = 0$ вдоль γ , т.е. нет теплообмена с внешней средой.)

Тогда

$$\int_{\gamma} \omega = \int_{\gamma} dE + \int_{\gamma} \sum_{i=1}^n A_i da_i = E_1 - E_0 + \int_{\gamma} \sum_{i=1}^n A_i da_i = 0, \quad (4)$$

что является законом сохранения механической энергии, который подразумевает первое начало термодинамики.

С учётом введённой функции энтропии равенство (3) можно переписать в виде

$$\tau dS = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i, \quad (5)$$

который показывает, что при постоянном значении температуры τ форма $\sum_{i=1}^n A_i da_i$ является точной относительно переменных (a_1, \dots, a_n) , а именно $d(\tau S - E) = \sum_{i=1}^n A_i da_i$.

Значит такая система, работающая циклически без обмена теплом с окружающей средой или при постоянной температуре, не может быть источником положительной механической работы. Когда говорят о невозможности вечного двигателя (первого рода), как раз имеют в виду, что невозможна система (механизм), единственным продуктом циклической деятельности которого было бы совершение работы без каких-либо изменений в окружающей среде. Это одна из формулировок первого начала термодинамики.

Второе начало тоже имеет несколько формулировок, эквивалентность некоторых из них совсем не очевидна и впечатляет. Созвучная только что сформулированной версии первого начала утверждает, что невозможна система (вечный двигатель второго рода) способная, черпая тепло из огромного теплового резервуара, находящегося при постоянной температуре, преобразовывать его без потерь в работу, т.е. единственным продуктом циклической деятельности такой системы было бы полное превращение получаемой тепловой энергии в механическую работу. Это мы ещё обсудим ниже.

Итак, указана простейшая математическая модель термодинамической системы. Это дифференциальная форма (3), которая с учётом физических требований переписывается в виде (5).

3.3. Контактные пути и поверхность равновесных состояний.

В исходной классической ситуации формуле (5) отвечало соответствующее (2) равенство

$$TdS = dE + PdV. \quad (6)$$

Если вслед за Гиббсом ввести форму

$$\Omega = dE + PdV - TdS, \quad (7)$$

то можно сказать, что любой равновесный термодинамический процесс нашей системы (газа) идет вдоль нулей (ядер $\ker \Omega$) формы Ω .

Поясним сказанное. У нас здесь пять переменных величин E, P, S, T, V , но независимы сейчас только две, поскольку $E = E(T, V)$, $P = P(T, V)$ и $S = S(T, V)$. Значит, возможным равновесным состояниям нашей системы в пятимерном пространстве переменных E, P, S, T, V отвечает какая-то двумерная поверхность Σ . Эволюции нашей системы из одного равновесного термодинамического состояния в другое отвечает кривая, лежащая на этой поверхности. Касательный вектор этой кривой должен быть всегда таким, чтобы форма Ω на нём обращалась в нуль. В каждой точке $p \in \mathbb{R}^5$ пространства векторы, на которых форма Ω обращается в нуль, образуют гиперплоскость $\ker \Omega(p)$, называемую ядром формы в этой точке. Форма Ω , таким образом, порождает в пространстве \mathbb{R}^5 распределение (поле) гиперплоскостей $\ker \Omega$. Термодинамическим процессам разрешается проходить только по таким путям в пространстве \mathbb{R}^5 , которые в каждый момент контактны — касательны к ядру $\ker \Omega(p)$ формы Ω в соответствующей точке пути. Поскольку все рассматриваемые пути должны лежать на поверхности Σ , то сама поверхность Σ в каждой своей точке p контактна — касательна к ядру $\ker \Omega(p)$ формы Ω в этой точке.

Ниже мы об этом поговорим подробнее в контексте контактных форм, контактной структуры, контактной геометрии и лежандровых многообразий. Поверхность Σ окажется лежандровым многообразием контактной структуры, задаваемой в пространстве \mathbb{R}^5 формой Ω .

Поясним ещё, что мы рассматриваем переходы (пути) из одного равновесного термодинамического состояния в другое, идущие только через равновесные термодинамические состояния. Физически это означает, что процессы происходят достаточно медленно, чтобы система успевала перераспределять тепло и чтобы, тем самым, в любой момент систему можно было считать находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Такие медленные процессы часто называют квазистатическими. Но главная их особенность — *обратимость*. Это допущение, конечно, является определённой идеализацией, ибо в основном мы наблюдаем необратимые процессы, типа односторонне направленного процесса контактного теплообмена, о котором мы уже упоминали выше в связи со вторым началом термодинамики.

Всё сказанное о равенстве (6) и контактной форме Гиббса (7) можно повторить в отношении общего равенства (5) и отвечающей ему контакт-

ной формы

$$\Omega = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i - \tau dS. \quad (8)$$

Только теперь мы получим распределение $\ker \Omega$ в пространстве \mathbb{R}^{2n+3} зависимых переменных E, S, A_1, \dots, A_n и независимых переменных τ, a_1, \dots, a_n . Лежандрова поверхность Σ здесь будет иметь размерность $n + 1$.

Заканчивая пока разговор о приведенной математической модели понятия термодинамической системы, отметим, что целый ряд полезных и важных соотношений классической термодинамики, о которых ещё будет речь ниже, с точки зрения математики суть не что иное как равенство смешанных производных функций многих переменных и условия замкнутости или точности дифференциальных форм.

Например, дифференцируя форму (3), учитывая замкнутость формы $\sum_{i=1}^n A_i da_i$ при фиксированном значении τ , находим

$$d\omega = d \sum_{i=1}^n A_i da_i = \sum_{i=1}^n \frac{\partial A_i}{\partial \tau} d\tau \wedge da_i. \quad (9)$$

Если вспомнить, что $\omega = \tau dS$, то отсюда при $1 \leq i \leq n$ получаем

$$\frac{\partial A_i}{\partial \tau} = \frac{\partial S}{\partial a_i}. \quad (10)$$

Задача 5.

а. В формуле (5), определяющей абстрактную термодинамическую систему в равновесии, величины S, E, A_1, \dots, A_n являются функциями независимых переменных τ, a_1, \dots, a_n . Из единственности дифференциала функции $S = S(\tau, a_1, \dots, a_n)$ получите следующие соотношения

$$\tau \frac{\partial S}{\partial \tau} = \frac{\partial E}{\partial \tau}, \quad \tau \frac{\partial S}{\partial a_i} = \frac{\partial E}{\partial a_i} + A_i.$$

б. Учитывая равенство смешанных производных регулярной функции S переменных τ, a_1, \dots, a_n , проверьте, что в термодинамической системе имеют место следующие нетривиальные связи

$$\frac{\partial E}{\partial a_i} + A_i = \tau \frac{\partial A_i}{\partial \tau} \quad \frac{\partial A_i}{\partial a_j} = \frac{\partial A_j}{\partial a_i}.$$

с. Учитывая полученное в пунктах а и б этой задачи или независимо, покажите, что

$$\frac{\partial S}{\partial a_i} = \frac{\partial A_i}{\partial \tau}, \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\tau}, \quad \frac{\partial S}{\partial a_i} \Big|_E = \frac{A_i}{\tau}.$$

Обратите внимание на то, что в последних двух формулах фиксируется, когда вычисляется соответствующая частная производная. В частности, когда вычисляется $\frac{\partial S}{\partial E}$, подразумевается, что соотношение $E = E(\tau, a_1, \dots, a_n)$ разрешается относительно τ и независимыми становятся переменные E, a_1, \dots, a_n .

д. Рассмотрите частный случай термодинамической системы — идеальный газ. Ему соответствует форма (6) и уравнение состояния $P = cT/V$ (закон Клапейрона).

Пользуясь одним из соотношений, полученных выше, покажите, что внутренняя энергия $E = E(T, V)$ идеального газа на самом деле зависит только от температуры T .

Этот факт был установлен Джоулем в знаменитом эксперименте.

Задача 6. Термодинамические потенциалы.

а. Если бы мы вместо переменных τ, a_1, \dots, a_n в качестве независимых взяли E, a_1, \dots, a_n , разрешив уравнение $E = E(\tau, a_1, \dots, a_n)$ относительно τ , то из формулы (5), определяющей термодинамическую систему, мы по одной функции S — энтропии, нашли бы все параметры системы: $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\tau}$, $\frac{\partial S}{\partial a_i} = \frac{A_i}{\tau}$. (Конечно, потом можно или следует вернуться к координатам τ, a_1, \dots, a_n .)

Это подобно тому, как знание одной функции — потенциала векторного поля, если поле потенциально, позволяет восстановить всё поле. По этой причине и в термодинамике характеристические функции, по которым восстанавливается термодинамическая система, т.е. все её параметры, часто называют термодинамическими потенциалами. Мы видим, что в переменных E, a_1, \dots, a_n таким потенциалом является *энтропия*.

В переменных τ, a_1, \dots, a_n характеристической функцией термодинамической системы будет функция $\Psi = E - \tau S$, называемая *свободной энергией*. Проверьте это и покажите, что $\frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = -S$, $\frac{\partial \Psi}{\partial a_i} = -A_i$, $E = \Psi - \tau \frac{\partial \Psi}{\partial \tau}$. Заметим, что, как видно из этих формул, свободная энергия является также потенциалом поля сил (A_1, \dots, A_n) при постоянном значении температуры, а энергия системы получается преобразованием Лежандра свободной энергии по температуре.

в. Рассмотрим термодинамическую систему (типа газа), определяемую соотношением $\delta Q = dE + PdV$ или $TdS = dE + PdV$, где $E = E(T, V)$ и $P = P(T, V)$. В качестве независимых переменных здесь, наряду с парой (T, V) можно было бы выбрать любую из пар (E, V) , (T, P) , (S, V) , (S, P) . Каждому такому выбору соответствует своя характеристическая функция термодинамической системы. Используя правило дифференцирования произведения функций и элементарные преобразования дифференциальных выражений, покажите, что указанным парам координат будут отвечать следующие термодинамические потенциалы: *энтропия* $S(E, V)$; *свободная энергия* Ψ или $F = E - TS(T, V)$; *свободная энтальпия* $\Phi = F + PV(T, P)$; *энергия* $E(S, V)$; *энтальпия* $H = E + PV(S, P)(= \Phi + TS)$.

Свободная энергия ещё называется *свободной энергией Гельмгольца*, а свободная энтальпия ещё называется *свободной энергией Гиббса* и часто обозначается символом G .

Дополнительный аргумент, почему характеристические функции называют термодинамическими потенциалами, состоит в том, что их экстремумы определяют стационарные состояния системы или её возможности (например, совершить работу) при тех или иных ограничениях. Об этом ещё будет немного сказано ниже.

4. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КОНТАКТНАЯ ГЕОМЕТРИЯ.

4.1. Термодинамика без тепла.

Мы уже много что сказали о тепле, так и не определив само понятие. Как это ни парадоксально, для термодинамики оно и не требуется. Точнее, куда лучше понимать, что это форма энергии, а не какая-то особая тепловая жидкость, которая переливается из одного сосуда в другой.

Обратите внимание, начав с равенства (1), мы закончили определением (3) и (5), где формально уже вообще не было никакого δQ и тепла, хотя привычная житейская терминология очень удобна и мы от нее не откажемся, если надо будет что-то пояснить, угадать, предвидеть.

Мы заметили вслед за Гиббсом, что равновесные термодинамические процессы (переходы) идут вдоль нулей (распределения ядер) формы (7), или формы (8) в общем случае.

Аналогично, адиабатические переходы (изменения состояния термодинамической системы без теплообмена с внешней средой) идут вдоль нулей формы δQ равенства (1) или формы ω в определении (3) термоди-

намической системы. С учётом физических требований, предъявленных к форме ω , мы переписали (3) в окончательном виде (5). Из равенства (5) видно, что адиабатические процессы идут вдоль уровней функции S — энтропии. Итак, при равновесных адиабатических процессах (переходах) энтропия системы не меняется! То есть, адиабаты это изоэнтропы равновесной термодинамической системы. Следовательно, если значения энтропии двух состояний различны, то такое соединение между ними заведомо невозможно.

Более того, физики давно прекрасно знают, что даже с нарушением условия равновесности промежуточных состояний невозможно адиабатически перевести систему из состояния с большим значением энтропии в состояние с меньшим значением энтропии.

Например, если газ в адиабатически изолированном от внешней среды цилиндре удерживается перегородкой в половине цилиндра, то после удаления перегородки он заполнит весь цилиндр и через какое-то время успокоится в новом равновесном термодинамическом состоянии. Энтропия нового состояния (как вы вскоре сами подсчитаете) больше, чем энтропия исходного состояния и, значит, без теплообмена с внешней средой невозможно вернуть газ в исходное состояние. Переход из первого состояния во второе (когда газ заполнил всю ёмкость) происходил адиабатически (без обмена теплом с внешней средой), но не через равновесные (обратимые) состояния, иначе бы энтропия не изменилась. Процесс этот необратим. Физики даже знают (и вы вскоре узнаете тоже) следующий общий факт: любые два равновесных состояния соединимы адиабатически по крайней мере односторонне. Если энтропия состояний разная, то соединимы заведомо только односторонне (необратимо). В контексте сказанного выше, это заодно означает, что постулированный адиабатический переход между такими состояниями системы был осуществлен (как в примере с газом) не через равновесные (обратимые) состояния. Мы видим, что даже занимаясь равновесной термодинамикой, порой полезно и даже нужно привлекать неравновесные состояния для прояснения ситуации и возникающих вопросов.

Теперь, переходя к более точным в математическом плане утверждениям и формулировкам, оглянемся немного назад и заметим, что к основному равенству (5) от соотношения-определения (3) нас привели продиктованные физикой ограничения на форму ω , вошедшие в определение абстрактной термодинамической системы. Эти ограничения возникли из требований фундаментальных принципов (начал) термодинамики. В ма-

тематическом плане они были выражены тем, что, как открыл Карно и в явном виде сформулировал Клаузиус, в обратимых термодинамических циклах всегда $\int \frac{\delta Q}{T} = 0$, где T — температура. Не обсуждая (пока) ни понятия тепла, ни температуры, мы, сразу же наложили соответствующее требование точности формы $\tau^{-1}\omega$ в общем определении (3) абстрактной термодинамической системы и привели дело к окончательной записи (5), в которой уже автоматически всё учтено.

Оказывается, и это показал Каратеодори, математика приводит от формы (3) к основному соотношению (5) из, казалось бы, значительно более простого положения, которое известно физикам даже больше, чем понятия точности или замкнутости дифференциальных форм. В то же время оно очень математично, точнее, легко формализуется. Его-то Каратеодори и принял за исходную аксиому. Оно, как это на первый взгляд ни удивительно, эквивалентно второму началу термодинамики, поскольку его нарушение почти непосредственно ведёт к построению вечного двигателя второго рода (вы сами в этом убедитесь ниже).

Аксиома Каратеодори гласит: *В любой окрестности равновесного состояния термически однородной термодинамической системы есть равновесные состояния, в которые нельзя перейти адиабатически (то есть без обмена теплом с внешней средой, или вдоль ядер формы ω).*¹

После этого начинается математика, которая приводит к тому, что было изложено выше. Эта математика имеет геометрический аромат и интересна сама по себе теми вопросами, которые она ставит и решает. К ней мы и переходим.

А пока только заметим, что с точки зрения уже изложенного эта аксиома не представляет никакой неожиданности. Например, мы понимаем, что при равновесных адиабатических переходах энтропия сохраняется, поэтому соответствующий путь перехода в пространстве равновесных состояний полностью лежит на поверхности определенного уровня функции энтропии. Такой путь не может привести в состояние, лежащее на другом уровне энтропии, даже если этот другой уровень проходит рядом.

Математика тут в том, чтобы наоборот, исходя из аксиомы несоединимости, доказать все установленные выше свойства формы ω , включая наличие у неё интегрирующего множителя и последующее построение функции энтропии.

Заметного нового физического содержания в такой реконструкции

¹См. ссылку на странице 48.

известного, казалось бы, мало. Однако, последовательное математическое построение теории обычно сопровождается сокращением исходных фундаментальных принципов при одновременном расширении охватываемых ими конкретных явлений и следствий. Это общий принцип науки, который позволяет классифицировать явления и глубже понять их природу, исследуя соответствующие математические модели.²

4.2. Адиабатический процесс и контактное распределение.

Приведенная выше аксиома Каратеодори констатирует физическую закономерность, касающуюся адиабатических переходов между термодинамическими состояниями.

Дадим ее полную математическую формулировку и проанализируем, к каким математическим вопросам и последствиям она приводит.

У нас имеется дифференциальная 1-форма ω (см. формулу (3)).

В каждом касательном пространстве к пространству состояний термодинамической системы имеется гиперплоскость $\ker \omega$, на векторах которой форма ω равна нулю. Эти касательные гиперплоскости $\ker \omega$, ядра формы ω , распределены по всему пространству M состояний. Обозначим это *распределение* символом H . Возникает пара (M, H) — пространство с распределением касательных гиперплоскостей. Путь γ в M будем считать *допустимым*, если он в любой своей точке касается соответствующей плоскости распределения H .

²Не случайно среди 23 проблем, сформулированных Гильбертом в 1900 году на рубеже веков, под номером 6 фигурировала задача математического изложения разделов физики, где математика имеет определяющее значение. Хотя там конкретно назывались только Теория вероятностей (по-видимому, с прицелом на статистическую физику) и Механика, но это было время, когда уже была классическая термодинамика, когда исследования излучения абсолютно чёрного тела уже привели Планка к открытию квантов и последовавшей за этим эры квантовой теории, когда Пуанкаре анализировал и уравнения Максвелла, и термодинамику, когда Больцман заложил основы статистической механики, когда Гиббс придал классической и статистической термодинамике математический облик. Впереди ещё была теория броуновского движения, специальная и общая теория относительности Эйнштейна, в написание уравнений которой существенный вклад внёс сам Гильберт. Возможно, работа Каратеодори «Об основах термодинамики», написанная в 1909 году в русле общей тенденции математизации теоретической физики, была отчасти стимулирована и докладом Гильберта. Что же касается теории вероятностей, конкретно обозначенной в шестой проблеме Гильберта, то самую удачную систему аксиом, на которой теперь строится эта теория, предложил А.Н.Колмогоров.

Вопрос: всегда ли можно соединить две точки пространства M допустимым путем? (Считаем, что M — гладкое, связное многообразие.)

Аксиома Каратеодори утверждает, что отвечающая термодинамике форма ω такова, что в окрестности любой точки пространства M есть точки, в которые из нашей точки нельзя попасть допустимым путем.

Забывая теперь на время о термодинамике, обратимся к возникшим чисто математическим понятиям, структурам, объектам и вопросам.

Пусть M — гладкое, связное n -мерное многообразие и H — распределением касательных гиперплоскостей (размерности $n - 1$) на нем.

Плоскости распределения H часто называют *горизонтальными*, а идущие вдоль них *допустимые* пути часто также называют *горизонтальными* или *интегральными*.

Например, если на M транзитивно и свободно (т. е. без неподвижных точек) действует некоторая группа диффеоморфизмов, то касательная гиперплоскость в одной точке, разнесенная по M преобразованиями группы, породит распределение H на M .

Нигде не вырождающаяся в нулевую дифференциальная 1-форма ω на M , как мы видели, порождает распределение $H = \{\ker \omega\}$ на M .

4.3. Интегрируемость распределений и теорема Фробениуса.

Распределение H на M называется *интегрируемым*, если у него есть интегральная поверхность, т. е. такое подмногообразие, что в каждой его точке соответствующая плоскость распределения H является касательной плоскостью подмногообразия.

Например, если бы распределение H было одномерным, точнее, задавалось векторным полем, то по основной теореме существования решений дифференциальных уравнений оно всегда было бы интегрируемым (через каждую точку проходит интегральная кривая).

В общем случае это, как известно, не так.

Задача 7.

а. Рассмотрите следующий пример: $H = \{\ker \omega\}$, где $\omega = ydx + dz$ в \mathbb{R}^3 . Покажите, что обходу замкнутого контура в плоскости координат x, y отвечает незамкнутая интегральная кривая в \mathbb{R}^3 — “виток спирали” с шагом, равным площади, охваченной контуром.

б. Изобразите хотя бы схематично, но правильно, распределение $H =$

$\{\ker \omega\}$, где $\omega = ydx + dz$ в \mathbb{R}^3 . Попробуйте совершить переход по допустимой (контактной) кривой этого распределения из начала координат в точки $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$ и в произвольную точку (x, y, z) пространства.

с. Если любые точки пространства можно соединить допустимыми путями распределения, то в пространстве естественным образом возникает новая метрика, в которой расстояние между точками измеряется нижней гранью длин допустимых кривых, соединяющих эти точки. Проверьте, что это действительно метрика. Она называется *метрикой Карно-Каратеодори*.

d. Покажите, что какой бы путь в пространстве вы ни взяли, в любой (даже сколь угодно малой) его окрестности имеется допустимый для указанной формы ω путь с тем же началом и концом. Например, это относится и к прямолинейному отрезку, соединяющему точки. Но это не противоречит только что введённому понятию метрики Карно-Каратеодори, точнее, заявлению о том, что она не совпадает со стандартной евклидовой метрикой евклидова пространства. Обратите внимание на то, что по мере уменьшения окрестности исходной кривой приближающаяся её допустимая кривая становится винтообразной, со все более мелким шагом винта, что в итоге влияет на длину.

e. Напишите дифференциальную форму, задающую в пространстве \mathbb{R}^3 распределение нормальных плоскостей к винтовым линиям с осью z и фиксированным шагом k .

f. Проверьте, что порождаемое невырожденной гладкой дифференциальной 1-формой ω распределение касательных гиперплоскостей $H = \{\ker \omega\}$ интегрируемо, лишь когда $d\omega = 0$ на соответствующих плоскостях $\ker \omega$.

g. Покажите, что предыдущее условие равносильно следующему условию Фробениуса интегрируемости распределения $H = \{\ker \omega\}$:

$$\omega \wedge d\omega = 0. \quad (11)$$

Проверьте, что указанная в пункте а задачи форма и форма, полученная вами в пункте е, неинтегрируемы.

h. Для распределения k -мерных плоскостей, заданного на n -мерном многообразии в виде общих нулей $n - k$ всюду независимых гладких диф-

ференциальных 1-форм $\omega_1, \dots, \omega_{n-k}$, т. е. когда плоскости этого распределения H получены пересечением гиперплоскостей $\ker \omega_1, \dots, \ker \omega_{n-k}$, критерий интегрируемости распределения H состоит в том, что $d\omega_i = 0$ на плоскостях распределения H для каждой из форм ω_i . Проверьте, что это равносильно выполнению следующих условий

$$\omega_1 \wedge \dots \wedge \omega_{n-k} \wedge d\omega_i = 0, \quad 1 \leq i \leq n - k. \quad (12)$$

4.4. Интегрируемость, связность, управляемость.

Теперь вернемся к вопросу соединимости точек пространства допустимыми путями. Такой вопрос возникает и в теории управления, где слово «соединимость» заменяется термином «управляемость».

У нас этот вопрос возник в связи с термодинамикой, адиабтическими процессами и аксиомой Каратеодори.

Этот вопрос непосредственно связан с вопросом интегрируемости соответствующего распределения H гиперплоскостей. А именно, интегрируемость и соединимость взаимно дополнительные: интегрируемость — несоединимость, соединимость — неинтегрируемость.

В самом деле, если распределение H гиперплоскостей интегрируемо, то любой контактный к нему допустимый путь не может покинуть интегральную поверхность распределения. Значит, в окрестности любой точки есть точки многообразия, недостижимые из нее допустимым путем.

Каратеодори доказал, что для распределения гиперплоскостей локально справедливо и обратное утверждение: несоединимость — интегрируемость

Задача 8.

а. Попробуйте доказать эту теорему Каратеодори в случае распределения двумерных плоскостей в трехмерном евклидовом пространстве.

б. Покажите, что из теоремы Каратеодори следует, что форма ω , задающая распределение $\ker \omega$, локально допускает интегрирующий множитель, умножение на который делает форму точной — дифференциалом dS некоторой функции S .

с. Покажите, что любая дифференциальная 1-форма интегрируема (задает интегрируемое распределение) тогда и только тогда, когда её можно сделать точной (полным дифференциалом) путём умножения на

некоторую функцию. Такая функция и называется *интегрирующим множителем*.

d. Выясните, как связаны между собой интегрирующие множители одной и той же дифференциальной 1-формы.

После этого вернитесь к пункту b этой задачи и заметьте, что, правильно распорядившись шкалой температур, можно считать, что интегрирующий множитель таков, что выполнено соотношение (5), определяющее термодинамическую систему и учитывающее фундаментальные принципы (начала) классической термодинамики. О температуре и физических требованиях к ней будет отдельный разговор и соответствующая задача,

Заканчивая раздел, добавим, что в терминах скобок Ли условия интегрируемости и соединимости формулируются следующим образом.

