

Математические аспекты термодинамики

В.А. Зорич

Конспект лекций спецкурса
Весенний семестр
2021/22 учебный год

Термодинамика (начала)

В.А. Зорич

К спецкурсу Математические аспекты термодинамики

Весенний семестр
2021/22 учебный год

Напоминания и пояснения	2
Что такое вечный двигатель и два начала термодинамики?	3
Что такое равновесное термодинамическое состояние?	4
Второе начало классической термодинамики и энтропия	5
Контактная форма Гиббса	6
Поведение энтропии замкнутой системы	7

Что такое вечный двигатель и два начала термодинамики?

- а. Вечные двигатели первого и второго рода.

- б. Различные формулировки второго начала.
Очевидная и понятная всем: контакт тел с разной температурой.

- с. Зоммерфельд о соотношении двух начал (бухгалтер и директор).

3 / 7

Что такое равновесное термодинамическое состояние?

Пример уравнения равновесного состояния идеального газа $PV = cT$.

В равновесном состоянии параметры P, V, T не независимы. Например, можно считать, что $P = P(T, V)$.

Закон сохранения энергии и форма притока тепла (на примере газа):

$$\delta Q = dE + PdV.$$

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 уравнении $PV = \nu T$ состояния и в формуле $\delta Q = dE + PdV$ можно считать, что $E = E(T, V)$, $P = P(T, V)$.

В переменных (T, V) форма притока тепла имеет вид

$$\delta Q = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} + P \right) dV$$

4 / 7

Второе начало классической термодинамики и энтропия

Второе начало термодинамики, открытое Карно (1824), трудами Клаузиуса свелось к тому, что для любого термодинамического цикла γ

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (1)$$

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

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (2)$$

где, как и выше, δQ — форма притока тепла, а T — температура.

Значит, имеется такая функция состояния S , названная в 1865 году Клаузиусом энтропией, что $\frac{\delta Q}{T} = dS$ и $\delta Q = TdS$. Тогда равенство $\delta Q = dE + PdV$ приобретает вид

$$TdS = dE + PdV. \quad (3)$$

5 / 7

Контактная форма Гиббса

Если вслед за Гиббсом ввести форму

$$\Omega = TdS - PdV - dE,$$

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

Отсюда связи классической термодинамики с контактной геометрией:

Контактная структура;

Неголономные связи (конёк, парковка автомобиля);

Соединимость состояний при неголономных связях и (не)интегрируемость соответствующих распределений.

(Фробениус, Гиббс, Пуанкаре, Каратеодори, Борн, Рашевский, Чоу ...)

6 / 7

Поведение энтропии замкнутой системы

Пример: контакт тел разной температуры, выравнивание температуры и рост энтропии.

Напомним, что

$$dS_1 = dQ_1/T_1 \quad dS_2 = dQ_2/T_2.$$

Но при контактном теплообмене двух тел

$$dQ_1 = -dQ_2$$

Поэтому, если $T_1 < T_2$, то

$$dS_1 + dS_2 = dQ_1/T_1 + dQ_2/T_2 = dQ(1/T_1 - 1/T_2) > 0.$$

Значит, для замкнутой термодинамической системы, состоящей из этих двух тел, имеем рост энтропии её состояния в процессе привычного выравнивания температур контактирующих тел.

Теоремы Фробениуса, Каратеодори и термодинамическая энтропия

В.А. Зорич

К спецкурсу Математические аспекты термодинамики
Весенний семестр
2021/22 учебный год

Теоремы Каратеодори и Фробениуса	2
Соединимость допустимыми (интегральными) путями	3
Интегрируемость распределения гиперплоскостей	4
Вопросы для самоконтроля	5
Конёк	6
Движение в пространстве \mathbb{R}^3 вдоль распределения $\{\ker(xdy - dz)\}$	7
Связность множества равновесных состояний газа	8
Адиабатические переходы	9
Адиабатические переходы (продолжение)	10

Соединимость допустимыми (интегральными) путями

Пусть заданная в пространстве 1-форма ω такова, что в окрестности любой точки пространства есть точки, недостижимые из данной вдоль интегральных кривых формы ω (кривых, идущих вдоль ядер $\ker \omega$ формы ω).

Теорема Каратеодори (Пуанкаре — Каратеодори).

Распределение $\{\ker \omega\}$ гиперплоскостей, которое в пространстве задаёт невырожденная 1-форма ω , интегрируемо тогда и только тогда, когда нет локальной соединимости точек пространства кривыми, допустимыми (интегральными) для этого распределения.

[Уточним, что слова нет локальной соединимости здесь означают следующее: в той области, где действует форма ω , в любой точке p и любой окрестности p есть точки, в которые нельзя перейти из p вдоль интегральной кривой распределения, задаваемого формой ω .]

3 / 10

Интегрируемость распределения гиперплоскостей

Таким образом, теорема Каратеодори сводит вопрос соединимости точек пространства интегральными кривыми распределения $\{\ker \omega\}$ к вопросу интегрируемости этого распределения. Но условие интегрируемости распределения эффективно решает

Теорема Фробениуса.

Распределение $\{\ker \omega\}$, которое в пространстве задаёт невырожденная 1-форма ω , интегрируемо тогда и только тогда, когда $\omega \wedge d\omega \equiv 0$.

Интегрируемость распределения $\{\ker \omega\}$ (т. е. наличие интегральных поверхностей) означает, что с точностью до множителя форма ω является дифференциалом dS некоторой функции S .

Возвращаясь к физике, теперь можно сказать, что теорема Каратеодори уже гарантирует, что в отвечающей термодинамике ситуации существует такая функция состояния S (энтропия), что $\omega = TdS$.

(Некоторые дополнительные физические соображения позволяют уточнить, что в качестве такого интегрирующего множителя может выступать параметр T , играющий роль температуры.)

4 / 10

Конёк

Состояние конька на плоскости определяется тремя параметрами (x, y, φ) , где (x, y) — декартовы координаты конька на плоскости, а φ — угол, определяющий направление лезвия конька.

Вектор (\dot{x}, \dot{y}) скорости конька должен иметь направление $(\cos \varphi, \sin \varphi)$ лезвия конька.

Это означает, что в пространстве \mathbb{R}^3 параметры (x, y, φ) могут смещаться только вдоль ядер $\{\ker \omega\}$ формы $\omega = \cos \varphi dx - \sin \varphi dy$.

Поскольку $\omega \wedge d\omega = dx \wedge dy \wedge d\varphi \neq 0$, теоремы Фробениуса и Каратеодори гарантируют возможность перевода конька из любого исходного положения (x_0, y_0, φ_0) в любое предписанное (x_1, y_1, φ_1) .

Движение в пространстве \mathbb{R}^3 вдоль распределения $\{\ker(xdy - dz)\}$

В пространстве \mathbb{R}^3 рассмотрим распределение $\{\ker \omega\}$ плоскостей, порождаемое стандартной контактной формой $\omega = xdy - dz$.

Поскольку $\omega \wedge d\omega = -dx \wedge dy \wedge dz \neq 0$, теоремы Фробениуса и Каратеодори гарантируют возможность перехода из любой точки пространства \mathbb{R}^3 в любую другую его точку вдоль пути, интегрального (допустимого) для распределения $\{\ker \omega\}$.

Изобразите рисунком распределение $\{\ker \omega\}$.

Проложите теперь какой-нибудь допустимый путь, ведущий из начала координат $(0, 0, 0)$ в точку $(0, 0, 1)$.

Связность множества равновесных состояний газа

Рассмотрим идеальный газ, заключённый в цилиндр с подвижным поршнем.

В равновесном состоянии абсолютная температура T , давление P и объём V газа связаны соотношением $PV = \nu T$, где постоянный коэффициент ν определяется только фиксированным количеством газа.

Подогревая или охлаждая газ, можно менять его температуру, а сдвигая поршень, можно менять объём газа.

Можно ли этими средствами равновесно перевести газ из исходного равновесного состояния (T_0, P_0, V_0) в предписанное другое равновесное состояние (T_1, P_1, V_1) ?

Ответ положительный. Объясните его.

8 / 10

Адиабатические переходы

Снова рассмотрим идеальный газ, заключённый в цилиндр с подвижным поршнем.

При равновесных изменениях состояния газа имеет место соотношение

$$\delta Q = dE + PdV ,$$

связывающее работу PdV газа при изменении объёма (при смещении поршня) и изменение dE внутренней энергии газа с тем количеством энергии, которое в виде тепла δQ получено извне.

Дифференциальная форма $\delta Q = dE + PdV$, как известно, называется формой притока тепла, а процессы, которые идут без обмена теплом с окружающей средой, называются адиабатическими.

Таким образом, равновесные адиабатические процессы должны идти вдоль нулей (ядер) формы $\omega = dE + PdV$.

9 / 10

Адиабатические переходы (продолжение)

Для формы $\omega = dE + PdV$ имеем $\omega \wedge d\omega = dE \wedge dP \wedge dV$.

Тогда, казалось бы, газ можно адиабатически переводить из любого равновесного состояния с параметрами (E_0, P_0, V_0) в любое предписанное равновесное состояние (E_1, P_1, V_1) .

Но мы же знаем, что из второго начала термодинамики вытекает, что в любой окрестности равновесного состояния термодинамической системы (в нашем случае, газа) имеются адиабатически недостижимые равновесные состояния.

В чём дело?

Теорема Каратеодори, математические обсуждения и ДОПОЛНЕНИЯ

В.А. Зорич

К спецкурсу Математические аспекты термодинамики
Весенний семестр
2021/22 учебный год

Теоремы Каратеодори и Фробениуса (напоминания)	2
Соединимость и интегрируемость	3
Интегрируемость распределения гиперплоскостей	4
Некоторые напоминания о примыкающем аппарате анализа и геометрии	5
Язык форм, вопрос о первообразной и современная формула Ньютона — Лейбница	6
Точные и замкнутые дифференциальные формы.	7
Интегрирующий множитель дифференциальной формы	8
Интегрирующий множитель и теорема Фробениуса	9
Векторные поля и распределения	10
Задание распределения векторными полями	11
Скобки векторных полей.	12
Скобки векторных полей (продолжение)	13
Скобки, соединимость и интегрируемость	14
Соединимость и интегрируемость (завершение).	15
Литература и контрольный вопрос	16
О литературе	17
В завершение вечный двигатель	18
Описание двигателя	19

Соединимость и интегрируемость

Пусть заданная в пространстве 1-форма ω такова, что в окрестности любой точки пространства есть точки, недостижимые из данной вдоль интегральных кривых формы ω (кривых, идущих вдоль ядер $\ker \omega$ формы ω).

Теорема Каратеодори (Пуанкаре — Каратеодори).

Распределение $\{\ker \omega\}$ гиперплоскостей, которое в пространстве задаёт невырожденная 1-форма ω , интегрируемо тогда и только тогда, когда нет локальной соединимости точек пространства кривыми, допустимыми (интегральными) для этого распределения.

[Уточним, что слова нет локальной соединимости здесь означают следующее: в той области, где действует форма ω , в любой точке p и любой окрестности p есть точки, в которые нельзя перейти из p вдоль интегральной кривой распределения, задаваемого формой ω .]

3 / 19

Интегрируемость распределения гиперплоскостей

Таким образом, теорема Каратеодори сводит вопрос соединимости точек пространства интегральными кривыми распределения $\{\ker \omega\}$ к вопросу интегрируемости этого распределения.

Условие интегрируемости распределения даёт следующая теорема.

Теорема Фробениуса.

Распределение $\{\ker \omega\}$, которое в пространстве задаёт невырожденная 1-форма ω , интегрируемо тогда и только тогда, когда $\omega \wedge d\omega \equiv 0$.

Вместе с тем, интегрируемость распределения $\{\ker \omega\}$ (т. е. наличие интегральных поверхностей) означает, что с точностью до множителя форма ω является дифференциалом $d\Omega$ некоторой функции Ω : $\omega = \alpha d\Omega$

Значит, вопрос интегрируемости распределения $\{\ker \omega\}$ сводится и к вопросу о том, имеет ли форма ω интегрирующий множитель, такой, что форма $\lambda\omega$ является точной: $\lambda\omega = d\Omega$.

4 / 19

Язык форм, вопрос о первообразной и современная формула Ньютона — Лейбница

В связи с теоремами Фробениуса и Каратеодори напомним некоторые примыкающие к ним понятия и факты современного анализа и современной геометрии.

Нам оказался полезен язык дифференциальных форм.

Напомним, что современная формула Ньютона — Лейбница имеет вид

$$\int_{M_+^k} d\omega^{k-1} = \int_{\partial M_+^k} \omega^{k-1} .$$

Вопрос о первообразной. На отрезке любая непрерывная функция $f(x)$ имеет первообразную : $f(x) = F'(x)$ ($f(x)dx = dF(x)$), а на окружности даже постоянная функция $f(x) \equiv 1$ не имеет первообразной. Ответы на вопросы анализа тесно связаны с топологией области определения соответствующих функций и объектов.

В современной постановке вопрос о первообразной ставится следующим образом. В области (на многообразии) дана дифференциальная форма ω . Есть ли в этой области такая дифференциальная форма Ω , что $\omega = d\Omega$?

Точные и замкнутые дифференциальные формы

Напомним, что дифференциальная форма ω называется точной, если она является дифференциалом некоторой формы: $\omega = d\Omega$.

Форма ω называется замкнутой, если $d\omega = 0$.

Всякая точная форма замкнута, поскольку $dd\Omega = 0$

Обратное, вообще говоря, не верно.

Теорема (лемма) Пуанкаре утверждает, что локально (и в любой односвязной области) всякая замкнутая форма точна.

Связь замкнутости и точности форм с топологией области их действия рассматривает теория де Рама, которая, в частности, говорит, что дифференциальная k -форма ω^k точна тогда и только тогда, когда интеграл от неё по любому k -мерному циклу z_k , лежащему в области определения формы, равен нулю.

Интегрирующий множитель дифференциальной формы

Напомним, что дифференциальная 1-форма ω допускает интегрирующий множитель λ , если форма $\lambda\omega$ точна: $\lambda\omega = d\Omega$.

Интегрируемость распределения $\{\ker \omega\}$ и наличие у 1-формы ω интегрирующего множителя — свойства эквивалентные.

Если есть интегрирующий множитель, т. е. $\lambda\omega = d\Omega$ и $\lambda \neq 0$, то $\omega = 0$ и $d\Omega = 0$ одновременно. Значит, плоскости $\ker \omega$ касательны к поверхностям уровня функции Ω . Распределение $\{\ker \omega\}$ интегрируемо и уровни функции Ω являются интегральными поверхностями распределения.

Если распределение $\{\ker \omega\}$ интегрируемо, то его интегральные поверхности можно считать уровнями некоторой функции Ω . Тогда $\omega = 0$ и $d\Omega = 0$ одновременно. Значит, есть множитель λ , такой что $\lambda\omega = d\Omega$.

