Математические аспекты второго начала классической термодинамики

В.А. Зорич

Аннотация

Важным, если не главным, математическим итогом и выражением второго начала классической термодинамики является рождённое им понятие и функция энтропии состояния термодинамической системы. Мы обсуждаем математические аспекты второго начала классической термодинамики.

1. Введение. Одно из первых последовательных в математическом отношении изложений классической термодинамики было дано Каратеодори в работе 1909 года [1] и (написанной по инициативе Планка) второй работе 1925 года [2]. Каратеодори дал формально математическое определение простейшей термодинамической системы как специальной дифференциальной формы (формы притока тепла δQ). Приняв удобную в математическом отношении и абсолютно ясную в физическом плане аксиому (о невозможности адиабатического перехода в некоторые термодинамические состояния, лежащие в окрестности данного равновесного состояния системы), Каратеодори доказал интегририемость распределения, задаваемого формой притока тепла и, тем самым, установил существование функции состояния, называемой *энтропией*. Этот сравнительно короткий и математически прозрачный путь к энтропии, как и идею принятой Каратеодори аксиомы, можно найти уже в лекциях Пуанкаре по термодинамике [3], но там это не акцентировано явно.

Работа Каратеодори [1], по-видимому, оказалась слишком формализованной для чтения её многими физиками, поэтому Борн, считая работу важной, переизложил её [4], стремясь сделать её общедоступной.

Второе начало термодинамики, как известно, имеет несколько эквивалентных формулировок. Их эквивалентность далеко не всегда очевидна. Доказательства эквивалентности сами по себе интересны, красивы и впечатляют. Но мы здесь на этом не останавливаемся.

Второе начало термодинамики, открытое Карно (1824), трудами Клаузиуса в математическом выражении свелось к тому, что для любого термодинамического цикла выполняется соотношение

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

где δQ — форма притока тепла, а T — абсолютная температура.

Следовательно, для обратимого цикла — замкнутой кривой γ в пространстве равновесных состояний, имеет место замечательное равенство

$$\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0 \ . \tag{1}$$

Значит, имеется такая функция состояния S, названная в 1865 году Клаузиусом *энтропией*, что $\frac{\delta Q}{T} = \mathrm{d}S$ и $\delta Q = T\mathrm{d}S$. Тогда, например, равенство

$$\delta Q = \mathrm{d}E + P\mathrm{d}V \tag{2}$$

для равновесного состояния идеального газа приобретает вид

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}E + P\mathrm{d}V. \tag{3}$$

Если вслед за Гиббсом ввести дифференциальную форму

$$\Omega = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V - \mathrm{d}E,$$

то можно сказать, что любой равновесный термодинамический процесс нашей системы (газа) идёт вдоль нулей (ядер $\ker\Omega$) формы Ω. А ещё точнее, он идёт только вдоль лежандрова многообразия распределения, которое в пространстве $\mathbb{R}^5$ образуют ядра $\ker\Omega$ формы Ω. Отсюда связи классической термодинамики с контактной геометрией.

2. Математическая модель термодинамической системы. В физике общепринятым считается (см., например, очень тщательно и содержательно написанную книгу [5]), что равновесное состояние термодинамической системы (конечно, достаточно простой) определяется набором параметров $(\tau, a_1, \dots a_n) =: (\tau, a)$, где $\tau > 0$ играет роль *температуры* T, а $a = (a_1, \dots a_n)$ — набор *внешних параметров*, подобных объёму V газа под поршнем в случае газа в цилиндре.[1]

Саму термодинамическую систему в рассматриваемой математической модели, следуя Каратеодори, отождествляют с фундаментальной дифференциальной формой

$$\omega := \mathrm{d}E + \sum_{i=1}^{n} A_i \mathrm{d}a_i, \tag{4}$$

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. $\sum_{i=1}^{n} A_i \mathrm{d}a_i$ 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 $(\tau, a_1, \dots a_n)$. Эти зависимости входят в определение термодинамической системы. Соотношения называют *уравнениями состояния* [6].