Пусть e_1, \dots, e_k гладкие линейно независимые в каждой точке векторные поля на многообразии M , порождающие распределение H семейства k -мерных касательных плоскостей.

Для интегрируемости распределения H необходимо и достаточно, чтобы скобки Ли $[e_i, e_j]$ порождающих распределение полей не выходили за плоскости распределения.

Для того чтобы локально (а на связном многообразии и глобально) любые точки многообразия были соединимы допустимым для распределения H путем, достаточно, чтобы итерации $[[e_i, e_j] \dots]$ скобок исходных полей e_1, \dots, e_k порождали базис всего касательного пространства к многообразию в каждой точке многообразия.

Эти формулировки и условия Фробениуса связывают известные в исчислении дифференциальных форм соотношения Картана. (Вообще, язык дифференциальных форм дуален языку векторных полей.) Если X и Y — гладкие векторные поля, а ω — 1-форма на многообразии, то

$$d\omega(X, Y) = X\omega(Y) - Y\omega(X) - \omega([X, Y]),$$

где $X\omega(Y)$ и $Y\omega(X)$ — производные Ли функций $\omega(Y)$ и $\omega(X)$ вдоль полей X и Y соответственно, а $[X, Y]$ — скобка (коммутатор) этих векторных полей.

В общем случае формы ω порядка m мы имеем

$$d\omega(\xi_1, \dots, \xi_{m+1}) = \sum_{i=1}^{m+1} (-1)^{i+1} \xi_i \omega(\xi_1, \dots, \widehat{\xi_i}, \dots, \xi_{m+1}) +$$

$$+ \sum_{1 \leq i < j \leq m+1} (-1)^{i+j} \omega([\xi_i, \xi_j], \xi_1, \dots, \widehat{\xi_i}, \dots, \widehat{\xi_j}, \dots, \xi_{m+1}),$$

где символ $\widehat{}$ отмечает выпускаемый член, $[\xi_i, \xi_j]$ — скобка Ли полей ξ_i, ξ_j , а $\xi_i \omega$ — производная функции $\omega(\xi_1, \dots, \widehat{\xi_j}, \dots, \xi_{m+1})$ по полю ξ_i .

Задача 9.

a. Тяжёлый шар лежит на плоскости. Его без проскальзывания можно катать по этой плоскости. Свяжем с шаром репер, который будет отвечать за вращение шара. Положение шара полностью описывается состоянием этого репера и точкой касания шара с плоскостью. Покажите, что, катая шар по плоскости без проскальзывания, можно из любого начального состояния перевести его в любое иное.

Напишите уравнение движения, учитывающие, что нижняя точка шара всегда имеет нулевую скорость. Можно ли это ограничение интерпретировать как движение по контактными (допустимым) путям некоторого распределения? Какого?

b. Рассмотрим конёк. Считая, что его контакт со льдом очень короткий, длиной конька пренебрежём. Тогда положение конька задаётся координатами точки контакта и направлением конька. Выпишите ограничения (неголономные связи, как говорят механики) на движение конька, убедитесь в неинтегрируемости соответствующего распределения и оправдайте возможность перемещения конька в любое наперёд указанное состояние (точку и направление).

c. Автомобиль, паркуясь, делает обычно несколько ходов вперёд-назад, прижимаясь к тротуару. Передние колёса автомобиля могут поворачиваться, а задние, как конёк, всегда направлены вдоль кузова. Пренебрегая шириной автомобиля, опишите его парковку с точки зрения обсуждавшихся здесь вопросов движений по путям, допустимым для соответствующего неинтегрируемого распределения.

d. Кошке, казалось бы, вопреки всем законам механики, удаётся в свободном падении повернуться так, чтобы приземлиться на лапы. Учитывая упомянутые законы сохранения, накладывающие ограничения на возможные движения и конфигурации, попробуйте объяснить действия кошки на математической модели.

5. ДОПОЛНЕНИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ КОНКРЕТИЗАЦИЯ НЕКОТО-

РЫХ ИЗВЕСТНЫХ ПОНЯТИЙ И ФАКТОВ.

5.1. *Производная по направлению и теплоёмкость.*

Каждый знает, что маленький чайник вскипятить легче, чем большой. А некоторые даже из собственного опыта знают, что высоко в горах яйцо сварить труднее, поскольку там вода закипает, не набрав классических ста градусов по Цельсию. Вообще, чтобы поднять температуру тела, воды, газа, среды, на градус, надо затратить энергию ("тепло"). Чем эти затраты больше, тем, как говорят, *теплоёмкость* объекта больше. Ясно, что теплоёмкость пропорциональна количеству подогреваемого вещества, поэтому разумно ограничиться рассмотрением какой-то единицы этого вещества. Тогда говорят об *удельной теплоёмкости*, отнесённой к определённой единице, измеряющей количества вещества, например моля газа (молярная теплоёмкость газа).

Но, как мы заметили, даже удельная теплоёмкость одного и того же вещества может существенно зависеть от условий, в которых происходит нагревание.

Обратимся снова к любимой игрушке — газ в цилиндре под поршнем. Один раз будем подогревать газ при фиксированном объёме, удерживая поршень. А в другой раз мы подогреем газ до той же температуры при постоянном давлении, например, когда цилиндр стоит вертикально, а на шток поршня давит гиря определённого веса. Поскольку часть сообщаемой газу энергии он во втором случае расходует на работу, поднимая гирю, в этом случае придется затратить больше энергии, чтобы разогреть газ до той же температуры, что и в случае подогрева при постоянном объёме.

В математике есть известное всем понятие для описания подобных ситуаций — это *производная функции по направлению* или, точнее, *производная по вектору*, которое позволяет дать определение теплоёмкости (и удельной теплоёмкости, которая, собственно, и представляет основной интерес при описании термических свойств среды и вещества).

Итак, теплоёмкость — это отношение полученного веществом тепла к изменению его температуры. Точное определение теплоёмкости можно дать в следующей форме. Пусть x — точка в пространстве состояний F . Для определенности рассмотрим идеальный газ. Тогда F — плоскость с координатами (T, V) , (V, P) или (P, T) . Пусть $\mathbf{e} \in TF_x$ — единичный вектор, указывающий направление смещения из точки x . Пусть t — малый параметр. Рассматриваем смещение из состояния x в состояние $x + t\mathbf{e}$

вдоль отрезка на плоскости F , определяемого этими состояниями. Пусть $\Delta Q(x, \mathbf{te})$ — полученное в этом процессе веществом тепло, а $\Delta T(x, \mathbf{te})$ — изменение температуры вещества.

Теплоемкостью $C = C(x, \mathbf{e})$ вещества (системы), отвечающей состоянию x и направлению \mathbf{e} смещения из этого состояния, называется величина

$$C(x, \mathbf{e}) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta Q(x, \mathbf{te})}{\Delta T(x, \mathbf{te})}.$$

В частности, если система теплоизолирована, то ее эволюция происходит без обмена теплом с внешней средой. Это адиабатический процесс. Значит, смещению из данного состояния x в направлении адиабаты отвечает нулевая теплоемкость системы. Смещению по изотерме $T = \text{const}$ отвечает бесконечная теплоемкость.

Особенно часто используются теплоемкости $C_V = C(x, \mathbf{e}_V)$, $C_P = C(x, \mathbf{e}_P)$, отвечающие смещениям по изохоре $V = \text{const}$ и изобаре $P = \text{const}$ соответственно. Опыт показывает, что в довольно широком диапазоне состояний данной массы вещества каждую из величин C_V , C_P можно считать практически постоянной. Теплоемкости, отвечающие одному молю газа, как уже было отмечено выше, принято называть *молярными* и обозначать (в отличие от прочих) прописными (а не строчными) буквами, например, c_V , c_P .

Если координатами состояния газа считать T и V , а в качестве параметра при смещении (в неизотермическом направлении) принять T , то, вспоминая соотношение $\delta Q = dE + PdV$, можно написать, что

$$C = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\partial E}{\partial T} + \frac{\partial E}{\partial V} \cdot \frac{dV}{dT} + P \frac{dV}{dT}.$$

Производная $\frac{dV}{dT}$ определяет направление смещения из состояния $x \in F$ плоскости состояний с координатами (T, V) . В частности, если $\frac{dV}{dT} = 0$, то смещение идет в направлении изохоры $V = \text{const}$, и мы получаем, что $C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$. Если $P = \text{const}$, то $\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P=\text{const}}$ (в общем случае $V = V(P, T)$ — это разрешенное относительно V уравнение состояния $f(P, V, T) = 0$). Значит,

$$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

где индексы P, V, T в правой части указывают параметр состояния, фиксируемый при отыскании соответствующей частной производной. Сопо-

ставляя полученные выражения для C_V и C_P , видим, что

$$C_P - C_V = \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Задача 10.

а. Мы сейчас ещё раз убедимся (вслед за Джоулем, открывшим это экспериментально, и вслед за уже разобранным в задаче 5), что внутренняя энергия идеального газа $E = E(T, V)$ на самом деле зависит только от температуры: $E = E(T)$. Учитывая это, упростите последнее выражение для $C_P - C_V$, а учитывая формулу Клапейрона $PV = RT$, написанную для моля идеального газа, получите известное *соотношение Майера* $c_P - c_V = R$, описывающее разность молярных теплоёмкостей газа при постоянном давлении и при постоянном объёме.

б. Перепишем энергетическое равенство $\delta Q = dE + PdV$ в форме $TdS = dE + PdV$, которая, подобно общему соотношению (5), уже учитывает оба фундаментальные начала термодинамики. В переменных (T, V) последнее равенство имеет вид $TdS = \frac{\partial E}{\partial T}dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} + P \right)dV$. Используя общий факт равенства смешанных производных, проверьте, что $\frac{\partial E}{\partial V}|_T + P = T \frac{\partial P}{\partial T}|_V$.

с. Примените полученное равенство к идеальному газу (для которого, как нам известно, имеет место соотношение $PV = mRT$, где R — универсальная газовая постоянная, а m — количество газа в молях) и убедитесь, что энергия такого газа не зависит от объёма, а только от температуры.

[Сама идея эксперимента по проверке этого факта проста. Берём ёмкость, которая, подобно термосу, имеет адиабатические стенки, препятствующие теплообмену с внешней средой. Разделим ёмкость съёмной перегородкой. В одну из камер поместим газ. Измерим его температуру. Откроем перегородку. Газ заполнит всю ёмкость. Подождём, когда он успокоится и вновь измерим температуру газа. Окажется, что она не изменилась. Поскольку в отличие от ситуации, когда газ выдавливал из цилиндра поршень и совершал работу, здесь газ не совершал работы и его внутренняя энергия не менялась. Значит, она не зависит от объёма, поскольку изменялся только объём.]

д. В достаточно широком диапазоне удельные теплоёмкости c_P, c_V газа можно считать постоянными. Учитывая результат предыдущего пунк-

та этой задачи, а также полученное ранее общее соотношение $C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$, покажите, что внутренняя энергия идеального газа выражается простой формулой: $E = C_V T$ (для моля газа $E = c_V T$). Это в предположении, что мы положили аддитивную постоянную равной нулю при $T = 0$. Мы видим, что шкала температур, участвующая, например, в формуле Клапейрона для идеального газа, очень специальная, теснейшим образом связанная с энергией газа и фактически именно этим измеряемая. Эта шкала температур очень универсальна и связана не только с идеальным газом. Это *абсолютная шкала температур*. О математическом аспекте температуры и температурных шкал мы ещё поговорим.

е. Учитывая теперь, что $E = c_V T$, для моля идеального газа можно записать $TdS = c_V dT + PdV$. Подсчитайте теперь энтропию моля идеального газа. Убедитесь, что с точностью до аддитивной постоянной она имеет вид $S = c_V \ln T + R \ln V$. Её можно записать и в виде $S = \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{c_V} \left(\frac{V}{V_0} \right)^R \right)$, где (T_0, V_0) — любое фиксированное равновесное состояние газа.

ф. Теперь, вслед за Пуассоном, найдите уравнение $P^{c_V} V^{c_P} = P_0^{c_V} V_0^{c_P}$ адиабаты моля идеального газа, учитывая, что на адиабате $0 = c_V dT + PdV = c_V dT + \frac{RT}{V} dV$ и что нам уже известно соотношение Майера $c_P - c_V = R$. Запишите уравнение адиабаты в разных переменных (T, V) , (T, P) , (V, P) . Отношение $\frac{c_P}{c_V}$ иногда обозначают символом k или γ , который используют в некоторых записях уравнений адиабаты.

5.2. Интеграл по замкнутому контуру, цикл Карно и неравенство Клаузиуса.

Напомним, что *цикл Карно* изменения состояния рабочего тела тепловой машины (например, газа, находящегося в цилиндре под поршнем) состоит в следующем. Имеются два энергоёмких тела, нагреватель и холодильник (например, паровой котел и атмосфера), находящиеся при постоянной температуре T_1 и T_2 соответственно ($T_1 > T_2$). Рабочее тело (газ) рассматриваемой тепловой машины, имея в состоянии 1 температуру T_1 , приводится в контакт с нагревателем и за счет уменьшения внешнего давления по изотерме квазистатически расширяется и переводится в состояние 2. При этом машина заимствует от нагревателя тепло Q_1 и производит механическую работу W_{12} против внешнего давления. В состоянии 2 газ теплоизолируют и заставляют квазистатически расширяться до состояния 3, пока его температура не достигнет температуры

T_2 холодильника. При этом машина также совершит некоторую работу W_{23} против внешнего давления. В состоянии 3 газ приводят в контакт с холодильником и путем увеличения давления изотермически сжимают до состояния 4. При этом над газом совершается работа (сам газ совершает отрицательную работу W_{34}) и газ отдает холодильнику некоторое количество тепла Q_2 . Состояние 4 выбирается так, чтобы из него можно было вернуться в исходное состояние 1 квазистатическим сжатием газа по адиабате. Итак, из состояния 4 газ возвращают в состояние 1. При этом над газом придется совершить работу (а сам газ произведет отрицательную работу W_{41}). В результате описанного кругового процесса (*цикла Карно*) внутренняя энергия газа (рабочего тела машины), очевидно, не изменится (ведь мы вернулись в исходное состояние), поэтому произведенная машиной работа равна $W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = Q_1 - Q_2$.

Полученное от нагревателя тепло Q_1 лишь частично пошло на совершение работы W . Величину $\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ естественно назвать *коэффициентом полезного действия* рассматриваемой *тепловой машины*.

Задача 11.

a. Воспользовавшись уравнением состояния $PV = RT$ и соотношением Майера $c_P - c_V = R$ для моля идеального газа, перепишите равенство $\delta Q = c_V dT + PdV$ к переменным (V, P) , получите $\delta Q = c_P \frac{P}{R} dV + c_V \frac{V}{R} dP$ и напишите формулу для количества Q тепла, получаемого молем газа при изменении его состояний вдоль пути γ плоскости состояний с координатами (V, P) .

b. Используя уравнение адиабаты, полученное в пункте f задачи 10, покажите, что для цикла Карно имеет место равенство $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$.

c. Докажите теперь следующую первую из двух знаменитых теорем Карно. *Коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно, зависит только от температур T_1 и T_2 нагревателя и холодильника* (но не зависит от устройства машины и вида ее рабочего тела).

d. Пусть γ — замкнутый путь в пространстве F состояний рабочего тела произвольной тепловой машины, отвечающий замкнутому циклу ее работы. Количество тепла, которым рабочее тело (например, газ) обменивается с внешней средой, и температура, при которой происходит

теплообмен, связаны фундаментальным *неравенством Клаузиуса*

$$\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Здесь, как и прежде, δQ — форма теплообмена. Однако теперь не говорится, что мы имеем дело с квазистатическим обратимым процессом и циклом. (Это обстоятельство, конечно, требует уточнения употребленного здесь символа пути и интеграла.) Если цикл обратим, то из того же неравенства следовало бы, что интеграл в таком случае непременно равен нулю, что мы до сих пор и имели, рассматривая квазистатические обратимые переходы через равновесные состояния. Такие изменения, как свободное расширение газа в больший объём в эксперименте Джоуля, описанное выше, необратимо. Ценность неравенства Клаузиуса как раз в его универсальности, отвечающей, как будет видно, универсальности второго начала термодинамики о невозможности вечного двигателя второго рода. На самом деле положение о невозможности вечного двигателя второго рода, совмещенное с изобретённой Карно тепловой машиной, описанной выше в виде цикла Карно, и приводит к общему неравенству Клаузиуса.

Покажите, что для цикла Карно неравенство Клаузиуса обращается в равенство и объясните, почему в неравенстве Клаузиуса всегда имеет место знак равенства, если рабочий цикл γ может протекать и в обратном направлении.

е. Пусть γ_1 и γ_2 — те участки пути γ , на которых рабочее тело тепловой машины соответственно получает тепло извне и отдает его в окружающую среду. Пусть T_1 — максимальная температура рабочего тела на участке γ_1 , а T_2 — (его) минимальная температура на участке γ_2 цикла γ . Наконец, пусть Q_1 — полученное на участке γ_1 тепло, а Q_2 — тепло, отданное на участке γ_2 . Исходя из неравенства Клаузиуса, покажите, что $\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}$.

ф. Получите оценку $\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ коэффициента полезного действия любой тепловой машины. Это — *вторая теорема Карно*. (Оцените заодно к. п. д. паровой машины, в которой максимальная температура пара не превышает 150°C то есть $T_1 = 423\text{ K}$, а температура холодильника — окружающей среды — порядка 20°C , то есть $T_2 = 293\text{ K}$).

г. Покажите теперь (вспомнив результат, полученный в пункте б этой

задачи), что тепловая машина, работающая по циклу Карно, имеет наибольший (в пределах возможного при заданных значениях T_1 и T_2) коэффициент полезного действия.

Задача 12. Коэффициент полезного действия реактивного движения.

а. Пусть Q — химическая энергия единицы массы топлива ракеты, ω — скорость истечения топлива. Тогда $\frac{1}{2}\omega^2$ есть кинетическая энергия выброшенной единицы массы топлива. Коэффициент α в равенстве $\frac{1}{2}\omega^2 = \alpha Q$ есть коэффициент полезного действия процессов горения и истечения топлива. Для ракетных двигателей на твёрдом топливе (бездымный порох) $\omega = 2$ км/с, $Q = 1000$ ккал/кг, а на жидком (бензин с кислородом) $\omega = 3$ км/с, $Q = 2500$ ккал/кг. Определите в этих случаях коэффициент α .

(Калория — устаревшая единица измерения тепловой энергии, выражающая количество тепла, потребное для нагревания одного грамма воды на один градус Цельсия. Калория = 4.1868 джоуля — механический эквивалент тепла (1 кал = 4.1868 Дж). Кстати, о порядке величин: стакан воды, точнее, двести граммов воды, подогрели с нуля градусов до кипения, до ста градусов Цельсия. На какую высоту затраченной энергией можно было бы поднять, например, домкратом, легковой автомобиль весом в одну тонну?)

б. Коэффициент полезного действия (к. п. д.) ракеты определяется как отношение её конечной кинетической энергии $m_K \frac{v^2}{2}$ к химической энергии сгоревшего топлива $m_T Q$ (здесь m_K — масса корпуса, то есть масса ракеты без топлива, m_T — масса топлива, а v — конечная скорость).

Опираясь на принцип сохранения импульса механической системы, элементарными методами математического анализа легко получить (получите!) следующую формулу Мещерского-Циолковского для расчёта скорости движения тела переменной массы

$$V(t) = V_0 + \omega \ln \frac{M(0)}{M(t)}.$$

Здесь V_0 — начальная скорость, $M(0)$ — начальная масса ракеты вместе с топливом, $M(t)$ — масса ракеты с топливом в момент времени t , а $V(t)$ — скорость, которую ракета имеет в этот момент t . Положим $V_0 = 0$. Тогда для интересующей нас сейчас конечной скорости ракеты v получаем

формулу

$$v = \omega \ln \left(1 + \frac{m_T}{m_K} \right).$$

Пользуясь этой формулой, получите формулу для к. п. д. ракеты через m_K , m_T , Q и α (см. пункт а этой задачи).

с. Оцените к. п. д. автомобиля с жидкостным реактивным двигателем, если автомобиль разгоняется до установленной в городе скорости 60 км/час.

д. Оцените к. п. д. ракеты на жидком топливе, выводящей спутник на низкую околоземную орбиту.

е. Оцените, для какой конечной скорости реактивное движение на жидком топливе имеет наибольший к. п. д.

ф. Укажите, при каком отношении масс m_T/m_K топлива и корпуса к. п. д. ракеты с любым видом топлива становится максимально возможным.

6. МАТЕМАТИКА ТЕМПЕРАТУРЫ.

6.1. *Транзитивность термодинамических равновесий и следствия.*

Мы уже так много раз использовали термин «температура», что пора бы немного разобраться в нем. Все мы, конечно, знаем, что есть термометры — приборы для измерения температуры, что они бывают разными не только по устройству, но даже по шкалам. На обывательском уровне температура — это некий числовой параметр, которым мы намереемся характеризовать термодинамическое состояние среды поточнее, чем словами горячо-холодно. При этом мы, конечно, полагаем, что если тела одинаково теплые, горячие или холодные, то температура у них должна быть одинаковой, а также что верно и обратное. Температурные шкалы мы, как правило, выбираем сами по тем или иным соображениям удобства или неудобства. Поэтому требования к температуре как параметру, характеризующему состояние термодинамической системы, лучше формулировать инвариантно, в терминах самих физических явлений, относящихся к термодинамическим свойствам тел и сред.

Пусть имеется три тела A, B, C , каждое в состоянии термодинамического равновесия (когда, как бы мы сказали, температура тела всюду одинакова и никакого связанного с неравновесием теплообмена между

частями тела не происходит).

При контакте тел A и B может случиться, что и в этой системе (A, B) из двух тел не происходит перераспределения тепла (энергии), то есть эта система тоже находится в состоянии термодинамического равновесия. В такой ситуации мы обычно говорим, что тела A и B находятся при одной температуре или что они имеют одну и ту же температуру.

Из опыта мы знаем, что если и система (A, B) и система (B, C) находятся в состоянии термодинамического равновесия, то, при контакте тел A и C , система (A, C) , тоже окажется в состоянии термодинамического равновесия.

Задача 13.

а. Предположим, что на множестве состояний системы A (которые мы позволим себе обозначать тем же символом A) имеется вещественнозначная функция f (условно температура), а на множестве состояний системы B своя такая же функция g . Эти функции таковы, что система (A, B) находится в термодинамическом равновесии в точности тогда, когда $f(A) = g(B)$.

Аналогично, для сравнения термодинамических состояний систем B и C , а также систем A и C имеются свои пары функций $\phi(B)$ и $\psi(C)$, $k(A)$ и $l(C)$.

Пока каждой паре систем отвечает какая-то своя пара функций, претендующих на звание температуры. А нельзя ли выбрать шкалы согласованно так, чтобы, с одной стороны, температура системы определялась состоянием теплового равновесия только самой этой системы, а с другой стороны, чтобы равенство температур любых двух систем в равновесии означало, что и их объединение тоже будет находиться в состоянии теплового равновесия?

После сделанных выше наблюдений мы знаем, что в системе трёх уравнений

$$f(A) = g(B), \quad \phi(B) = \psi(C), \quad k(A) = l(C)$$

любые два, например, первые два, влекут третье.

Покажите, что тогда найдутся функции F, G, L , такие, что

$$f = F \circ k, \quad g = G \circ \phi, \quad l = L \circ \psi.$$

б. В сосуде (термосе, адиабатическом цилиндре), изолированном от

теплообмена с внешней средой, находятся два газа, A и B , разделенные проводящей тепло (например, металлической) перегородкой. Пусть вещественнозначная функция $F(A, B)$, определенная на парах (A, B) состояний этих газов, такова, что $F(A, B) = 0$ именно тогда, когда система из двух этих газов находится в термодинамическом равновесии. По нашим изложенным выше представлениям о транзитивности термодинамических равновесий, функция F должна обладать следующим свойством: любые три (например, первые три равенства) следующей системы влекут четвертое

$$F(A_1, B_1) = 0, \quad F(A_2, B_1) = 0, \quad F(A_1, B_2) = 0, \quad F(A_2, B_2) = 0.$$

Покажите, что тогда существуют функции f_A и f_B состояний (переменных) A и B соответственно, такие, что равенство $F(A, B) = 0$ равносильно равенству $f_A(A) = f_B(B)$.

с. Как мы уже говорили, определяя термодинамическую систему в равновесии, все параметры такой системы, в том числе энергия E , являются функциями внешних параметров $a = (a_1, \dots, a_n)$ и температуры τ . Принимается следующее подтверждаемое опытом свойство равновесного состояния физических систем. При равновесии возможно одно совершенно определенное распределение энергии системы по её частям и при увеличении общей энергии системы (при неизменных внешних параметрах) растут энергии её частей.