8 / 19

Интегрирующий множитель и теорема Фробениуса

Мы видели, что интегрируемость распределения $\{\ker \omega\}$ и наличие у 1-формы ω интегрирующего множителя — свойства эквивалентные.

С другой стороны, критерий интегрируемости распределения $\{\ker \omega\}$ даёт теорема Фробениуса: $\omega \wedge d\omega \equiv 0$.

Проверим согласованность этих критериев.

Пусть 1-форма ω имеет интегрирующий множитель, т. е. $\lambda\omega = d\Omega$. Тогда $d(\lambda\omega) \equiv 0$.

Далее, $0 \equiv \omega \wedge d(\lambda\omega) = \omega \wedge (d\lambda \wedge \omega + \lambda d\omega) = \omega \wedge \lambda d\omega = \lambda\omega \wedge d\omega$.

Значит, $\omega \wedge d\omega \equiv 0$.

Если же $\omega \wedge d\omega \equiv 0$, то по теореме Фробениуса распределение $\{\ker \omega\}$ интегрируемо и форма ω представляется в виде $\omega = \alpha d\Omega$.

Таким образом, $\lambda\omega = d\Omega$.

Отметим связь различных интегрирующих множителей одной и той же дифференциальной 1-формы ω . Если $\lambda_1\omega = d\Omega_1$ и $\lambda_2\omega = d\Omega_2$, то функции Ω_1 и Ω_2 имеют общие поверхности уровня. Значит, $\lambda_1/\lambda_2 = d\Omega_1/d\Omega_2 = f_1(\Omega_2)$ и $\lambda_2/\lambda_1 = d\Omega_2/d\Omega_1 = f_2(\Omega_1)$.

9 / 19

Задание распределения векторными полями

Мы рассматривали распределения $\{\ker \omega\}$ гиперплоскостей, порождаемые 1-формой ω .

Но распределения могут быть заданы и иначе.

Представим себе, например, что в трёхмерном пространстве даны два векторных поля. Если векторы этих полей в каждой точке не коллинеарны, то они в каждой точке порождают плоскость. Значит, такая пара векторных полей порождает распределение плоскостей в пространстве.

Как выглядят условия интегрируемости распределения и условия соединимости точек допустимыми путями при таком задании распределения векторными полями?

Скобки векторных полей

Пусть в пространстве \mathbb{R}^3 распределение плоскостей задано парой векторных полей X, Y .

Допустим, что это распределение интегрируемо, и S — некоторая интегральная поверхность этого распределения.

Возьмём произвольную точку $p \in S$ и будем двигаться из p по любому пути, идущему вдоль интегральных кривых полей X, Y .

Поскольку S — интегральная поверхность распределения, мы при таком движении никогда не покинем поверхность S и не попадём в точки, лежащие под или над поверхностью.

Рассмотрим два конкретных двухшаговых перемещения из точки $p \in S$.

В первом случае сначала идём время t вдоль поля X , потом идём время s вдоль поля Y . Приходим в некоторую точку A .

Во втором случае сначала идём время s вдоль поля Y , затем идём время t вдоль поля X . Приходим в некоторую точку B .

Скобки векторных полей (продолжение)

Если поля задавали интегрируемое распределение, то, как мы понимаем, должно быть $A = B \in S$.

В общем случае (без предположения интегрируемости распределения) $A \neq B$.

Рассмотрим вектор невязки AB . Поделим его на произведение st и перейдём к пределу при $s \rightarrow 0$, $t \rightarrow 0$.

В исходной точке p получим вектор, который обозначается как $[X, Y]_p$ и называется скобкой исходных векторных полей в рассматриваемой точке.

Заметим, и это важно, что если вектор $[X, Y]$ не лежит в плоскости, определяемой парой векторов X, Y в соответствующей точке, то, комбинируя указанные движения вдоль интегральных кривых полей X, Y , мы можем попасть в любую точку лежащую в окрестности исходной точки.

13 / 19

Скобки, соединимость и интегрируемость

Мы нашли условие соединимости точек пространства кривыми, допустимыми для распределения плоскостей, задаваемого парой векторных полей X, Y .

Для этого достаточно, чтобы скобка $[X, Y]$ этих векторных полей не лежала в плоскости, которую поля X, Y задают в соответствующей точке.

На самом деле это достаточное условие является и необходимым в следующем смысле.

Если скобка $[X, Y]$ векторных полей лежит в плоскости, которую поля X, Y задают в соответствующей точке пространства, то распределение плоскостей, которое задают эти векторные поля, интегрируемо.

Проверим это, воспользовавшись критерием интегрируемости Фробениуса и следующей формулой Эли Картана:

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

14 / 19

Соединимость и интегрируемость (завершение)

Если распределение плоскостей задано как распределение $\{\ker \omega\}$ ядер некоторой 1-формы ω , и одновременно задано парой X, Y векторных полей, то $\omega(X) = \omega(Y) = 0$, поэтому из формулы Картана следует, что $d\omega(X, Y) = 0$ тогда и только тогда, когда $\omega([X, Y]) = 0$, т. е., когда скобка $[X, Y]$ лежит в плоскости распределения.

Остаётся заметить, что критерий Фробениуса интегрируемости распределения $\{\ker \omega\}$, который мы записывали в виде $\omega \wedge d\omega \equiv 0$, можно переписать иначе: $d\omega(X, Y) = 0$ для любых векторов X, Y , лежащих в плоскостях распределения. (Для них $\omega(X) = \omega(Y) = 0$.)

Рассмотрев векторные поля и их скобки, мы сейчас в явном виде указали природу соединимости или несоединимости точек пространства интегральными кривыми распределения.

Мы даже доказали теорему Каратеодори, сведя её непосредственно к теореме Фробениуса.

15 / 19

Литература и контрольный вопрос

16 / 19

О литературе

Мы здесь говорили только о математических аспектах теоремы Каратеодори.

К самой теореме Каратеодори нас, как и Каратеодори, привела термодинамика. Физической термодинамике, конечно, надо учиться у физиков. Особенно хорошо, когда они при этом уделяют должное внимание математически последовательному изложению предмета.

В этом отношении можно порекомендовать книгу М.А.Леонтович, «Введение в термодинамику. Статистическая физика». Москва, «Наука», Физмат лит., 1983.

Там даже доказывается теорема Каратеодори удобным для независимого изложения физикам способом.

Возможная математическая литература.

А. Картан, «Дифференциальное исчисление. Дифференциальные формы.» М.: Мир, 1971. (Теорема Фробениуса.)

В.И. Арнольд, «Математические методы классической механики». М.: Наука, 1989. (Скобки векторных полей.)

Ф. Уорнер, «Основы теории гладких многообразий и групп Ли». М.: Мир, 1987. (Скобки Ли и формула Картана.)

17 / 19

В завершение вечный двигатель

Мы так много говорили о началах термодинамики, о невозможности вечных двигателей, о теоремах с этим связанных, что, набравшись знаний и опыта, пора построить вечный двигатель.

Двигатель, как и двигатель С.Карно, будет мысленный.

Утверждение:

Если есть неинтегрируемые распределения и верна теорема Каратеодори, то есть и вечный двигатель первого рода.

18 / 19

Описание двигателя

Рассмотрим, например, дифференциальную форму $\omega = xdy - dz$. Поскольку $\omega \wedge d\omega = -dz \wedge dx \wedge dy \neq 0$, форма неинтегрируема.

Тогда по теореме Каратеодори из начала координат $A(0,0,0)$ можно прийти в точку B с координатами $(0,0,1)$ по пути γ_{AB} , который идёт вдоль плоскостей распределения $\{\ker \omega\}$.

При этом мы будем идти перпендикулярно полю F нормалей к плоскостям $\ker \omega$. Значит, работа поля F на пути γ_{AB} будет равна нулю.

На оси z поле F идёт вдоль этой оси. Пусть поле F , как и гравитационное поле, направлено вниз. Выбор направления нормали в нашей власти.

Если бусинка единичной массы будет находиться в точке B , то, падая под действием поля F вдоль вертикально пути γ_{BA} из B в A , она может совершить некоторую работу.

Потом, без совершения работы, она по пути γ_{AB} возвращается из A в B , и повторяет рабочий цикл. Вечный двигатель готов! (Назовём его двигателем Петрика.)

В чём дело?

19 / 19

Некоторые соотношения в связи со вторым началом равновесной термодинамики, термодинамические потенциалы и эволюция термодинамических систем

В.А. Зорич

К спецкурсу Математические аспекты термодинамики

Весенний семестр
2021/22 учебный год

Напоминания и пояснения	2
Замечания о форме притока тепла	3
Замечания о форме притока тепла (продолжение)	4
Некоторые математические следствия	5
Обобщение	6
Обобщение (продолжение)	7
Термодинамические потенциалы	8
Понятие термодинамического потенциала. Энергия как термодинамический потенциал.	9
Энтропия как термодинамический потенциал	10
Термодинамические потенциалы (сводная таблица)	11
Второе начало термодинамики и эволюция термодинамических систем	12
Второе начало, неравенство Клаузиуса	13
Изменения энтропии	14
Изменения свободной энергии Гиббса	15
Свободная энергия Гельмгольца	16
Свободная энергия Гельмгольца (продолжение)	17
Свободная энергия Гельмгольца (ещё продолжение)	18
Энтальпия	19
Энтальпия (продолжение)	20

Замечания о форме притока тепла

Мы рассматривали простейшую термодинамическую систему — газ в цилиндре. Объём газа регулируется подвижным поршнем. Газ можно подогреть или охладить, меняя его температуру.

В термически равновесном состоянии абсолютная температура T , объём V , и давление P идеального газа не независимы. Они связаны соотношением $PV = \nu T$, где постоянный коэффициент зависит только от количества газа.

При равновесном изменении термодинамического состояния газа его внутренняя энергия, производимая им работа по изменению объёма (перемещению поршня) и энергия, поступающая извне в виде тепла, в силу закона сохранения энергии, связаны соотношением

$$\delta Q = dE + PdV.$$

Эта дифференциальная форма δQ была названа формой притока тепла.

3 / 20

Замечания о форме притока тепла (продолжение)

В уравнении $PV = \nu T$ состояния идеального газа и в формуле $\delta Q = dE + PdV$ можно считать, что $E = E(T, V)$, $P = P(T, V)$.

В переменных (T, V) форма притока тепла имеет вид

$$\delta Q = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} + P \right) dV$$

Второе начало термодинамики привело к заключению, что форма притока тепла в равновесных изменениях состояния термодинамической системы имеет очень специальный вид: $\delta Q = TdS$, где S — функция состояния, называемая энтропией.

Значит,

$$TdS = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} + P \right) dV$$

и

$$dS = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + P \right) dV$$

4 / 20

Некоторые математические следствия

Поскольку в последней формуле переменные T, V независимы, единственность дифференциала функции позволяет сразу заключить, что

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + P \right).$$

Равенство смешанных производных $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$ приводит к тому, что

$$\frac{\partial E}{\partial V} + P = T \frac{\partial P}{\partial T}.$$

Но для идеального газа в равновесии $P = \nu \frac{T}{V}$, поэтому $T \frac{\partial P}{\partial T} = T \frac{\nu}{V} = P$.

Значит, $\frac{\partial E}{\partial V} + P = P$ и $\frac{\partial E}{\partial V} = 0$.

Мы приходим к очень нетривиальному заключению, что внутренняя энергия $E = E(T, V)$ идеального газа зависит только от его температуры $E = E(T)$. Это получило подтверждение в знаменитом эксперименте Джоуля.

5 / 20

Обобщение

В несколько более общем случае (не только для идеального газа) форма притока тепла имеет вид

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

или

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

где S, E, A_i — функции от набора (τ, a_1, \dots, a_n) независимых переменных, где τ играет роль температуры, а (a_1, \dots, a_n) играют роль переменных типа объёма.

Значит,

$$\tau dS = \frac{\partial E}{\partial \tau} d\tau + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E}{\partial a_i} + A_i \right) da_i$$

.

6 / 20

Обобщение (продолжение)

Имея равенство

$$dS = \frac{1}{\tau} \frac{\partial E}{\partial \tau} d\tau + \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau} \left(\frac{\partial E}{\partial a_i} + A_i \right) da_i ,$$

теперь можно в общем случае повторить сделанные выше выкладки.

Из единственности дифференциала функции $S = S(\tau, a_1, \dots, a_n)$ следуют соотношения

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

Из равенства смешанных производных следует, что в равновесной термодинамической системе имеют место следующие нетривиальные связи

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

7 / 20

Термодинамические потенциалы

8 / 20

Понятие термодинамического потенциала. Энергия как термодинамический потенциал.

Термодинамическим потенциалом называют функцию, знание которой позволяет находить все характерные параметры равновесного состоянию термодинамической системы.

Укажем основные термодинамические потенциалы.

Будем исходить из знакомого соотношения

$$dE = TdS - PdV . \quad (1)$$

Оно показывает, что энергия E , как функция независимых переменных V и S , является термодинамическим потенциалом в том отношении, что, зная функцию $E(V, S)$, мы имеем все основные параметры

$$V, \quad S, \quad E = E(V, S), \quad T = \frac{\partial E}{\partial S}, \quad P = -\frac{\partial E}{\partial V}$$

равновесного состояния термодинамической системы.

9 / 20

Энтропия как термодинамический потенциал

Если равенство (1) переписать в виде

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV$$

и за независимые переменные принять E и V , то энтропия $S = S(E, V)$, как функция этих переменных, тоже будет термодинамическим потенциалом, поскольку определятся все параметры (V, E, S, T, P) :

$$V, E, S = S(E, V), \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad \frac{P}{T} = -\frac{\partial S}{\partial V}$$

10 / 20

Термодинамические потенциалы (сводная таблица)

Исходя из равенства (1), делая в нём очевидные преобразования дифференциалов, можно, вслед за классиками, ввести следующие функции различных пар внутренних (T, S) и внешних (P, V) переменных, называемые термодинамическими потенциалами.

Название потенциала.

$$dE = TdS - PdV$$

$E(S, V)$ — 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 $\Phi(T, P)$.)

11 / 20

Второе начало, неравенство Клаузиуса

Мы знаем, что соотношение $\delta Q = dE + PdV$, выражающее энергетический баланс простейшей термодинамической системы, в сочетании с открытым Сади Карно для обратимых термодинамических циклов равенством $\oint_{\gamma} \frac{dQ}{T} = 0$, 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 имеет место фундаментальное неравенство Клаузиуса $\oint_{\gamma} \frac{dQ}{T} \leq 0$, из которого, в частности, следует, что при любом переходе системы из равновесного состояния A в равновесное состояние B всегда выполняется неравенство $\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$ (и $dQ \leq TdS$).

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.

13 / 20

Изменения энтропии

Повторим проведённое рассуждение в несколько более общем виде, применим и к другим термодинамическим потенциалам.