Форма ω, определяющая термодинамическую систему, должна удовлетворять некоторым проистекающим из физики требованиям, отвечающим второму началу термодинамики. В математическом выражении это в конечном счёте должно приводить к тому, что форма ω имеет интегрирующий делитель (множитель) и существует такая функция $S = S(\tau, a_1, \dots a_n)$ состояния термодинамической системы («энтропия»), что форма ω пропорциональна $\mathrm{d}S$. (Дальнейший анализ, физически очень значимый, показывает, что можно даже полагать, что $\omega = \tau \mathrm{d}S$.)

Заслуга Пуанкаре и Каратеодори в области построения последовательной теории классической термодинамики состоит, в частности, в том, что они нашли такую формулировку второго начала термодинамики, которая, с одной стороны, не вызывает никаких сомнений у физиков, которым она практически очевидна, а, с другой стороны, она очень удобна в математическом плане. Поясним это.

Допустим, мы уже знаем, что форма δQ в (2) или что форма ω в (4) пропорциональна дифференциалу $\mathrm{d}S$ некоторой функции S.

[1]Так, если фиксированное количество идеального газ находится в термически равновесном состоянии, то величина PV/T постоянна, поэтому, например, $P = P(T, V)$ и $E = E(T, V)$.

Рассмотрим равновесный *адиабатический процесс*, когда нет теплообмена с внешней средой, т. е., когда $\delta Q = 0$ и процесс идёт вдоль ядер формы ω. Такой процес идёт по поверхности уровня функции энтропии S (*адиабатический процесс = изоэнтропийный процесс*).

Но если при равновесном адиабатическом процессе мы не покидаем поверхность уровня некоторой функции S (не равной тождественно константе), то рядом с любой точкой этой поверхности есть точки, лежащие вне поверхности, в которые нельзя адиабатически перейти из состояния, отвечающего точке самой поверхности. Это наблюдение сейчас будет сформулировано в виде некоторого исходного физического положения — аксиомы Каратеодори [7].

Аксиома Каратеодори[2] гласит:

В любой окрестности равновесного состояния термически однородной термодинамической системы есть равновесные состояния, адиабатически недостижимые из данного состояния. (Т.е., в которые нельзя перейти без обмена теплом с внешней средой).

На математическом языке это означает, что в окрестности любой точки пространства (пространства параметров равновесных состояний рассматриваемой системы) имеются точки, в которые нельзя попасть по пути, идущему вдоль ядер формы ω.

Каратеодори показал, что при таком условии на форму ω распределение $\{\ker\omega\}$, которое образуют в пространстве ядра формы ω, оказывается интегрируемым. Таким образом, существует функция S, для которой распределение $\{\ker\omega\}$ является распределением касательных плоскостей к поверхностям уровня функции S.

Коротко теорему Каратеодори (возникшую, как видим, в связи с математическим описанием и обоснованием классической термодинамики и её второго начала) можно сформулировать так:

Распределение гиперплоскостей в пространстве $\mathbb{R}^{\mathrm{d}}$ интегрируемо тогда и только тогда, когда в окрестности любой точки пространства есть точки несоединимые путём, допустимым (интегральным) для данного распределения.

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

Итак,

$$(\text{Нет соединимости}) \Leftrightarrow (\text{Есть интегрируемость}).$$

Значит, в условиях аксиомы Каратеодори существует нужная для термодинамики функция S, интегрирующая (в указанном выше смысле) распределение $\{\ker\omega\}$, и форма ω пропорциональна $\mathrm{d}S$.

3. К обоснованию теоремы Пуанкаре-Каратеодори.

Мы упомянули выше, что уже в лекциях Пуанкаре [3] можно найти идею аксиомы Каратеодори. Там же дан следующий набросок доказательства того, что при указанном требовании к распределению оно оказывается интегрируемым.

Итак, считаем, что в любой окрестности любой точки p пространства есть точки, недостижимые из p путём, допустимым (интегральным) для данного распределения гиперповерхностей. Фиксируем окрестность точки p и рассмотрим в ней множество точек, недостижимых из p в указанном смысле. Это открытое множество, и точка p лежит на его границе. Гиперплоскость распределения, связанная с точкой p, должна быть касательной к этой границе. В самом деле, если бы она была трансверсальна границе, то из p можно бы было вдоль неё проникнуть в область недостижимых точек.

Вот, собственно, локально уже и построена интегральная поверхность заданного распределения, проходящая через точку p. Реализация всех деталей этой очень прозрачной эвристической идеи Пуанкаре всё-таки требует работы.