Покажите, что из этого, в частности, следует, что уравнение $E = E(a, \tau)$ однозначно разрешимо относительно τ , что мы получаем возможность использовать энергию в качестве температурного параметра $\tau = \Phi(a, E)$, что эта функция монотонна, что выбором шкалы можно считать её возрастающей функцией, что равенство $\Phi_1(a, E_1) = \Phi_2(a, E_2)$, определяющее состояние термодинамического равновесия пары систем, позволяет теперь монотонными заменами получать единую шкалу энергетических температур. Дальше можно её конкретизировать, например, считая температуру положительной, равномерно монотонной с реперными точками замерзания и кипения воды, между которыми положим сто градусов температуры. Получится шкала Кельвина.

6.2. Дифференциальные формы и абсолютная температура.

Мы уже знаем, что аксиома Каратеодори влечёт интегрируемость формы притока тепла, участвующей в математическом определении тер-

модинамической системы. Посмотрим теперь, как математика приводит к тому, что интегрирующий множитель этой формы можно считать функцией одной переменной — температуры.

Следуя Каратеодори, проведём следующие рассуждения и выкладки. Как и в пункте б предыдущей задачи, предположим, что в изолированном от теплообмена с внешней средой цилиндре, находятся два газа, A и \bar{A} , разделенные проводящей тепло неподвижной перегородкой. С обеих сторон в цилиндр вставлены поршни, способные менять объёмы камер с газом. Пусть, как и выше, вещественнозначная функция $F(A, \bar{A})$, определенная на парах (A, \bar{A}) состояний этих газов, такова, что $F(A, \bar{A}) = 0$ именно тогда, когда система из двух этих газов находится в термодинамическом равновесии. По нашим представлениям о транзитивности термодинамических равновесий, как мы уже говорили, функция F обладает следующим свойством: любые три (например, первые три равенства) следующей системы влекут четвёртое

$$F(A_1, \bar{A}_1) = 0, \quad F(A_2, \bar{A}_1) = 0, \quad F(A_1, \bar{A}_2) = 0, \quad F(A_2, \bar{A}_2) = 0.$$

Тогда существуют функции g и \bar{g} состояний (переменных) A и \bar{A} соответственно, такие, что равенство $F(A, \bar{A}) = 0$ равносильно равенству $g(A) = \bar{g}(\bar{A})$. Значения $\tau = g(A)$ и $\bar{\tau} = \bar{g}(\bar{A})$ можно принять за температуру каждого из газов соответственно. Ясно, что тогда с тем же успехом можно было бы использовать величины $\psi(\tau)$ и $\psi(\bar{\tau})$, где ψ — любая монотонная функция.

На плоскости (P, V) состояний газа A можно, следуя Каратеодори, рассмотреть адиабаты $f(P, V) = x$, изотермы $g(P, V) = \tau$, и перейти к координатам (x, τ) , считая теперь, что $P = P(x, \tau)$ и $V = V(x, \tau)$. Аналогично поступим в отношении \bar{A} , обозначив соответствующие величины верхним подчёркиванием. Возникнут адиабаты $\bar{f}(\bar{P}, \bar{V}) = \bar{x}$, изотермы $\bar{g}(\bar{P}, \bar{V}) = \bar{\tau}$, координаты $(\bar{x}, \bar{\tau})$ и зависимости $\bar{P} = \bar{P}(\bar{x}, \bar{\tau})$ и $\bar{V} = \bar{V}(\bar{x}, \bar{\tau})$.

По определению адиабаты на ней, с одной стороны, $0 = dE + PdV$, а с другой стороны, $x = const$. В координатах (x, τ) это даёт $dE + PdV = M(x, \tau)dx + N(x, \tau)d\tau = N(x, \tau)d\tau = 0$. Значит, в этих координатах $N(x, \tau) \equiv 0$ и $dE + PdV = M(x, \tau)dx$. Аналогично $d\bar{E} + \bar{P}d\bar{V} = \bar{M}(\bar{x}, \bar{\tau})d\bar{x}$.

Термодинамическая система, состоящая из двух газов (A, \bar{A}) , в состоянии равновесия описывается не четырьмя параметрами (x, τ) , $(\bar{x}, \bar{\tau})$, а тремя $(x, \bar{x}, \tau = \bar{\tau})$. Форма $d(E + \bar{E}) + PdV + \bar{P}d\bar{V}$ в этих координатах имеет вид $M(x, \tau)dx + \bar{M}(\bar{x}, \bar{\tau})d\bar{x}$, где $\tau = \bar{\tau}$. В силу аксиомы Каратеодори

(точнее, в силу обсуждавшегося выше её следствия), эта форма допускает интегрирующий множитель Λ , превращающим её в точную форму $\Lambda(Mdx + \bar{M}d\bar{x}) = d\Omega$.

Из этого представления следует, что $\Lambda M = \frac{\partial \Omega}{\partial x}$, $\Lambda \bar{M} = \frac{\partial \Omega}{\partial \bar{x}}$ и $0 = \frac{\partial \Omega}{\partial \tau}$.

Таким образом, Ω , $\frac{\partial \Omega}{\partial x}$, $\frac{\partial \Omega}{\partial \bar{x}}$ не зависят от τ .

Положим $\frac{\partial \Omega}{\partial x} : \frac{\partial \Omega}{\partial \bar{x}} = \Phi(x, \bar{x})$. Тогда $M(x, \tau) = \Phi(x, \bar{x})\bar{M}(\bar{x}, \tau)$ и, фиксируя $\bar{x} = \bar{x}_0$, получаем, что $M(x, \tau) = A(x)\theta(\tau)$.

Аналогично находим, что $\bar{M}(\bar{x}, \tau) = \frac{A(x)}{\Phi(x, \bar{x})}\theta(\tau) = \bar{A}(\bar{x})\theta(\tau)$.

Теперь уже видно, что величина $t = \theta(\tau)$ может служить температурой одновременно и для системы (газа) A , и для системы (газа) \bar{A} .

Поскольку $dE = M(x, \tau)dx - PdV = (\theta(\tau)A(x) - P\frac{\partial V}{\partial x})dx - P\frac{\partial V}{\partial \tau}d\tau$, приравнявая смешанные производные $\frac{\partial}{\partial \tau}(\theta(\tau)A(x) - P\frac{\partial V}{\partial x}) = -\frac{\partial}{\partial x}(P\frac{\partial V}{\partial \tau})$, заключаем, что $A(x)\frac{\partial \theta}{\partial \tau}(\tau) = \frac{\partial(V, P)}{\partial(x, \tau)} = \alpha(x)\beta(\tau)$.

Значит, вычислив $\frac{\partial(V, P)}{\partial(x, \tau)}$, мы найдём $A(x) = \frac{\alpha(x)}{c}$, $\theta(\tau) = c \int_{\tau_0}^{\tau} \beta(\eta)d\eta + \tilde{c}$.

Задача 14.

a. Заметьте, что мы преобразовали форму $\delta Q = dE + PdV$ притока тепла к желаемому виду $t dS = dE + PdV$, где $t = \theta(\tau)$, а $S(x) = \int A(x)dx$.

b. Заметьте ещё, что мы, хотя и говорили о газах A и \bar{A} , пока нигде этим не воспользовались. Все рассуждения относились к любой паре термодинамических систем, задаваемых формами $dE + PdV$ и $d\bar{E} + \bar{P}d\bar{V}$.

c. Теперь считайте A и \bar{A} в самом деле идеальными газами. Вам уже известны закон Клапейрона (уравнение состояния $PV = mRT$, отнесённое к газовой температуре T , но определяющее интересующую вас изотерму $PV = \tau$), а также уравнение адиабаты $PV^\gamma = x$, найденное в задаче 10. От Джоуля вы также знаете, что энергия газа зависит только от температуры (см. задачу 10).

Принимая во внимание эти данные, конкретизируйте общее рассуждение. Подсчитайте явно якобиан $\frac{\partial(V, P)}{\partial(x, \tau)}$, найдите функции $\alpha(x)$, $\beta(\tau)$, а затем и функции $A(x) = \frac{\alpha(x)}{c}$, $\theta(\tau) = c \int_{\tau_0}^{\tau} \beta(\eta)d\eta + \tilde{c}$.

d. Постоянную c можно фиксировать, выбрав температурную шкалу $t = \theta(\tau)$, например так, чтобы разность между температурой кипения воды и температурой её замерзания составляла 100 градусов.

А вот для определения постоянной \tilde{c} рассмотрим неравновесный переход между равновесными состояниями газа, описанный выше при об-

суждении эксперимента Джоуля, когда газ после устранения перегородки заполнял весь сосуд. Прямой подсчёт энергии газа, исходя из того, что $dE = \theta(\tau)A(x)dx - PdV$, даст $E = \frac{\tau}{c} + \frac{\tilde{c}}{c\gamma} \ln x$ (проверьте это). Но энергия идеального газа зависит только от температуры, поэтому $\tilde{c} = 0$.

е. В задаче 10 вы нашли, что энергия идеального газа связана с температурой газа T формулой $E = C_V T$, где множитель $C_V = mc_V$ — теплоёмкость газа. Теперь вы обнаружили, что найденная вами из общих соображений шкала температур t , которую можно было бы назвать универсальной, пропорциональна температурной шкале идеального газа.

ф. Проверьте, инвариантны ли проведённые общие рассуждения в следующем отношении. Представим себе, что вместо координат (x, τ) вы выбрали иные координаты (ξ, σ) , связанные с прежними координатами обратимыми соотношениями $x = \phi(\xi)$, $\tau = \phi(\sigma)$. Посмотрите, изменится ли что-нибудь в проведённых рассуждениях и, если да, то что и как.

7. ЭКСТРЕМУМЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ.

7.1. Энтропия, неравенство Клаузиуса и необратимые процессы.

Мы уже знаем, что для любого обратимого циклического процесса γ изменения равновесного состояния термодинамической системы имеет место замечательное равенство

$$\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

которое позволило ввести энтропию S как функцию равновесного состояния системы, такую что $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

Вместе с тем имеет место фундаментальное неравенство Клаузиуса

$$\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

относящееся уже к любому циклу изменения состояния термодинамической системы. Это неравенство наиболее полно представляет второе начало термодинамики, ибо, как будет видно, диктует и направленность термодинамических процессов.

Понятное на физическом уровне, неравенство Клаузиуса с математической точки зрения требует уточнения. Если раньше путь γ шёл в

пространстве параметров, определявших равновесное состояние термодинамической системы, то теперь не ясно, что вообще означают γ и интеграл, взятый вдоль «пути» γ .

Мы не будем пытаться продвигаться в сторону этой формализации самого неравенства, а попробуем дать понятные формулировки основных его следствий, которые по существу и составляют его содержание.

Рассмотрим адиабатический процесс. В нем нет теплообмена системы с внешней средой, поэтому $\delta Q = 0$. Если процесс квазистатический, т.е. идет через равновесные состояния системы, то $dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$ и, значит, он идет по поверхности уровня энтропии, он изоэнтропический.

Но (как мы видели на примере газа, расширяющегося без совершения работы из половины теплоизолированной ёмкости в весь сосуд после снятия перегородки) адиабатические переходы из одного равновесного состояния системы A_1 в другое A_2 могут проходить (и это типично) не через состояния равновесия. (Термодинамика равновесных состояний, конечно, легче поддаётся математической формализации, но природа разнообразнее.) Энтропия S_2 равновесного состояния A_2 больше, чем энтропия S_1 состояния A_1 . Таким образом, при этом адиабатическом переходе между двумя равновесными состояниями произошло изменение энтропии, причём в сторону возрастания.

Такие изменения, как описанное свободное расширение газа в больший объём, необратимо. Неравенство Клаузиуса как раз хочет сказать, что если интеграл вдоль «пути» γ оказался отличным от нуля, то пройти процесс γ в обратном направлении невозможно. Это необратимый процесс. Газ охотнее расширится, заняв весь сосуд, чем потом соберётся вновь в его часть. Вероятность последнего ничтожна.

Адиабатически изолированная термодинамическая система эволюционирует в сторону увеличения энтропии. Значит, устойчивому равновесию такой системы отвечает максимум (локальный максимум) энтропии.

Интересно, что любые два равновесные термодинамические состояния системы адиабатически соединимы, но если их энтропии разные, то состояния соединимы только односторонне. Обсудим это чуть подробнее.

Задача 15.

а. Напомним, что равновесное состояние термодинамической системы определяется набором a внешних параметров и температурой τ . Возьмем для ясности любимую игрушку — газ в цилиндре под подвижным поршнем. Положение поршня регулирует объём V камеры с газом. Это

внешний параметр. Второй (внутренний) параметр здесь температура T .

Можно, не меняя внешний параметр, подогреть газ, повышая его температуру. При этом газ не совершает никакой работы. Но его внутренняя энергия и энтропия увеличатся.

Можно сделать стенки проводящими тепло, привести цилиндр в контакт с большим телом, находящемся при определённой температуре, и заставить газ, получая тепло, изотермически квазистационарно расширяться, совершая работу при перемещении поршня.

Можно теплоизолировать цилиндр и адиабатически квазистационарно сжимать газ или, наоборот, дать ему адиабатически квазистационарно расширяться, совершая работу.

При адиабатическом сжатии газа его температура растёт. Если после такого сжатия не медленно, а резко вернуть поршень в исходное состояние, то это будет равносильно рассмотренному выше случаю снятия перегородки и адиабатическому расширению газа в больший объём без совершения работы. Новое равновесное состояние газа будет иметь исходное значение объёма, но большую температуру. Повторяя процедуру (подобно накачиванию велосипедной камеры) можно за счет совершения работы адиабатически нагреть газ, переведя его в новое равновесное состояние с более высокими значениями температуры, внутренней энергии и энтропии (кстати, напомним, что в силу основного равенства (5) имеем $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$). Этот переход, как и первый, когда цилиндр подогрели, в отличие от второго и третьего, когда процесс был квазистационарным, необратим. Объясните это.

в. Учитывая изложенное в пункте а этой задачи, покажите теперь, что любые два равновесные состояния газа адиабатически соединимы (возможно, односторонне). Не противоречит ли это аксиоме Каратеодори? Почему не противоречит?

с. Покажите, что нарушение аксиомы Каратеодори почти непосредственно ведёт к построению вечного двигателя второго рода.

Рассмотрите, например, два состояния A_1, A_2 на одной изотерме равновесных состояний. Будем считать, что в состоянии A_1 система (в нашем случае газ в проводящем тепло цилиндре) приведена в тепловой контакт с большим телом фиксированной температуры (температуры нашей изотермы) и, квазистатически расширяясь за счет получаемого тепла, газ, выдавливая поршень и совершая работу, переходит в состояние A_2 . Если бы из состояния A_2 можно было адиабатически вернуться в

состояние A_1 , то мы создали бы цикл (циклический процесс), в котором положительная работа возникала бы только за счет тепла, полученного от единственного теплового резервуара. Проверьте это.

Задача 16.

а. Покажите, что пространство равновесных состояний термодинамической системы связно в том смысле, что из любого равновесного состояния A системы можно квазистатически перейти в любое другое такое состояние B вдоль пути γ , идущего только по равновесным состояниям системы. (В действительности путь может быть не столько длинным, сколько долгим, поскольку продвигаться придется медленно, обеспечивая квазистационарность. Можно сказать, что длина такого пути, измеренная во времени, практически бесконечна.)

б. Используя неравенство Клаузиуса покажите, что при любом переходе из равновесного состояния A в другое такое состояние B выполняется неравенство

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A) ,$$

где интеграл берётся по любому пути γ , идущему из A в B , а $S(A)$ и $S(B)$ — энтропия системы в этих состояниях.

с. Вы уже убедились в том, что существующий адиабатический переход между состояниями с разной энтропией всегда односторонний — необратимый. Используя предыдущий результат, покажите, что при любом адиабатическом переходе из равновесного состояния A в другое такое состояние B между энтропиями этих состояний выполнено соотношение $S(A) \leq S(B)$. Если переход обратим, то, разумеется, имеем равенство $S(A) = S(B)$.

Таким образом, теперь можно сделать важное общее заключение: *эволюция адиабатически изолированной термодинамической системы происходит в сторону увеличения её энтропии.*

Устойчивое состояние равновесия система имеет при максимуме (или локальном максимуме) энтропии.

д. Рассмотрите идеальный газ. Проиллюстрируйте и докажите непосредственно неравенство $S(A) \leq S(B)$ в этом случае. А именно, в плоскости параметров равновесных состояний газа можно в качестве координатных линий взять изотермы и адиабаты. Адиабатически и квазистати-

чески, т.е. без изменения энтропии, эти состояния можно по их адиабатам перевести в состояния, расположенные на одной изотерме. (Одно состояние можно даже не трогать.) Если газ изолирован, то теперь только одно из них по изотерме квазистатически переводится в другое состояние, лежащее на адиабате, расположенной правее адиабаты исходного состояния.

Задача 17.

Итак, мы нашли, что эволюция адиабатически изолированной термодинамической системы происходит в сторону увеличения её энтропии, а устойчивое состояние равновесия система имеет при максимуме (или локальном максимуме) энтропии. Проверьте это общее заключение на следующем конкретном примере.

В любимом цилиндре с теплоизолированными стенками находятся два газа, разделённые перегородкой. Изучите равновесные состояния этой системы двух газов в каждом из следующих случаев.

- а. Перегородка подвижна и проводит тепло.
- б. Перегородка неподвижна и проводит тепло.
- с. Перегородка подвижна, но адиабатична.

Задача 18.

Где-то на первых страницах этого текста мы заметили, что даже такая очевидная вещь, как передача тепла от горячего тела к холодному и выравнивание температур при контакте относится только к термически однородным системам. Мы даже привели на этот счет пример в самой первой задаче.

Аксиома Каратеодори тоже относится только к термически однородным системам. Теперь вы в состоянии предъявить соответствующий пример. Рассмотрите ситуацию последнего пункта предыдущей задачи. Считая что удельные теплоёмкости двух газов различны, запишите форму притока тепла для этой термически неоднородной системы и проверьте, что она неинтегрируема. Значит, для неё не выполнена аксиома Каратеодори, поскольку теперь в окрестности равновесного состояния системы нет адиабатически недостижимых состояний. ($\omega = \delta Q + \delta \bar{Q} = c_v dT + P dV + \bar{c}_v d\bar{T} + \bar{P} d\bar{V} = (c_v + R)dT + (\bar{c}_v + R)d\bar{T} - \frac{R}{P}(T + \bar{T})dP$.)

7.2. Свободная энергия и другие термодинамические потенциалы.

Напомним, что свободная энергия $\Psi = E - TS$ — это термодинамический потенциал, отвечающий ситуации, когда в качестве параметров (координат), характеризующих состояние равновесия термодинамической системы, выбраны температура и набор $a = (a_1, \dots, a_n)$ внешних параметров. В случае газа внешний параметр обычно объём, а свободная энергия чаще обозначается как $F = E - TS$.

Если температура постоянна, то $d\Psi = dE - TdS = -\sum_{i=1}^n A_i da_i$, т.е. свободная энергия является также потенциалом поля сил (A_1, \dots, A_n) при постоянном значении температуры. Значит, устойчивому равновесию термодинамической системы при условии постоянства её температуры отвечает минимум (локальный минимум) свободной энергии системы.

При $T = const$ с учётом неравенства Клаузиуса имеем

$$\frac{1}{T} \int_A^B \delta Q = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A) ,$$

Но

$$\int_A^B \delta Q = \int_A^B dE + \int_A^B \sum_{i=1}^n A_i da_i = E(B) - E(A) + W_{AB} ,$$

где $E(A), E(B)$ — внутренняя энергия системы в состояниях A, B соответственно, а W_{AB} — работа системы при переходе из состояния A в состояние B .

Сопоставляя полученные соотношения, можно написать, что

$$E(B) - E(A) + W_{AB} \leq T(S(B) - S(A)) ,$$

или

$$\Psi(B) - \Psi(A) + W_{AB} \leq 0 ,$$

и

$$W_{AB} \leq \Psi(A) - \Psi(B) .$$

Значит, работа системы оценивается разностью значений свободной энергии в начальном и конечном состояниях системы. Именно свободной энергии, а не внутренней энергии системы! В случае, когда температура постоянна, а система эволюционирует без совершения работы, т.е. при $W_{AB} = 0$, будет $\Psi(B) \leq \Psi(A)$. Это значит, что при указанных условиях система эволюционирует только в сторону убывания свободной энергии.

Задача 19.

Чтобы сопоставить свободную энергию системы с её внутренней энергией, рассмотрите уже много раз встречавшееся адиабатическое расширение газа в больший объём без совершения работы. Температура и внутренняя энергия газа при этом не изменятся (это, как мы знаем, установил ещё Джоуль). Вспомнив формулы

$$E = mc_v T, \quad S = m \left(c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \right)$$

энергии и энтропии идеального газа, посмотрите, что происходит со свободной энергией при указанном изменении состояния газа.

Упомянем теперь ещё один термодинамический потенциал, называемый иногда свободной энтальпией. Если фиксировать силы $(A_1, \dots, A_n) = (P_1, \dots, P_n)$ (например, давление в случае газа), то работа W_{AB} системы при переходе из состояния A с внешними параметрами (a_1, \dots, a_n) в состояние B с внешними параметрами (b_1, \dots, b_n) выразится равенством $W_{AB} = \sum_{i=1}^n P_i (b_i - a_i)$.

Положим $\Phi(C) = F(C) + \sum_{i=1}^n P_i c_i$, где $F(C) = \Psi(C)$ — свободная энергия системы в состоянии C с внешними параметрами (c_1, \dots, c_n) .

Тогда

$$\Phi(B) - \Phi(A) = F(B) - F(A) + W_{AB} = \Psi(B) - \Psi(A) + W_{AB} .$$

Но мы уже знаем, что в случае постоянной температуры последнее выражение неположительно. Таким образом, при постоянной температуре и неизменных силах (при постоянном давлении) всегда $\Phi(B) \leq \Phi(A)$, т.е. система эволюционирует в сторону уменьшения значения свободной энтальпии. Устойчивому равновесию системы при указанных условиях отвечает минимум (локальный минимум) этой функции.

Задача 20.

Как мы знаем, исходное соотношение $\delta Q = dE + \delta W$ для термодинамической системы типа газа (с одним внешним параметром типа объёма) конкретизируется в виде $TdS = dE + PdV$. Последнее равенство, очевидно, преобразовывается в любое из следующих: $dE = TdS - PdV$; $d(E - TS) = -SdT - PdV$; $d(E + PV) = TdS + VdP$; $d(E + PV - TS) = -SdT + VdP$. Возникают термодинамические потенциалы, о которых уже говорилось в задаче 6: энтропия $S(E, V)$; внутренняя энергия $E(S, V)$;

свободная энергия Гельмгольца $F = (E - TS)(T, V)$, обозначаемая также через Ψ ; энтальпия $H = (E + PV)(S, P)$; свободная энтальпия или свободная энергия Гиббса $\Phi = (E + PV - TS)(T, P)$, обозначаемая ещё как $G = H - TS$. Кое-что об этих функциях уже было сказано. В качестве довески обратите внимание, например, на следующее.

а. Учитывая, что $\delta Q = TdS$, убедитесь, что изменение энтальпии при постоянном давлении даёт количество тепла, полученное системой.

б. Обратите внимание на то, что пары S, T и P, V внутренних и внешних параметров термодинамической системы сопряжены в следующем отношении: соответствующие каждой паре (S, V) , (T, V) и (S, P) , (T, P) потенциалы $E(S, V)$, $F(T, V)$ и $H(S, P)$, $G(T, P)$ являются преобразованиями Лежандра друг друга при общем внешнем параметре ($E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}|_V$, $H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}|_P$). Величины (T, P) , (S, P) , (T, V) , (S, V) при этом получают по типу градиентов потенциалов $E(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, P)$, $G(T, P)$, соответствующих дополнительным парам параметров (так $T = \frac{\partial H}{\partial S}|_P$, $V = \frac{\partial H}{\partial P}|_S$, или, например, $S = -\frac{\partial F}{\partial T}|_V$, $P = -\frac{\partial F}{\partial V}|_T$). Конечно, здесь вообще можно было бы отметить лежандрову двойственность потенциалов относительно смены одной из переменных при неизменности общей другой или при одновременной замене одного набора переменных на двойственный ему набор, что равносильно последовательному применению преобразования Лежандра по каждой из переменных. Так, например, энергия $E(S, V)$ может быть получена преобразованием Лежандра потенциала Гиббса $G(T, P)$.

