

Интегрируемость распределений, преобразование Лежандра и термодинамические потенциалы

В.А. Зорич

Аннотация

Мы обсудим связь преобразования Лежандра и термодинамических потенциалов.

1. Интегрируемость и несоединимость.

Напомним, что в классической термодинамике, при описании адиабатических переходов между состояниями термодинамической системы, возникает следующая математическая задача (которая возникает и в других науках, например, в механике, когда приходится иметь дело с неголономными связями, пусть хоть при описании движения конька).

В пространстве имеется распределение гиперплоскостей. Разрешается перемещаться только вдоль кривых, интегральных для этого распределения. При каких условиях на распределение объемлющее пространство остаётся связным в том отношении, что из любой его точки можно перейти в любую другую его точку с соблюдением указанного ограничения, что движение происходит только вдоль гиперплоскостей распределения?

Исследуя структуру классической термодинамики, Каратеодори (вслед за Пуанкаре и Гиббсом) дал последовательное в математическом отношении изложение основ этой науки.

В частности, рассматривая адиабатические переходы, второе начало термодинамики и возникающую в этой связи фундаментальную функцию термодинамического состояния — энтропию, Каратеодори доказал следующую теорему.

Локальная связность точек пространства кривыми, интегральными для распределения гиперповерхностей в этом пространстве, возможна тогда и только тогда, когда распределение (вполне) неинтегрируемо.

Итак, есть связность — нет интегрируемости, есть интегрируемость — нет связности.

Отметим особо, что альтернатива *интегрируемость - несвязность и неинтегрируемость - связность* действует лишь в случае распределений коразмерности 1. Иначе, например, можно взять слоение $\mathbb{R}^4 = \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^1$, а в каждом слое \mathbb{R}^3 взять распределение, порождённое формой $x dy - dz$. Это то же, что в \mathbb{R}^4 рассмотреть двумерное распределение, порождённое парой векторных полей $(1, 0, 0, 0), (0, 1, x, 0)$.

2. Интегральные многообразия неинтегрируемых распределений.

Если распределение, заданное формой ω , неинтегрируемо, то, в силу критерия Фробениуса, $\omega \wedge d\omega|_{\omega=0} \neq 0$.

Если же форма $d\omega$ вообще не вырождается на плоскостях распределения $\omega = 0$, то по теореме Дарбу, локальной заменой координат форма приводится к виду $\sum_{i=1}^n x_i dy_i - dz$.

Из этого следует, что

во-первых, такие невырожденные неинтегрируемые распределения могут быть только в пространстве нечётной размерности и,

во-вторых, что максимальная размерность интегрального многообразия такого распределения такая же, как и максимальная размерность интегрального многообразия распределения, задаваемого формой $\sum_{i=1}^n x_i dy_i - dz$, то есть равна n .

Интегральные многообразия максимальной размерности принято называть *лежандровыми многообразиями*. Это стандартный термин теории контактных структур на многообразиях.

3. Примеры лежандровых многообразий.

а) Движение конька по интегральной кривой распределения в \mathbb{R}^3 .

б) Форма Гиббса $\Omega = TdS - PdV - dE$ в термодинамике и лежандрово многообразии равновесных состояний термодинамической системы, определяемой формой $\tau dS = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i$.

с) Многообразии 1-струй функции n переменных.

4. Контактные отображения.

Рассмотрим примеры отображений, сохраняющих контактную структуру, — примеры контактных отображений.

Пусть в пространстве \mathbb{R}^3 распределение порождено формой $x dy - dz$.

а) *Пример 1.* Точка плоскости (y, z) и невертикальное направление (заданное тангенсом $\operatorname{tg} \alpha$ угла α с осью y) вполне определяет точку (x, y, z) в пространстве \mathbb{R}^3 , если считать, что $z = \operatorname{tg} \alpha$.

Значит, любой диффеоморфизм плоскости (y, z) порождает контактное отображение \mathbb{R}^3 , поскольку диффеоморфизм действует не только на точки, но и дифференциалом на касательное пространство в соответствующей точке. (Формально тут надо требовать, чтобы невертикальное направление не переходило в вертикальное, но от этого ограничения можно освободиться одноточечной компактификацией пространства \mathbb{R}^3 и проективизацией касательного пространства.)