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

$$\oint_{\gamma} \frac{dQ}{T} \leq 0, \tag{2}$$

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

$$TdS \geq dE + PdV, \tag{3}$$

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.

Мы обсудили энтропию. Перейдём к другим потенциалам.

14 / 20

Изменения свободной энергии 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 (3) 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 .

15 / 20

Свободная энергия Гельмгольца

С учётом неравенства (3) 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 .

16 / 20

Свободная энергия Гельмгольца (продолжение)

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, сдвинутый 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.

17 / 20

Свободная энергия Гельмгольца (ещё продолжение)

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 $F = E - TS$.

18 / 20

Энтальпия

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

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 сообщённой системе.

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

19 / 20

Энтальпия (продолжение)

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 находить зависимость энтальпии от температуры.

Из неравенства $TdS \geq dE + PdV$ 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.

20 / 20

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

(обзор изложенного, обсуждения и дополнения)

В.А. Зорич

К спецкурсу Математические аспекты термодинамики
Весенний семестр
2021/22 учебный год

Формализация феноменологической термодинамики	2
Дифференциальная форма притока тепла	3
Форма притока тепла в координатах	4
Некоторые математические следствия	5
Обобщение	6
Термодинамические потенциалы	7
Изображение равновесного термодинамического состояния газа	8
Изображение равновесного термодинамического состояния газа и его изменений	9
Изотермы и адиабаты как криволинейные координаты	10
Важное замечание о криволинейных координатах	11
Второе начало термодинамики и температура	12
Работа Макса Борна	13
Параметры равновесного состояния составной системы	14
Изотермо-изоэнтропные координаты	15
Форма притока тепла в изотермо-изоэнтропных координатах	16
Канонический вид формы притока тепла	17
Заключительная выкладка	18
Второе начало термодинамики и энтропия	19
Второе начало и варианты его формулировок	20
Теоремы Карно	21
Теоремы Карно (продолжение)	22
Неравенство Клаузиуса	23
Аксиома Каратеодори	24
Аксиома Каратеодори (продолжение)	25
Физическое обоснование аксиомы Каратеодори	26
Заклучительная выкладка	27
Один пример (эксперимент Джоуля)	28
Энтропия идеального газа	29

Термодинамические переходы и энтропия	30
Термодинамические переходы и энтропия (плюс)	31
Негомогенные термодинамические системы и правило фаз(развивающее дополнение)	32
Фаза и её компоненты.	33
Аддитивность термодинамического потенциала Гиббса	34
Состав фазы и термодинамический потенциал.	35
Обмен масс в состоянии равновесия системы.	36
Изменчивость термодинамической системы.	37
Изменчивость, конкретные примеры	38
Одно общее замечание	39
Одно общее замечание (продолжение)	40

Дифференциальная форма притока тепла

Сначала мы рассматривали простейшую термодинамическую систему — газ в цилиндре. Объём газа регулируется подвижным поршнем. Газ можно подогреть или охладить, меняя его температуру.

В термически равновесном состоянии абсолютная температура T , объём V , и давление P идеального газа не независимы. Они связаны соотношением $PV = \nu T$, где постоянный коэффициент зависит только от количества газа.

При равновесном изменении термодинамического состояния газа его внутренняя энергия, производимая им работа по изменению объёма (перемещению поршня) и энергия, поступающая извне в виде тепла, в силу закона сохранения энергии, связаны соотношением

$$\delta Q = dE + PdV.$$

Эта дифференциальная форма δQ была названа формой притока тепла.

3 / 40

Форма притока тепла в координатах

В уравнении $PV = \nu T$ состояния идеального газа и в формуле $\delta Q = dE + PdV$ можно считать, что $P = P(T, V)$, $E = E(T, V)$.

В переменных (T, V) форма притока тепла имеет вид

$$\delta Q = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} + P \right) dV$$

Второе начало термодинамики (через подробно рассмотренные общие теоремы Каратеодори и Фробениуса) привело к заключению, что форма притока тепла в равновесных изменениях состояния любой термодинамической системы имеет вид: $\delta Q = TdS$, где S — функция состояния, называемая энтропией.

Значит,

$$TdS = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} + P \right) dV$$

и

$$dS = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + P \right) dV$$

4 / 40

Некоторые математические следствия

Поскольку в последней формуле переменные T, V независимы, единственность дифференциала функции позволяет сразу заключить, что

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + P \right).$$

Равенство смешанных производных $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$ приводит к тому, что

$$\frac{\partial E}{\partial V} + P = T \frac{\partial P}{\partial T}.$$

Но для идеального газа в равновесии $P = \nu \frac{T}{V}$, поэтому $T \frac{\partial P}{\partial T} = T \frac{\nu}{V} = P$.

Значит, $\frac{\partial E}{\partial V} + P = P$ и $\frac{\partial E}{\partial V} = 0$.

Мы приходим к очень нетривиальному заключению, что внутренняя энергия $E = E(T, V)$ идеального газа зависит только от его температуры $E = E(T)$. Это получило подтверждение в знаменитом эксперименте Джоуля.

5 / 40

Обобщение

Для систем более общих, чем идеальный газ, вместо формы $\delta Q = T dS = dE + P dV$ появляется форма притока тепла

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

где A_i, E, S — функции от независимых переменных (a_1, \dots, a_n) (играющих роль объёма) и от ещё одного параметра τ , играющего роль температуры.

Такой вид $\delta Q = \tau dS$ формы притока тепла (вытекающий из второго начала термодинамики) приводит, как мы уже видели, к важным соотношениям, хотя с математической точки зрения они вполне элементарны (единственность дифференциала функции или равенство смешанных производных).

6 / 40

Термодинамические потенциалы

В уравнении $PV = \nu T$ состояния идеального газа и в формуле $TdS = dE + PdV$ можно считать, что $P = P(T, V)$, $E = E(T, V)$, а можно брать и другие пары независимых переменных.

Например, записав равенство $dE = TdS - PdV$, можно в качестве независимых переменных взять пару S, V .

Делая в нём очевидные преобразования дифференциалов, можно, вслед за классиками, ввести следующие функции различных пар внутренних (T, S) и внешних (P, V) переменных, называемые термодинамическими потенциалами. Они меняются специальным образом при эволюции системы к термодинамическому равновесию.

Название потенциала.

$$dE = TdS - PdV$$

$E(S, V)$ — 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.

7 / 40

Изображение равновесного термодинамического состояния газа

/ 40

Изображение равновесного термодинамического состояния газа и его изменений

В равновесном состоянии газа параметры V, P, T связаны соотношением $PV = \nu T$, где постоянный коэффициент ν зависит только от количества газа.

Значит, равновесное состояние фиксированного количества газа можно изображать точками координатной плоскости, выбрав любую пару координат из тройки V, P, T .

Например, выберем в качестве декартовых координат V и P .

Любой равновесный термодинамический процесс газа на (V, P) -плоскости изобразится кривой. Циклический процесс изобразится замкнутой кривой.

В качестве упражнения полезно проверить, что работа газа в простом замкнутом цикле равна ориентированной площади области, ограниченной простой замкнутой ориентированной кривой, изображающей этот термодинамический цикл.

9 / 40

Изотермы и адиабаты как криволинейные координаты

На (V, P) -плоскости изотермы газа будут гиперболами $PV = \nu T$.

Адиабаты, очевидно, будут спадать круче изотерм при увеличении объёма газа, поскольку без поступления тепла давление будет падать быстрее.

Изотермы и адиабаты вместе образуют важную и полезную систему координат, но это криволинейные координаты с точки зрения координатной плоскости (V, P) .

Если принять как уже доказанное, существование функции энтропии S , такой что $\delta Q = TdS$, то становится понятно, что адиабаты — это изоэнтропы, поскольку $\delta Q = 0$ равносильно тому, что $S = \text{const}$.

Например, дифференциальная форма $\delta Q = dE + PdV$ в координатах (S, T) имеет особенно простой вид.

По определению адиабаты на ней $0 = dE + PdV$. С другой стороны, на адиабате $S = \text{const}$. В координатах (S, T) это записывается так:

$dE + PdV = M(S, T)dS + N(S, T)dT = N(S, T)dT = 0$ при $S = \text{const}$. Значит, в этих координатах $N(S, T) \equiv 0$ и $dE + PdV = M(S, T)dS$.

10 / 40

Важное замечание о криволинейных координатах

Могло показаться, что мы с лёгкостью получили представление формы притока тепла в виде $\delta Q = MdS$. Но это специфика двумерного случая.

Уже в трёхмерном случае распределение плоскостей, которое задаёт распределение ядер 1-формы ω , как мы знаем, далеко не всегда интегрируемо. У него может не быть интегральных поверхностей и форма ω далеко не всегда пропорциональна дифференциалу dS некоторой функции S .

Именно физическая специфика формы притока тепла, связанная со вторым началом термодинамики, обеспечивает представление $\delta Q = TdS$.

Мы к этому сейчас перейдём.

А пока отметим, что, даже имея представление $\delta Q = M(S, T)dS$ в случае газа, мы, вслед за классиками (Каратеодори, Борн), должны привлекать физические соображения, чтобы убедиться в том, что функция $M(S, T)$ на самом деле зависит только от температуры.

Собственно говоря, при последовательном изложении термодинамики именно тут внимательно обсуждают само понятие температуры.

11 / 40

Работа Макса Борна

Работа К.Каратеодори 1909 года, дававшая математически формализованный подход к изложению классической термодинамики, по-видимому, оказалась слишком абстрактной для многих физиков и по этой причине не была ими оценена по достоинству. Желая изменить ситуацию, Макс Борн в 1921 году написал статью «Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики», в которой переизложил ключевые положения работы Каратеодори.

В частности, Борн объясняет, почему интегрирующий множитель формы притока тепла зависит только от температуры. Проведём эти рассуждения вслед за Борном, сохраняя его обозначения.

В математическом отношении эти рассуждения даже проясняют само понятие температуры, а также демонстрируют полезность и удобство криволинейных координат из изотерм и адиабат.

13 / 40

Параметры равновесного состояния составной системы

Если состояние системы, определяется всего двумя параметрами, например, объёмом и температурой (как в случае идеального газа), то утверждение о возможности представления $\delta Q = \lambda d\varphi$ формы притока тепла тривиально и не требует аксиомы Каратеодори. Действительно, 1-форма от двух переменных, как мы знаем (например, по теореме Фробениуса), всегда допускает интегрирующий множитель.

Первый нетривиальный случай возникает, например, при контакте двух таких систем через неподвижную проводящую тепло стенку.

Вообще говоря, состояние совокупности двух таких систем определяется четырьмя параметрами $[(V_1, \tau_1), (V_2, \tau_2)]$ — объёмом и температурой компонент.

Но в состоянии термодинамического равновесия (после теплообмена через проводящую тепло стенку и выравнивания температур) остаётся только три параметра (V_1, V_2, τ) , поскольку теперь $\tau_1 = \tau_2 = \tau$.

14 / 40

Изотермо-изоэнтروпные координаты

Если $\delta Q_1, \delta Q_2, \delta Q$ — формы притока тепла первой, второй и объединённой систем в равновесии, то $\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$ и, значит, $\lambda d\varphi = \lambda_1 d\varphi_1 + \lambda_2 d\varphi_2$.

Последнее равенство, а точнее, вытекающее из аксиомы Каратеодори представление $\delta Q = \lambda d\varphi$ его левой части, уже совсем не тривиально (в отличие от представлений $\lambda_1 d\varphi_1$ и $\lambda_2 d\varphi_2$).

Мы продемонстрируем это, показав к каким полезным заключениям, выводам и следствиям оно может приводить.

Напомним, указав это явно, от каких переменных зависят функции $\varphi, \varphi_1, \varphi_2$ (а с ними и функции $\lambda, \lambda_1, \lambda_2$):

$$\varphi = \varphi(V_1, V_2, \tau), \quad \varphi_1 = \varphi_1(V_1, \tau), \quad \varphi_2 = \varphi_2(V_2, \tau).$$

Учитывая последние два равенства, вместо переменных (V_1, V_2, τ) , следуя Каратеодори, введём новые независимые переменные $(\varphi_1, \varphi_2, \tau)$, считая, что $V_1 = V_1(\varphi_1, \tau)$ и $V_2 = V_2(\varphi_2, \tau)$. (Это переход к криволинейным координатам, изотермам и адиабатам.)

15 / 40

Форма притока тепла в изотермо-изоэнтропных координатах

В этих новых переменных ключевое соотношение

$$\lambda d\varphi = \lambda_1 d\varphi_1 + \lambda_2 d\varphi_2$$

показывает, что

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = 0,$$

и, следовательно, функция φ , а с ней и величины $\frac{\lambda_1}{\lambda}, \frac{\lambda_2}{\lambda}$ не зависят от переменной τ , играющей здесь роль "температуры".

Значит, $\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right) = \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda} \right) = 0$ и $\frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial \tau} = \frac{1}{\lambda_2} \frac{\partial \lambda_2}{\partial \tau} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \tau}$, поэтому

$$\frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial \tau} = \frac{\partial \ln \lambda_2}{\partial \tau} = \frac{\partial \ln \lambda}{\partial \tau} = g(\tau),$$

учитывая, что λ_1 зависит от (φ_1, τ) , а λ_2 зависит от (φ_2, τ) .

16 / 40

Канонический вид формы притока тепла

Отсюда следует, что $\ln \lambda = \int g(\tau) d\tau + \ln \Phi$ и $\lambda = \Phi \exp(\int g(\tau) d\tau)$, где функция Φ уже не зависит от τ .

Для простейшей системы, зависящей только от двух параметров, например, от (φ_1, τ) или (φ_2, τ) , очевидно можно сразу написать, что $\lambda_i = \Phi_i(\varphi_i) \exp(\int g(\tau) d\tau)$ при $i = 1, 2$.

Ниже мы проверим, и это совсем не очевидно, что и в общем случае функция Φ зависит только от φ , поэтому всегда $\lambda = \Phi(\varphi) \exp(\int g(\tau) d\tau)$.

Полагая $T := c \exp(\int g(\tau) d\tau)$, можем теперь записать соотношение $\delta Q = \lambda d\varphi$ в канонических обозначениях $\delta Q = T dS$, где энтропия S определяется формулой $S = \frac{1}{c} \int \Phi(\varphi) d\varphi$.

17 / 40

Заключительная выкладка

Нам осталось проверить утверждение, что функция Φ и в общем случае зависит только от φ .

Равенство $\lambda d\varphi = \lambda_1 d\varphi_1 + \lambda_2 d\varphi_2$ или иначе $\Phi \exp(\int g(\tau) d\tau) d\varphi = \Phi_1(\varphi_1) \exp(\int g(\tau) d\tau) d\varphi_1 + \Phi_2(\varphi_2) \exp(\int g(\tau) d\tau) d\varphi_2$, даёт $\Phi d\varphi = \Phi_1(\varphi_1) d\varphi_1 + \Phi_2(\varphi_2) d\varphi_2$.