с. Пока мы всё время говорили о равенстве $\delta Q = dE + \delta W$, характерном для (квазистатических) обратимых процессов. В реальности большая часть термодинамических процессов протекает необратимо. Мы уже столкнулись с необратимыми адиабатическими процессами и даже посвятили этому определённые рассуждения. Для необратимых процессов, как нам известно, вместо равенства имеет место неравенство $\delta Q > dE + \delta W$. Необратимые процессы могут идти даже в условиях, когда фиксированы параметры, отвечающие за обратимые равновесные изменения состояния термодинамической системы.

Напишите соответствующие неравенства для каждого из рассмотренных потенциалов и так же, как это было сделано для энтропии и свободной энергии, выясните, при каких условиях состояниям равновесия системы отвечают экстремумы соответствующего потенциала.

(Например, если в системе происходит необратимый процесс, при котором температура и объём остаются постоянными, то система эволюционирует к равновесию в сторону минимума свободной энергии.

Для необратимого процесса, происходящего при постоянных значениях температуры и давления, уменьшается потенциал Гиббса.)

8. ЕЩЕ НЕМНОГО О ВТОРОМ НАЧАЛЕ ТЕРМОДИНАМИКИ.

8.1. *Различные формулировки второго начала.*

На первых же страницах всего этого текста мы напомнили то, что знает каждый: при контакте двух тел горячее остывает, а холодное нагревается; процесс идет в сторону выравнивания температур и в конце концов система двух тел оказывается в состоянии термодинамического равновесия.

- Полная формулировка этого положения связывается обычно с именем Клаузиуса (1832-1888) и состоит в том, что *при контакте термически однородных тел без совершения работы происходит перераспределение их энергии в сторону от более горячего к холодному и никогда наоборот.* (Казалось бы, банальность?!)

Общий закон сохранения энергии, составляющий первое начало термодинамики, часто формулируют как невозможность вечного двигателя, единственным продуктом циклической деятельности которого было бы совершение работы.

- Созвучная этому формулировка второго начала термодинамики принадлежит лорду Кельвину (Томсону) (1824-1907). Она утверждает, что *не существует вечного двигателя второго рода — циклически действующей машины, способной брать тепло из теплового резервуара (океана тепла), находящегося при постоянной температуре, и преобразовывать его в работу без каких-либо изменений в других телах.*

- Нам известна ещё формулировка Каратеодори (1873-1950) второго начала термодинамики, которая состоит в том, что *в любой окрестности равновесного термодинамического состояния термически однородной системы имеются равновесные состояния недостижимые из данного никаким адиабатическим переходом.*³

³Это положение почти в той же форме и с анализом некоторых его следствий присутствует уже в лекциях Пуанкаре (раздел 193): А.Пуанкаре, Термодинамика,—

- Самый удобный и эффективный в употреблении облик второе начало термодинамики имеет в форме общего *неравенства Клаузиуса*

$$\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 .$$

Оно относится и к обратимым (квазистационарным), и к необратимым термодинамическим процессам, с тем, что для первых оно превращается в равенство, позволяющее ввести важную функцию равновесного термодинамического состояния — энтропию, что Клаузиус и сделал.

Но истинным первооткрывателем второго начала термодинамики был Сади Карно (1796-1832), идеи которого так продуктивно развил и привел к нынешнему виду Клаузиус.

Карно в работе 1824 года отвечал на поставленный лет за шестьдесят до этого вопрос Уатта (1736-1832) о возможном коэффициенте полезного действия тепловых машин (конкретнее, паровых машин, которые тогда стали широко использовать на кораблях и железных дорогах).

Сади Карно поставил один из первых мысленных экспериментов в физике. Он изобрёл свою мысленную тепловую машину, называемую теперь циклом Карно, и провёл серию замечательных рассуждений, которыми и сейчас мог бы позавидовать теоретик (и физик, и математик).

То, что теперь называется циклом Карно, подробно описано выше в самом начале раздела 5.2.

Карно и Клаузиус показали, что в обратимом цикле Карно выполняется ключевое равенство $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$, развитием которого является равенство $\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$, справедливое для любого обратимого термодинамического цикла.

Карно показал, что у его машины (цикла Карно) максимально возможный коэффициент полезного действия среди всех тепловых машин, работающих между заданными температурами. Отсюда следовало, что в общем случае должно выполняться неравенство $Q_1/T_1 \leq Q_2/T_2$, которое обращается в равенство именно на обратимых циклах. Развитием этого и является общее интегральное неравенство Клаузиуса.

М., Ижевск, ИКИ РХД, 2005 (русский перевод книги H.Poincaré, *Thermodynamique*, — Paris, Gauthier-Villars, 1908). Таким образом, это положение, выделенное в качестве исходного, можно было бы называть также аксиомой Каратеодори-Пуанкаре или, в хронологическом порядке, аксиомой Пуанкаре-Каратеодори.

Рассуждения Карно содержат даже идею абсолютной температуры.⁴ Второе начало термодинамики часто называют принципом Карно или принципом Карно-Клаузиуса.

Задача 21.

Вас с Карно разделяют уже почти два века. Зная, что такое цикл Карно (он описан в разделе 5.2), попробуйте, не опираясь на результаты самого Карно и их современную запись в виде неравенства Клаузиуса, открыть вслед за Карно ключевое равенство $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$.

Прежде чем формулировать следующую задачу, сделаем несколько полезных для её решения (и не только для этого) наблюдений.

Если машину (цикл) Карно пустить в обратном направлении (а цикл Карно обратим), то мы сможем извлечь тепло Q_2 из резервуара, находящегося при температуре $T_2 < T_1$ и передать его телу, находящемуся при большей температуре T_1 . Тут нет противоречия с принципом теплообмена, который возможен только от горячего тела к холодному, поскольку нам для этого пришлось совершить работу. У нас тут в цикле вовсе не простой контактный теплообмен без совершения работы.

Еще одно наблюдение. Располагая запасом механической энергии, всегда можно пустить его на то, чтобы трением (например, мешалкой) разогреть термодинамическую систему до высокой температуры. Собственно, так и возникает механический эквивалент тепла, который нам уже встречался в задаче 12 (1 кал = 4.1868 Дж).

Используя механическую энергию, мы уже не раз подогревали газ в цилиндре, сжимая газ поршнем, а потом резко отводя поршень в исходное положение, чтобы газ не тратил энергию на выдавливание поршня, как это происходит в квазистатическом процессе.

Используя несколько машин Карно и заставляя их работать в нужных направлениях, можно, принимая закон сохранения энергии (отсутствие вечного двигателя — источника механической энергии), показать,

⁴Профессиональные историки науки могут сказать, и не без основания, что мы тут несколько упрощаем дело и что у Карно не всё было так уж гладко и явно сформулировано. Например равенство $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$ и соотношение $\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$ в явном виде впервые появились уже только у Клаузиуса, с его чётким математическим языком и ясностью понятий, которые теперь лежат в фундаменте аппарата и языка всей классической термодинамики. Объективности ради отмечаем это, отсылая заинтересованного читателя к рукописям Карно и к работам их комментаторов.

что коэффициент полезного действия машины Карно зависит только от температур T_1, T_2 нагревателя и холодильника, между которыми машина действует.

И ещё одно полезное в теоретическом плане замечание. Подобно тому, как при вычислении площади криволинейной трапеции или иной фигуры, мы аппроксимируем ее ступенчатой фигурой, составленной из элементарных прямоугольников, площади которых мы считать умеем, так и любой цикл термодинамической системы можно сколь угодно точно представить как сумму элементарных циклов Карно. Так можно перейти к интегралу, равенству в нем для обратимого цикла, а затем и к неравенству Клаузиуса.

Наконец, пользуясь той же идеей вспомогательных элементарных циклов Карно, можно сделать так, чтобы источником тепла в цикле термодинамической системы всегда был один и тот же резервуар, находящийся при достаточно высокой температуре.

Все эти теоретические рассуждения в равной степени имеют и дух математики, и дух физики.

Проявите теперь изобретательность в обеих этих областях и попробуйте максимально продвинуться в исследовании следующей задачи.

Задача 22.

Выше были сформулированы принципы Клаузиуса, Кельвина, Каратеодори, а также неравенство Клаузиуса. Используя идеи Карно и сделанные только что наблюдения, исследуйте эквивалентность этих формулировок второго начала термодинамики.

Напомним, что кое-что в этом направлении уже было сделано. См. например, задачи 15, 16.

8.2. Термодинамический формализм.

Мы коснулись небольшого кусочка термодинамики, кусочка, который, в основном, относится к равновесной термодинамике, причём, к так называемой, феноменологической термодинамике, где законы постулируются, а не выводятся из каких-то более фундаментальных фактов, вытекающих из рассмотрения молекулярного строения вещества, того же газа, например. Такие рассуждения относятся к разделу термодинамики, который обычно называется статистической физикой.

Однако тот маленький кусочек, которого мы коснулись (закон сохра-

нения энергии и направленность термодинамических процессов) по меткому замечанию Лоренца царствует над большей частью физики. Можно даже сказать, что теперь это уже вообще неотъемлемый элемент современного естественнонаучного мировоззрения.

Рассмотренные выше задачи и обсуждения большей частью были связаны с двумя основополагающими началами термодинамики, особенно, конечно, нас интересовала математическая сторона второго начала термодинамики, связанная с анализом и контактной геометрией.

Уже даже здесь мы столкнулись с упорядочением и математической формализацией физической теории, с традиционной для математики схемой каких-то исходных базовых положений («аксиом») и последующего вывода полезных, порой очень нетривиальных следствий. Мы, конечно, уделили больше внимания математической стороне дела, оставив в стороне многочисленные теоретические и прикладные вопросы термодинамики, которые разбираются в курсах для физиков, инженеров, техников.

Если вам замены второго начала термодинамики аксиомой Каратеодори и контактными распределениями ещё не хватило для полного математического удовольствия, то могу вас утешить: в статистической физике или статистической механике абстрактных математических схем, задач и нерешённых вопросов много больше (например, открыта проблема математического описания фазовых переходов). Существуют даже разделы чистой математики, скопированные по духу из термодинамики. Чтобы это подчеркнуть, иногда говорят о «термодинамическом формализме». (Например, рассматриваются сопряженные пространства X, X^* ; элементы первого называют фазовыми потенциалами, второго — состояниями. Естественное взаимодействие $x^*(x) =: \langle x, x^* \rangle$ объявляется внутренней энергией E системы в состоянии x^* ; в дифференциале $d\langle x, x^* \rangle = \langle \delta x, x^* \rangle + \langle x, \delta x^* \rangle$ первое слагаемое справа объявляется формой тепла δQ , а второе, взятое с обратным знаком, объявляется формой работы δW ; после чего возникает знакомое соотношение $\delta Q = dE + \delta W$. Термодинамический потенциал — выпуклый функционал на пространстве X , а энтропия — его преобразование Лежандра. Максимум энтропии — устойчивое термодинамическое равновесие...)

В конкретной реализации обычно X — это некоторое пространство функций (потенциалов взаимодействия), а X^* — пространство мер на том множестве (т.е. состояний множества), где определены функции, например, на решётке.

Мы потом, возможно, дадим об этом некоторое представление. Но

лучше пока не пускаться в дальнейший формализм, а сначала коснуться нескольких начальных математических понятий и вопросов, связанных с статистическим подходом к термодинамике. После чего прояснится и происхождение некоторых формальных определений. Сам же изложенный к этому моменту материал в комбинации с задачами уже может служить источником для иллюстрации как самых простых, так и нетривиальных математических понятий и фактов с демонстрацией их возникновения и использования.

8.3. Контактная форма Гиббса, контактная структура и инволюция Лежандра.

Коснувшись математических абстракций, связанных с классической термодинамикой, добавим здесь только следующее.

Основное термодинамическое соотношение равновесной термодинамики $\delta Q = dE + PdV$ или (с учётом второго начала термодинамики) $TdS = dE + PdV$, означает, что в пространстве переменных T, S, E, P, V выделено распределение гиперповерхностей, задаваемое ядрами (нулями) формы Гиббса $\Omega = TdS - PdV - dE$. Равновесные термодинамические процессы идут только вдоль контактных гиперплоскостей этого распределения. Более того, среди пяти термодинамических величин T, S, E, P, V независимы только две (например, T и V , когда $E = E(T, V)$, $P = P(T, V)$ и $TdS - PdV - dE = 0$). Значит, равновесная эволюция такой термодинамической системы происходит только вдоль двумерной поверхности, касательной к этому распределению контактных гиперплоскостей (лежандрова поверхность данного контактного распределения).

Вообще, если в пространстве \mathbb{R}^{2n+1} или на многообразии M^{2n+1} нечётной размерности $2n + 1$ дано контактное распределение гиперплоскостей, то *лежандровой поверхностью* или *лежандровым подмногообразием* данной контактной структуры называется интегральное многообразие данного распределения максимальной возможной размерности n .

В случае общей термодинамической системы, задаваемой дифференциальной формой $\omega := dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i$ или (с учётом второго начала термодинамики) дифференциальной формой $\tau dS = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i$, где величины E и A_i зависят от (τ, a_1, \dots, a_n) , эволюция в пространстве \mathbb{R}^{2n+3} переменных $S, E, A_1, \dots, A_n, a_1, \dots, a_n, \tau$ происходит на лежандровом многообразии контактной структуры, задаваемой распределением $\tau dS - \sum_{i=1}^n A_i da_i - dE = 0$. Сама лежандрова поверхность в дан-

ном случае параметризована (по крайней мере локально) параметрами τ, a_1, \dots, a_n .

Выше мы уже много раз встречались с преобразованием Лежандра (например, при обсуждении термодинамических потенциалов; кстати, метод термодинамических потенциалов был предложен всё тем же Гиббом в конце девятнадцатого века). В контексте контактных структур преобразование Лежандра приобретает следующую общую интерпретацию.

Не обременяя себя пока техническими деталями, рассмотрим простейшую дифференциальную форму $x dy - dz$, задающую в пространстве \mathbb{R}^3 контактную структуру $x dy - dz = 0$. Проделав уже много раз встречавшееся (в связи с термодинамическими потенциалами) преобразование $x dy - dz = d(xy) - y dx - dz = -y dx - d(z - xy) = -(y dx - d(xy - z))$, мы видим, что равенство $x dy - dz = 0$ равносильно равенству $y dx - d(xy - z) = 0$. Значит, если в другом пространстве \mathbb{R}^3 контактная структура будет определена формой $X dY - dZ$, то отображение $X = y, Y = x, Z = xy - z$, называемое *инволюцией Лежандра*, преобразует одну контактную структуру в другую. Лежандровы поверхности при этом, естественно, переходят в лежандровы поверхности. Эти новые лежандровы поверхности (лежандровы многообразия) называются *преобразованиями Лежандра* исходных.

Ясно, что вся конструкция сохраняется и в многомерном случае, и на любом многообразии, а также при интерпретации произведения xy как билинейной операции (например, как действия $y(x) = \langle x, y \rangle$ линейного оператора на элементах векторного пространства).

Пусть, например, контактная структура в пространстве \mathbb{R}^{2n+1} переменных $(p_1, \dots, p_n, x^1, \dots, x^n, f)$ задана дифференциальной формой $p dx - df = \sum_{i=1}^n p_i dx^i - df$. Пусть дана гладкая функция $\phi(x)$. Её график в пространстве \mathbb{R}^{2n+1} переменных (x^1, \dots, x^n, f) в каждой точке $(x, \phi(x))$ имеет касательную плоскость, определяемую набором $(p(x), x, \phi(x))$, т.е. проходящую через точку $(x, \phi(x))$ параллельно некоторой плоскости $f = px$ ($f = p_1 x^1 + \dots + p_n x^n$).

Множество $(p(x), x, \phi(x))$ касательных плоскостей к графику функции $f = \phi(x)$, как видно, является лежандровым многообразием указанной контактной структуры $p dx - df = 0$ в пространстве \mathbb{R}^{2n+1} .

Инволюция Лежандра $P = x, X = p, F = px - f$ преобразует его в лежандрово многообразие контактной структуры $P dX - dF = 0$. Его проекция на подпространство координат (X, F) параллельно P -направлению

называется *преобразованием Лежандра графика функции*.

Эта проекция, вообще говоря, не является гладким многообразием, поскольку может иметь особенности. Если исходная функция $f = \phi(x)$ выпукла, то проекция сама оказывается графиком функции $F = \Phi(X)$. В этом случае функция $\Phi(X)$ как раз и называется *преобразованием Лежандра функции $\phi(x)$* .

9. КЛАССИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА И ТЕРМОДИНАМИКА.

9.1. Неполнота уравнений движения механики сплошной среды.

Пусть $\rho = \rho(x, y, z, t)$ — плотность некоторой материальной среды, заполняющей наблюдаемое пространство, а $\mathbf{v} = \mathbf{v}(x, y, z, t)$ — поле скоростей движения среды как функция точки (x, y, z) пространства и времени t . Исходя из закона сохранения количества вещества (приравнивая скорость изменения массы в области к её потоку через границу области и пользуясь формулой Гаусса-Остроградского) находят следующее соотношение

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho \mathbf{v}), \quad (13)$$

называемое обычно *уравнением неразрывности*. Его можно записать в векторных обозначениях

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (13')$$

или, в более развернутом виде,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (13'')$$

Пусть $p = p(x, y, z, t)$ — давление в идеальной среде как функция точки и времени. Аналогом уравнения Ньютона $m\mathbf{a} = F$ динамики точки в механике идеальной сплошной среды является *уравнение Эйлера*

$$\rho \mathbf{a} = -\operatorname{grad} p, \quad (14)$$

получаемое из того же уравнения Ньютона и написанное здесь в предположении, что массовые силы (типа гравитации или магнитных полей) отсутствуют.

Ускорение \mathbf{a} частицы среды есть производная $\frac{d\mathbf{v}}{dt}$ от скорости \mathbf{v} этой частицы. Если $x = x(t)$, $y = y(t)$, $z = z(t)$ — закон движения частицы в

пространстве, а $\mathbf{v} = \mathbf{v}(x, y, z, t)$ — поле скоростей среды, то для любой индивидуальной частицы получаем

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t} + \frac{\partial\mathbf{v}}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial\mathbf{v}}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial\mathbf{v}}{\partial z} \frac{dz}{dt}$$

или

$$\mathbf{a} = \frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}.$$

Таким образом, уравнение движения (14) приобретает следующую форму:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{1}{\rho} \text{grad} \quad (15)$$

или

$$\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p. \quad (16)$$

Векторное уравнение (15) равносильно системе трех скалярных уравнений на три компоненты вектора \mathbf{v} и еще на пару функций ρ, p .

Таким образом, уравнение Эйлера еще не вполне определяет движение идеальной сплошной среды. К нему, правда, естественно добавить уравнение неразрывности (13), но и тогда система еще будет недоопределена.

Чтобы движение среды стало определенным, к уравнениям (13) и (15) следует добавить еще информацию о термодинамическом состоянии среды (например, уравнение состояния $f(p, \rho, T) = 0$ и уравнение на теплообмен). Опыт того, что могут дать эти соотношения, читатель получит на следующем примере, в котором обсуждается причина, по которой у Ньютона и Лапласа получились разные значения скорости звука.

9.2. Волновое уравнение.

Рассмотрим теперь движение среды, соответствующее распространению в ней звуковой волны. Ясно, что такое движение тоже подчиняется уравнению (16), но благодаря специфике явления это уравнение в данном случае можно упростить.

Звук есть чередующиеся состояния разрежения и уплотнения среды, причем отклонения давления от его среднего значения в звуковой волне очень малы — порядка 1%. Поэтому звуковое движение состоит в малых отклонениях элементов объема среды от положения равновесия, совершаемых с малыми скоростями. Однако скорость распространения самого

возбуждения (волны) по среде соизмерима со средней скоростью движения молекул среды и обычно значительно превышает скорость теплообмена между различными частями рассматриваемой среды. Таким образом, звуковое движение объема газа можно рассматривать как малые колебания около положения равновесия, совершаемые без теплообмена (*адиабатический процесс*).

Ввиду малости самих макроскопических скоростей \mathbf{v} , пренебрегая в уравнении движения (16) членом $(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}$, получаем равенство

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p.$$

Если по той же причине пренебречь членом вида $\frac{\partial \rho}{\partial t} \mathbf{v}$, то последнее равенство приводится к уравнению

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{v}) = -\nabla p.$$

Применив к нему оператор ∇ (по координатам x, y, z), получим

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) = -\Delta p.$$

Используя уравнение неразрывности (13'), приходим к уравнению

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = \Delta p, \quad (17)$$

которое связывает плотность и давление в звучащей среде. (По-прежнему считаем, что внешних полей нет.)

Поскольку процесс адиабатический, уравнение состояния $f(p, \rho, T) = 0$ сводится к некоторому соотношению $\rho = \psi(p)$, из которого следует, что $\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = \psi'(p) \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} + \psi''(p) \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)^2$. Ввиду малости колебания давления в звуковой волне, можно считать, что $\psi'(p) \equiv \psi'(p_0)$, где p_0 — равновесное давление. Тогда $\psi'' = 0$ и $\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} \approx \psi'(p) \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$.

Учитывая это, из (17) получаем окончательно

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = a^2 \Delta p, \quad (18)$$

где $a = (\psi'(p_0))^{-1/2}$. Это уравнение описывает изменение давления в среде, находящейся в состоянии звукового движения. Уравнение (18) описывает простейший волновой процесс в сплошной среде. Оно называется

однородным волновым уравнением. Величина a , как мы увидим, имеет простой физический смысл: это скорость распространения звукового возбуждения в данной среде, т.е. *скорость звука* в ней.

В случае вынужденных колебаний, когда на каждый элемент объема среды действуют некоторые силы, объемная плотность распределения которых задана, уравнение (18), естественно, заменяется соотношением

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = a^2 \Delta p + f, \quad (19)$$

которое при $f \neq 0$ называют *неоднородным волновым уравнением*.

Задача 23. *Скорость звука по Ньютону и Лапласу.*

а. Рассмотрим простейший вариант $\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$ волнового уравнения (18). Это случай плоской волны, в которой давление зависит только от координаты x точки (x, y, z) пространства.

Сделав известную замену переменных $u = x - at$, $v = x + at$, приведите это уравнение к виду $\frac{\partial^2 p}{\partial u \partial v} = 0$ и покажите, что общий вид решения исходного уравнения таков: $p = f(x + at) + g(x - at)$, где f , g — произвольные функции класса $C^{(2)}$.

б. Истолкуйте полученное решение как две волны $f(x)$ и $g(x)$, распространяющиеся соответственно влево и вправо вдоль оси Ox со скоростью a .

с. Считая, что и в общем случае (18) величина a есть скорость распространения возбуждения, и учитывая соотношение $a = (\psi'(p_0))^{-1/2}$, найдите, вслед за Ньютоном, скорость c_N звука в воздухе, полагая, что температура в звуковой волне постоянна, т.е. полагая, что процесс звуковых колебаний является изотермическим. (Уравнение состояния $\rho = \frac{\mu p}{RT}$; $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ — универсальная газовая постоянная; $\mu = 28,8 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ — молекулярный вес воздуха. Расчет проведите для воздуха, находящегося при температуре 0°C , т.е. $T = 273 \text{ К}$. Ньютон нашел, что $c_N = 280 \text{ м/с}$.)

д. Считая процесс звуковых колебаний адиабатическим, вслед за Лапласом найдите скорость c_L звука в воздухе и уточните тем самым результат c_N Ньютона. (При адиабатическом процессе $p = c\rho^\gamma$. Это формула Пуассона адиабаты из задачи 10. Покажите, что если $c_N = \sqrt{\frac{p}{\rho}}$, то $c_L = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}}$. Для воздуха $\gamma \approx 1,4$. Лаплас нашел $c_L = 330 \text{ м/с}$, что превосходно согласуется с опытом.)

9.3. Ещё один пример (сопло Лавалья).

Сопло Лавалья — техническое приспособление, разгоняющее проходящий по нему газовый поток до сверхзвуковых скоростей, является важной частью современных ракетных двигателей и сверхзвуковых реактивных авиационных двигателей.

Принципиально работа реактивного двигателя, как известно, состоит в том, что горючая смесь (топливо), поступающая в камеру сгорания, воспламеняется, образуется газ высокой температуры и давления, который, расходуя собственную внутреннюю энергию, расширяясь, с большой скоростью выбрасывается через сопло в окружающее пространство. Возникающий импульс противоположного направления разгоняет самолет или ракету.

Скорость истечения газа столь велика, что его теплообменом со стенками камеры и сопла по сравнению с его собственной энергией можно пренебречь. Тем самым, процесс расширения газа можно с хорошим приближением считать адиабатическим. По мере расширения газа через сопло его плотность и температура падают, преобразуясь в нарастающую за счет роста скорости кинетическую энергию. (Тот же процесс происходит в стволе любого орудия, ружья, пистолета, особенно при стрельбе холостым патроном.)