Каратеодори доказывал свою теорему иначе. Он конструировал искомую интегральную поверхность распределения из семейства интегральных кривых этого распределения [1].

Но есть и иной подход к вопросу об интегрируемости распределения гиперплоскостей, связанный с классическим критерием Фробениуса интегрируемости распределения, заданного ядрами дифференциальной формы ω.

Теорема Фробениуса утверждает, что

Распределение $\{\ker\omega\}$ *интегрируемо тогда и только тогда, когда* $\mathrm{d}\omega(X,Y)=0$ *на векторах* X, Y *распределения.*

Это же можно выразить следующим, удобным и эффективным, критерием интегрируемости.

Распределение $\{\ker\omega\}$ *интегрируемо тогда и только тогда, когда*

$$\omega \wedge \mathrm{d}\omega \equiv 0\ . \qquad (5)$$

Отметим сразу, что это равенство, разумеется, выполнено, если, например, форма ω тождественно равна нулю. Но тогда она не задаёт распределение гиперплоскостей.

Чтобы оценить возможности критерия (5) применительно к нашей ситуации, рассмотрим сначала простейший случай формы (2), соответствующей равновесному состоянию идеального газа под поршнем в цилиндре. Величины E и P в этом случае являются функциями двух переменных (T, V). Следовательно, для формы $\omega = \delta Q$ равенство (5) очевидно выполнено (как оно выполнено и для любой формы от двух переменных).

То обстоятельство, что форма δQ в нашем случае была на самом деле формой от двух независимых переменных, здесь, конечно, очень существенно.

В самом деле, если бы мы рассматривали, например, движение конька по плоскости, когда состояние конька определяется тремя параметрами (x, y, φ) (координатами конька и его направлением), то ситуация бы была совсем иной. Вектор скорости конька $(\dot{x}, \dot{y})$, должен иметь направление конька $(\cos\varphi, \sin\varphi)$, и мы должны в трёхмерном пространстве параметров конька (x, y, φ) перемещаться из одного состояния в другое вдоль распределения ядер формы $\omega = \sin\varphi\ \mathrm{d}x - \cos\varphi\ \mathrm{d}y$. Каждый с детства знает, что конёк можно перевести из любого исходного положения на плоскости в любое другое положение на той же плоскости. Наука говорит то же самое, ибо для конька левая часть формулы (5) даёт $\omega \wedge \mathrm{d}\omega = -\ \mathrm{d}x \wedge \mathrm{d}y \wedge \mathrm{d}\varphi \neq 0$. Тогда по теореме Каратеодори мы действительно можем переводить конёк из любого положения в любое иное даже при наличии неголономной связи $\omega = \sin\varphi\ \mathrm{d}x - \cos\varphi\ \mathrm{d}y = 0$.

В термодинамике положение дел иное, о чём и говорит аксиома Каратеодори. Но если мы попытаемся подставить общую форму (4) в формулу (5), то, в отличие от случая газа, мы не сможем сразу заключить, что левая часть тождественно равна нулю. На самом деле термодинамические величины, стоящие в определении формы (4) не независимы. Действительно, если форма ω в конце концов приобретает вид $\omega = \tau \mathrm{d}S$, то тут же появляется целый набор термодинамических соотношений, отвечающих, например, тому, что смешанные производные функции нескольких переменных должны быть равны между собой. В частности (и это не всё), например, должны выполняться равенства $\frac{\partial A_i}{\partial a_j} = \frac{\partial A_j}{\partial a_i}$. Но мы не можем этим пользоваться, если наша задача состоит именно в том, чтобы показать, что отвечающая термодинамике форма (4) пропорциональна дифференциалу $\mathrm{d}S$ некоторой функции, то-есть интегрируема.

Приняв аксиому Каратеодори, интегрируемость распределения $\{\ker\omega\}$ можно установить следующим образом.