Это отображение сохраняет лежандрово слоение пространства лежандровыми прямыми параллельными оси x .

б) *Пример 2.* Любой путь на плоскости (x, y) после выбора точки пространства с проекцией, совпадающей с началом пути, однозначно поднимается до контактного пути распределения, заданного формой $x dy - dz$. Два пути на плоскости (x, y) , имеющие общее начало и конец, при таком подъёме из одной точки пространства приводят к одной конечной точке пространства, если замкнутый путь на плоскости (x, y) , образованный последовательным прохождением одного пути в прямом направлении, а другого в обратном, ограничивает площадь, которая с учётом ориентации равна нулю.

В таком случае, любой автоморфизм плоскости (x, y) , сохраняющий плоскость, автоматически порождает контактное отображение пространства \mathbb{R}^3 с контактной структурой, заданного формой $x dy - dz$, если задать соответствие лишь какой-то пары точек.

Это отображение сохраняет (не лежандрово) слоение пространства вертикальными прямыми.

с) *Пример 3.* Отображение $(x, y, z) \mapsto (x + x_0, y + y_0, z + z_0 - x_0 y)$, как легко непосредственно проверить, сохраняет контактную структуру, заданную формой $x dy - dz$.

Это отображение тоже сохраняет слоение пространства вертикальными прямыми.

d) *Преобразование Лежандра.* В качестве следующего примера напомним и рассмотрим преобразование Лежандра.

Прделаем сначала тождественное преобразование:

$$xdy - dz = -ydx + d(xy) - dz = -ydx + d(xy - z) = -(ydx - d(xy - z)).$$

Из него видно, что если в одном пространстве контактная структура задана формой $xdy - dz$, а в другом — формой $XdY - dZ$, то отображение $(x, y, z) \mapsto (X, Y, Z) = (y, x, xy - z)$, называемое *преобразованием Лежандра*, является контактным отображением (переводящим одну контактную структуру в другую).

Любое контактное отображение, очевидно, переводит любое интегральное многообразие одного распределения в интегральное многообразие другого распределения. В частности, лежандрово многообразие переходит в лежандрово многообразие.

Рассмотрим контактную структуру, заданную формой $xdy - dz = \sum_{i=1}^n x_i dy_i - dz$, и в ней лежандрово многообразии 1-струй гладкой функции $z = f(y)$ n переменных $y = (y_1, \dots, y_n)$. Образом этого многообразия при преобразовании Лежандра $(x, y, z) \mapsto (X, Y, Z) = (y, x, xy - z)$ будет многообразие $(y, f'(y), yf'(y) - f(y))$.

Это не всегда многообразии 1-струй гладкой функции $Z = F(Y)$, но если исходная функция была выпуклой, то получающееся в образе лежандрово многообразии тоже будет многообразием 1-струй выпуклой функции $Z = F(Y)$, которая тогда называется *преобразованием Лежандра* исходной выпуклой функции $z = f(y)$.

Её значение вычисляется по формуле $F(Y) = yf'(y) - f(y)$, а аргумент имеет вид $Y = f'(y)$.

Такое преобразование функций использовал уже Эйлер.

5. Термодинамические потенциалы.

В контексте преобразования Лежандра рассмотрим классические термодинамические потенциалы.

Исходное фундаментальное соотношение классической термодинамики $TdS = dE + PdV$ показывает, что если бы величины E и V были независимыми переменными, то, зная функцию S , мы сразу бы нашли остальные величины, T и P : $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ и $\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$.

Перепишем это соотношение в виде $dE = TdS - PdV$. Теперь справа стоят пары величин (T, S) и (P, V) , которые в термодинамике называют внутренними и внешними параметрами (переменными) термодинамической системы соответственно.

А теперь, сделав очевидные преобразования, введём следующие функции различных пар внутренних и внешних переменных, называемые термодинамическими потенциалами.