Коэффициент полезного действия реактивного двигателя обычно заметно выше коэффициента полезного действия двигателя внутреннего сгорания, стоящего на автомобиле. В первом случае практически без тепловых потерь большая часть внутренней энергии газа преобразуется непосредственно в его кинетическую энергию, дающую нужный импульс, а во втором случае горючее, сгорая, так греет двигатель, что приходится специально заботиться о системе его охлаждения.

При всём этом оказывается, что если сопло реактивного двигателя делать не простым цилиндрическим стволом, а поумнее, то можно получить дальнейший заметный эффект. Более умное сопло представляет из себя канал, суженный где-то в середине. Шведский изобретатель Густаф де Лаваль открыл это экспериментально ещё в 1890 году. Придем к этому, проделав некоторые вычисления и используя накопленный опыт.

Считаем, что сопло имеет форму поверхности вращения. Координату на оси вращения будем обозначать через x , а площадь соответствующего точки x кругового сечения сопла обозначим через $A(x)$.

Движение газа вдоль сопла будем считать стационарным и одномер-

ным в том смысле, что во всех точках сечения его параметры одинаковы (плотность газа $\rho(x)$, его давление $p(x)$ и направленная вдоль оси скорость $v(x)$) и они не зависят от времени. Естественно, что при этом и расход массы через любое сечение один и тот же $(\rho v A)(x) = const$.

Отношение $M(x) = \frac{v(x)}{c(x)}$ локальной скорости $v(x)$ течения к локальной скорости звука $c(x)$ называется числом Маха, которое в таком определении тоже зависит от координаты x .

Задача 24. *Эффективная форма сопла реактивного двигателя.*

a. Посмотрите на формулу (18) и, освежив в памяти смысл и значение величины a , покажите, что из уравнения состояния идеального газа в нашем адиабатическом случае следует соотношение $\frac{dp}{d\rho} = c^2$.

b. Учитывая стационарность и одномерность потока, покажите что уравнение Эйлера (14), (16) в рассматриваемом случае приводится к виду $v \frac{dv}{dx} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dp}{dx} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dp}{d\rho} \cdot \frac{d\rho}{dx} = -\frac{c^2}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dx}$.

c. Вспомнив определение числа Маха, перепишите полученное соотношение в виде $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dx} = -M^2 \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dx}$ или, лучше, в виде $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} / \frac{1}{v} \frac{dv}{dx} = -M^2$.

d. Заметьте теперь, что величины $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx}$ и $\frac{1}{v} \frac{dv}{dx}$ (логарифмические производные) характеризуют относительную скорость изменения по координате x плотности газа и его скорости соответственно. Причем на дозвуковых скоростях, когда $M < 1$, плотность меняется в меньшей степени, чем скорость, а на сверхзвуковых, когда $M > 1$, — наоборот. Это обстоятельство и влияет на форму сопла.

e. Вычислив логарифмическую производную от постоянной величины $(\rho v A)(x) = const$ (расхода массы через любое сечение) и учитывая, что $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} / \frac{1}{v} \frac{dv}{dx} = -M^2$, получите, наконец, уравнение $\frac{dA}{dx} = \frac{A}{v} \cdot \frac{dv}{dx} \cdot (M^2 - 1)$, на основании которого можно сделать следующие заключения.

Поскольку при увеличении скорости газа в сопле величина $\frac{A}{v} \cdot \frac{dv}{dx}$ положительна, то знак производной $\frac{dA}{dx}$ определяется знаком разности $M^2 - 1$. Значит, при дозвуковой скорости движения газа, когда $M < 1$, сопло должно сужаться, т.к. $\frac{dA}{dx} < 0$; при сверхзвуковой скорости движения газа, когда $M > 1$, сопло должно расширяться, поскольку $\frac{dA}{dx} > 0$; а при движении газа со скоростью звука, когда $M = 1$ и $\frac{dA}{dx} = 0$, площадь поперечного сечения должна иметь минимум. Это самое узкое сечение сопла называется *критическим*.

f. Используя уравнение адиабаты, сравните внутреннюю энергию единицы массы газа на входе и выходе сопла и, опираясь на баланс энергии в газовом потоке, выведите следующую формула для расчёта линейной скорости истечения газа из сопла Лавалия вне атмосферы

$$v_e = \sqrt{\frac{T R}{M} \cdot \frac{2 \gamma}{\gamma - 1} \cdot \left(1 - \left(\frac{p_e}{p}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right)} .$$

Здесь v_e — скорость газа на выходе из сопла, м/с; T — абсолютная температура газа на входе; R — универсальная газовая постоянная $R = 8314, 5$ Дж/(киломоль·К); M — молярная масса газа, кг/киломоль; γ — показатель адиабаты $\gamma = c_p/c_v$; c_p — удельная теплоёмкость при постоянном давлении, Дж/(киломоль·К); c_v — удельная теплоёмкость при постоянном объёме, Дж/(киломоль·К); p_e — абсолютное давление газа на выходе из сопла, Па; p — абсолютное давление газа на входе в сопло, Па.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

10. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИДЕИ.

10.1. Напоминания.

Идея атомного строения вещества, как и идея гелиоцентричности нашей планетной системы, древняя, но облик эффективной теории (а не философской идеи) приобрела относительно недавно.

Как ни странно, первым экспериментальным подтверждением атомизма и молекулярного строения вещества считается броуновское движение, открытое английским ботаником Робертом Броуном всего-то в 1828 г. Это при том, что, например, уже были известны газовые законы, а Даниил Бернулли в его книге «Гидродинамика» (Страсбург, 1738 г.) уже вывел давление газа из изменения импульса молекул газа, сталкивающихся со стенкой сосуда.

Если рассматривать термодинамическую систему, тот же газ, состоящей из огромного количества как-то взаимодействующих или сосуществующих мелких частей, то наблюдаемые нами свойства такой большой системы и измеряемые в наших масштабах величины (давление, температура ...), по-видимому, являются осреднёнными и имеют лишь какие-то средне-статистические значения.

(Кстати, это немедленно заставляет задуматься над чисто математической идеей о том, что функции очень большого числа равноправных переменных должны иметь тенденцию быть практически постоянными с точки зрения измеряющего их значения наблюдателя. И это действительно так! Об этом ещё будет немного сказано.)

Задача 25. *Газ в классической и статистической термодинамике.*

Напомним один расчёт, относящийся к идеальному газу. Он вскрывает статистический смысл таких классических понятий как давление и температура, а также проясняет содержание и связь всюду фигурирующих физических констант R , N_A , k (газовой постоянной, числа Авогадро и постоянной Больцмана).

а. *Вывод основного уравнения молекулярно-кинетической теории.*

Пусть имеется кубический сосуд с ребром длины l и одна частица массы m в нём. Пусть v_x — компонента скорости движения частицы

вдоль выбранного x -ребра. Перед столкновением со стенкой сосуда x -импульс частицы равен mv_x , а после — $-mv_x$, поэтому стенке передается импульс $p_x = 2mv_x$. Время, через которое частица сталкивается с одной и той же стенкой, равно $t = \frac{2l}{v_x}$. Для соответствующей компоненты силы имеем $F_x = \frac{p_x}{t} = \frac{2mv_x^2}{2l}$, а для давления $\frac{F_x}{S} = \frac{mv_x^2}{lS} = \frac{mv_x^2}{V}$, где S площадь грани, а V — объём куба.

Если в сосуде будет не одна, а N таких частиц, то их совместное давление на эту стенку сосуда будет $P_x = N \frac{mv_x^2}{V}$, где \bar{v}_x^2 — среднее значение квадрата скорости частиц.

Это рассуждение можно повторить для y и z направлений.

Считая все направления равноправными и переходя в равенстве $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ к средним значениям по совокупности всех частиц, заметьте, что $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2$, а также $P_x = P_y = P_z = P = \frac{Nm\bar{v}^2}{3V}$, откуда следует, что $PV = \frac{N}{3}m\bar{v}^2$.

в. Кинетическая трактовка температуры.

Пусть E — среднее значение кинетической энергии молекулы идеального газа. Как только что установлено, $PV = \frac{2}{3}NE$. Вспоминая уравнение состояния идеального газа $PV = \nu RT$, где $\nu = \frac{N}{N_A}$ — количество вещества, выраженное в молях, а N_A — число Авогадро (универсальное число молекул в одном моле — в единице объёма любого идеального газа при фиксированной стандартной температуре), покажите теперь, что $E = \frac{3}{2}kT$, где, в свою очередь, $k = R/N_A$ — постоянная Больцмана.

с. Найдя, что $E = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT$, конечно, можно найти среднее значение $\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}$ квадрата скорости молекулы массы m в идеальном газе, находящемся при температуре T .

Результаты, полученные в этой задаче, дают, таким образом, кинетическую (энергетическую) трактовку самого понятия температуры, фигурирующего в классической феноменологической термодинамике.

Вообще, исходная идея статистической физики — получить термодинамику из механики. Помимо упомянутой выше работы Даниила Бернулли, этапным здесь было открытие Максвеллом (1860) закона распределения кинетической энергии молекул.

Но основные продвижения в кинетической теории и статистической термодинамике относятся уже к концу XIX — началу XX веков.

По этому поводу Лоренц в 1915 г. писал:

“Австрийскому физическому Больцману принадлежит честь первого успеш-

ного подхода к этой задаче и установления связи между понятием вероятности, определенным образом понимаемой, и термодинамическими функциями, в частности энтропией. Рядом с ним нужно считать одним из основателей этой новой ветви теоретической физики — статистической термодинамики — Уилларда Гиббса. Далее следует упомянуть работы Пуанкаре, Планка и Эйнштейна”.

В двух словах, о связи статистической термодинамики с классической. Микроскопическое описание состояния системы — это задание состояния всех составляющих её частей (например, координат и скоростей всех молекул). Макроскопическое описание термодинамической системы, которое мы видели в классическом случае (в терминах давления, температуры, теплоёмкости и т.д.), куда менее подробное, осредненное, интегральное. Поэтому одному и тому же макроскопическому состоянию обычно отвечает огромное число различных микроскопических состояний системы. Вероятность каждого индивидуального микросостояния практически нулевая, но на их совокупности возникает какая-то вероятностная мера (или плотность распределения вероятностей), которая сохраняется (несмотря на активное молекулярное движение), если система как целое находится в термодинамическом равновесии. Отыскание и описание равновесных мер и равновесного распределения вероятностей — один из важнейших вопросов статистической механики и теории динамических систем. Если мы наблюдаем стабильные значения макроскопических параметров (типа давления и температуры), то это значит, что они отвечают наиболее вероятным микросостояниям системы и, более того, такие состояния в определённом смысле составляют подавляющее большинство среди всех возможных микросостояний системы при данных условиях. Иными словами, распределение вероятностей на множестве микросостояний, по-видимому, должно быть остро концентрированным (не размазанным). Вероятностный подход в принципе не запрещает всем молекулам газа собраться в половине сосуда, но вероятность такого события (доля в множестве всех возможных микросостояний) столь мала, что за время жизни нашей солнечной системы это, вряд ли, хоть раз осуществится.

Задача 26. *Распределение Максвелла.*

а. *Газ и многомерная сфера.* Рассмотрим однородный газ в какой-то покоящейся ёмкости. Пусть v_1, \dots, v_n — трёхмерные векторы скорости молекул. В стандартных условиях естественно считать, что совокупная ки-

нетическая энергия $E_n = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m v_i^2$ молекул пропорциональна их количеству n , т.е. $E_n = En$ и $\sum_{i=1}^n v_i^2 = \frac{2E}{m} n$. Последнее соотношение определяет сферу радиуса $\sqrt{\frac{2E}{m} n}$ в пространстве \mathbb{R}^{3n} . Пусть это будет пояснением к физической интерпретации следующих геометрических рассуждений.

В n -мерном евклидовом пространстве \mathbb{R}^n рассмотрим сферу $S^{n-1}(r)$ радиуса $r = \sigma\sqrt{n}$ с центром в начале координат, заданную уравнением

$$x_1^2 + \dots + x_n^2 = \sigma^2 n. \quad (20)$$

Эту сферу $S^{n-1}(r)$ спроектируем ортогонально на прямую, проходящую через её центр, например, на какую-то (пусть первую) координатную ось. Получится отрезок $[-r, r]$. Фиксируем отрезок $[a, b] \subset [-r, r]$. Пусть $S[a, b]$ — площадь той части $S_{[a,b]}^{n-1}(r)$ сферы $S^{n-1}(r)$, которая проектируется в отрезок $[a, b]$.

Подсчитав отношение $\frac{S[a,b]}{S[-r,r]}$, т.е. вероятность $\text{Pr}_n[a, b]$ того, что случайно выбранная точка сферы окажется в слое $S_{[a,b]}^{n-1}(r)$ над отрезком $[a, b]$ (полагая, что точки распределены по сфере равномерно), найдите, что

$$\text{Pr}_n[a, b] = \frac{\int_a^b (1 - (x/r)^2)^{\frac{n-3}{2}} dx}{\int_{-r}^r (1 - (x/r)^2)^{\frac{n-3}{2}} dx}. \quad (21)$$

б. Нормальное распределение. Вспоминая, что в интересной для термодинамики ситуации $r = \sigma\sqrt{n}$, а $n \gg 1$, переходя к пределу при $n \rightarrow \infty$, придите к классическому нормальному закону распределения вероятностей

$$\text{Pr}_n[a \leq x \leq b] \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_a^b e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx. \quad (22)$$

Вы получили распределение вероятностей значений одной координаты случайной точки сферы $S^{n-1}(\sigma\sqrt{n}) \subset \mathbb{R}^n$ при $n \gg 1$.

При термодинамической интерпретации вы фактически нашли (с точностью до естественных переобозначений и преобразований) закон распределения координат скорости (а тем самым и энергии) одной частицы в огромной системе, энергию которой можно считать бесконечно большой по сравнению с энергией одной частицы.

В случае газа, состоящего из $n \gg 1$ одинаковых молекул массы m , надо в пространстве \mathbb{R}^{3n} рассматривать сферу $E_n = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m v_i^2$, где E_n —

совокупная энергия всех молекул газа. В этом случае $r_n^2 = \sigma^2 3n = \frac{2E_n}{m}$, поэтому $\sigma^2 = \frac{2E_n}{3nm} = \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{m} = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$, где $\langle E \rangle$ — средняя кинетическая энергия молекул, а $\langle v^2 \rangle$ — средний квадрат их скорости. (Предполагается, конечно, что газ находится в термодинамическом равновесии и система в целом, т.е. ёмкость, содержащая газ, покоится.)

Подставляя это значение σ^2 , получим закон распределения вероятностей каждой компоненты (координаты) скорости молекулы газа — вариант закона Максвелла, который, разумеется, ещё следовало бы довести до физически значимого вида, включающего температуру.

Это мы ещё обсудим и конкретизируем ниже. А пока продолжим общую линию изложения.

10.2. Энтропия по Больцману.

Развив результат Максвелла, Больцман в 1868–71 гг. показал, что равновесное распределение частиц идеального газа по энергиям во внешнем силовом поле (например, в поле тяготения) определяется функцией распределения $\exp(-E/kT)$, где E — сумма кинетической и потенциальной энергий частицы, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. Но основная заслуга Больцмана состоит в последовательной реализации идеи интерпретировать классическую термодинамику как статистическую механику.

Добавим к сказанному выше ещё несколько пояснительных слов. Если взять два сосуда с газом, то количество микросостояний такой системы, очевидно, пропорционально произведению объёмов сосудов (считаем состояния в разных сосудах независимыми, а количество молекул в каждом из сосудов пропорциональным объёму сосуда).

Логарифм произведения объёмов аддитивен. Такую аддитивность по объёму в классической термодинамике мы наблюдали как раз в связи с газом, подсчитав энтропию идеального газа. Там, правда, фигурировала ещё температура, но её можно учесть как параметр.

Открытое Больцманом в 1872 г. соотношение $S = k \log \Pi$ между энтропией S и в определенном смысле понимаемой вероятностью термодинамического состояния называют принципом Больцмана или формулой Больцмана. Оно даёт статистическую интерпретацию второго начала термодинамики, сводящуюся в конце концов к тому, что термодинамические процессы имеют тенденцию переводить систему из менее вероятного состояния в более вероятное, т. е. в направлении возрастания энтропии. Равновесному состоянию отвечает условный максимум функции S .

Задача 27. *Энтропия и постоянная Больцмана.*

В задаче 25 при выводе исходных соотношений кинетической теории и статистической термодинамики мы уже встретились с естественно возникающей при этом универсальной постоянной $k = R/N_A$, называемой постоянной Больцмана. Объясним теперь, почему Больцман ввёл её множителем в своё статистическое определение энтропии, упомянутое выше.

а. В сосуде, равномерно заполненном газом, выделены две области объёма V_1 и V_2 соответственно. Если p_1 и p_2 вероятности обнаружить какую-то выделенную молекулу в первой области или второй соответственно, то, очевидно, $\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_2}{V_1}$. Если в сосуде N молекул газа, то отношение вероятностей, того, что весь газ соберётся в той или иной из этих областей, очевидно, $\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$.

б. Независимо рассмотрим термодинамический процесс, при котором идеальный газ изотермически расширяется от объёма V_1 до объёма V_2 . Подсчитаем приращение термодинамической энтропии. Учтывая, что внутренняя энергия идеального газа, как нам (после Джоуля) известно, зависит только от температуры, имеем $\delta Q = \delta W$. Но $\delta Q = TdS$, а $\delta W = PdV = \nu R \frac{T}{V} dV$. Получите отсюда, что

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N,$$

где, как и в задаче 25 (и как всегда), $\nu R = \nu N_A k = Nk$.

с. Сопоставьте результаты, полученные в пунктах *а* и *б* этой задачи, запишите равенство

$$S_2 - S_1 = k \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right),$$

и убедитесь в естественности появления множителя k в определении статистической энтропии, данном Больцманом.

Задача 28. *Энтропия и информация.*

Энтропия сейчас стала не только важным понятием термодинамики, теории вероятностей, но даже центральным в теории передачи информации. Эту теорию коротко называют *теорией информации*.

а. Сколько двоичных знаков нужно для записи любого семизначного номера городского телефона и сколько вопросов с ответами «да» или «нет» надо задать, чтобы узнать такой номер телефона?

б. Рассмотрите тот же вопрос относительно произвольного двоичного вектора (из нулей и единиц) длины n и, получив $\log_2 n$, сообразите, что величина $\frac{1}{n} \log_2 n$ может служить количественным выражением среднего значения информации, которую несёт каждый символ (бит) такого двоичного вектора.

с. Но $\log_2 n = -\sum \frac{1}{n} \log_2 \frac{1}{n}$, а $\frac{1}{n}$ можно трактовать как вероятность одного из n исходов, если они равновероятны. Значит, в случае, когда имеется n исходов с разными вероятностями p_i ($i = 1, \dots, n$), то в такой системе соответствующим средним (математическим ожиданием) будет $-\sum_{i=1}^n p_i \log_2 p_i$, а в случае непрерывного распределения плотности вероятности ρ аналогом должен быть интеграл $-\int_X \rho(x) \log_2 \rho(x) dx$, взятый по пространству X , где распределена эта плотность. (Полагаем $t \log t = 0$, если $t = 0$.)

д. Интеграл $-\int_X \rho(x) \log_2 \rho(x) dx$ и называют *энтропией* системы X , отвечающей состоянию, когда некоторая вероятностная мера распределена на X с плотностью распределения вероятностей ρ . Проверьте, что эта величина аддитивна для независимых систем X, Y .

10.3. Гиббс и термодинамизация механики.

Наиболее общую и стройную в математическом отношении основу статистической механики и термодинамики предложил в 1902 году Гиббс.

Гиббс объединил идеи термодинамики и гамильтоновой механики. Он ввел замечательную математическую структуру статистической физики — гамильтонову систему, наделенную вероятностной мерой, эволюционирующей под действием гамильтонова потока в фазовом пространстве системы. Эта модель стала источником многочисленных задач и исследований теории динамических систем, активно ведущихся и сейчас.

В фазовом пространстве Γ гамильтоновой системы Гиббс вводит называемое теперь *каноническим* распределение вероятностей состояний. Плотность ϱ этого распределения определяется гамильтонианом (энергией) $H = H(q, p)$ системы

$$\varrho := c \exp(-\beta H), \quad (23)$$

где $c = (\int_{\Gamma} \exp(-\beta H) dq dp)^{-1}$ — нормирующий множитель, а в физических системах $\beta = 1/k\tau$, k — постоянная Больцмана, τ — абсолютная температура.

Задача 29. Термодинамизация гамильтоновой системы.

а. Проверьте, что каноническое распределение инвариантно относительно действия гамильтонова потока (поскольку инвариантны мера и гамильтониан).

б. Гамильтониан H может зависеть от параметров $a := (a_1, \dots, a_n)$, т. е. $H = H(q, p, a)$. Это могут быть параметры внешних воздействий типа перемещений поршня и изменения объема газа.

Гиббс указал следующий красивый естественный процесс термодинамизации гамильтоновой механической системы.

Рассмотрим среднюю энергию

$$E(\beta, a) = \int_{\Gamma} H \varrho dqdp$$

и осредненные силы реакции связей, отвечающие параметрам a_i ,

$$A_i = - \int_{\Gamma} \frac{\partial H}{\partial a_i} \varrho dqdp .$$

Последние соотношения будем интерпретировать как уравнения состояния $A_i = A_i(\beta, a)$, $i = 1, \dots, n$.

Рассмотрев так называемый *статистический интеграл*

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\beta H} dqdp , \quad (24)$$

проверьте, что

$$E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad A_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial a_i}$$

и покажите, вслед за Гиббсом, что 1-форма

$$\omega = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i$$

представляется в виде τdS , где

$$S = k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) . \quad (25)$$

Следовательно, форма ω удовлетворяет аксиомам двух начал термодинамики, а энтропией системы здесь является указанная функция S .

с. Проверьте, что энтропия S допускает также следующее представление

$$S = -k \int_{\Gamma} \varrho \log \varrho \, dqdp, \quad (26)$$

где ϱ — плотность гиббсовского распределения (23).

d. Покажите, что энтропия S на фазовом пространстве Γ гамильтоновой системы инвариантна относительно гамильтонова фазового потока. (Как при обратимом адиабатическом переходе в классических термодинамических системах.) На компактном многообразии такая инвариантность имеет место (и её даже проще доказывать) для интеграла от любой функции любого распределения меры, если поле скоростей потока бездивергентно.

Задача 30. *Применение статистического интеграла.*

Продемонстрируем на примере замечательную эффективность техники статистических интегралов.

Пусть в нашем обычном пространстве \mathbb{R}^3 имеется сосуд D объема V , заполненный идеальным газом, представляющим из себя n слабо взаимодействующих подвижных частиц одинаковой массы m . Состояние каждой частицы определяется ее положением (три координаты) и импульсом (еще три числа). Гамильтониан системы (кинетическая энергия) имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{|p_i|^2}{2m},$$

и статистический интеграл

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\beta H} = \int_{D^n} dq \int_{\mathbb{R}^{3n}} e^{-\beta H} dp = V^n \int_{\mathbb{R}^{3n}} e^{-\beta H} dp$$

a. Вычислите этот интеграл; покажите, что

$$Z = c \frac{V^n m^{3n/2}}{\beta^{3n/2}},$$

где положительный множитель c зависит только от n ; и, таким образом,

$$\ln Z = n \ln V - \frac{3n}{2} \ln \beta + \frac{3n}{2} \ln m + \ln c.$$

б. Найдите теперь связь энергии и абсолютной температуры системы

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3n}{2\beta} = \frac{3}{2}nk\tau ,$$

а также давление

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{nk\tau}{V}$$

как обобщенную силу, отвечающую параметру V .

с. Перейдите к обозначениям классической термодинамики, заменив τ на T , k на R/N_A , nk на MR , где R — универсальная газовая постоянная, N_A — число Авогадро, $M = n/N_A$ — количество газа в молях, и покажите, что полученные соотношения превращаются соответственно в закон Джоуля $E = \frac{3}{2}MRT$ и закон Клапейрона $PV = MRT$.

Обратите внимание на то, что исходно гамильтониан системы нам здесь даже не был дан как функция температуры и внешнего параметра. Более того, выкладки не зависят от количества n молекул. Последнее может настораживать.

10.4. Квантовая статистическая термодинамика.

Следуя Шрёдингеру, рассмотрим ансамбль из N одинаковых, но перенумерованных систем, каждая из которых может находиться в одном из перенумерованных состояний $1, 2, \dots, l, \dots$. Пусть $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_l \leq \dots$ — значения энергии индивидуальной системы в этих состояниях и $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ — количество систем ансамбля, находящихся в состояниях $1, 2, \dots, l, \dots$ соответственно.