Чтобы не обременять рассуждения и обозначения несущественными деталями, рассмотрим сначала случай распределения двумерных плоскостей в трёхмерном пространстве. Наряду с заданием распределения в виде ядер некоторой дифференциальной 1-формы ω, зададим это распределение парой векторных полей X, Y. Пусть, как обычно, $[X, Y]$ — скобка (коммутатор) этих полей. Хорошо известно и геометрически ясно, что если в каждой точке пространства тройка векторов $X, Y, [X, Y]$ порождает всё касательное пространство, то по путям, допустимым для исходного распределения плоскостей, можно перейти из любой точки пространства $\mathbb{R}^3$ в любую другую его точку, коль скоро можно сместиться в направлении $[X, Y]$, трансверсальном плоскости распределения. Значит, аксиома Каратеодори выполняется только тогда, когда вектор $[X, Y]$ лежит в плоскости, определяемой векторами X, Y в соответствующей точке.

Но по известной в теории дифференциальных форм формуле Картана, если X и Y — гладкие векторные поля, а ω — это 1-форма, то

$$\mathrm{d}\omega(X, Y) = X\omega(Y) - Y\omega(X) - \omega([X, Y]) \ , \tag{6}$$

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 Ли (коммутатор) этих векторных полей.

Значит, если векторные поля X и Y лежат в плоскостях распределения, то-есть $\omega(Y) \equiv 0$ и $\omega(X) \equiv 0$, то, поскольку при выполнении аксиомы Каратеодори, как мы видели, вектор $[X, Y]$ тоже лежит в соответствующей плоскости распределения, заключаем, что $\omega([X, Y]) \equiv 0$ и, следовательно, $\mathrm{d}\omega(X, Y) \equiv 0$ в силу равенства (6).

Мы видим, что если выполнена аксиома Каратеодори, то реализуются условия интегрируемости распределения, указанные в первой из приведённых выше формулировок критерия Фробениуса.

В термодинамической интерпретации это и означает, что аксиома Каратеодори уже влечёт за собой существование отвечающей второму началу термодинамики искомой функции термодинамического состояния

— энтропии, уровни которой интегрируют распределение, порождаемое формой притока тепла.

Для наглядности мы рассмотрели распределение двумерных плоскостей в трёхмерном пространстве. В общем случае, когда 1-форма ω задаёт распределение $\{\ker\omega\}$ m-мерных плоскостей в $(m+1)$-мерном пространстве, поступаем так же, как и выше, только теперь берём m векторных полей $(\xi_1, \ldots, \xi_m)$, которые задают распределение гиперплоскостей $\{\ker\omega\}$.

Фиксируем произвольную гиперплоскость распределения $\{\ker\omega\}$, и возьмём её базисный репер $(\xi_1, \ldots, \xi_m)$.

Если исходные векторные поля $(\xi_1, \ldots, \xi_m)$ задают распределение гиперплоскостей $\{\ker\omega\}$, удовлетворяющее аксиоме Каратеодори, то, по изложенным выше соображениям, ни одна из скобок Ли $[\xi_i, \xi_j]$ этих полей не может быть трансверсальна соответствующей гиперплоскости распределения. Но тогда, например, выполняется равенство (5).

Действительно, в силу формулы Картана (6) при любом вхождении любых трёх из векторов $(\xi_1, \ldots, \xi_{m+1})$ во внешнее произведение $\omega \wedge \mathrm{d}\omega$, один из сомножителей, очевидно, будет равен нулю. Значит, действительно имеет место равенство (5), и по критерию Фробениуса распределение $\{\ker\omega\}$, индуцированное формой ω, оказывается интегрируемым.

4. Заключительные замечания. Имея в виду вопросы термодинамики, и конкретнее, математические аспекты второго начала классической термодинамики, мы здесь рассмотривали только распределения гиперповерхностей и вопрос об интегрируемости таких распределений. В геометрии, конечно, рассматриваются также распределения произвольной коразмерности. Они могут быть заданы k векторными полями на многообразии размерности $n > k$. Предполагается, что в каждой точке многообразия эти поля образуют базис плоскости порождаемого ими распределения k-мерных подпространств касательных пространств многообразия. Распределение называется интегрируемым, если оно допускает k-мерные интегрирующие поверхности. Тогда в пространстве возникает слоение интегральными поверхностями распределения. Для того, чтобы распределение заданное указанным набором векторных полей было интегрируемым, необходимо и достаточно, чтобы скобки Ли этих полей лежали в плоскостях распределения. Это так называемое условие *инволютивности* распределения. Изложенное выше для случая распределения гиперплоскостей, конечно, уже объясняет смысл такого общего условия интегрируемости.