Значит, $\Phi \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1} = \Phi_1(\varphi_1)$ и $\Phi \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_2} = \Phi_2(\varphi_2)$.

Дифференцируя эти равенства по φ_2 и φ_1 соответственно и беря разность полученных новых равенств, находим, что $\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1} - \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi_1} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_2} = 0$.

Следовательно, вектор $(\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi_1}, \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi_2})$ коллинеарен вектору $(\frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1}, \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_2})$, откуда вытекает совпадение уровней функций Φ и φ .

Итак, показано, что действительно $\Phi = \Phi(\varphi)$ и одновременно показано, что $dS = dS_1 + dS_2$.

18 / 40

Второе начало и варианты его формулировок

Мы говорили о разных формулировках и проявлениях второго начала термодинамики.

Говорили о том, что невозможен вечный двигатель второго рода.

О том что при тепловом контакте тел разной температуры более горячее остывает, а холодное нагревается, и никогда наоборот.

Говорили о том, что невозможно без потерь тепловую энергию преобразовывать в механическую. Что на этот счёт даже есть коэффициент полезного действия тепловых машин, оценённый ещё Сади Карно.

С.Карно открыл и второе начало термодинамики равновесных процессов, которое сейчас можно записать в виде $\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$, для любого цикла γ в пространстве равновесных состояний любой термодинамической системы, не только газа.

Из равенства $\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$, для любого цикла γ в пространстве равновесных состояний, конечно, уже следует существование такой функции S , что $\delta Q = TdS$.

20 / 40

Теоремы Карно

Сади Карно (которого не следует путать с его отцом, тоже знаменитым человеком, Лазаром Карно) выполнил один из первых мысленных экспериментов физики. Он изобрёл замечательный тепловой двигатель — цикл Карно.

Цикл Карно на координатной плоскости (V, P) состоит из двух изотерм и двух адиабат идеального газа.

Обход по этому контуру описывает эволюцию равновесных состояний газа, когда он совершает работу за счёт обмена теплом с окружающей средой (получает тепло на изотерме с большей температурой и частично отдаёт его на изотерме с меньшей температурой при такой ориентации контура)

Этот рабочий цикл обратим, поскольку идёт только по равновесным состояниям газа.

21 / 40

Теоремы Карно (продолжение)

С помощью своей тепловой машины С.Карно открыл второе начало равновесных термодинамических процессов, которое мы сегодня записываем в виде равенства

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

для любого цикла γ в пространстве равновесных состояний

Он также дал знаменитую оценку сверху

$$k \leq \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

коэффициента k полезного действия произвольного теплового двигателя, где T_1 и T_2 температуры нагревателя и холодильника соответственно.

(Эти результаты С.Карно схематично описаны в небольшом дополнении к обзору В.А.Зорич, Некоторые математические аспекты термодинамики. Математику полезно, двигаясь по этой схеме, самостоятельно пройти путь С.Карно.)

22 / 40

Неравенство Клаузиуса

Развивая результаты С.Карно, Клаузиус сформулировал второе начало классической термодинамики в виде следующего фундаментального соотношения

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

справедливого для любого термодинамического цикла γ , не обязательно идущего только через равновесные состояния системы.

Для обратимого цикла неравенство Клаузиуса, разумеется, переходит в равенство.

Если же в неравенстве Клаузиуса реализуется знак строгого неравенства, то термодинамический цикл γ заведомо необратим.

(Такой цикл, даже для газа, нельзя изобразить кривой на плоскости равновесных состояний.)

Таким образом, если второе начало термодинамики в форме Карно порождает функцию энтропии, то в форме неравенства Клаузиуса оно уже в явном виде приводит к необратимым процессам и направленности событий.

23 / 40

Аксиома Каратеодори

Последовательное в математическом отношении описание классической термодинамики, в частности, получение адекватной второму началу термодинамики функции энтропии, привело к тому, что, не повторяя весь путь Карно и Клаузиуса, оказалось удобнее воспользоваться одним известным всем физикам следствием (почти эквивалентом) второму началу термодинамики.

Это утверждение о том, что в любой окрестности равновесного состояния термодинамической системы есть равновесные состояния, адиабатически недостижимые из данного состояния.

Это положение, как будет показано ниже, непосредственно вытекает из второго начала термодинамики, поэтому оно — абсолютная истина для любого физика, принимающего формальную логику и второе начало термодинамики.

24 / 40

Аксиома Каратеодори (продолжение)

На математическом языке это положение означает, что дифференциальная форма δQ притока тепла, отвечающая любой физической термодинамической системе, должна быть такой, что в любой окрестности точки, лежащей в области действия формы, есть точки недостижимые из данной вдоль интегральных кривых распределения, задаваемого этой дифференциальной формой.

Приняв это в качестве исходного положения (аксиомы, идущей от физики), Каратеодори доказал свою теорему о том, что если указанной локальной соединимости интегральными кривыми распределения $\{\ker \omega\}$ нет, то распределение $\{\ker \omega\}$ интегрируемо и форма ω пропорциональна дифференциалу dS некоторой функции S .

На физическом языке это означает, что уже возникла функция энтропии S . Некоторые дополнительные физические соображения, выясняющие понятие абсолютной температуры (на которые мы намекнули выше, когда обсуждали криволинейные координаты, изотермы и адиабаты) позволяют уточнить, что в равновесных переходах имеет место соотношение $\delta Q = TdS$. В общем случае $\delta Q \leq TdS$.

25 / 40

Физическое обоснование аксиомы Каратеодори

Покажем, что из второго начала термодинамики, действительно, сразу следует, что в любой окрестности равновесного состояния термодинамической системы есть равновесные состояния, адиабатически недостижимые из данного состояния.

Рассмотрим, например, идеальный газ в двух равновесных состояниях (P_1, V_1, T_1) и (P_2, V_2, T_2) , таких, что $T_1 = T_2$ и $V_1 < V_2$. По изотерме $T_1 = T_2 = T$ газ можно равновесно перевести из первого состояния A во второе состояние B . При этом увеличение объёма компенсируется теплом получаемым от "печки", находящейся при постоянной температуре T .

Покажем, что вернуться из состояния B в состояние A адиабатически (без обмена теплом с внешней средой) невозможно никаким (даже и неравновесным) переходом.

26 / 40

Заключительная выкладка

Пусть ΔQ , ΔE и W_A^B соответственно тепло, полученное газом от "печки" при переходе из первого равновесного состояния во второе, изменение внутренней энергии газа и его работа при этом переходе.

Значит, $0 < \Delta Q = \Delta E + W_A^B$.

Если бы существовал адиабатический переход из второго состояния в первое, то мы имели бы $0 = -\Delta E + W_B^A$.

Складывая эти соотношения, находим, что $0 < W_A^B + W_B^A$.

Нам удалось построить термодинамический цикл и получить работу, взяв энергию у одного теплового резервуара ("печки"), находящегося при постоянной температуре. Мы построили вечный двигатель второго рода!

Состояния A и B могли быть сколь угодно близки, тем не менее, перейти из B в A никаким адиабатическим процессом невозможно.

Мы рассмотрели газ. Но, приведя его в тепловое равновесие с любой другой термодинамической системой, можно показать, что сформулированное положение об адиабатической недостижимости верно и в общем случае.

27 / 40

Один пример (эксперимент Джоуля)

Рассмотрим, вслед за Джоулем, газ, находящийся в термодинамическом равновесии и занимающий некоторый объём V_1 в теплоизолированном цилиндре. Уберём перегородку и дадим газу занять больший объём V_2 . Через некоторое время газ снова придёт в термодинамическое равновесие, но уже находясь в объёме V_2 .

Поскольку газ не совершал никакой работы и обмена энергией с внешней средой тоже не было, то внутренняя энергия газа в обоих состояниях одна и та же. Джоуль экспериментально проверил, что температура газа в обоих состояниях тоже одинакова.

Из этого он заключил, что внутренняя энергия фиксированного количества газа не зависит от его объёма, а зависит только от его температуры.

Приняв, что форма притока тепла имеет вид $\delta Q = TdS$ и учитывая уравнение состояния $PV = \nu T$ идеального газа, мы математической выкладкой на уровне равенства смешанных производных функции, уже нашли, что внутренняя энергия $E = E(T, V)$ фиксированного количества газа не зависит от его объёма V , а зависит только от его температуры $E = E(T)$.

28 / 40

Энтропия идеального газа

Зная, что внутренняя энергия равновесного идеального газа зависит только от его температуры, используя равенство $TdS = dE(T) + PdV$ и уравнение состояния $PV = \nu T$, можно найти энтропию газа.

Действительно, поскольку $dS = \frac{1}{T}dE(T) + \frac{P}{T}dV = \frac{1}{T}dE(T) + \frac{\nu}{V}dV$, то

$$S = \int \frac{dE(T)}{T} + \nu \ln V .$$

В том диапазоне, где зависимость $E(T)$ линейная ($E(T) = C_V T$ при постоянной теплоёмкости C_V), имеем с точностью до аддитивной постоянной

$$S = C_V \ln T + \nu \ln V .$$

В частности, при неизменной температуре, как в эксперименте Джоуля, когда газ без совершения работы перешёл из объёма V_1 в объём V_2 , ни его внутренняя энергия, ни температура не изменились, но выросла энтропия его равновесного состояния:

$$S_2 - S_1 = \nu \ln(V_2/V_1).$$

Отметим, что этот адиабатический переход не был равновесным. Никакой адиабатический возврат в первое состояние невозможен.

29 / 40

Термодинамические переходы и энтропия

Добавим несколько очевидных, но полезных соотношений, относящихся к поведению энтропии при равновесных и неравновесных термодинамических переходах.

Зная, что в равновесных переходах дифференциальная форма δQ притока тепла имеет вид TdS , можно сказать, что при равновесном переходе из состояния A в состояние B вдоль пути γ_A^B

$$\int_{\gamma_A^B} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma_A^B} dS = S(B) - S(A) .$$

В общем случае

$$\int_{\gamma_A^B} \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A) .$$

Это, в частности, означает, что всегда $\delta Q \leq TdS$ и при любом адиабатическом переходе из состояния A в состояние B будет $S(A) \leq S(B)$.

30 / 40

Термодинамические переходы и энтропия (плюс)

Доказательство неравенства. Рассмотрим цикл γ , состоящий из заданного перехода γ_A^B и равновесного перехода γ_B^A из равновесного состояния B в равновесное состояние A . Такой равновесный переход γ_B^A из B в A возможен ввиду связности множества равновесных состояний.

Привлекая неравенство Клаузиуса, находим, что

$$0 \geq \oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma_A^B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\gamma_B^A} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma_A^B} \frac{\delta Q}{T} + (S(A) - S(B)) .$$

Значит, действительно

$$\int_{\gamma_A^B} \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A) .$$

Заметим, что если $S(A) < S(B)$, то, как мы видели на примере эксперимента Джоуля, даже если адиабатический переход из равновесного состояния A в равновесное состояние B возможен, он заведомо неравновесный, а адиабатический переход из состояния B в состояние A невозможен вообще.

31 / 40

Фаза и её компоненты

Термодинамика применима не только к газу, к которому мы постоянно апеллировали выше.

Напомним терминологию. Однородную среду называют гомогенной, неоднородную — негомогенной. Эта терминология применяется также к термодинамическим системам и их частям.

Гомогенную часть термодинамической системы называют фазой системы, а химически устойчивые соединения, входящие в фазу, называют компонентами фазы.

Поясним это примерами, указывая упорядоченной парой чисел (f, n) количество фаз и количество компонент рассматриваемой термодинамической системы.

Вода и пар — $(2, 1)$; лёд, вода и пар — $(3, 1)$; пар — $(1, 1)$.

Однородная смесь кислорода, водорода и водяного пара — $(1, 3)$.

Водный раствор соли — $(1, 2)$.

Насыщенный раствор соли (с осадком) — $(2, 2)$.

Аддитивность термодинамического потенциала Гиббса

Напомним, что термодинамический потенциал Гиббса $G = E - PV - TS$ в силу второго начала термодинамики удовлетворяет неравенству $dG \leq -SdT + VdP$, из которого следует, что замкнутая термодинамическая система, при постоянных температуре и давлении, эволюционирует в сторону уменьшения значений этого потенциала, а минимум потенциала отвечает состоянию равновесия термодинамической системы.

Потенциал Гиббса, называют также термодинамическим потенциалом при постоянных температуре и давлении (T, P) и часто обозначают символом $\Phi(T, P, \dots)$, указывая явно аргументы (T, P) . Мы так и будем поступать.

Пусть рассматриваемая термодинамическая система состоит из f фаз и n компонент. Аддитивность энергии, объёма и энтропии гарантирует аддитивность потенциала Гиббса при постоянных значениях (T, P) температуры и давления. Таким образом, потенциал всей системы равен сумме потенциалов всех её фаз: $\Phi = \Phi_1 + \dots + \Phi_f$.

Состав фазы и термодинамический потенциал

В свою очередь, потенциал каждой фазы Φ_i ($1 \leq i \leq f$) есть функция $\Phi_i(T, P, m_{i1}, \dots, m_{in})$, зависящая не только от температуры и давления, но и от состава фазы, т. е. от количеств, в которых компоненты системы присутствуют в этой фазе.

Аддитивность энергии, объёма и энтропии имеют своим следствием то весьма существенное обстоятельство, что функция

$$\Phi_i(T, P, m_{i1}, \dots, m_{in}),$$

очевидно, должна быть однородной степени 1 относительно набора m_{i1}, \dots, m_{in} .

35 / 40

Обмен масс в состоянии равновесия системы

Мы хорошо знаем, что в знакомой всем системе вода-пар (водоём и пар воды над ним) находящейся в равновесии при постоянных температуре и давлении, непрерывно происходят и испарение воды, и конденсация пара.

Подобно этому, в сложной системе, находящейся в равновесии при постоянных температуре и давлении, могут происходить процессы обмена масс между фазами системы. Но эти обмены подчинены некоторым условиям, которые мы и собираемся обсудить.

Итак, будем считать что термодинамическая система, имеющая f фаз и n компонент, находится в термодинамическом равновесии при постоянных температуре и давлении.