Такой набор $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ может реализоваться многими способами. А точнее, число способов равно

$$G = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_l! \dots} .$$

Совокупность чисел $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ должна удовлетворять условиям

$$\sum_l a_l = N , \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E ,$$

где E — полная совокупная энергия систем ансамбля.

Будем искать максимальное значение G при указанных ограничениях, что даст нам наиболее вероятный набор $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ чисел заполнения.

(Поясним, что в интересных для термодинамики случаях, когда число N и количество возможных уровней энергии ε_l очень велики, имеет место явление концентрации. Можно показать, что общее число всех возможных при наших условиях состояний ансамбля почти совпадает с максимальным значением G , которое мы намерены искать. Значит, мы действительно найдем и наиболее вероятный набор $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ чисел заполнения.)

При больших значениях n по формуле Стирлинга $n! \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$. Поэтому можно считать что $\ln(n!) \approx n(\ln n - 1)$.

Задача 31. *Счёт квантовых состояний.*

а. Действуя методом Лагранжа отыскания условного экстремума, записав, что

$$\sum_l \ln a_l da_l + \lambda \sum_l da_l + \mu \sum_l \varepsilon_l da_l = 0 ,$$

покажите, что при любом l выполняется равенство

$$\ln a_l + \lambda + \mu \varepsilon_l = 0 \quad \text{и} \quad a_l = e^{-\lambda - \mu \varepsilon_l} ,$$

причем λ и μ подчинены условиям

$$\sum_l e^{-\lambda - \mu \varepsilon_l} = N , \quad \sum_l \varepsilon_l e^{-\lambda - \mu \varepsilon_l} = E .$$

б. Обозначая через $E/N = U$ среднюю энергию, приходящуюся на одну систему ансамбля, запишите полученный результат в следующем виде:

$$\frac{E}{N} = U = \frac{\sum_l \varepsilon_l e^{-\mu \varepsilon_l}}{\sum_l e^{-\mu \varepsilon_l}} = -\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l} ,$$

$$a_l = N \frac{e^{-\mu \varepsilon_l}}{\sum_l e^{-\mu \varepsilon_l}} = -\frac{N}{\mu} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_l} \ln \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l} .$$

Дополнительные рассуждения (см. задачу 32), выясняющие физический смысл величины μ в термодинамической ситуации, приводят к тому, что

$$\mu = \frac{1}{kT} ,$$

где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура.

с. Обозначим через $E/N = U$ среднюю энергию, приходящуюся на одну систему. Возникает, как мы уже понимаем, важная величина, называемая *статистической суммой*:

$$Z = \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} .$$

Теперь можно написать, как именно числа заполнения распределены по энергетическим уровням при данной абсолютной температуре:

$$a_l = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}}{Z} .$$

Покажите, что энтропия системы с точностью до аддитивной постоянной имеет вид

$$S = k \ln Z + \frac{U}{T} = k \ln \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} + \frac{1}{T} \frac{\sum_l \varepsilon_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}}{\sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}} .$$

d. Подсчитайте, как ведет себя указанная энтропия при $T \rightarrow 0$. Пусть для общности нижнему уровню энергии отвечает n возможных состояний системы, т. е. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_n$, и пусть следующие m уровней тоже одинаковы, т. е. $\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_{n+2} = \dots = \varepsilon_{n+m}$.

Покажите, что тогда при $T \rightarrow +0$ мы имеем

$$S \sim k \ln \left(n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}} \right) + \frac{1}{T} \frac{n \varepsilon_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m \varepsilon_{n+1} e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}}{n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}} ,$$

откуда следует, что $S \sim k \ln n$ при $T \rightarrow +0$. В частности, в физически значимом случае, когда $n = 1$, предел точно равен нулю. Но даже если $n \neq 1$ и n не грандиозно, величина $k \ln n$ почти равна нулю, ввиду малости постоянной Больцмана ($k \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Проделанная выкладка объясняет, почему в термодинамике, вслед за Нернстом, принимается, что при нулевом значении абсолютной температуры энтропия любой термодинамической системы одна и та же, и её можно считать равной нулю. Это положение называется *теоремой Нернста* или *третьим началом термодинамики*.

Задача 32. *Статистический вес и энтропия.*

Вычисления, проведённые в предыдущей задаче можно немного видоизменить, получив при этом как выражение энтропии (типа формулы (26)), используемое в теории информации, так и физический смысл параметра μ , анонсированный в пункте b задачи 30.

а. В задаче 31 мы видели, что набор $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$, описывающий количество систем ансамбля, находящихся в состояниях $1, 2, \dots, l, \dots$ соответственно, может реализоваться следующим числом способов $G = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_l! \dots}$. Эту величину иногда называют *статистическим весом* такого набора состояний системы. Термин принадлежит Планку. Статистический вес G события не равен вероятности P события, а лишь пропорционален ей ($P = G/K^N$, где K — число возможных состояний; обычно $1 \ll K \ll N$). Но статистический вес — целое число. При вычислении энтропии по Больцману берём логарифм от статистического веса. Если статистический вес окажется равным единице (когда все частицы системы находятся в одинаковых состояниях, например, как это происходит при нулевой абсолютной температуре системы), то энтропия будет равна нулю. Это согласуется с упомянутой выше теоремой Нернста (третьим началом термодинамики). Энтропия при этом аддитивна.

Если все числа $N, a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ большие, что мы, естественно, и предполагаем, то подавляющая часть наборов $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ будет сконцентрирована в области максимума величины G статистического веса. Именно поэтому Больцман в качестве энтропии брал (с точностью до коэффициента — постоянной Больцмана) логарифм максимума статистического веса.

Пользуясь формулой Стирлинга $n! \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$, покажите, что $G = c(N) / \prod_i a_i^{a_i + 1/2}$, где числитель $c(N)$ зависит только от фиксированного значения N — общего числа элементарных подсистем нашей системы.

Тогда, взяв $\ln G$ и отделяя неизменяющую часть $\ln c(N)$, в соответствии с определением Больцмана $S := k \ln G$, найдите $S = -k \sum_i (a_i + \frac{1}{2}) \ln a_i + \text{const}$. Пренебрегая здесь величиной $1/2$ по сравнению с a_i , окончательно получите

$$S = -k \sum_i a_i \ln a_i + \text{const}. \quad (27)$$

б. В пункте a задачи 31 было найдено распределение

$$a_l = e^{-\lambda - \mu \varepsilon_l} = N_0 e^{-\mu \varepsilon_l},$$

а в пункте *b* той же задачи было сказано, что дополнительные рассмотрения, выясняющие физический смысл величины μ в термодинамической ситуации, приводят к тому, что $\mu = \frac{1}{kT}$, где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Проведите теперь эти рассмотрения после следующего указания.

Можно заключить систему в неподвижные теплопроводящие стенки и без совершения механической работы квазистатически изменять её температуру. Изменение энергии системы равно $dE = \sum \varepsilon_i da_i$, а изменение энтропии (в силу соотношения (27)) равно $dS = -k \sum \ln a_i da_i = k\mu \sum \varepsilon_i da_i$. Так как в рассматриваемом процессе $dE = T dS$, то $\mu = \frac{1}{kT}$.

с. Обратите внимание, к тем же результатам, что и в задаче 31, вы пришли бы, если бы при тех же условиях искали экстремум энтропии — функции, представленной соотношением (27).

d. Но, пожалуй, особенно следует обратить внимание на то, что фактически вы сейчас получили распределение Гиббса, показав, что малая часть большой равновесной термодинамической системы распределена по энергии канонически.

10.5. Каноническое распределение.

Выше, точнее, в задаче 29, мы впервые упомянули распределение Гиббса (23) и вслед за Гиббсом использовали его для установления связи гамильтоновой механики с классической термодинамикой. Теперь дадим представление о том, какие соображения приводят к этому распределению, часто называемому каноническим распределением Гиббса.

Как нам уже известно, статистическая термодинамика, в отличие от феноменологической, рассматривает микроструктуру среды и получает макропараметры классической термодинамики как осреднения по совокупности микросостояний системы. Одному макросостоянию системы классической термодинамики отвечает много микросостояний этой системы, рассматриваемой как совокупность огромного числа молекул, частей или малых систем как-то взаимодействующих между собой. Большое количество возможных микросостояний системы делает естественным привлечение понятий теории вероятности, включая отыскание распределений вероятностей микросостояний.

Задача 33. *Распределение Гиббса.*

а. Напомним, что термостатом в термодинамике обычно называют

среду, тепловой резервуар, океан тепла, большую термодинамическую систему, находящуюся при определённой и неизменной температуре.

Классическое соотношение $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$, связывающее энтропию, энергию и температуру, с учетом формулы Больцмана $S = k \ln P$, выражающей энтропию через статистический вес термодинамического состояния, можно переписать в виде $\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{kT}$. Если температура T постоянна, то имеем $P = P_0 e^{\frac{E}{kT}}$. В частности, так меняется статистический вес термостата в зависимости от его энергии.

Рассмотрим теперь возможные состояния малой порции термостата или, как говорят, малой термодинамической системы в термостате.

Если E — энергия термостата, а ε — энергия этой малой системы, то $\mathcal{E} = E - \varepsilon$ — энергия части термостата, дополнительной к малой системе. Поскольку система мала по сравнению с термостатом, то эта дополнительная часть очень велика, её тоже можно считать термостатом и её статистический вес \mathcal{P} можно вычислять по формуле $\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{\mathcal{E}}{kT}}$. Последнюю формулу перепишем в символах E и ε

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{\mathcal{E}}{kT}} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{E-\varepsilon}{kT}} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{E}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = C e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} .$$

Статистический вес P всего термостата есть произведение статистического веса p малой системы и статистического веса \mathcal{P} её дополнения,

$$P = p(\varepsilon)\mathcal{P}(\varepsilon) = Cp(\varepsilon)e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} .$$

Вероятность каждого из $p(\varepsilon)$ микросостояний малой системы, обратная пропорциональная $p(\varepsilon)$, оказывается пропорциональной $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$.

Это и значит, что вероятность состояния малой системы в термостате распределена по энергии с плотностью в точности соответствующей каноническому распределению Гиббса.

- Проанализируйте это рассуждение и скажите, где или на чём, по вашему, живёт полученное распределение Гиббса. Отвечая на этот вопрос просмотрите ещё раз задачу 29, где оно уже было использовано.

- Рассмотрите одномерный случай. Проверьте, что если плотность распределения вероятности пропорциональна e^{-ax} при $x \geq 0$ и равна нулю, когда $x < 0$, причём $a > 0$, то само распределение, сосредоточенное на неотрицательной полуоси, имеет плотность ae^{-ax} .

- Покажите, что средняя энергия $\bar{\varepsilon}$ (математическое ожидание энергии), приходящаяся на одну степень свободы малой системы в термостате, имеющем температуру T , пропорциональна T .

в. Проанализируйте следующее рассуждение, ведущее к распределению вида $a \cdot e^{bx}$.

Примем вслед за классиками гипотезу, которая представляется вполне естественной, что в большой термодинамической системе, находящейся в термодинамическом равновесии, все малые подсистемы одинакового состава (например, молекулы) независимы (когда их взаимодействием можно пренебречь) и в вероятностном отношении распределены одинаково (по энергии или любому иному параметру, если он аддитивен). Тогда соответствующее распределение вероятностей должно быть именно гиббсовским каноническим.

Действительно, пусть $f(E)$ — искомая плотность распределения и пусть F — плотность распределения для систем, состоящих из пар таких исходных малых и независимых систем. Тогда $F(E_1 + E_2) = f(E_1)f(E_2)$. Допуская дифференцируемость функций, отсюда получаем $F'(E_1 + E_2) = f'(E_1)f(E_2) = f(E_1)f'(E_2)$ и $f'(E_1)/f(E_1) = f'(E_2)/f(E_2)$. Значит, $f(x) = a \exp(bx)$. Коэффициент b определяется из дополнительных соображений, связанных с природой конкретной задачи и рассматриваемых величин. Например, если x — энергия E , то $b = -\frac{1}{kT}$, где T — абсолютная температура, а k — постоянная Больцмана. Коэффициент a нормирует распределение к единице.

10.6. Газ, многомерная сфера и малая часть большой системы.

В задаче 26 мы получили распределение (22) вероятностей значений одной координаты случайной точки сферы $S^{n-1}(\sigma\sqrt{n}) \subset \mathbb{R}^n$ при $n \gg 1$ и дали понять, как это можно связать с классическим распределением Максвелла — одним из первых принципиальных результатов статистической физики. Там же было сказано, что мы вернёмся к более детальному рассмотрению этого вопроса позже. Теперь мы этим и займёмся, продолжив рассмотрения, начатые в задаче 26.

Задача 34. Тестирование распределения Гиббса.

а. При термодинамической интерпретации распределения (22), в случае газа, величина x^2 — это квадрат компоненты вектора скорости молекулы. Значит, в (22) мы фактически имеем закон распределения энергии одной частицы в огромной системе, энергию которой можно считать бесконечно большой. Перепишите распределение (22) через кинетическую энергию молекулы и проверьте, согласуется ли полученное распределе-

ние с распределением Гиббса.

в. Каноническое распределение Гиббса, вообще говоря, относится к любой малой части очень большой системы, находящейся в термодинамическом равновесии. Это значит, что, если бы в задаче 26 мы следили не за одной частицей, а за порцией из любого конечного числа частиц, то, спроектировав сферу на координатное подпространство, отвечающее этим частицам, мы должны были бы снова получить нормальное распределение в пространстве соответствующей размерности. Проверьте, что это действительно получается. (Впрочем, это следует уже из полученного результата с учётом предполагаемой независимости частиц).

10.7. Иной подход к распределению Максвелла.

Теперь вернемся к распределению Максвелла, о котором мы уже кое-что сказали в задаче 26, и продемонстрируем другой к нему подход.

Само по себе распределение Максвелла, т.е. функцию плотности распределения вероятности величины $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ вектора (v_x, v_y, v_z) скорости молекулы в \mathbb{R}^3 , как известно, можно получить и из следующих соображений, первую (математическую) часть которых мы проведём в общем виде, применительно к случайному вектору $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ в пространстве \mathbb{R}^n произвольной размерности n .

(Не обязательно $n \gg 1$. Сейчас размерность n никак не связана с количеством каких-то частиц. То, что их много, будет спрятано в самом статистическом подходе и математических требованиях, предъявленных к случайному вектору, рассматриваемому ниже.)

Пусть P — плотность распределения вероятностей случайного вектора $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ в пространстве \mathbb{R}^n . Считая, что координаты вектора распределены соответственно с плотностями p_i и независимы, имеем

$$P(x_1, \dots, x_n) = p_1(x_1) \cdot \dots \cdot p_n(x_n),$$

а если, к тому же, в пространстве нет привилегированных направлений, то P зависит только от модуля $x = |\mathbf{x}|$ вектора или, например, от его скалярного квадрата $x^2 = \mathbf{x}^2$, а $p_1 = \dots = p_n = p$. Позволив себе небольшую вольность, сохраним то же обозначение P для функции $P(x^2)$ от x^2 , заменив ею $P(x_1, \dots, x_n)$.

Дифференцируя равенство

$$\log P(x^2) = \log p(x_1) + \dots + \log p(x_n)$$

по каждой из переменных x_1, \dots, x_n последовательно (после очевидных арифметических преобразований) получаем

$$2 \frac{P'(x^2)}{P(x^2)} = \frac{p'(x_1)}{x_1 p(x_1)} = \dots = \frac{p'(x_n)}{x_n p(x_n)} = \alpha$$

где α — постоянная (ввиду равенства функций от разных независимых переменных).

Решая уравнения $\frac{p'(x_i)}{p(x_i)} = \alpha x_i$, находим, что $p(x_i) = A e^{-\frac{\alpha x_i^2}{2}}$.

Из равенства $\int_{-\infty}^{+\infty} p(x_i) dx_i = 1$, нормирующего полную вероятность, вычислив интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-\frac{\alpha x_i^2}{2}} dx = A \sqrt{\frac{2}{\alpha}} \sqrt{\pi} = 1$, получаем связь $A = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}$, т.е. $p(x_i) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} e^{-\frac{\alpha x_i^2}{2}}$.

Задание, например, второго момента

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x_i^2 p(x_i) dx_i = \sigma^2, \quad (28)$$

после вычисления интеграла

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x_i^2 \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} e^{-\frac{\alpha x_i^2}{2}} dx_i = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} (-2) \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha x_i^2}{2}} dx_i = -2 \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \frac{d}{d\alpha} \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}} = \frac{1}{\alpha}$$

полностью определит функцию

$$p(x_i) = (\sqrt{2\pi}\sigma)^{-1} e^{-\frac{x_i^2}{2\sigma^2}}, \quad (29)$$

и искомую общую функцию

$$P(x_1, \dots, x_n) = (2\pi\sigma^2)^{-\frac{n}{2}} e^{-\frac{x_1^2 + \dots + x_n^2}{2\sigma^2}} = (2\pi\sigma^2)^{-\frac{n}{2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}. \quad (30)$$

Напомним, что если случайные величины x, \tilde{x} функционально связаны, то их плотности распределения f, \tilde{f} связаны соотношением $f(x)dx = \tilde{f}(\tilde{x})d\tilde{x}$, которое, зная зависимости $\tilde{x} = \tilde{x}(x), x = x(\tilde{x})$, позволяет находить одну из функций f, \tilde{f} по другой.

Имея функцию (30) плотности распределения вероятностей случайного вектора (x_1, \dots, x_n) в пространстве \mathbb{R}^n , можно указать функцию $f(x)$

распределения модуля $x = \sqrt{x_1^2 + \dots + x_n^2}$ этого вектора. Достаточно рассмотреть в пространстве \mathbb{R}^n сферические координаты и проинтегрировать функцию (30) по сфере соответствующего радиуса x :

$$f(x) = \omega_{n-1} x^{n-1} \cdot (2\pi\sigma^2)^{-\frac{n}{2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}. \quad (31)$$

Здесь ω_{n-1} — площадь, т.е. $(n-1)$ -мера, единичной сферы в пространстве \mathbb{R}^n .

Задача 35. Конкретизация.

Конкретизируйте предыдущие общие рассмотрения применительно к распределению Максвелла.

а. Для модуля $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ трёхмерного вектора скорости молекул газа из (31) при $n = 3$ получите

$$f(v) = 4\pi v^2 \cdot (2\pi\sigma^2)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{v^2}{2\sigma^2}}, \quad (32)$$

и, переходя к кинетической энергии $E = \frac{1}{2}mv^2$, получите плотность распределения вероятностей значений энергии случайной молекулы газа

$$F(E) = 4\pi \frac{2E}{m} \cdot (2\pi\sigma^2)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{2E}{2m\sigma^2}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{mE}} = 2 \sqrt{\frac{E}{\pi(m\sigma^2)^3}} e^{-\frac{E}{m\sigma^2}}. \quad (33)$$

б. Для того, чтобы последние формулы приобрели достаточно законченный с точки зрения физики вид, необходимо раскрыть физический смысл параметра σ или произведения $m\sigma^2$.

Применительно к рассматриваемой ситуации идеального газа формула (28), определяющая σ^2 , показывает, что σ^2 в нашем случае есть среднее значение (математическое ожидание) квадрата компоненты (координаты) трёхмерного вектора скорости молекулы, т.е. $\sigma^2 = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle = \frac{2}{3}\frac{\langle E \rangle}{m}$, где $\langle E \rangle$ — средняя кинетическая энергия молекулы, а $\langle v^2 \rangle$ — средний квадрат её скорости.

Вспомнив связь $\langle E \rangle = \langle \frac{mv^2}{2} \rangle = \frac{3}{2}kT$ кинетического определения температуры как средней кинетической энергии молекул и абсолютной температуры T , участвующей, например, в формуле Клапейрона уравнения состояния идеального газа ($k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — связывающая их постоянная Больцмана), замените всюду $m\sigma^2$ на kT и получите из (32), (33) классический вид формул соответствующих распределений:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{kT}}. \quad (34)$$

и

$$F(E) = 2\sqrt{\frac{E}{\pi(kT)^3}} e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (35)$$

Заканчивая обсуждение распределения Максвелла, заметим, что это распределение хорошо соответствует модели классического газа (когда взаимодействия частиц, если ими и не пренебрегают, определяются только их взаимными расстояниями). Если же релятивистские или квантовые эффекты существенны, то классическое распределение Максвелла неприменимо. Например, оно перестаёт работать, когда температура T газа опускается до величин порядка так называемой температуры вырождения $T_{deg} = \frac{n^{\frac{2}{3}} h^2}{3mk}$, где n — число частиц, m — масса частицы, h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана.

Условие классичности (не квантовости) газа из $n \gg 1$ частиц и применимости к нему распределения Максвелла можно выразить также в виде соотношений $n\lambda^3 \ll 1$, или $\frac{\lambda^3}{V} \ll 1$, где $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ — длина волны де Бройля, соответствующая частице с импульсом $p = mv$, а V — приведенный объём, приходящийся на одну частицу ансамбля (газа). Иными словами, длина свободного пробега молекул должна быть велика по сравнению с величиной λ .

ТЕРМОДИНАМИКА КЛАССИЧЕСКАЯ, СТАТИСТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ

11. Напоминания, обсуждения и дополнения.

11.1. Энтропия в классической феноменологической термодинамике.

Мы начали с рассмотрения равновесного состояния газа в цилиндре, объём которого может меняться движением поршня, а температура может меняться в результате контактного теплообмена с внешней средой. Записали в этом случае закон сохранения энергии в виде энергетического баланса

$$\delta Q = dE + \delta W, \quad (36)$$

где δQ — полученное газом (системой) тепло, dE — изменение внутренней энергии системы, а δW — механическая работа газа, связанная с изменением объёма за счёт смещения поршня. Форму δW мы переписали в виде $\delta W = PdV$, через давление P газа и изменение объёма dV , а форму δQ притока тепла, опираясь на открытое Карно и Клаузиусом соотношение $\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$, записали в виде $\delta Q = TdS$, где S — функция состояния термодинамической системы. Её Клаузиус и назвал *энтропией* термодинамического состояния системы или *энтропией термодинамической системы*.

Формула (36) приобрела вид

$$TdS = dE + PdV, \quad (37)$$

послуживший основанием для отождествления простейшей абстрактной термодинамической системы с дифференциальной формой

$$\tau dS = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i. \quad (38)$$

Это было подробно описано в разделе 3.1.

Равенства (37), (38) влекут целый ряд простых в математическом плане, но совсем нетривиальных и содержательных с точки зрения их физической интерпретации соотношений, которые обсуждались в задаче 5. Напомним сейчас только вытекающее из (37) соотношение

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V = \frac{1}{T}, \quad (39)$$

и аналогичное соотношение $\frac{\partial S}{\partial E}|_a = \frac{1}{T}$, вытекающее из равенства (38) .

Оно, в частности, говорит о том, что с изменением внутренней энергии системы её энтропия меняется относительно быстро, когда система холодная, и относительно медленно, если система уже находится при высокой температуре.

В задаче 10 была получена явная формула для энтропии моля идеального газа. С точностью до аддитивной постоянной она имеет вид $S = c_V \ln T + R \ln V$. Её можно записать и в виде $S = \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{c_V} \left(\frac{V}{V_0} \right)^R \right)$, где (T_0, V_0) — любое фиксированное равновесное состояние газа.

Напомним, наконец, что рассматривая термодинамические потенциалы, их свойства и физический смысл, мы в задаче 16 пришли к следующему важному заключению, касающемуся энтропии: *эволюция адиабатически изолированной термодинамической системы происходит в сторону увеличения её энтропии.*

Таким образом, устойчивое состояние равновесия изолированная термодинамическая система имеет при максимуме (или локальном максимуме) энтропии.

Для систем, находящихся в тепловом контакте, это, как легко видеть (см. в этой связи задачу 17), приводит к выравниванию температур этих систем. Устойчивое термодинамическое равновесие совокупной системы наступает лишь при одинаковой температуре её компонент.

11.2. Энтропия в статистической термодинамике.

Если рассматривать газ как совокупность огромного количества отдельных частиц (молекул), то наблюдаемые нами свойства такой большой системы и измеряемые в наших масштабах величины (давление, температура ...), оказываются некими интегральными средними и имеют лишь какие-то средне-статистические значения.

Одному и тому же наблюдаемому макросостоянию системы может отвечать много (если не сказать, очень много) различных её микросостояний.

Индивидуальная молекула может с равной вероятностью находиться в любом месте комнаты, заполненной газом, но огромное количество независимых молекул, составляющих газ, как мы понимаем, уже с чрезвычайно малой вероятностью соберётся в одной половине комнаты. Принципиально это не исключено, но вероятность наблюдать такое событие ничтожна. Хаос имеет свои законы. Вступают в силу разные варианты

законов больших чисел.

Статистическая термодинамика в рамках своих исходных принципов должна уметь объяснить и получить основные положения и факты феноменологической термодинамики.