Первые работы [8], [9], обобщавшие теорему Каратеодори с гиперповерхностей на слоения произвольной коразмерности, возможно, были стимулированы непосредственно исходной работой Каратеодори, связанной с термодинамикой.

Теория слоений составляет теперь большой раздел геометрии и топологии, где получено много замечательных результатов. Упомянем, например, теорему Тёрстона [10] о том, что на компактном многообразии любое распределение гомотопно интегрируемому.

Разумеется, мы не касались здесь всех этих теорем о слоениях. Нас интересовала термодинамика. При обсуждении классической термодинамики наша конкретная цель состояла в том, чтобы проанализировать математические (геометрические) аспекты её второго начала.

Но уже и проведённые рассмотрения могут демонстрировать не вполне очевидные следствия. Например, с точки зрения механики полезно иметь в виду следующее простое наблюдение, которое непосредственно следует из проведённого обсуждения связи соединимости точек пространства путями, допустимыми для распределения гиперповерхностей и (не)интегрируемостью этого распределения. В не потенциальных полях сил из любого исходного состояния системы (положения, точки пространства) можно перевести систему в любое другое её состояние (любую другую точку пространства), не совершая работы, связанной с таким полем сил. Теоретически это можно сделать даже вдоль пути, лежащего в малой окрестности любой заранее указанной траектории.

Отметим ещё, что мы только упомянули об открытой Гиббсом связи классической термодинамики с контактной геометрией. Подробнее об этом можно прочитать в трудах специальной конференции, посвящённой Гиббсу, в частности, в работе [11].

ЛИТЕРАТУРА

[1] *C. Carathéodory*, Untersuhungen über die Grundlagen der Thermodynamik. Mathematische Annalen, **67**, 355-386, (1909). [Включено в *Constantin Carathéodory*, Gesammelte Mathematische Schriften, München 1955. Zweiter Band, S. 131-166.]

Имеется пер. на рус. яз.:

К. Каратеодори, Об основах термодинамики. «Развитие современной физики». Сб. статей. — М.: Наука, 1964. С. 188–222.

[2] *C. Carathéodory*, Über die Bestimmung der Energie und der absoluten Temperature mit Hilfe von reversiblen Prozessen. Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften Physikalisch-mathematische Klasse, Berlin, 1925, S. 39–47

Имеется также в собрании сочинений

Constantin Carathéodory, Gesammelte Mathematische Schriften, München 1955. Zweiter Band, S. 167–177.

[3] *H. Poincaré,* Thermodynamique. Deuxiéme édition, revue et corrigée. Paris. Gautier-Villar, 1908.

Имеется пер. на рус. яз.:

А. Пуанкаре, Термодинамика. — М., Ижевск: Изд. РХД, 2005.

[4] *M. Born*, Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik, *Phys. Z.* **22** (1921), 282–286.

Имеется пер. на рус. яз.:

М. Борн, Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики. «Развитие современной физики». Сб. статей. — М.: Наука, 1964. С. 223–257.

[5] *М.Л. Леонтович,* Введение в термодинамику. Статистическая физика. — М.: Наука, 1983.

[6] *В.В. Козлов,* Тепловое равновесие по Гиббсу и Пуанкаре. — М., Ижевск: Изд. РХД, 2002.

[7] *В.А. Зорич*, Математические аспекты классической термодинамики, М.: МЦНМО, 2019,

[8] *П.К. Рашевский,* О соединимости любых двух точек вполне неголономного пространства допустимой линией. Уч. зап. пед. ин-та им Либкнехта, Сер. физ. мат. наук, 1938, 2, 83–94.

[9] *W. Chow,* Sisteme von linearen partiallen Differentialgleichungen erster Ordnung. Math. Ann., 1939, 117, 98–105.

[10] *W. Thurston*, The theory of foliations of codimension greater than one. Comm. Math. Helv., 49 (1974), pp. 214–231.

[11] *V.I. Arnold,* Contact geometry: the geometrical method of Gibbs's thermodynamics. Proceedings of the Gibbs Simposium Held at Yale University, New Haven, Connecticut, May 15–17, 1989. American Mathematical Society, Providence RI; American Institute of Physics, New York, 1990. PP. 163-179