Тогда её потенциал $\Phi = \Phi_1 + \dots + \Phi_f$ должен иметь локальный минимум, поэтому $d\Phi = d\Phi_1 + \dots + d\Phi_f = 0$. Если при этом некоторая масса dm k -ой компоненты вещества (и только она) перешла из i -ой фазы системы в её j -ую фазу, то, ввиду соотношения $d\Phi_i + d\Phi_j = 0$ имеем $-\frac{\partial\Phi_i}{\partial m_{ik}} dm + \frac{\partial\Phi_j}{\partial m_{jk}} dm = 0$ и, значит,

$$\mu_{ik} := \frac{\partial\Phi_i}{\partial m_{ik}} = \frac{\partial\Phi_j}{\partial m_{jk}} =: \mu_{jk}.$$

36 / 40

Изменчивость термодинамической системы

Написав такие равенства для всех возможных значений индексов, мы получим систему из $n(f - 1)$ уравнений на функции Φ_1, \dots, Φ_f , зависящие в совокупности от $nf + 2$ переменных $(T, P, m_{i1}, \dots, m_{in})$ ($1 \leq i \leq f$).

Но мы отметили, что функции Φ_i однородны степени 1 относительно набора m_{i1}, \dots, m_{in} . Значит, независимых переменных в совокупности оказывается не $nf + 2$, а $(n - 1)f + 2$.

Разность

$$v = ((n - 1)f + 2) - n(f - 1) = 2 + n - f$$

между числом независимых переменных и числом независимых уравнений называют изменчивостью термодинамической системы в указанном равновесном состоянии.

37 / 40

Изменчивость, конкретные примеры

Подсчитаем изменчивость в следующих конкретных случаях.

Однородная жидкость или однородный газ: $f = 1$, $n = 1$, $v = 2$. Такая система может находиться в равновесии при любых фиксированных значениях (T, P) температуры и давления.

Гомогенная система из двух компонент: $f = 1$, $n = 2$, $v = 3$. Такая система может находиться в равновесии не только при любых фиксированных значениях (T, P) но и при любом отношении масс компонент.

Вода в равновесии с паром: $f = 2$, $n = 1$, $v = 1$. Такая система может находиться в равновесии только при определённом соотношении $P = P(T)$ температуры и давления.

Система лёд, вода и пар: $f = 3$, $n = 1$, $v = 0$. Такая система может находиться в равновесии только при вполне определённых значениях температуры и давления (тройная точка воды $T = 0^\circ\text{C}$, $P = 0,006$ атмосферы). Полезно в координатах (T, P) изобразить линии раздела фаз воды (лёд, вода, пар) и указать эту единственную их общую точку.

38 / 40

Одно общее замечание

В термодинамике мы 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

$$\tau dS = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j,$$

обобщающей рассмотренную здесь феноменологическую модель термодинамической системы как дифференциальной формы $\tau dS = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i$.

39 / 40

Одно общее замечание (продолжение)

Теперь система может иметь несколько однородных частей (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 состава.

Математическая структура модели как дифференциальной формы при таком её расширении не изменилась, поэтому изложенная ранее математическая часть теории вовсе не теряется, хотя появляется много новых вопросов.

40 / 40

Добавление о химическом потенциале

В.А. Зорич

К спецкурсу Математические аспекты термодинамики

Весенний семестр
2021/22 учебный год

Химический потенциал.

Мы в основном рассматривали однородные термодинамические системы (типа газа) с постоянным количеством вещества (неизменным количеством молекул). Но многие термодинамические системы, как мы знаем, не только не однородны, но в них может происходить обмен масс компонент системы и изменение состояния фаз. Например, так происходит в химических реакциях и превращениях. Это наблюдается при контакте водоёма и водяного пара над ним. Это происходит в фазовых переходах, когда, например, меняется структура атомной решётки или происходит плавление материала.

Учёт возможности изменения количества частиц в термодинамической системе в математическом отношении производят следующим образом.

Вместо отвечающего закону сохранения энергии фундаментального равенства

$$dE = \delta Q - PdV ,$$

связывающего изменение внутренней энергии с полученным системой теплом и работой, произведённой системой (пусть газом), пишут

$$dE = \delta Q - PdV + \mu dN ,$$

где μdN — изменение внутренней энергии, связанное с поступлением в систему порции частиц dN . Множитель пропорциональности μ называется *химическим потенциалом*. От чего он зависит и в чём измеряются величины μ и dN будет сказано ниже.

В равновесных процессах $\delta Q = TdS$. В этом случае имеем следующее основное равенство

$$dE = TdS - PdV + \mu dN . \quad (1)$$

Из него немедленно следует ряд очевидных в математическом отношении равенств, используемых в термодинамических расчётах.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -P, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,P} = \mu.$$

А также

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}.$$

В равенстве (1) все слагаемые справа имеют размерность энергии и выглядят подобно элементарной работе $f dx$ силы f на перемещении dx . По этой причине Гиббс иногда условно называл переменные S, V, N термодинамическими координатами, а сопряжённые им величины, множители T, P, μ , называл соответствующими этим координатам термодинамическими силами.

Величина N — безразмерная числовая величина, которая в химии по пока ещё существующей традиции измеряется в молях. Моль — это просто число $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$, названное химиками *молем* (N_A — число Авогадро). Моль вещества — это N_A молекул этого вещества. Если N измеряется в молях, то μ имеет размерность энергии на моль. В термодинамике, когда N измеряется обычными числовыми единицами, μ имеет размерность энергии, отнесённой к единице N . Таким образом, термодинамическое значение μ_t и молярное его значение μ_m связаны переходным множителем N_A : $\mu_t = N_A \mu_m$.

В термодинамике обычно используем термодинамическое значение μ_t химического потенциала μ .

Удельные (молярные) термодинамические потенциалы.

Величины V, E, S в термодинамике называют экстенсивными — они аддитивны относительно частей термодинамической системы. В отличие от них величины T, P , называемые интенсивными, не аддитивны, они едины для всех частей системы, находящихся в термодинамическом равновесии.

Отсюда следует, что классические термодинамические потенциалы

$$F = E - TS, \quad H = E + PV, \quad G = E + PV - TS$$

аддитивны, однородны степени 1 относительно переменных V, E, S .

Приведённые к единичному значению N величины V, E, S , т. е. величины $\tilde{V} = V/N, \tilde{E} = E/N, \tilde{S} = S/N$, называют *удельными (молярными, если N в молях) значениями* объёма, энергии и энтропии соответственно.

Аналогичный смысл и названия имеют удельные (молярные) значения термодинамических потенциалов

$$\tilde{F} = F/N = \tilde{E} - T\tilde{S}, \quad \tilde{H} = H/N = \tilde{E} + P\tilde{V}, \quad \tilde{G} = G/N = \tilde{E} + P\tilde{V} - T\tilde{S}.$$

Некоторые связи и полезные соотношения.

Раньше у нас термодинамические потенциалы зависели от своих, соответствующих им переменных:

$$E = E(S, V), \quad F = F(T, V), \quad H = H(S, P), \quad G = G(T, P).$$

Теперь добавилась новая независимая переменная N :

$$E = E(S, V, N), \quad F = F(T, V, N), \quad H = H(S, P, N), \quad G = G(T, P, N).$$

Заметим, что, например, $E(S, V, N) = NE(S/N, V/N, 1)$, т. е.

$$E(S, V, N) = N\tilde{E}(\tilde{S}, \tilde{V}).$$

Аналогично получаем

$$F(T, V, N) = NF(T, V/N, 1) = N\tilde{F}(T, \tilde{V}),$$

$$H(S, P, N) = NH(S/N, P, 1) = N\tilde{H}(\tilde{S}, P),$$

$$G(T, P, N) = NG(T, P, 1) = N\tilde{G}(T, P).$$

Кроме того, опираясь на исходное равенство (1) и определения соответствующих термодинамических потенциалов, прямым расчётом найдём

$$dE = TdS - PdV + \mu dN,$$

$$dF = d(E - TS) = -SdT - PdV + \mu dN,$$

$$dH = d(E + PV) = TdS + VdP + \mu dN,$$

$$dG = d(H - TS) = -SdT + VdP + \mu dN.$$

Последнее равенство показывает, что $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$, а последнее равенство $G(T, P, N) = NG(T, P, 1) = N\tilde{G}(T, P)$ предыдущей серии соотношений показывает, что $\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \tilde{G}(T, P)$. Значит,

$$\mu(T, P) = \tilde{G}(T, P), \quad (2)$$

т. е. химический потенциал равен удельному (молярному) значению термодинамического потенциала G .

Из этого соотношения, в частности, следует, что

$$d\mu(T, P) = \frac{\partial \tilde{G}}{\partial T} dT + \frac{\partial \tilde{G}}{\partial P} dP = -\tilde{S} dT + \tilde{V} dP . \quad (3)$$

В таком случае равенство $dG = -SdT + VdP + \mu dN$ даёт

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN = Nd\mu + \mu dN = d(\mu N) . \quad (4)$$

Равенство (3) показывает, что термодинамический потенциал, подобно температуре и давлению, является величиной интенсивной. Он не зависит ни от V , ни от N . Значит, равенство (3), например, позволяет заключить, что

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{N,T} = \frac{1}{\tilde{V}} = \frac{N}{V} .$$

Пользуясь правилами дифференцирования, можно показать, что

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T} = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{V,T} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{N,T} .$$

Сопоставляя это с равенствами предыдущего абзаца, находим, что

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T} = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T} \frac{N^2}{V^2} .$$

Мы показали, что уже аналитические преобразования порой позволяют свести вычисление трудно доступных величин к измерению величин, значительно более доступных.

ФУНКЦИИ ОЧЕНЬ МНОГИХ ПЕРЕМЕННЫХ (математическое предисловие к статистической термодинамике)

В. А. Зорич

К спецкурсу Математические аспекты термодинамики

Весенний семестр
2021/22 учебный год

Начальные наблюдения	2
Концентрация объёма многомерной области	3
Более тонкие наблюдения и оценки	4
Оценка доли отсекаемого объёма шара	5
Оценка доли отсекаемой площади сферы	6
Изопериметрическое неравенство на сфере	7
Функции на сфере	8
Медиана функции и её окрестность.	9
Липшицевы функции на многомерной сфере	10
Нелинейный закон больших чисел.	11
Шар, сфера и нормальное распределение	12
Шар единичного объёма и асимптотика его радиуса	13
Шар и сфера в термодинамике	14
Проекция шара на прямую	15
Распределения Гаусса и Максвелла	16
Геометрия центральной предельной теоремы.	17

Концентрация объёма многомерной области

Многомерная область и концентрация её объёма (меры) вблизи границы.

Например, если с тысячемерного арбуза, радиусом 1 метр, срезать корку, толщиной 1 сантиметр, то останется меньше тысячной доли исходного арбуза.

Очевидные, но уже нетривиальные следствия:

- a) Неравенства и равенства с вероятностной точки зрения.
- b) Функции на многомерном шаре, постоянные на границе.
- c) Значительно интереснее, что вообще регулярная функция на многомерном шаре или на многомерной сфере постоянна с точки зрения наблюдателя.

Это имеет прямое отношение к термодинамике, где, например, давление, температура или энтропия газа, являясь функциями огромного числа молекул, оказываются удивительно стабильными с точки зрения наблюдателя.

3 / 17

Более тонкие наблюдения и оценки

Оценка доли отсекаемого объёма шара

Оценка доли $\frac{V_\delta}{V}$ объёма, отсекаемого от единичного шара гиперплоскостью, отстоящей на расстояние δ от центра шара.

$$\frac{V_\delta}{V} < \frac{1}{2} \frac{|B^n(\sqrt{1-\delta^2})|}{|B^n(1)|} = \frac{1}{2} (\sqrt{1-\delta^2})^n < \frac{1}{2} e^{-\frac{1}{2}\delta^2 n} \quad \text{при } |\delta| \leq 1.$$

Концентрация объёма шара в окрестности экваториальной гиперплоскости.

$$1 - 2\frac{V_\delta}{V} > 1 - e^{-\frac{1}{2}\delta^2 n} \simeq 1$$

при $0 < \delta < 1$ и $n \gg 1$.

5 / 17

Оценка доли отсекаемой площади сферы

Оценка доли $\frac{S_\delta}{S}$ площади, отсекаемой от единичной сферы гиперплоскостью, отстоящей на расстояние δ от центра сферы.

$$\frac{S_\delta}{S} = \frac{\frac{1}{n}1S_\delta}{\frac{1}{n}1S} < \frac{2V_\delta}{V} < e^{-\frac{1}{2}\delta^2 n} .$$

Концентрация площади сферы у экваториального сечения при $n \gg 1$.

$$1 - 2\frac{S_\delta}{S} > 1 - 2e^{-\frac{1}{2}\delta^2 n} \simeq 1 .$$

Ортогональность случайных единичных векторов пространства \mathbb{R}^n при $n \gg 1$:

$$\Pr_n\{|\langle v_1, v_2 \rangle| > \delta > 0\} < 2e^{-\frac{1}{2}\delta^2 n} .$$

6 / 17

Изопериметрическое неравенство на сфере

Точная формулировка изопериметрического неравенства на сфере в форме, данной ему Леви, состоит в следующем.

Для любых $0 < a < 1$ и $\delta > 0$ существует

$$\min\{ \mu(A_\delta) \mid A \subset S^m, \mu(A) = a \} ,$$

и он достигается на сферической шапочке A^0 меры a .

Здесь $A^0 = B(r)$, где $B(r) = B(x_0, r) = \{x \in S^m \mid \varrho(x_0, x) < r\}$ и $\mu(B(r)) = a$.

При $a = 1/2$, т. е. когда A^0 — полусфера, получаем такое следствие.

Если подмножество $A \subset S^{n+1}$ таково, что $\mu(A) \geq 1/2$, то $\mu(A_\delta) \geq 1 - 2e^{-\delta^2 n/2}$.

7 / 17

Медиана функции и её окрестность

Рассмотрим функцию $f : S^m \rightarrow \mathbb{R}$, определённую на многомерной сфере. Нормируем площадь сферы к единице, введя вероятностную меру μ , и обозначим через M_f такое число, для которого

$$\mu\{x \in S^m \mid f(x) \leq M_f\} \geq 1/2 \quad \text{и} \quad \mu\{x \in S^m \mid f(x) \geq M_f\} \geq 1/2.$$

Его называют медианой или средним в смысле Леви значением функции $f : S^m \rightarrow \mathbb{R}$.

Следующее утверждение называется леммой Леви:

Если $f \in C(S^{n+1})$ и $A = \{x \in S^{n+1} \mid f(x) = M_f\}$, то

$$\mu(A_\delta) \geq 1 - 2 e^{-\delta^2 n/2},$$

где A_δ это δ -окрестность множества A на сфере, а $\mu(A_\delta)$ мера множества A_δ , где μ — равномерная вероятностная мера на сфере.

Геометрический смысл леммы Леви — изопериметрическое неравенство на сфере.

Липшицевы функции на многомерной сфере

Пусть M_f — медианное значение функции $f \in \text{Lip}(S^{n+1}, \mathbb{R})$, а L — константа Липшица, и пусть μ — равномерная вероятностная мера на единичной сфере S^{n+1} .