- *Кинетическая трактовка температуры.*

Первый расчёт, который в задаче 25 был сделан при одновременном использовании классического и статистического подходов к идеальному газу, привёл нас к *кинетической трактовке температуры*. Оказалось, что среднее значение E кинетической энергии молекулы идеального газа и его температура T , участвовавшая в уравнении состояния $PV = \nu RT$, где $\nu = \frac{N}{N_A}$ — количество вещества, выраженное в молях, а N_A — число Авогадро (универсальное число молекул в одном моле — в единице объёма любого идеального газа при фиксированной стандартной температуре), связаны соотношением $E = \frac{3}{2}kT$, где, в свою очередь, $k = R/N_A$ — постоянная Больцмана.

- *Энтропия по Больцману.*

Открытое Больцманом в 1872 г. соотношение $S = k \log \Pi$ между энтропией S и в определенном смысле понимаемой вероятностью термодинамического состояния называют принципом Больцмана или формулой Больцмана.

Сравнив изменение энтропии в конкретном случае адиабатического расширения газа, вычисленное сначала по классическим формулам, а потом по формуле Больцмана, мы в задаче 27 пояснили, почему Больцман ввёл постоянную $k = R/N_A$ (которую Планк назвал постоянной Больцмана) в своё определение энтропии.

Формулу Больцмана, а точнее, саму идею Больцмана статистического определения энтропии мы опробовали в разных конкретных ситуациях и в разных аспектах, получив при этом и другие возможные интерпретации, представления и формулы энтропии.

- *Статистическая сумма и распределение Гиббса.*

В задаче 31 был проведен простой прямой расчёт наиболее вероятного состояния квантовой системы, состоящей из фиксированного числа частиц и имеющей фиксированную совокупную энергию. Это соответствовало идее Больцмана о том, что именно наиболее вероятные состояния соответствуют максимуму энтропии, что, в свою очередь, отвечает устойчивому равновесному состоянию изолированной термодинамической си-

стемы.

Расчёт фактически свёлся к отысканию условного экстремума функции $-\sum_i a_i \ln a_i$, когда совокупность чисел $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ удовлетворяет условиям $\sum_l a_l = N$ и $\sum_l \varepsilon_l a_l = E$, где E — полная энергия системы.

В этом расчёте и в этой конкретной дискретной ситуации мы впервые пришли к распределению Гиббса, получив формулу $a_l = N e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} / Z$, которая показывает как именно числа заполнения a_l распределены по энергетическим уровням при фиксированной температуре в состоянии равновесия, отвечающем максимальному при этих условиях значению энтропии.

Здесь же впервые сама собой возникла важная величина $Z = \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}$, называемая *статистической суммой*.

На примере термодинамизации гамильтоновой механики, рассмотренном в задачах 29, 30, мы, приняв априори распределение Гиббса, продемонстрировали его в работе в случае непрерывного распределения, когда вместо статистической суммы возникал статистический интеграл, а вместо суммы $-\sum_i a_i \ln a_i$ — интеграл $-\int_X \rho(x) \log_2 \rho(x) dx$, отвечавший энтропии системы X в состоянии, когда некоторая вероятностная мера распределена на X с плотностью распределения вероятностей ρ .

В состоянии устойчивого термодинамического равновесия изолированной системы ρ непременно распределение Гиббса вида (23). Плотность этого распределения определяется энергией H системы

$$\varrho := c \exp(-\beta H) , \quad (40)$$

где $c = 1 / \int_{\Gamma} \exp(-\beta H)$ — нормирующий множитель, а в физических системах $\beta = 1/k\tau$, k — постоянная Больцмана, τ — абсолютная температура.

Статистический интеграл Z имеет вид (24)

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\beta H} , \quad (41)$$

а энтропия S физической системы (в частности, гамильтоновой системы с гамильтонианом H и фазовым пространством Γ) может быть вычислена либо через распределение Гиббса по формуле (26)

$$S = -k \int_{\Gamma} \varrho \ln \varrho , \quad (42)$$

либо по формуле (25)

$$S = k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) . \quad (43)$$

Отметим, что последняя формула имеет вид преобразования Лежандра функции $k \ln Z$, а первая формула с точностью до замены физического коэффициента k на 1, совпадает с формулой энтропии распределения вероятностей или меры в теории информации. Это понятие было введено в теорию информации Шенноном, который заложил математические основы теории и, в частности, написал несколько естественных условий (аксиом), которые с неизбежностью приводят именно к такой формуле информационной энтропии. Ограничившись этим замечанием, вернёмся к термодинамике.

Из двух формул (42), (43) формула (43) является более фундаментальной с точки зрения термодинамики. Формула (42) получается из (43) прямым вычислением с учётом определений статистического интеграла (41) и распределения Гиббса (40)

- *Статистический интеграл и термодинамический потенциал.*

Остановимся ещё немного на физическом смысле формулы (43), чтобы напомнить её связь с исходными фундаментальными соотношениями (36), (37) классической термодинамики. Вернёмся к задаче 29 и рассмотрим гамильтонову систему с гамильтонианом $H = H(q, p, a)$, который зависит от точки (q, p) фазового пространства Γ системы и, возможно, от каких-то параметров $a := (a_1, \dots, a_n)$ внешних воздействий типа перемещений поршня и изменения объёма газа. Допустим, что состояния системы распределены в фазовом пространстве канонически в смысле Гиббса, т.е. с плотностью, указанной формулой (40).

Тогда для средних значений (математических ожиданий) или наблюдаемых значений энергии системы и реакций связей (обобщённых сил, типа давления, если параметром является объём) получаются указанные в задаче 29 формулы $E(\beta, a) = \int_{\Gamma} H \varrho dqdp$ и $A_i = - \int_{\Gamma} \frac{\partial H}{\partial a_i} \varrho dqdp$.

Статистический интеграл $Z = \int_{\Gamma} e^{-\beta H} dqdp$, позволяет выразить эти величины в виде $E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$ и $A_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial a_i}$. Если в этих терминах переписать фундаментальную форму притока тепла $\omega = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i$, то, как показывает прямое дифференцирование, она приобретает вид τdS , где S выражается как раз формулой (43).

Очень полезно переписать формулу (43) также в виде

$$S = k (\ln Z + \beta E) . \quad (44)$$

Учитывая, что $E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$, мы видим, что функция S (энтропия) является преобразованием Лежандра функции $-k \ln Z$ при переходе от переменной $k\beta$ (обратной температуры) к сопряжённой переменной E (энергии).

Кстати, и дифференцирование, о котором было только что сказано выше, легче проводить, пользуясь представлением (44).

Действительно,

$$\begin{aligned} dS &= k (d \ln Z + d(\beta E)) = k \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \sum_{i=1}^n \frac{\partial \ln Z}{\partial a_i} da_i + E d\beta + \beta dE \right) = \\ &= k (-E d\beta + \sum_{i=1}^n \beta A_i da_i + E d\beta + \beta dE) = k\beta (dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i) . \end{aligned}$$

Учитывая, что $\beta = \frac{1}{k\tau}$, находим, что $\tau dS = (dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i)$.

Итак, приняв распределение Гиббса, мы в качестве прямого следствия имеем выполненными фундаментальные соотношения (37), (38) классической термодинамики.

Заметим, что статистический интеграл Z , точнее, *функция* $k \ln Z$ оказывается термодинамическим потенциалом в том привычном смысле, что по ней можно найти все классические характеристики состояния термодинамической системы (энергию, энтропию, давление или силы реакций связей, а также температуру). Температура, заключена в параметре $\beta = \frac{1}{k\tau}$, который входит в формулу (40), определяющую распределение Гиббса ρ . Температура и средняя (наблюдаемая) энергия системы при распределении Гиббса связаны взаимно соотношением

$$E = \int_{\Gamma} H \rho . \quad (45)$$

Это, например, позволяет считать равно допустимыми системы параметров (E, a_1, \dots, a_n) и (β, a_1, \dots, a_n) или (τ, a_1, \dots, a_n) при задании термодинамической системы, определяемой формой (38).

• *Энтропия и каноническое распределение Гиббса.*

Поняв важность и полезность канонического распределения Гиббса, к которому в дискретном варианте мы пришли, решая в задаче 31 вопрос о числах заполнения квантовой системы, повторим почти ту же выкладку, но уже в достаточно общем виде, чтобы и теперь опять получить распределение Гиббса.

Рассмотрим изолированную термодинамическую систему в состоянии устойчивого равновесия, то есть в состоянии с максимальным значением энтропии при фиксированном неизменном значении E энергии системы. Пусть ρ плотность распределения вероятности состояний системы. На примере гамильтоновой системы проверим, что при указанных условиях максимуму энтропии соответствует именно распределение Гиббса ρ .

Вспоминая формулы (42) и (45), будем искать экстремум функционала

$$\int_{\Gamma} \rho \ln \rho dqdp \text{ при условиях, что } \int_{\Gamma} H \rho dqdp = E \text{ и } \int_{\Gamma} \rho dqdp = 1.$$

Действуя, как и в задаче 31, методом Лагранжа, строим вспомогательный функционал

$$F = \int_{\Gamma} \rho \ln \rho dqdp + \lambda \int_{\Gamma} \rho dqdp + \mu \int_{\Gamma} H \rho dqdp,$$

приравниваем нулю его вариационную производную

$$\frac{\delta F}{\delta \rho} = \ln \rho + 1 + \lambda + \mu H = 0,$$

и находим, что $\rho = C e^{-\mu H}$. Постоянные C и μ находятся из двух исходных условий. В частности, если обозначить через β решение уравнения $\int_{\Gamma} H \rho dqdp = E$, где $\rho = e^{-\mu H} / \int_{\Gamma} e^{-\mu H} dqdp$, то мы получим распределение Гиббса.

11.3. Математические обобщения (Термодинамический формализм).

В пункте 8.2. мы упомянули, что существуют разделы чистой математики, базовые понятия которых скопированы из термодинамики. Чтобы это подчеркнуть, иногда говорят о «термодинамическом формализме». Но чтобы формальные математические понятия были содержательными обобщениями физических понятий и фактов термодинамики, надо было по меньшей мере иметь какое-то представление о последних. И уж это совсем необходимо, если потом пытаться дать содержательную физическую интерпретацию какому-то найденному математическому факту или полезному соотношению. Более того, даже направление математического исследования может быть продиктовано соответствующими физическими вопросами.

На последних страницах предшествовавшего текста фактически был сделан целенаправленный обзор некоторых понятий и фактов классической и статистической термодинамики. Надеюсь, он поможет читателю угадать, узнать и понять происхождение тех формальных математических объектов, которые сейчас появятся и которые входят в основы «тер-

модинамического формализма».

Рассматривают сопряженные пространства X, X^* ; элементы первого называют *фазовыми потенциалами*, второго — *состояниями*.

В конкретной реализации обычно X — это некоторое пространство функций (потенциалов взаимодействия), а X^* — пространство мер на том множестве (т.е. состояний множества), где определены функции, например, на решётке.

Естественное взаимодействие $x^*(x) =: \langle x, x^* \rangle$ объявляется *внутренней энергией* E системы в состоянии x^* .

В дифференциале $d\langle x, x^* \rangle = \langle \delta x, x^* \rangle + \langle x, \delta x^* \rangle$ первое слагаемое справа объявляется *формой тепла* δQ , а второе, взятое с обратным знаком, объявляется *формой работы* δW .

После этого возникает знакомое соотношение $\delta Q = dE + \delta W$.

Термодинамический потенциал — выпуклый полунепрерывный снизу функционал $U : X \rightarrow \mathbb{R}$ на пространстве X , а *энтропия* — его (этого термодинамического потенциала) преобразование Лежандра \hat{U} , взятое со знаком минус: $S(x^*) = -\hat{U}(x^*)$. (Вспомните статистический интеграл, его логарифм и формулу энтропии в этом случае.)

Отметим, что почти во всех наших рассуждениях, касавшихся азоров термодинамики, мы не затрудняли себя вопросами гладкости возникавших функций и бестрепетно писали дифференциальные соотношения, в том числе исходные дифференциальные формы. Если же начинаются строгие математические рассуждения, то этими "мелочами" уже пренебрегать нельзя. Более того, порой именно они становятся особенно интересными и важными, поскольку, как выясняется, отвечают таким физическим явлениям, как фазовые переходы (например, при одной и той же температуре, равной нулю по Цельсию, вода, как всем известно, может быть и жидкостью, и льдом).

Напомним, что преобразование Лежандра (Фейнхеля-Лежандра) выпуклой функции определяется не только для гладких или всюду дифференцируемых функций. В его общем определении фигурирует не максимум (минимум), а верхняя (нижняя) грань соответствующего выражения. Это существенно, когда термодинамический потенциал, упомянутый выше, не всюду дифференцируем.

Равновесные состояния — субградиенты термодинамического потенциала.

Так возникает потребность в арсенале адекватных понятий не только теории вероятностей, но и выпуклого функционального анализа (выпуклые функционалы, их субдифференциалы; выпуклые множества в линейных пространствах, структура их границ, грани, крайние точки ...)

Изолированная термодинамическая система с энергией E — множество пар $(x, x^*) \in X \times X^*$, для которых $\langle x, x^* \rangle = E$.

Равновесная термодинамическая система — пара $(x_0, x_0^*) \in X \times X^*$, на которой достигается условный максимум энтропии.

А где же в этой схеме температура? (Вспомните статистический интеграл и посмотрите на его логарифм как на фазовый потенциал, а также взгляните на формулу (39).)

Рассмотрим функцию $U(\beta x)$ как функцию действительного параметра β , вычислим её производную $U'(\beta x)$ и найдем равновесную термодинамическую систему $(x, x^*) \in X \times X^*$ с энергией $\langle x, x^* \rangle = E = U'(\beta x)$. На паре $(\beta x, x^*)$ в преобразовании Лежандра реализуется равенство, что отвечает экстремуму энтропии и равновесному состоянию системы. Состояние x^* является равновесным состоянием, отвечающим потенциалу βx . Этому состоянию x^* системы приписывается *температура* $\tau = -1/\beta$. (Постоянная Больцмана тут полагается единицей.)

Если выпуклая функция $U(\beta x)$ не всюду дифференцируема, то предыдущее рассуждение и данное только что определение температуры требует некоторого дополнительного разговора с привлечением понятия субдифференциала (субградиента).

Многообразием равновесных состояний называют множество троек $(x, x^*, \tau) \in X \times X^* \times \mathbb{R}$, для которых пара (x, x^*) образует равновесную термодинамическую систему с температурой τ .

Сказать, что пара $(x, x^*) \in X \times X^*$ образует равновесную термодинамическую систему с температурой τ , таким образом, то же, что сказать, что выполнено равенство $S(x^*) = U(-\frac{x}{\tau}) + \langle \frac{x}{\tau}, x^* \rangle$.

Отсюда следует, что на многообразии равновесных состояний имеет место представление $\delta Q = \tau dS$, которое соответствует второму началу классической термодинамики.

Отметим в заключение, что мы коснулись здесь лишь некоторых самых общих понятий и математических соотношений термодинамического формализма. Иметь об этом представление, конечно, полезно: объ-

екты классифицируются, им придаётся точный математический смысл. Но это — как дифференциальное исчисление. Знание его очень полезно, но настоящие, не рутинные задачи для своего решения обычно требуют специального, порой трудного и изобретательного дополнительного исследования. Так и здесь, настоящая содержательная задача обычно связана с исследованием конкретной математической модели и описанием поведения соответствующей термодинамической системы, что, конечно, не сводится к общему термодинамическому формализму.

Математических задач и внутриматематических исследований, порождённых термодинамическим формализмом, очень много. Соотношение между физически значимым фактом и обильными (даже трудными) результатами математической термодинамики, порождённой термодинамическим формализмом, напоминает ситуацию, когда одному макросостоянию термодинамической системы отвечает огромное количество микросостояний. Разница только в том, что микросостояния обычно по отдельности не фиксируют и по отдельности не публикуют.

11.4. *Энтропийное разнообразие.*

- *Эргодическая гипотеза и динамические системы .*

Статистическая термодинамика, наряду с механикой (например, с задачей трёх тел) и качественной теорией дифференциальных уравнений, породила целый раздел математики, называемый *теорией динамических систем*. Он изучает математические модели разнообразных эволюционных процессов и преобразований, происходящих в различных средах.

В статистической термодинамике сам собой возникает фундаментальный вопрос о том, что, собственно, и как мы наблюдаем и измеряем?

Когда мы хотим представить себе все возможные состояния данной системы, можно либо следить за ее эволюцией во времени, либо представить себе целый *ансамбль* систем, которые суть копии нашей системы, взятые в один и тот же момент времени и представляющие все возможные состояния нашей системы.

С позиций механики такой ансамбль просто есть фазовое пространство системы, в котором каждая индивидуальная точка представляет систему в конкретном состоянии. Эволюция системы изобразится траекторией точки в фазовом пространстве. Движение точек порождает движение всего фазового пространства, удачно названное *фазовым потоком*. Классическая теорема Лиувилля говорит, что *фазовый поток гамильто-*

новой системы сохраняет фазовый объем, т. е. течет как несжимаемая жидкость.

Естественно поэтому считать, что вероятность найти систему в одном из состояний, отнесенных к какой-то области фазового пространства, доступной движению, пропорциональна объему этой области.

С другой стороны, можно проследить всю эволюцию индивидуальной системы и вероятность состояния считать пропорциональной времени, в течение которого оно существует.

Больцман в этой связи сначала даже считал, что система в своей эволюции пробегает все возможные состояния на поверхности уровня данной энергии, и что поэтому оба подхода к измерениям средних и статистическому описанию состояний системы эквивалентны. Но это бы означало, что фазовая траектория проходит через все точки указанной поверхности, что неверно. Тем не менее сам принципиальный вопрос об измерении средних остается. Он приобрел несколько формулировок, объединенных термином *эргодическая гипотеза Больцмана*, и привел к ряду замечательных математических теорем, по сей день украшающих теорию динамических систем.

Напомним, например, эргодическую теорему Биркгофа (1931).

Пусть V — инвариантная часть фазового пространства относительно фазового потока, сохраняющего меру μ , и f — μ -измеримая функция в V . Если мера части V конечна, то для μ -почти всех точек $p \in V$ существует временное среднее вдоль траекторий; оно является μ -измеримой функцией \tilde{f} , среднее значение \tilde{A} которой в V совпадает со средним значением A самой функции f в V .

Если, кроме того, V метрически неразложимо относительно этого фазового потока, то функция \tilde{f} постоянна μ -почти всюду (т.е. тогда средние по траекториям для μ -почти всех точек $p \in V$ одинаковы и совпадают с пространственным средним A функции f в V).

(Говорят, что пространство X с мерой μ , инвариантной относительно действующего на X потока, *метрически неразложимо* относительно потока, а поток *эргодичен* в X , если X не представляется как объединение непересекающихся множеств X_1, X_2 , инвариантных относительно потока и имеющих положительные меры.)

Одна из возможных формулировок эргодической гипотезы состоит в том, что, наблюдая достаточно долго за изменением состояний малой части системы, можно получить распределение вероятностей состояний системы в целом.

Следует заметить, что для целей термодинамики важны не только или не столько индивидуальные эргодические теоремы о динамических системах на фиксированных пространствах конечной размерности, сколько, быть может, даже более грубые асимптотические факты о средних, связанные с предельным переходом (термодинамическим пределом), когда количество частиц и соответственно размерность фазового пространства неограниченно возрастают. Это отмечал уже Лоренц, фактически указывая на возникающее в многомерных ситуациях явление концентрации вероятностной меры.

- *Теорема Пуанкаре о возвращении.*

Для статистической теории, сводящей термодинамику к механике и предвещающей вслед за вторым началом термодинамики эволюцию замкнутых систем в сторону роста энтропии, первым серьезным пробным камнем был вопрос, поставленный учителем Больцмана и называемый теперь *парадоксом Лошмидта* (1876 г.). Он формулируется предельно просто и состоит в следующем.

Любая гамильтонова механическая система допускает обращение времени. Как же такая система может приводить к избранному направлению эволюции? Ведь если поменять направление времени, то изменится и направление эволюции?!

Масло в огонь добавил Цермело. (*Парадокс Цермело* 1896 г. Того самого Эрнеста Цермело, который математикам больше известен по надевшей шуму аксиоме Цермело.) Он, апеллируя к теореме Пуанкаре о возвращении, сказал, что молекулы не только могут, но и непременно должны будут в какой-то момент все собраться в углу комнаты.

Сама же теорема Пуанкаре о возвращении утверждает, что вообще, *любая окрестность любой точки фазового пространства гамильтоновой механической системы (и любой динамической системы, сохраняющей меру), блуждающая под действием фазового потока в ограниченной области пространства (в области, мера которой конечна) бесконечное число раз будет возвращаться, пересекаясь со своим исходным положением.*

Это столь же простое, сколь и важное наблюдение Пуанкаре 1883 г. почти очевидно, если вспомнить теорему Лиувилля о том, что фазовый поток течет как несжимаемая жидкость, сохраняя фазовый объем. Действительно, если бы все образы исходной окрестности, рассматриваемые через равные интервалы времени, попарно не пересекались, то их общий

объем был бы бесконечным. Если же есть пересечение m -го и n -го образов и $m < n$, то есть пересечение $(n - m)$ -го образа окрестности с ней самой.

Надо сказать, что «механическая теория теплоты прожила трудную жизнь и окончательно приобрела права гражданства в науке лишь к концу XIX столетия, прежде всего благодаря работам Макса Планка 1887–1892 гг.» (М.Льоцци, История физики. М.: Мир, 1970).

- *Инвариантные меры, предельные распределения и энтропия.*

Так называемое нулевое начало термодинамики постулирует, что изолированная термодинамическая система, эволюционируя, с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия, когда все основные параметры системы стабилизируются и уже не меняются.

Гамильтонова механика и общая теория динамических систем, мотивированные, в частности, термодинамикой, исследуют поведение различных объектов (функций, мер, распределений) в процессе эволюции динамической системы, интересуются их асимптотикой и предельными состояниями на больших временах. Эти пределы (в том или ином смысле предельного перехода) уже инвариантны и, как бы, отвечают равновесному состоянию системы. Именно поэтому одна из первых задач, возникающих при рассмотрении конкретной динамической системы, обычно состоит в поисках инвариантов динамической системы, в частности, инвариантных мер. Часто возникает вопрос о единственности инвариантной меры, тесно связанный с вопросом об эргодичности динамической системы.

К математическим моделям термодинамических систем в виде тех или иных идеальных динамических систем надо подходить, не требуя от них больше того, что они могут дать в условиях принятых при их построении идеализаций и допущений.

Поучительно следующее наблюдение Пуанкаре, подробно и в расширенном варианте описанное в книге В.В.Козлова "Тепловое равновесие по Гиббсу и Пуанкаре".

Пусть ρ — плотность какой-то вероятностной меры на компактном многообразии X , где действует динамическая система. Пусть она, подобно потоку, действует диффеоморфизмами $\varphi_t : X \rightarrow X$, зависящими от времени t . Как и любая функция, плотность ρ переносится потоком и к моменту t она превращается в $\rho_t(x) = \rho(\varphi_t^{-1}(x))$.

Пусть поле v скоростей потока бездивергентно (как в потоке несжи-

маемой жидкости, сохраняющем объём; как в случае гамильтонова потока, который по теореме Лиувилля сохраняет объём областей фазового пространства).

Рассмотрим энтропию $\int_X \rho(x) \ln \rho(x) dx$ вероятностной меры, порожденной на X распределением ρ и, вслед за Пуанкаре, посмотрим, как она меняется со временем под действием такого потока. Оказывается, она остается постоянной! Более того, это верно вообще по отношению к интегралу $\int_X f(\rho_t(x)) dx$ от функции f , зависящей от ρ_t . Действительно, вспоминая классическое соотношение $\frac{\partial \rho_t}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_t v) = 0$, выражающее баланс масс и называемое в механике уравнением неразрывности, с учётом бездивергентности поля скоростей, имеем

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_X f(\rho_t(x)) dx &= \int_X \frac{\partial f}{\partial \rho_t} \frac{\partial \rho_t}{\partial t} dx = - \int_X \frac{\partial f}{\partial \rho_t} \operatorname{div}(\rho_t v) dx = \\ &= - \int_X \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} v_i dx = - \int_X \operatorname{div}(f v) dx = 0. \end{aligned}$$

Последнее равенство написано по формуле Стокса с учётом того, что X — компактное многообразие без края.

Чтобы понять, в чём тут дело, почему это пока не противоречит термодинамической идеологии о возрастании энтропии, и какие преобразования исходной системы заведомо не меняют энтропии, полезно представить себе предельно упрощенную ситуацию, что X — это просто окружность, а $\varphi_t : X \rightarrow X$ — поворот окружности на угол $\varphi(t)$. Конечно, ничего не изменится, если объект чуть усложнить, заменив окружность диффеоморфным ей одномерным многообразием с сохранением элемента длины и естественным переносом туда действия отображений φ_t .