$dE = TdS - PdV$	Потенциал. $E(S, V)$ — энергия.
$d(E - TS) = -SdT - PdV$	$F(T, V) = E - TS$ — свободная энергия Гельмгольца.
$d(E + PV) = TdS + VdP$	$H(S, P) = E + PV$ — энтальпия.
$d(E + PV - TS) = -SdT + VdP$	$G(T, P) = H - TS$ — свободная энергия Гиббса.

(Отметим, что свободная энергия Гельмгольца также обозначается как $\Psi(T, V)$, а свободная энергия Гиббса обозначается также как $\Phi(T, P)$).

Пары (S, T) и (P, V) внутренних и внешних параметров системы сопряжены в том смысле, что потенциалы в переменных (S, V) и (T, V) получаются друг из друга преобразованиями Лежандра

$$E(S, V) = F + TS = F(T, V) - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V,$$

$$F(T, V) = E - TS = E(S, V) - S \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V,$$

и аналогично

$$H(S, P) = G + TS = G(T, P) - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P,$$

$$G(T, P) = H - TS = E(S, P) - S \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P.$$

При этом дополнительные параметры каждой пары аргументов получаются из соответствующего потенциала по типу градиентов:

$$(T, -P) = \nabla E(S, V),$$

$$(-S, -P) = \nabla F(T, V),$$

$$(T, V) = \nabla H(S, P),$$

$$(-S, V) = \nabla G(T, P).$$

Заметим, что, например, переход от потенциала $E(S, V)$ переменных (S, V) к потенциалу $G(T, P)$ переменных (T, P) , конечно, тоже возможен. Для этого надо сделать последовательно два преобразования Лежандра, каждое из которых сменит только одну из независимых переменных.

Мы здесь остановились лишь на формальной математической стороне термодинамических потенциалов, связанной с преобразованием Лежандра. О физическом смысле термодинамических потенциалов, хотя и немного, но всё же добавим отдельно.

6. Физический комментарий.

а) *Энтропия.* Мы уже знаем, что соотношение $\delta Q = dE + PdV$, выражающее энергетический баланс простейшей термодинамической системы, в сочетании с открытым Сади Карно для обратимых термодинамических циклов равенством $\int_{\gamma} \frac{dQ}{T} = 0$, приводит к существованию важной термодинамической функции термодинамического состояния системы — энтропии S .

В терминах энтропии исходное термодинамическое равенство приобретает вид $TdS = dE + PdV$.

Для общих (не обязательно обратимых) термодинамических циклов (и не только для простейшей термодинамической системы типа идеального газа) имеет место фундаментальное неравенство Клаузиуса $\int_{\gamma} \frac{dQ}{T} \leq 0$, из которого, в частности, следует, что при любом переходе системы из равновесного состояния A в равновесное состояние B всегда выполняется неравенство $\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$.

Значит, если такой переход был адиабатическим, то $S(A) \leq S(B)$, откуда, например, следует, что в изолированной от внешних воздействий системе термодинамические процессы идут в сторону роста энтропии, стараясь привести её значение к максимуму.

Повторим это рассуждение в несколько более общем виде, применимом и к другим термодинамическим потенциалам.

Итак, для любых, не обязательно обратимых, термодинамических циклов имеет место фундаментальное неравенство Клаузиуса

$$\int_{\gamma} \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (1)$$

из которого, в частности, следует, что $TdS \geq \delta Q$, и поэтому

$$TdS \geq dE + PdV, \quad (2)$$

причём равенство реализуется только в обратимых процессах.

Последнее неравенство показывает, что если энергия и объём системы не меняются, то, поскольку $T \geq 0$, энтропия системы не убывает. В частности, это имеет место в случае системы, находящейся в твёрдой оболочке и не обменивающейся энергией с внешней средой.

б) *Свободная энергия Гиббса.*

Много, если не большинство, наблюдаемых в повседневной жизни термодинамических процессов происходит при постоянном атмосферном

давлении и постоянной температуре. Например, такова система из водоёма и пара воды над ним.