Из леммы Леви, в частности, следует оценка

$$\text{Pr}_n\{|f(x) - M_f| > \delta/L\} < 2 e^{-\delta^2 n/2}$$

или в иной записи

$$\text{Pr}_n\{|f(x) - M_f| > \varepsilon\} < 2 e^{-(\varepsilon/L)^2 n/2}.$$

При этом стандартное отклонение величины $|f(x) - M_f|$ от нуля, если $n \gg 1$, будет порядка L/\sqrt{n} .

В случае, когда функция f определена на сфере радиуса r , дробь ε/L заменится на ε/rL , а стандартное отклонение значений функции от M_f будет порядка Lr/\sqrt{n} .

Физические примеры (давление, температура).

Нелинейный закон больших чисел

Мы получили некоторый закон больших чисел. Посмотрим, как он выглядит в классической ситуации линейной функции.

Для линейной функции

$$S_n = \frac{1}{n}(x_1 + \dots + x_n) \text{ имеем } L = L_n = |\text{grad } S_n| = \frac{1}{\sqrt{n}}.$$

Считая $f = S_n$ и $r = \sqrt{n}$, применяя указанные выше оценки, получаем вариант классического закона больших чисел, относящийся к значениям простейшей линейной функции $S_n = \frac{1}{n}(x_1 + \dots + x_n)$: стандартное отклонение значений функции S_n от нуля ($M_f = 0$) будет порядка $Lr/\sqrt{n} = 1/\sqrt{n}$ при $n \gg 1$.

Таким образом, полученные выше из принципа концентрации оценки отклонения значений липшицевой функции от её медианного значения, можно рассматривать как нелинейное обобщение классического закона больших чисел. Более того, они позволяют получить и вариант, так называемого, усиленного закона больших чисел, который утверждает, что $S_n \rightarrow 0$ почти наверное (т. е. $\text{Pr}\{S_n \rightarrow 0\} = 1$).

11 / 17

Шар, сфера и нормальное распределение

12 / 17

Шар единичного объёма и асимптотика его радиуса

Напомним, что объём v_n единичного n -мерного шара (шара единичного радиуса) в n -мерном евклидовом пространстве \mathbb{R}^n выражается формулой

$$v_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\frac{n}{2}\Gamma(\frac{n}{2})}.$$

Из этой формулы следует, что при $n \gg 1$ имеется асимптотика

$$v_n \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi n}} \left(\sqrt{\frac{2\pi e}{n}} \right)^n.$$

Кроме того, поскольку шар единичного объёма в \mathbb{R}^n имеет радиус $r_n = v_n^{-\frac{1}{n}}$, то

$$r_n \simeq \sqrt{\frac{n}{2\pi e}} = O(\sqrt{n})$$

при $n \gg 1$.

13 / 17

Шар и сфера в термодинамике

В стандартных условиях естественно считать, что совокупная кинетическая энергия

$$E_n = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m v_i^2$$

молекул газа 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} .

Так из физических соображений возникает тот же выделенный порядок $r_n \asymp \sqrt{n}$ величины радиуса сферы и шара в пространстве размерности $n \gg 1$.

14 / 17

Проекция шара на прямую

Если $r(x)$ — радиус сечения шара через точку $x \in \mathbb{R}$, а $r(0) = \sigma\sqrt{n}$ — радиус исходного шара, то, для x относительно близких к 0, имеем

$$r(x) = \sqrt{r^2(0) - x^2} \simeq \sigma\sqrt{n} \left(1 - \frac{x^2}{2\sigma^2 n} \right) .$$

Значит, записав отношение $S(x)/S(0) = r^{n-1}(x)/r^{n-1}(0)$ площади сечения шара над точкой x к площади центрального сечения шара и перейдя к пределу при $n \rightarrow \infty$, найдём, что

$$r^{n-1}(x)/r^{n-1}(0) \simeq (\sigma\sqrt{n})^{1-n} \left(\sigma\sqrt{n} \left(1 - \frac{x^2}{2\sigma^2 n} \right) \right)^{n-1} \rightarrow \exp \left(-\frac{x^2}{2\sigma^2} \right) .$$

Остаётся написать множитель $\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}$, нормирующий распределение к единице, и получить

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left(-\frac{x^2}{2\sigma^2} \right) .$$

15 / 17

Распределения Гаусса и Максвелла

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

Но отсюда вытекает и закон Гаусса распределения ошибок измерений, и закон Максвелла распределения молекул газа по скоростям.

(Считая в первом случае, что измерения независимы, имеют нулевое среднее значение, и их среднее квадратичное отклонение стабилизируется с ростом количества наблюдений, а во втором случае, что газ однороден и совокупная кинетическая энергия E_n молекул порции газа пропорциональна количеству n молекул в этой порции, т.е. $E_n = \sigma^2 n$, $r_n^2 = E_n$, и делается предельный переход при $n \rightarrow \infty$).

Подробности можно посмотреть на сайте <https://matan.math.msu.su/vzor/> в разделе «Некоторые текущие материалы». Файл номер 10 «Математические аспекты классической термодинамики», страницы 86, 87.

16 / 17

Геометрия центральной предельной теоремы

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

Поясним, что здесь содержится и вариант центральной предельной теоремы:

Пусть $f_n = x_1 + \dots + x_n$. Уровни этой функции — гиперплоскости в \mathbb{R}^n , ортогональные вектору $(1, \dots, 1)$.

То же можно сказать и о линейной функции $\Sigma_n = \frac{1}{\sqrt{n}}(x_1 + \dots + x_n)$ с той разницей, что при движении из начала координат в направлении вектора $(1, \dots, 1)$ значения функции совпадают с расстоянием до начала координат.

По этой причине на сфере $S^{n-1}(r_n = \sigma\sqrt{n})$ они (значения функции Σ_n) распределены так же, как любая из координат.

Но предельное (при $n \rightarrow \infty$) распределение вероятностей координат мы уже только что нашли.

Получаем вариант центральной предельной теоремы теории вероятностей.

Конечно, всё сказанное относится вообще к распределению значений скалярного произведения $\langle x, e \rangle$ вектора $x \in S^{n-1}(r_n = \sigma\sqrt{n})$ и единичного вектора $e \in \mathbb{R}^n$ при $n \rightarrow \infty$.

17 / 17

Элементы статистической термодинамики

В.А. Зорич

К спецкурсу Математические аспекты термодинамики
Весенний семестр
2021/22 учебный год

Вводный комментарий.

Газ в классической и статистической термодинамике.

Энтропия в классической и статистической термодинамике.

Система частиц с дискретными уровнями энергии.

Распределения Максвелла, Больцмана, Гиббса.

О распределениях Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака.

Конденсат Бозе — Эйнштейна.

Исходная идея квантов и формула Планка.

Броуновское движение (по Эйнштейну).

Общий заключительный комментарий к лекциям.

Вводный комментарий.

Напомним, что 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, стал-

квивающихся со стенкой сосуда. По существу именно этот вывод мы и приведём ниже.

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! Именно это мы и обсудили в сделанном математическом введении в статистическую термодинамику.

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

$$PV = \frac{N}{3}m\bar{v}^2 = \frac{2N}{3} \left(\frac{m\bar{v}^2}{2} \right).$$

(Убедитесь, что это соотношение, конечно, верно не только в объёме кубической формы.)

б. Кинетическая трактовка температуры.

Пусть $\bar{\varepsilon}$ — среднее значение кинетической энергии молекулы идеального газа. Как только что установлено, $PV = \frac{2}{3}N\bar{\varepsilon}$. Вспоминая уравнение состояния идеального газа $PV = \nu RT$, где $\nu = \frac{N}{N_A}$ — количество вещества, выраженное в молях, а N_A — число Авогадро (число $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$,

названное химиками *молем*¹), находим, что

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT = 3 \cdot \frac{kT}{2},$$

где, в свою очередь, $k = R/N_A$ — постоянная Больцмана.

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

Эти результаты дают, таким образом, кинетическую (энергетическую) трактовку самого понятия температуры, фигурирующего в классической феноменологической термодинамике.

Проведённое рассуждение, связавшее температуру газа со средней кинетической энергией его молекул кратко, но эклектично. Более тонкий анализ, проведённый, например, в книге «Фейнмановские лекции по физике», 4 (кинетика, теплота, звук), Изд-во Мир, М., 1967, позволяет получить этот результат непосредственно из законов механики. Точнее, позволяет определить температуру через среднюю кинетическую энергию молекул газа. Идея состоит в следующем.

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из двух газов, разделённых теплопроводящей перегородкой. При любом определении температуры, по нашим представлениям, если система находится в тепловом равновесии, то температура и того, и другого газа одинакова. Покажем, что это эквивалентно тому, что средняя кинетическая энергия молекул обоих газов одинакова.

Рассматриваем две случайные молекулы, по одной от каждого газа. Пусть v_1 и v_2 их скорости, а $v_m := \frac{d}{dt} \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}$ — скорость их центра масс.

Векторы v_1, v_2, v_m и $v := v_1 - v_2$ можно считать независимыми.

¹По этому поводу Р.Фейнман в своих лекциях по физике сокрушённо пишет: «Моль — это очень искусственное число. Почему химики не приняли за единицу 10^{24} , чтобы вышло круглое число, — это вопрос исторический. Случилось так, что они для удобства выбрали стандартное число $N_0 = 6.02 \cdot 10^{23}$ объектов и назвали это число молям объектов. После этого, вместо того, чтобы измерять число молекул в штуках, они измеряют его в молях. То, что химики называют молекулярным весом, есть не что иное, как масса моля молекул в граммах. Моль определяется так, что масса моля атомов углерода 12 (ядра которого состоят из 6 протонов и 6 нейтронов) равна в точности 12.»

Тогда в состоянии термодинамического равновесия системы средние от скалярных произведений $\langle v, v_m \rangle$ и $\langle v_1, v_2 \rangle$ равны нулю.

Тогда равно нулю и среднее от

$$\langle v, v_m \rangle = \langle (v_1 - v_2), \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \rangle = \frac{(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2) + (m_2 - m_1) \langle v_1, v_2 \rangle}{m_1 + m_2}.$$

Это значит, что в состоянии термодинамического равновесия равно нулю и среднее от $(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2)$.

Тем самым установлено, что в состоянии термодинамического равновесия средняя кинетическая энергия молекул обоих газов в системе центра масс должна быть одинакова. Её, или любую её монотонную функцию, теперь можно принять за температуру.

Вообще, исходная идея статистической физики — получить термодинамику из механики.

По поводу проделанных выкладок, не погружаясь в детали, отметим всё же следующее. Мы начали статистические рассуждения с того, что, вслед за Д.Бернулли, выразили давление газа через импульсы, которые его молекулы сообщают стенкам ёмкости, содержащей газ. Потом мы обратились к законам идеального газа (закону Клапейрона-Менделеева) и связали среднюю кинетическую энергию молекул газа, находящегося в равновесном состоянии, с температурой газа. В этом эклектическом рассуждении, комбинируя механику и феноменологическую термодинамику, молекула фигурировала как твёрдое тело. Фактически рассуждение относилось к одноатомной молекуле. Её средняя кинетическая энергия сводилась к кинетической энергии $3 \cdot \frac{kT}{2}$ её единственного атома, имевшего три степени свободы.

Следуя Р.Фейнману, мы привели выше другое рассуждение, связывающее кинетическую энергию движения, соответствующую любой доступной движению степени свободы, с температурой. Это рассуждение опиралось только на фундаментальные законы механики. Оно показало, что температура (в зависимости от температурной шкалы) измеряется значениями монотонной функции этой энергии.

Молекула, состоящая из r атомов, имеет $3r$ степеней свободы. Средняя кинетическая энергия такой молекулы равна $3r \cdot \frac{kT}{2}$. Из них $3 \cdot \frac{kT}{2}$ приходится на кинетическую энергию движения молекулы как целого (связанную с движением центра масс), а остальная часть $3(r - 1) \cdot \frac{kT}{2}$ на внутренние движения (колебания, вращения, ...). Это важно иметь в виду, оценивая общую внутреннюю энергию газа, молекулы которого не одноатомны.

Одновременно следует отметить, что в классической физике (доквантовой эпохи), как мы только что сказали, считалось, что в равновесном состоянии термодинамической системы при температуре T на каждую степень свободы приходится энергия $\frac{kT}{2}$. Это вело к абсурдным бесконечным значениям совокупной энергии систем типа равновесного излучения (таков был вытекавший из классики спектр интенсивности излучения чёрного тела). Противоречие разрешила квантовая физика с её идеей квантовости изменения энергии и следовавшим из неё подтверждением догадки о «вымораживании» высокочастотных движений при понижении температуры термодинамической системы.

Об этом, хотя и вскользь, мы ещё упомянем ниже в связи с формулой Планка.

Энтропия в классической и статистической термодинамике.

Мы уже отмечали, что второе начало равновесной термодинамики в форме Карно—Клаузиуса

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

влечёт существование функции термодинамического состояния S , названной Клаузиусом *энтропией*.

Её характерные свойства:

Аддитивность совместной энтропии термодинамической системы, состоящей из независимых частей (подобно аддитивности энергии).

Направленность эволюции изолированной термодинамической системы к равновесию (например, выравнивание температур двух контактирующих тел, когда одно остывает, другое нагревается) сопровождается ростом энтропии системы.

Принцип Больцмана или *идея Больцмана* сопоставить классической энтропии логарифм величины, пропорциональной вероятности соответствующего состояния многочастичной термодинамической системы, в контексте указанных свойств энтропии диктуется уже следующим.

Вероятности независимых событий перемножаются, а логарифм даст аддитивность.

Тенденция переходить от менее вероятного состояния к более вероятному соответствует упомянутой тенденции роста энтропии состояния при эволюции системы к равновесию.

Максимум такой энтропии соответствует равновесному состоянию системы. Около него концентрируется почти всё множество микросостояний многочастичной системы (типа молекулярного газа), отвечающих наблюдаемому макросостоянию системы!

Формула Больцмана (1872 г.) (выгравированная на его могиле)

$$S = k \log W.$$

Здесь k — размерная постоянная (отношение R/N_A газовой постоянной и числа Авогадро), названная Планком *постоянной Больцмана*, а W — целочисленная величина, пропорциональная вероятности рассматриваемого термодинамического состояния, которую, следуя Планку, называют *статистическим весом состояния*. В немецкой литературе вместо W обычно пишут G (от немецкого Gewicht — вес).

Переход между величинами, пропорциональными вероятности состояния, изменяет энтропию на константу, которая не влияет на разность энтропий, а именно разность обычно и бывает нужна при сравнении состояний. Тем не менее, есть причины (по существу идущие из соображений квантовой теории), в силу которых разумно считать, что когда абсолютная температура стремится к нулю, энтропия системы стремится к нулю. Это мы поясним ниже.

Мы прощупаем формулу Больцмана, чтобы постепенно понять и принять входящие в неё символы. Начнём с небольшого прикидочного расчёта, который пояснит смысл размерной постоянной k и то, почему Больцман ввёл её множителем в своё статистическое определение энтропии.