Вообще, можно заметить, что уже формула замены переменной $\tilde{x} = \varphi(x)$ в интеграле

$$\int_{\tilde{X}} f(\tilde{x}) dx = \int_X f(\varphi(x)) \det \varphi'(x) dx ,$$

при условии, что $\det \varphi'(x) \equiv 1$, показывает, что интеграл функции при её переносе под действием такого преобразования не меняется.

Статистические закономерности в поведении динамических систем проявляются при их наблюдении на больших интервалах времени. Уже одно наличие инвариантной меры μ служит причиной некоторых из этих

закономерностей. Так, траектории μ -почти всех точек произвольного измеримого множества возвращаются в это множество при как угодно больших временах, о чём говорит упомянутая выше теорема Пуанкаре. Разные точки могут возвращаться в разные моменты времени, а среднее время до первого возвращения в множество A обратно пропорционально $\mu(A)$ и, следовательно, очень велико для множеств малой меры. Это объясняет парадокс Цермело, который мы тоже упомянули выше.

- *Энтропия и динамические системы.*

Мы уже отмечали, что понятие энтропии в том или ином виде появляется в разных областях математики. Например, оно активно используется в теории информации. Естественно было ожидать, что понятие энтропии должно присутствовать и в теории динамических систем, которая корнями уходит в ту же термодинамику. В абстрактном виде оно следующим образом связывается с динамической системой, действующей на общем вероятностном пространстве.

Пусть измеримые множества A_1, \dots, A_k образуют разбиение α вероятностного пространства (X, Ω, μ) . *Энтропией этого разбиения* называется число $H(\alpha) = -\sum_{i=1}^k \mu(A_i) \log \mu(A_i)$, полагая здесь $0 \log 0 = 0$ (основание логарифмов существенной роли не играет, но во многих случаях логарифмы удобно считать натуральными). Пусть T — сохраняющее меру μ преобразование. При любом $n > 0$ множества $T^{-n}A_i$, $1 \leq i \leq k$, также образуют разбиение (обозначаемое $T^{-n}\alpha$). Доказывается, что всегда существует конечный предел $h(T, \alpha) = \lim_{n \rightarrow \infty} n^{-1}H(\alpha T^{-1}\alpha \dots T^{-n+1}\alpha)$, где $\alpha T^{-1}\alpha \dots T^{-n+1}\alpha$ — разбиение, образованное всеми множествами вида $A_{i_0} \cap T^{-1}A_{i_1} \cap \dots \cap T^{-n+1}A_{i_{n-1}}$ (некоторые из них могут быть пустыми). По определению, *энтропия $h(T)$ преобразования T* , называемая энтропией Колмогорова-Синая, есть $\sup h(T, \alpha)$ по всем конечным разбиениям α .

В общих чертах, эта топологическая энтропия динамической системы характеризует скорость (обычно вида $\exp hn$) роста числа элементов покрытия и совокупной длины их границы.

Возникает целый ряд естественных математических вопросов, например, вопрос, когда энтропия определяет динамическую систему с точностью до изоморфизма.

- *Энтропийная размерность.*

Известно, что в математике приходится рассматривать множества, например, фракталы в теории динамических систем, которые не имеют целочисленных значений размерности. Существует классическое опреде-

ление метрической размерности множества в смысле Хаусдорфа, которое позволяет приписывать множествам в качестве их размерности любые неотрицательные числа.

Таким же свойством обладает и следующее понятие энтропийной размерности множества в метрическом пространстве.

Пусть X — метрическое пространство, E — его компактное подмножество. Для любого числа $\varepsilon > 0$ обозначим через N_ε число точек (узлов) наименьшей (наиболее экономной в смысле числа узлов) ε -сети множества E . Величина $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N_\varepsilon}{\ln \frac{1}{\varepsilon}}$ называется *энтропийной размерностью множества E* . (Если предел не существует, то рассматривают верхний или нижний пределы и называют их верхней или нижней энтропийной размерностью соответственно.)

Нетрудно проверить, что для областей евклидова пространства это даёт привычное целочисленное значение размерности области, а, например, для стандартного канторова подмножества единичного отрезка (когда из начального отрезка и последующих отрезков удаляются средние трети) энтропийная размерность равна $\log_3 2$.

Идея энтропийной размерности была красиво применена Колмогоровым при рассмотрении вопроса о возможности представления функций большего числа переменных в виде суперпозиции функций меньшего числа переменных.

Величину $\log_2 N_\varepsilon$ Колмогоров назвал *ε -энтропией* компакта.

Обозначим, как всегда, через $C_n^{(p)}$ класс p -гладких функций от n переменных, определенных, на единичном n -мерном кубе $I^n \subset \mathbb{R}^n$. Пусть $k < n$. Спрашивается, когда любую функцию класса $C_n^{(p)}$ можно представить суперпозицией функций класса $C_k^{(q)}$? Витушкин показал, что для этого необходимо, чтобы было выполнено соотношение $(\frac{n}{p} = v) \leq (\tilde{v} = \frac{k}{q})$.

Колмогоров дал иное, прямое и, по-видимому, самое естественное объяснение (доказательство) результата Витушкина, связанное как раз с информацией и энтропией.

Пространства $C_n^{(p)}$, $C_k^{(q)}$ бесконечномерны, но, как показал Колмогоров, если в этих пространствах брать компакты, состоящие из всех функций, производные которых ограничены фиксированной константой, то их ε -энтропия при $\varepsilon \rightarrow 0$ будет расти как $(\frac{1}{\varepsilon})^{\frac{n}{p}}$ и $(\frac{1}{\varepsilon})^{\frac{k}{q}}$ соответственно. Если все функции из $C_n^{(p)}$ допускают представление в виде суперпозиции конечного числа функций класса $C_k^{(q)}$, то $(\frac{1}{\varepsilon})^{\frac{n}{p}} = O\left((\frac{1}{\varepsilon})^{\frac{k}{q}}\right)$. Таким

образом, должно выполняться неравенство $\left(\frac{n}{p} = v\right) \leq \left(\tilde{v} = \frac{k}{q}\right)$.

- *Демон Максвелла и всё-всё-всё.*

В связи с обсуждением понятия энтропии вернёмся к собственно термодинамике и вспомним демона Максвелла и его действия. Помещение с равновесным газом разгораживают стенкой, в которой есть дверца. У дверцы сидит демон, который открывает её для прохода быстрых молекул, приближающихся к ней с одной стороны и медленных молекул, приближающихся с другой стороны. В результате действий демона газ без совершения собственной работы и изменения своей общей энергии может её перераспределить, вроде бы, нарушая фундаментальное второе начало термодинамики. Одно помещение оказалось горячим, а другое холодным, причём этот процесс нагревания горячего за счёт холодного можно продолжить.

Пожалуй, процесс уменьшения энтропии системы был бы совсем очевиден, если бы демон просто пропускал молекулы только в одну сторону, и, как пастух, загнал бы стадо в загон.

Дело вот в чём. Чтобы открыть дверцу перед молекулой, демон в исходном эксперименте Максвелла должен обнаружить молекулу и детектировать уровень её скорости. Получение такой информации есть измерение, требующее определённых энергетических затрат. Уровень точности измерения через квантовые эффекты связан с оценкой этих затрат. В результате перебрасывается мостик между информацией и энергетическими затратами на её получение. В полном соответствии со вторым началом термодинамики, совокупная энтропия всей системы (газ, демон, сосуд,...) при этом всё же увеличивается.

Наряду с энтропией, отвечающей уровню неопределённости и мере отсутствующей информации, вводится противоположное понятие отрицательной энтропии — *негэнтропии*. Формулируется замечательный общий принцип, обобщающий принцип роста энтропии в термодинамике. Этот информационный принцип состоит в том, что получение информации о системе, то-есть уменьшение её энтропии, непременно связано с расходом *негэнтропии*, при этом общая энтропия всего вместе (системы и окружения) может только расти.

Таким образом, анализ мысленного эксперимента Максвелла вовлекает много разнообразных понятий и через квантовую механику связывает термодинамику с теорией информации.

Подробности можно найти в книге Бриллюэна. (Бриллюэн Л., Наука

и теория информации, пер. с англ., Издат. Физ.-мат. лит., Москва, 1960.)

Другой вариант демона, в виде конкретного физического устройства (храповика с собачкой), рассмотрен и проанализирован Фейнманом (см. Фейнман Р., Лейтон Р., Сендс М., Фейнмановские лекции по физике; книга 4 (кинетика, теплота, звук). Издательство "Мир", Москва, 1967.)

- *Энтропия чёрных дыр.*

Аналогии и ассоциации в науке играют исключительно важную роль. Примером тому может служить появление понятия энтропии чёрной дыры в космологии. (См. книгу Хокинг С., Пенроуз Р., Природа пространства и времени. РХД, Удмуртский гос. университет, 2000.)

Границу чёрной дыры в космологии называют *горизонтом событий*. Дело в том, что для наблюдателя, находящегося вне горизонта событий, недоступно то, что происходит внутри, поскольку всё, что пересекает эту границу извне, в том числе любой сигнал, поглощается чёрной дырой и не возвращается к наблюдателю.

Было замечено, что площадь A горизонта событий не уменьшается с течением времени, а в общем случае только увеличивается. Более того, если две чёрные дыры сталкиваются и сливаются вместе, то площадь поверхности совокупной чёрной дыры оказывается больше, чем сумма площадей поверхностей каждой из компонент.

Это напомнило поведение энтропии и второе начало термодинамики. Аналогия с термодинамикой усиливается ещё некоторыми физическими наблюдениями, на которых мы здесь не останавливаемся. Приведём, однако, одну немаленькую, но очень содержательную цитату из упомянутой выше книги Хокинга и Пенроуза.

Хокинг пишет: "Вдохновлённый этими аналогиями, Бекенштейн (1972) предположил, что энтропия чёрной дыры действительно описывается некоторой величиной, пропорциональной площади горизонта событий. Он предложил обобщённый второй закон термодинамики: сумма энтропии чёрной дыры и энтропии материи вне чёрной дыры не может уменьшаться.

Однако это предположение не было самосогласовано. Если чёрные дыры имеют энтропию, пропорциональную площади горизонта, они также должны иметь ненулевую температуру, пропорциональную поверхностной гравитации. Рассмотрим чёрную дыру, которая находится в контакте с тепловым излучением при температуре ниже, чем температура чёрной дыры. Чёрная дыра будет поглощать некоторую часть излучения,

но не будет способна выпускать её из себя наружу, поскольку в соответствии с классической теорией ничто не может оторваться от чёрной дыры и выйти наружу. Следовательно, существует поток теплоты от теплового излучения с меньшей температурой к чёрной дыре с большей температурой. Это нарушает обобщённый второй закон, потому что потеря энтропии теплового излучения будет больше, чем увеличение энтропии чёрной дыры. Однако, ... согласованность восстанавливается, если заметить, что чёрная дыра всё-таки может испускать излучение⁵, которое является в точности тепловым. Это слишком красивый результат, чтобы оказаться простым совпадением или каким-либо приближением. Таким образом, похоже, что чёрные дыры действительно имеют внутреннюю гравитационную энтропию. Как я покажу, это связано с нетривиальной топологией чёрной дыры. Внутренняя энтропия означает, что рассмотрение гравитации вводит новый уровень непредсказуемости сверх той, которую обычно связывают с квантовой теорией. Таким образом, Эйнштейн был неправ, заявляя, что «Бог не играет в кости»⁶. Изучение чёрной дыры показывает, что Бог не только играет в кости, но иногда обманывает нас, бросая их туда, где мы их не можем видеть."

Чёрная дыра, вообще говоря, характеризуется несколькими макропараметрами: массой, электрическим зарядом, моментом импульса. В отсутствие двух последних площадь A горизонта событий чёрной дыры и её энтропия пропорциональны квадрату массы чёрной дыры.

Формула энтропии чёрной дыры в этом случае имеет вид

$$S = m^2 kG/hc .$$

В ней совершенно замечательно одновременно участвуют фундаментальные физические постоянные $G = G_N$, $c = c_E$, $h = h_P$, $k = k_B$:

G_N — Ньютонова гравитационная постоянная,

c_E — скорость света специальной теории относительности Эйнштейна,

h_P — постоянная Планка квантовой теории,

k_B — постоянная Больцмана термодинамики.

Можно проверить, что они размерно независимы. Именно этим воспользовался Макс Планк, предложив сделать их базисом естественной

⁵Это знаменитое открытие самого Хокинга, связанное с квантовой теорией чёрной дыры.

⁶Фраза Эйнштейна в дискуссии с Бором, на что Бор, вроде бы, ответил, сказав, «Не надо учить Бога, что ему делать.»

системы физических единиц. Планк на рубеже девятнадцатого и двадцатого веков вместе с идеей квантов и постоянной Планка нашёл универсальные (не зависящие от нашего произвола, а только от природы, точнее, от G_N, c_E, h_P, k_B) планковские величины (размеры) длины, времени, массы и температуры. За что в природе отвечают так полученные планковские масштабы, физикам пока не вполне ясно, но, возможно, это будет проясняться по мере продвижения к единой теории поля.

Планковские масштабы (величины) длины, массы, времени и температуры следующие:

$$l_p = \sqrt{\frac{\hbar G}{c^3}} \approx 1.616252 \cdot 10^{-35} \text{ м}$$

$$m_p = \sqrt{\frac{\hbar c}{G}} \approx 2.17644 \cdot 10^{-8} \text{ кг}$$

$$t_p = \sqrt{\frac{\hbar G}{c^5}} \approx 5.39124 \cdot 10^{-44} \text{ с}$$

$$T_p = \sqrt{\frac{\hbar c^5}{G k^2}} \approx 1.41679 \cdot 10^{32} \text{ К},$$

здесь $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ так называемая постоянная Дирака.

Планковские величины рассматриваются как фундаментальный масштаб, при котором, например, перестаёт быть применимо понятие непрерывного пространства-времени. Полагают также, что планковские единицы (планковские величины) определяют границы применимости современных физических теорий и, следовательно, должны играть существенную роль при их объединении.

- *Энтропия и термодинамические модели в экономике.*

Всем хочется "математизировать" экономику, приближая её к ряду точных естественных наук, но все знают, что это действительно трудно в научном плане, а порой ещё и рискованно в плане ненаучном.

Тем не менее некоторые успешные примеры бывают стимулирующими и их следует обсуждать. Рассмотрим несколько простейших моделей, навеянных термодинамическими аналогиями.

Напомним сначала знакомую ситуацию из термодинамики. Два газа, находясь в ёмкости фиксированного объёма V , разделены неподвижной, но проводящей тепло перегородкой. Газы, находясь в независимых и неизменных объёмах V_1, V_2 , ($V_1 + V_2 = V$), через общую стенку (проводящую тепло перегородку) могут обмениваться энергией.

Ищется стационарное равновесное состояние этой системы из двух так контактирующих газов.

Совокупная энергия $E = E_1 + E_2$ газов постоянна. Нам при этом условии надо искать максимум энтропии $S = S_1 + S_2$ совокупной системы.

Рассматривая S как функцию одной из переменных E_1, E_2 , например, переменной E_1 , запишем необходимое условие $S'(E_1) = 0$ экстремума функции $S(E_1)$. Это условие равносильно равенству $\frac{\partial S_1}{\partial E_1}|_{V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}|_{V_2}$, что на языке термодинамики, как мы знаем (см. формулу 39), соответствует равенству температур $T_1 = T_2$ этих газов. Получили всем знакомый из повседневной жизни результат!

Теперь представим себе следующую простейшую модель пары контактирующих рынков или экономик. Скажем сначала, как будет имитироваться простейший рынок или экономика.

Будем считать, что рынок или экономика характеризуются парой натуральных чисел (N, E) , где N — число участников рынка, а E совокупный валовой продукт (например, выраженный в купюрах фиксированного достоинства). Совокупный продукт E может быть по-разному распределён между N участниками рынка. Это распределение, конечно, зависит от условий, в которых рынок или экономика действует. Мы сейчас рассмотрим свободную экономику или свободный рынок, когда ничто не мешает свободному распределению ресурсов E между N потребителями — участниками экономики или рынка.

Ситуация вполне аналогична размещению E шариков по N ячейкам. Как и в теории вероятностей, постулируем, что ни одно конкретное индивидуальное размещение не имеет преимуществ перед любым иным индивидуальным размещением, то-есть все индивидуальные размещения равновероятны.

Каждому значению E валового продукта можно сопоставить число $G(N, E)$ всех вариантов его распределения между N участниками рынка или экономики. Это число $G(N, E)$ называется *статистическим весом* состояния (N, E) , а величину $S = \log_2 G$ естественно называть *энтропией* этого состояния.

Теперь рассмотрим два таких рынка или две свободные экономики $(N_1, E_1), (N_2, E_2)$, которые приведены в свободный контакт. Каково будет равновесное (наиболее вероятное) состояние совместной системы (N, E) ? Здесь $N = N_1 + N_2$, а $E = E_1 + E_2$.

Но именно эту задачу мы только что рассмотрели выше в термодинамическом варианте. Равновесие наступит при таком распределении \tilde{E}_1, \tilde{E}_2 валового продукта $E = \tilde{E}_1 + \tilde{E}_2$ между двумя системами, когда

$\frac{\partial S_1}{\partial E_1}(\tilde{E}_1) = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(\tilde{E}_2)$, что на языке термодинамики означало бы равенство температур.

Это соображение, в частности, позволяет ввести понятие *температуры рынка* или *температуры экономики* (N, E) посредством классического термодинамического равенства $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$.

Например, если энтропия растёт слабо при увеличении валового продукта, то рынок считается близким к насыщению, он уже сильно разогрет, то есть находится при высокой температуре.

Одно важное замечание о термодинамических моделях в экономике. К ним надо относиться с особой осторожностью, когда в модели (N, E) число N не очень большое.

Успех статистических моделей физики, как уже неоднократно отмечалось, в значительной мере определяют два обстоятельства: максимум энтропии достигается на наиболее вероятном (и наиболее однородном) состоянии термодинамической системы, и, если система многочастичная, то этот максимум очень острый, то есть вероятность отклонения от этого состояния чрезвычайно мала (обычно убывает экспоненциально с величиной отклонения).

Можно было бы поставить важный вопрос о том, как же валовый продукт или совокупный ресурс E распределён между N участниками рынка или экономики (N, E) в равновесном (наиболее вероятном) состоянии рынка или экономики. Но это в точности та же задача, которую мы рассмотрели в разделе 10.4 и задаче 31, когда считали квантовые состояния и пришли к распределению Гиббса. Кстати, в экономической литературе распределение Гиббса, по-видимому, чаще, и до некоторой степени оправданно, называют распределением Больцмана, которое в конкретной ситуации и без общей идеологии действительно появилось раньше у Больцмана, обобщившего распределение Максвелла.

В качестве иного вполне содержательного и интересного примера продемонстрируем, как и на что может влиять государственное регулирование рынка. Мы опять рассмотрим контакт двух экономик, но на сей раз одна из них будет регулируемой, а другая свободной.

Регулируемую экономику будем имитировать в простейшей ("спиновой") модели, когда любой участник рынка может иметь доход либо 1, либо 0. Если N — общее число участников рынка (экономики), а n — число тех, кто имеет доход 1, то совокупный ресурс E такого рынка, очевид-

но, равен n . Число способов, которыми может реализоваться состояние $(N, E = n)$ равно числу сочетаний $\binom{N}{n}$. Энтропия такого макросостояния равна $S = \log_2 \binom{N}{n}$.

Она максимальна при $n = \frac{1}{2}N$ (считаем N большим и чётным). Примечательно, что при увеличении ресурса E за величину $n = \frac{1}{2}N$ энтропия в такой экономике не только не растёт, а уменьшается. Тем самым температура рынка становится отрицательной, чего никогда не бывает в свободном рынке.

Это значит, что если такой рынок или такая экономика (N, E) с регулируемым "спиновым" индивидуальным доходом участников и в состоянии, когда $E > \frac{1}{2}N$ приходит в контакт с открытым рынком и богатой открытой экономикой (которая всегда имеет положительную температуру), то, как это ни парадоксально, ресурс сначала потечёт в сторону богатой экономики, делая бедную ещё беднее.

В самом деле, система двух таких контактирующих экономик, идя к состоянию равновесия, должна будет по возможности увеличивать свою совокупную энтропию. Но для этого регулируемая система должна будет терять часть своих ресурсов, увеличивая энтропию своего состояния.

Кстати, подобная ситуация "отрицательной температуры" оказывается известна и в лазерной физике, когда внешние энергетические уровни бывают заполнены плотнее внутренних. Такое "вывернутое" состояние неустойчиво и система, находящаяся в нём, охотно отдаёт часть своей энергии любой системе, с которой входит в контакт и которая имеет положительную температуру.

Таким образом, далеко не всё равно в каком порядке регулируемая экономика должна открываться свободному рынку. Можно сначала открыться, а потом делать собственный рынок свободным, а можно сначала его сделать свободным, дождаться его равновесного состояния и после этого открыться более богатому свободному рынку. В последнем случае будет стандартная для термодинамики ситуация двух "свободных систем" и поток энергии (ресурса) пойдёт в сторону меньших температур. Говорят, что Китай осуществил переход к рыночной экономике по второму варианту, что и сказалося.

За дальнейшей информацией в этой области мы отсылаем заинтересованного читателя к книге: В.М.Сергеев, Пределы рациональности. Термодинамический подход к теории экономического равновесия. М.: Фазис, 1999. Там о термодинамических моделях в экономике рассказано подроб-

но, с обсуждениями и интересными сопоставлениями. Там же имеется богатая библиография. Доступен английский перевод: Victor Sergeev, The thermodynamic approach to market. arXiv:0803.3432v1 [physics.soc-ph] 24 Mar 2008.

* * *

Итак, мы рассказали кое-что об энтропии, о её обликах и разноплановых проявлениях. Осталось только понять, *что такое энтропия*.

Вспоминаю в этой связи один сборник статей о турбулентности, редактором которого был академик Белоцерковский. В своей вступительной статье он писал примерно следующее. В сборнике собраны статьи лучших специалистов по турбулентности. Но надо признаться, что ни один из нас не знает, что же такое турбулентность. Чтобы это не казалось парадоксальным, он рассказывает, что когда он учился на физфаке МГУ, лекции по электричеству им читал профессор Калашников. На экзамене Калашников подсел к студенту и спрашивает: "Ну, что такое электричество?" Студент засуетился, заёрзал, помялся и говорит: "Вот ещё вчера знал, а забыл." На это Калашников сокрушённо заметил: "Вот был один человек, который знал, и тот забыл!"

И ещё одно общее замечание. В последних примерах были рассмотрены модели рынков и экономик, способных обмениваться продуктом, но не самими участниками рынка, которые не мигрировали. В термодинамике мы тоже ограничились рассмотрением простейшей ситуации, когда состав термодинамической системы (например, число частиц газа) оставался неизменным. Природа всё же просит освободиться от этого ограничения, если мы желаем применять термодинамику, положим, к химическим реакциям или к фазовым переходам типа всем известного контакта двух фаз воды, жидкости и пара, когда в зоне контакта происходит не только обмен энергией, но и обмен составом (молекулами).

Надо сказать, что классики (Гиббс) уже имели это в виду и учли в следующей математической модели

$$\tau dS = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j, \quad (46)$$

обобщающей рассмотренную здесь феноменологическую модель термо-

динамической системы как дифференциальной формы

$$\tau dS = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i. \quad (47)$$

Теперь система может иметь несколько компонент (фаз), способных обмениваться составом. Коэффициенты μ_j называются *химическими потенциалами*. Слагаемое $\mu_j dN_j$, грубо говоря, соответствует энергетическим затратам, связанным с появлением в системе элементарного количества dN_j соответствующей компоненты (фазы).

Математическая структура модели как дифференциальной формы при таком её расширении не изменилась, поэтому изложенная ранее математическая часть теории вовсе не теряется. Более того, многое естественно и без дополнительной математической работы распространяется и на этот более общий случай. Конечно, появляются дополнительные соотношения и связи, которые и теперь надо будет обдумать, понять их физический смысл и содержание. В статистической части взамен канонического распределения Гиббса появляется, так называемый, большой канонический ансамбль, появляются соответствующая статистическая сумма и порождаемый ею большой термодинамический потенциал; вплотную возникает потребность исследования и математического моделирования фазовых переходов; возникает много новых вопросов и трудных задач, но опыт и общая ориентация, приобретённые при рассмотрении простейшей модели, описанной выше, весьма полезны. Это уже некоторый фундамент, позволяющий многое понимать и возводить дальнейшие конструкции не на песке.