С учётом неравенства (56) можно написать следующее неравенство для дифференциала dG свободной энергии Гиббса $G = E + PV - TS$

$$dG = d(E + PV - TS) \leq -SdT + VdP .$$

Это означает, что при постоянных температуре и давлении эволюция системы идёт в сторону убывания (не возрастания) свободной энергии Гиббса. В частности, состояние, в котором функция G при указанных условиях имеет минимум, является состоянием устойчивого термодинамического равновесия системы.

Функция G (свободная энергия Гиббса), в термодинамике часто называется *термодинамическим потенциалом при постоянном давлении* и, как уже отмечалось, обозначается также символом Φ .

с) *Свободная энергия Гельмгольца.*

С учётом неравенства (56) можно также написать следующее неравенство для дифференциала dF свободной энергии Гельмгольца $F = E - TS$

$$dF = d(E - TS) \leq -SdT - PdV .$$

Это означает, что при постоянных температуре и объёме эволюция системы идёт в сторону убывания (не возрастания) функции F , а минимум функции F при этих условиях отвечает состоянию устойчивого равновесия термодинамической системы.

Функция F (свободная энергия Гельмгольца), в термодинамике часто называется *термодинамическим потенциалом при постоянном объёме* и, как уже отмечалось, обозначается также символом Ψ .

Заметим, что из соотношения

$$dF \leq -SdT - PdV$$

следует, что при постоянной температуре механическая работа, которую выполняет система, никогда не превосходит разности $F(A) - F(B)$ значений свободной энергии в начальном A и конечном B состояниях системы. Равенство имеет место только в обратимом процессе.

Поясним отличие свободной энергии от внутренней энергии системы. Газ, сдавленный поршнем в цилиндре, обладает внутренней энергией, но

вовсе не она (или не только она) отвечает за возможность газа проделать для нас какую-то механическую работу, выдавливая поршень.

Например, газ, заполнявший половину теплоизолированного сосуда, после резкого снятия внутренней перегородки, не совершая никакой работы, заполнит весь сосуд. Со временем газ придёт в новое равновесное состояние, причём с той же внутренней энергией, поскольку никакой работы он не совершал и теплового обмена с внешней средой тоже не было. Ясно, что в новом (освобождённом) состоянии газ может совершать меньше механической работы, выталкивая поршень, чем будучи сжатым.

В этом необратимом процессе, который рассматривал ещё Джоуль, сохранялась энергия и температура газа, но увеличилась его энтропия в новом состоянии, поэтому уменьшилась его свободная энергия.

d) *Энтальпия.*

Энтальпия $H = E + PV$ называется также *тепловой функцией*, *тепловой функцией Гиббса* или *изобарно-изоэнтропийным потенциалом*, поскольку рассматривается как функция $H(S, V)$ переменных S и V .

Из самого определения энтальпии видно, что в изобарном процессе (т. е. при постоянном давлении P) изменение энтальпии

$$H_2 - H_1 = E_2 - E_1 + P(V_2 - V_1)$$

равно сумме изменения внутренней энергии системы и совершённой системой работы.

Поскольку $dH(S, P) = d(E + PV) = TdS + VdP$, то в изобарном процессе $dH(S, P) = TdS$. Но если процесс обратим, то $TdS = \delta Q$, значит, изменение энтальпии равно количеству теплоты Q сообщенной системе.

Это свойство энтальпии позволяет использовать её для вычисления тепловыделения при различных изобарных процессах, например, химических.

Отношение малого количества теплоты $TdS = dH$, переданного системе в равновесном изобарном процессе, к изменению температуры dT является теплоёмкостью C_P при постоянном давлении, поэтому

$$C_P = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_P = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P.$$

Это экспериментально измеримая величина, и из её измерений можно найти зависимость энтальпии от температуры.

Из неравенства (56) следует, что всегда

$$dH \leq TdS + VdP.$$

Значит, в любом изобарно-изоэнтропическом процессе энтальпия не возрастает. А в случае достижения минимального значения энтальпии система оказывается в состоянии устойчивого термодинамического равновесия.