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. Учитывая, что внутренняя энергия идеального газа, как нам (после Джоуля) известно, зависит только от температуры, имеем $\delta Q = dE + PdV = PdV$. Но

$\delta Q = TdS$, а $PdV = \nu R \frac{T}{V} dV$. Значит,

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

где $\nu R = \left(\frac{N}{N_A} \right) (N_A k) = Nk$.

с. Сопоставьте результаты, полученные в пунктах *a* и *b*, получаем

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

и убеждаемся в естественности появления размерного множителя k в статистическом определении термодинамической энтропии, данном Больцманом.

Обратим внимание на то, что мы здесь рассматривали разность $S_2 - S_1$, а не само значение энтропии. При подсчёте разности нам потребовалось только отношение $\frac{P_2}{P_1}$, которое не меняется при одновременном пропорциональном изменении числителя и знаменателя.

Вместе с тем, в формуле Больцмана $S = k \ln P$ участвует некоторая конкретная величина P , пропорциональная вероятности состояния. Классической вероятностью состояния P быть не может, поскольку в классике $0 \leq P \leq 1$, и величина $S = k \ln P$ окажется отрицательной или нулём. Более того, если величина S непрерывна, то вероятность конкретного значения величины S просто равна нулю.

Вопрос о том, что в формуле Больцмана должно стоять под знаком логарифма, совсем не простой.

Представьте себе, что речь идёт о системе из n молекул, заключённых в некотором объёме (области) V . Сколько конфигурационных состояний может иметь такая система? Если молекула — точка, то даже система из одной молекулы будет иметь бесконечное число равновероятных (невероятных) конфигурационных состояний, если состояния отождествить с положением молекулы в соответствующей точке области.

Если же область V разбита на ячейки определённого размера и рассматриваются попадания молекулы в ту или иную из этих ячеек, то ситуация меняется. Тут уже количество различных конфигураций вполне конечно.

Квантовая механика своим принципом неопределённости как раз порождает характерный размер таких ячеек. Он соизмерим с постоянной Планка.

Не апеллируя к квантовой механике, рассмотрим, вслед за Шрёдингером, один поучительный во многих отношениях расчёт. За ним, конечно, стоит мировоззрение квантовой механики с дискретными уровнями энергии квантовых частиц. Чтобы поставить задачу, надо было знать многое. Но когда задача поставлена, она, как будет видно, становится доступной даже студенту второго курса.

Равновесное состояние системы частиц с дискретными уровнями энергии.

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

Такой набор a_1, a_2, \dots, a_l может реализоваться многими способами. А точнее, число способов равно $\binom{N}{a_1} \binom{N-a_1}{a_2} \dots \binom{N-a_1-\dots-a_{l-1}}{a_l}$, т.е.

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

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

$$\sum_i a_i = N , \quad \sum_i \varepsilon_i a_i = E ,$$

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 чисел заполнения.

Напомним (мы обсуждали это в математическом предисловии к статистической физике), что в интересных для термодинамики случаях, когда число N и количество возможных уровней энергии ε_l очень велики, имеет место явление концентрации. Общее число всех возможных при наших условиях состояний ансамбля почти совпадает с максимальным значением G , которое мы намерены искать. Значит, мы действительно найдём и наиболее вероятный набор a_1, a_2, \dots, a_l чисел заполнения и равновесное состояние такой системы.

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

Счёт квантовых состояний.

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

$$\sum_i \ln a_i da_i + \lambda \sum_i da_i + \nu \sum_i \varepsilon_i da_i = 0 ,$$

находим, что при любом i выполняется равенство

$$\ln a_i + \lambda + \nu \varepsilon_i = 0 \quad \text{и} \quad a_i = e^{-\lambda - \nu \varepsilon_i} ,$$

причем λ и ν подчинены условиям

$$\sum_i e^{-\lambda - \nu \varepsilon_i} = N , \quad \sum_i \varepsilon_i e^{-\lambda - \nu \varepsilon_i} = E .$$

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

$$\frac{E}{N} = U = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\nu \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\nu \varepsilon_i}} = -\frac{\partial}{\partial \nu} \ln \sum_i e^{-\nu \varepsilon_i} ,$$

$$a_i = N \frac{e^{-\nu \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\nu \varepsilon_i}} = -\frac{N}{\nu} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln \sum_i e^{-\nu \varepsilon_i} .$$

Дополнительные рассуждения (они будут проведены ниже), выясняющие физический смысл величины ν в термодинамической ситуации, приводят к тому, что

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

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

с. Возникает, как мы уже понимаем, важная величина, называемая *статистической суммой*:

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} .$$

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

$$a_i = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Z} .$$

Можно проверить (например, исходя из формулы $S = -k \sum_i a_i \ln a_i$, которая будет получена ниже), что удельная (отнесённая к одной системе) энтропия ансамбля с точностью до аддитивной постоянной имеет вид

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

d. Полезно заметить, как ведёт 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. $\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_{n+2} = \dots = \varepsilon_{n+m}$.

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*.

Статистический вес и энтропия.

Проведённые вычисления можно немного видоизменить, получив при этом как выражение энтропии по Больцману, так и физический смысл параметра ν , анонсированный в пункте *b* предыдущего раздела.

а. Мы видели, что набор a_1, a_2, \dots, a_l , описывающий количество систем ансамбля, находящихся в состояниях $1, 2, \dots, l$ соответственно, может реализоваться следующим числом способов $G = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_l!}$. Эту величину, следуя Планку, называют *статистическим весом* такого состояния a_1, a_2, \dots, a_l системы. Статистический вес G состояния не равен вероятности p состояния, а лишь пропорционален ей ($p = G/K^N$, где K — число всех 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). Именно при такой нормировке энтропия аддитивна.

Если все числа N, a_1, a_2, \dots, a_l большие, что мы, естественно, и предполагаем, то подавляющая часть наборов a_1, a_2, \dots, a_l 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 $n! \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$, находим, 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 неизменяемую часть $\ln c(N)$, в соответствии с определением Больцмана $S := k \ln G$, найдём $S = -k \sum_i (a_i + \frac{1}{2}) \ln a_i + \text{const}$. Пренебрегая здесь величиной $1/2$ по сравнению с a_i , окончательно получаем

$$S = -k \sum_i a_i \ln a_i + \text{const}.$$

б. В пункте *а* предыдущего раздела было найдено распределение

$$a_i = e^{-\lambda - \nu \varepsilon_i} = N e^{-\nu \varepsilon_i},$$

а в пункте *б* там же было сказано, что дополнительные рассуждения, выясняющие физический смысл величины ν в термодинамической ситуации, приводят к тому, что $\nu = \frac{1}{kT}$, где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Проведём теперь эти рассуждения.

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 равно $dS = -k \sum \ln a_i da_i = k\nu \sum \varepsilon_i da_i$. Так как в рассматриваемом процессе $dE = T dS$, то $\nu = \frac{1}{kT}$.

Можно было бы рассуждать иначе, более формально. Подставив в формулу $S = -k \sum_i a_i \ln a_i$ значения $a_i = N e^{-\nu \varepsilon_i}$, получим $S = k\nu E + \text{const}$ и $\frac{\partial S}{\partial E} = k\nu$. Сопоставляя это с классическим соотношением $(\frac{\partial S}{\partial E})_V = \frac{1}{T}$, получим, что $\nu = \frac{1}{kT}$.

Заметим (и это мы видели), что статистические рассуждения приводят к замечательным общим формулам и закономерностям, в которых, однако, присутствуют некоторые параметры. Физический смысл этих параметров статистическая физика получает из сопоставления с соответствующими формулами феноменологической термодинамики.

Отметим в заключение, что, проделав, вслед за Шрёдингером, приведённые выше расчёты, мы, с одной стороны, в какой-то мере осознали формулу Больцмана и понятие статистического веса термодинамического состояния, а, с другой стороны, получили знаменитый закон (Максвелла-Больцмана-Гиббса) распределения систем ансамбля по энергетическим уровням при равновесном состоянии ансамбля, состоящего из большого числа таких систем.

Распределения Максвелла, Больцмана, Гиббса.

Распределение Максвелла.

Мы знаем, что если на n -мерной сфере радиуса $\sigma\sqrt{n}$ равномерно распределена вероятностная мера, то проектируя сферу на прямую, в пределе, при $n \rightarrow \infty$, на прямой получим нормальное распределение. $\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$.

Воспользуемся этим следующим образом.

Рассмотрим однородный газ из $n \gg 1$ одинаковых молекул массы m , находящийся в какой-то покоящейся ёмкости. Пусть v_1, \dots, v_n — трёхмерные векторы скорости молекул ($v_i = (x_i, y_i, z_i)$). В стандартных условиях естественно считать, что совокупная кинетическая энергия $E_n = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m v_i^2$ молекул пропорциональна их количеству n , т.е. $E_n = \varepsilon n$ и

$\sum_{i=1}^n v_i^2 = \frac{2\bar{\varepsilon}}{m}n$, где $\bar{\varepsilon}$ — средняя кинетическая энергия молекул. Последнее соотношение определяет сферу радиуса $\sqrt{\frac{2\bar{\varepsilon}}{m}n}$ в пространстве \mathbb{R}^{3n} переменных $(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$.

Поэтому в рассматриваемом случае в каждом из выражений

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}, \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}, \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}},$$

будет $\sigma^2 = \frac{2}{3}\frac{\bar{\varepsilon}}{m}$. где $\bar{\varepsilon}$ — средняя кинетическая энергия молекул.

Мы знаем, что $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$, поэтому в нашем случае $\sigma^2 = \frac{kT}{m}$.

Значит, выражение $\exp(-\frac{v^2}{2\sigma^2}) = e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}}$ можно записать в виде

$$\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

С точностью до нормирующего множителя $e^{\frac{\mu}{kT}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$ это и есть *объёмная* плотность в пространстве скоростей открытого Максвеллом распределения $\exp\left(\frac{\mu-\varepsilon}{kT}\right)$ молекул равновесного газа по уровням их кинетической энергии.

Например, если N — общее число молекул, то количество молекул dN со скоростями в промежутке $(v, v+dv)$ равно $dN = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\omega$, где $d\omega = 4\pi v^2 dv$ — объём соответствующего промежутку $(v, v+dv)$ шарового слоя в пространстве скоростей.

$$\text{Окончательно получим } dN = N \cdot 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Распределение Больцмана.

Развив результат Максвелла, который нашёл распределение молекул равновесного газа по уровням энергии, Больцман в 1868–71 гг. показал, что равновесное распределение частиц идеального газа в пространстве во внешнем потенциальном силовом поле (например, в поле тяготения) при постоянной температуре имеет плотность распределения, пропорциональную $\exp(-E/kT)$, где E — потенциальная энергия частицы, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана.

Из этого распределения Больцмана следующим рассуждением можно получить и распределение Максвелла. Высота, на которую в поле тяготения (в потенциальном поле) может взлететь молекула, приобретя при этом определённую потенциальную энергию, в точности соответствует величине её исходной кинетической энергии. В этом смысле распределение Больцмана расширяет действие исходного распределения Макс-

велла. Оно по этой причине часто называется общим распределением Больцмана или просто *законом Больцмана*.

В другой терминологии общий закон о распределении по энергии малых частей большой системы, находящейся в термодинамически равновесном состоянии, называют *распределением Гиббса*. Таким образом мы имеем здесь дело с *законом Максвелла-Больцмана-Гиббса*.

Каноническое распределение Гиббса.

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

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

Вероятность малой подсистеме термостата иметь энергию в окрестности величины ε равна вероятности того, что часть термостата, дополнительная к подсистеме, будет иметь энергию около $\mathcal{E} = E - \varepsilon$. Взяв отношение \mathcal{P}/P соответствующих статистических весов, находим интересующую нас плотность $p(\varepsilon)$ распределения вероятностей состояния малой системы по энергии

$$p(\varepsilon) = C e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} .$$

Полученный результат о распределении по энергии малых систем в термостате называется каноническим распределением Гиббса. Это обобщение

ние распределения Максвелла дававшего распределение по энергии молекул равновесного газа.

Заметим, что в рассмотренном ранее выводе распределения Максвелла, мы фактически тоже нашли распределение по энергии малой системы (одной молекулы), находящейся в термостате (среди большой системы молекул с фиксированной средней кинетической энергией, т. е. с фиксированной общей температурой.)

Проведённое рассуждение, хотя и завершилось правильным заключением, конечно, не вполне аккуратно. Ведь если P и \mathcal{P} — статистические веса состояний, целые числа, то и их отношение \mathcal{P}/P — положительное число, соответствующее вероятности $p(\varepsilon)$ малой системе иметь энергию, равную ε . Но если величина ε может меняться непрерывно, то эта вероятность, в отличие от плотности вероятности, равна нулю.

Безукоризненный и прозрачный в математическом отношении вывод распределения Максвелла-Больцмана-Гиббса в дискретном (квантовом) варианте мы, следуя Шрёдингеру, рассмотрели выше.

О распределениях Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака.

Мы не касались фундаментальных распределений Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, предельным случаем которых является распределение Максвелла. Мы даже не обсуждали диапазон применимости распределения Максвелла к тем же газам. Немного об этом сказано в обзоре В.А.Зорич, "Некоторые математические аспекты термодинамики". Обзор доступен по адресу <http://matan.math.msu.su/vzor/> в разделе Некоторые текущие материалы, номер 23.

А здесь только дадим представление о том, к каким системам относятся эти распределения и как их получить, имея опыт разобранный выше примера распределения различных частиц по состояниям и энергетическим уровням.

В обычном газе частицы, хоть и тождественны, различимы. Их в принципе можно перенумеровать, что и делалось в разобранный выше примере. Квантовые частицы делятся на бозоны и фермионы. Они тоже могут образовывать газ бозонов и газ фермионов. Частицы в каждом таком газе хоть и тождественны, но неразличимы. Отличие бозонов от фермионов в том, что два и несколько бозонов могут находиться в одном квантовом состоянии, а никакие два фермиона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии.

Результаты расчёта распределения соответствующих частиц в равновесном состоянии системы приводят к статистикам Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака соответственно.

Среднее число бозонов на одно квантовое состояние

$$\langle n_i \rangle_{Bose} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) - 1}.$$

В случае фермионов их среднее число на одно квантовое состояние описывается формулой

$$\langle n_i \rangle_{Fermi} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) + 1}.$$

Различие статистик бозонов и фермионов, очевидно, относится к конфигурациям, состоящим более чем из одной частицы. Если же $\langle n_i \rangle \ll 1$, то в формулах для $\langle n_i \rangle_{Bose}$ и $\langle n_i \rangle_{Fermi}$ можно пренебречь единицами в знаменателе. Различие этих статистик пропадает и мы возвращаемся к классическому случаю статистики Максвелла — Больцмана — Гиббса

$$\langle n_i \rangle_{\langle n_i \rangle \ll 1} = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right).$$

Много важных подробностей, относящихся к распределениям, порождаемым статистической физикой, в частности, к распределениям Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, а также о связи классической и статистической термодинамики, можно найти, например, в книге

Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1972.

Книга имеется в свободном доступе в интернете.

См. также

Д.В. Сивухин, Общий курс физики, Том II, термодинамика и молекулярная физика. — М.: Наука, 1975.

М.Л. Леонтович, Введение в термодинамику. Статистическая физика. — М.: Наука, 1983.

Э. Шрёдингер, Лекции по физике. — М., Ижевск: Изд. РХД, 2001.

Не погружаясь в квантовую науку, сформулируем нужную математическую задачу в доступных терминах.

Комбинаторная задача о количестве способов размещения бозонов или фермионов по квантовым состояниям совпадает с задачей о числе различных способов заселения жильцов, не имеющих имён, по номерам в многоэтажной гостинице.

Условие: жильцы — бозоны могут в любом количестве уживаться в одном номере (быть в одном квантовом состоянии), а никакие два фермиона в одном номере (в одном квантовом состоянии) не поселяются. Вот, собственно, и всё. Дальше для отыскания распределения, отвечающего равновесному состоянию газа бозонов или газа фермионов, возникает задача на условный экстремум, подобная уже рассмотренной для классических частиц, которые не только тождественны, но и различимы (перенумерованы). Конкретизируем формулировку задачи.

Случай 1. Туристы-классики: тождественны, различимы (имеют имена), могут селиться в один номер.

Случай 2. Туристы-бозоны: тождественны, неразличимы, тоже могут селиться в любом количестве в один номер.

Случай 3. Туристы-фермионы: тождественны, неразличимы, и даже двое не могут селиться в один номер.

На i -том этаже гостиницы имеется своё количество номеров (комнат) Z_i . В гостинице надо разместить N туристов.

Рассмотрим конкретное состояние системы, когда числа заполнения по этажам такие: N_1, \dots, N_i, \dots (конечно, при условии, что $\sum_i N_i = N$).

Вопрос: Сколькими различными способами может реализоваться такое состояние N_1, \dots, N_i, \dots в каждом из трёх указанных случаев?

Первый случай мы фактически уже рассмотрели вместе со Шрёдингером. Подскажем ответы для второго и третьего случаев.

Во втором случае разместить на i -том этаже N_i бозонов можно числом способов

$$g_i = \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!} ,$$

поэтому общее число $G = \prod_i g_i$ различных способов реализации состояния N_1, \dots, N_i, \dots в случае бозонов будет

$$G = \prod_i \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!} .$$

В третьем случае разместить на i -том этаже N_i фермионов можно числом способов

$$g_i = \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!},$$

поэтому общее число $G = \prod_i g_i$ различных способов реализации состояния N_1, \dots, N_i, \dots в случае фермионов будет

$$G = \prod_i \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!}.$$

Кроме условия, что $\sum_i N_i = N$, в физической задаче добавляется ещё одно условие $\sum_i \varepsilon_i N_i = E$. Оно означает, что каждому этажу отвечает свой уровень энергии (например, стоимости поселения) ε_i , и известна общая энергия E (платёжная возможность всей группы из N туристов).

Как мы видели на уже разобранном ранее примере, интерес представляет число способов (микросостояний), которыми реализуется конкретное (макро) состояние N_1, \dots, N_i, \dots чисел заполнения.

То (макро) состояние N_1, \dots, N_i, \dots , которому отвечает максимальное число его возможных реализаций (микро состояниями), считается равновесным. Именно в таком состоянии (или почти в таком состоянии) многочастичная система находится подавляющую часть времени. В соответствии с принципом Больцмана, вычислив статистический вес этого состояния, мы можем найти и его энтропию.

Имея готовые формулы для статистического веса G состояния, следуя процедуре рассмотренного случая 1, можно решить задачу на условный экстремум в случаях 2 и 3, и найти равновесное состояние бозонного и фермионного газов соответственно.

В самой общей ситуации термодинамическая система, находящаяся в термостате может обмениваться с внешней средой не только энергией, но и частицами (как пар над озером). Более того, система может не быть заключена в жёсткую оболочку. Тогда может меняться и её объём. Отыскание и описание равновесного состояния термодинамической системы даже в этих более общих случаях проводят по той же схеме отыскания условного экстремума, хотя и с несколько большими техническими трудностями.

Очень подробно это описано в уже цитированной выше книге

Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1972.

Конденсат Бозе — Эйнштейна

Вводный комментарий.

Мы хотим, по возможности, наглядно и явно, но на вполне содержательном примере, продемонстрировать разницу, возникающую в распределении идентичных частиц в случае, когда частицы различимы (как в классике), и в случае, когда они, хотя и тождественны, но неразличимы (случай бозонов). Затем, следуя Эйнштейну, скажем, к каким физическим заключениям это приводит.

Модель Эйнштейна.

Рассмотрим, вслед за Эйнштейном простейший модельный случай, когда каждая частица рассматриваемой системы частиц может иметь всего два возможных состояния, 0 и 1.

Пусть имеется всего N частиц, из которых n_0 находятся в состоянии 0, и n_1 находятся в состоянии 1 ($n_0 + n_1 = N$).

В случае, когда идентичные частицы различимы (перенумерованы), макросостояние (n_0, n_1) может реализоваться числом способов (числом различных микросостояний) равным $G = \frac{N!}{n_0!n_1!}$. Это частный случай задачи, которую мы уже рассмотрели вслед за Шрёдингером. Если состояния 0 и 1 равновероятны, то резкий максимум величины G будет при $n_0 = n_1$. Макросостояние, при котором $n_0 \simeq n_1$ будет равновесным, наблюдаемым подавляющую часть всех наблюдений над системой из N таких частиц.

Если состояния 0 и 1 не равновероятны, и состояние 1 появляется с вероятностью p , а состояние 0 с вероятностью $1 - p$, то равновесным состоянием системы, конечно, будет макросостояние $(N(1 - p), Np)$.

Теперь рассмотрим систему из N идентичных бозонов. Это тождественные, но неразличимые квантовые частицы (объекты). Снова начнём со случая, когда состояния 0 и 1 равновероятны.

Макросостояние системы, когда K из N неразличимых идентичных бозонов находится в состоянии 1 имеет единственную микро реализацию!

Более того, все $N + 1$ возможных макросостояний системы, когда $K = 0, 1, \dots, N$, равновероятны! (Подумайте и проверьте.)

Допустим теперь (в соответствии с реальностью), что состояние 0 — основное состояние бозона, а 1 — возбуждённое, в котором энергия ча-

стицы больше. Для определённости, пусть энергия бозона в состоянии 1 выше, чем в состоянии 0 на величину E . Тогда при температуре T частица будет с большей вероятностью находиться в состоянии 0. Отношение вероятностей равно $\exp(-\frac{E}{k_B T})$.

В случае различимых частиц их количество в состояниях 0 и 1, имеющих разные вероятности $(1 - p)$ и p соответственно, конечно, не будет одинаковым, но отношение населённостей $\frac{p}{1-p}$ будет всё же порядка единицы.

Напротив, когда частицы неразличимы, а состояние 1 имеет меньшую вероятность, чем состояние 0, то распределение населённостей радикально сдвигается в сторону основного состояния 0.

В этом и состоит сделанное Бозе и Эйнштейном математическое наблюдение, имеющее существенные физические следствия.

Проверим сделанное утверждение на рассматриваемой простейшей модели, предложенной Эйнштейном.

Расчёт конденсации бозонов.

Рассмотрим (как это в общем случае делал Гиббс) ансамбль всех возможных макросостояний системы, состоящей из N бозонов. В отличие от самих бозонов эти состояния различны и допускают нумерацию. Макросостояние системы вполне определяется числом K из N бозонов, которые находятся в состоянии 1. Таких состояний, как мы уже отмечали, всего $N + 1$ в соответствии с возможными значениями $K = 0, 1, \dots, N$. Но они не равновероятны.

Если энергия возбуждённого состояния 1 бозона равна E , то энергия макросостояния Q_K , в котором K бозонов находятся в возбуждённом состоянии 1 равна KE .

Тогда макросостояния распределены по Больцману — Гиббсу: вероятность макросостояния Q_K равна $q_K = C \exp(-\frac{KE}{k_B T})$, или $q_K = Cq^K$, где $q = \exp(-\frac{E}{k_B T})$, а нормировочную константу C при больших значениях N уже можно считать практически равной $1 - q$ (суммирование длинной геометрической прогрессии).

Ожидаемое число частиц в состоянии 1 (математическое ожидание) в пределе при $N \rightarrow \infty$ равно

$$\sum_{n>0} Cnq^n = \frac{q}{1 - q} .$$

При больших значениях N эта величина уже практически постоянна (имеет конечный предел при $N \rightarrow \infty$). Значит, при большом числе бозонов относительная населённость верхнего уровня пренебрежимо мала. Таким образом, в термодинамическом равновесии большинство бозонов будет находиться в состоянии с наименьшей энергией, и лишь малая доля частиц будет в другом состоянии, вне зависимости от того, насколько мала разница уровней энергии.

Заключение и предвиденные следствия.

Теперь можно понять, что даже если энергетических уровней будет много, практически все бозоны системы при температуре, близкой к нулю, сконденсируются в низшее возможное (основное) энергетическое состояние. Возникающее состояние системы бозонов называют конденсатом Бозе — Эйнштейна или газом Бозе — Эйнштейна. В таком состоянии вещество демонстрирует замечательные свойства, типа сверхтекучести и сверхпроводимости.

Экспериментальная проверка этого предсказания Эйнштейна 1925 года была осуществлена лишь в 1995 году, через сорок лет после смерти Эйнштейна. Эта работа (а не предвидение) была отмечена нобелевской премией. Подробности можно найти в интернете.

Исходная идея квантов и формула Планка

Противоречия классики.

Устойчивость атомов (дискретность уровней орбит электронов). Слишком высокие теплоёмкости при низких температурах. Бесконечная энергия равновесного излучения абсолютно чёрного тела.

Идея «вымораживания» степеней свободы. Идея квантов энергии.

1. *Осовремененное изложение.*

(хотя всё ещё не безупречное, эклектичное)

а. Гипотеза квантов : излучение и поглощение атомом ($E_e - E_b = \hbar\omega$)

б. Поглощение только порциями, кратными $\hbar\omega$:

$$E_0 = 0, E_1 = \hbar\omega, \dots, E_n = n\hbar\omega.$$

2. *Подсчёт числа атомов с данной энергией $E_n = n\hbar\omega$.*

(опираясь на распределение Максвелла-Больцмана-Гиббса)

$$(0 = E_0 \rightarrow N_0, \dots, E_n \rightarrow N_n = N_0 \exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT}))$$

3. *Общее число частиц системы.* (Полагаем для краткости $x = \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})$)

$$N = N_0 + N_1 + \dots = N_0(1 + x + x^2 + \dots) = N_0 \frac{1}{1-x}.$$

4. *Подсчёт энергии.*

а. По группам $E_n N_n = n\hbar\omega N_0 \exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT}) = n\hbar\omega N_0 x^n$.

б. Полная (объединённая) энергия групп

$$E = \hbar\omega N_0 (0 + x + x^2 + \dots + nx^n \dots) = \hbar\omega N_0 x (1 + 2x + 3x^2 \dots) = \\ = \hbar\omega N_0 x (x + x^2 + x^3 \dots)' = \hbar\omega N_0 x (\frac{x}{1-x})' = \hbar\omega N_0 \frac{x}{(1-x)^2}$$

5. *Средняя энергия частицы (формула Планка)*

$$E/N = (\hbar\omega N_0 \frac{x}{(1-x)^2}) / (N_0 \frac{1}{1-x}) = \hbar\omega \frac{x}{1-x} = \hbar\omega \frac{1}{x^{-1}-1} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

6. *Излучение полости в тепловом равновесии*

$$I(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^2 (e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)} \text{ — Планк} \quad (I(\omega)d\omega = \frac{\omega^2 kT d\omega}{\pi^2 c^2} \text{ — ДЖИНС}).$$

Броуновское движение (по Эйнштейну)

Напомним полезный расчёт, связанный с броуновским движением, а также напомним об истоках большой области современной математики, называемой «Случайные процессы».

1. Исходные допущения.

Рассматриваем движение броуновской частицы в жидкости.

Опыт и теория показывают, что если частица движется в жидкости со скоростью v , то на неё действует сила сопротивления F , пропорциональная скорости, если скорость v не слишком велика. Коэффициент пропорциональности B в формуле $v = BF$ называется *подвижностью частицы*.

Подвижность частицы можно измерить, например, по скорости установившегося её движения под действием разности силы тяжести и архимедовой подъёмной силы, действующей на частицу.

В случае, когда частица имеет форму шарика радиуса a , Стокс теоретически нашёл, что $B = \frac{1}{6\pi\eta a}$, где η — коэффициент внутреннего трения, называемый коэффициентом вязкости или просто вязкостью жидкости.

2. Уравнение движения.

Пусть m — масса частицы. Уравнение движения броуновской частицы в направлении оси x имеет вид

$$m\ddot{x} = -B^{-1}\dot{x} + X, \quad (1)$$

где $-B^{-1}\dot{x}$ — регулярная сила сопротивления, а слагаемое X должно учитывать беспорядочные толчки, которые частица испытывает под действием молекул жидкости. Среднее значение $\langle X \rangle$ силы X равно нулю.

Умножим уравнение (1) на x и, воспользовавшись тождествами $\frac{d}{dt}x^2 = 2x\dot{x}$ и $\frac{d^2}{dt^2}x^2 = 2\dot{x}^2 + 2x\ddot{x}$, приведём уравнение (1) к виду

$$m\frac{d^2}{dt^2}x^2 + B^{-1}\frac{d}{dt}x^2 - 2m\dot{x}^2 = 2Xx. \quad (2)$$

Усредняя уравнение (2) по всем таким броуновским частицам, и, учитывая, что $\langle Xx \rangle = 0$ (поскольку $\langle X \rangle = 0$) и то, что из термодинамических соображений $\langle m\dot{x}^2 \rangle = kT$, получаем

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2 \rangle + B^{-1}\frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle - 2kT = 0. \quad (3)$$

3. Исследование движения.

Сделаем несколько простых, но важных, общих замечаний, касающихся движения броуновской частицы.

Величина смещения частицы за промежуток времени $[t_1, t_2]$ от момента t_1 до момента t_2 является случайной величиной, которая, очевидно, зависит только от разности $\tau = t_2 - t_1$. Обозначим эту случайную величину символом x_τ .

Далее, $x_{t+\tau} = x_t + x_\tau$. В силу независимости x_t, x_τ , имеем $\langle x_t x_\tau \rangle = 0$, поэтому $\langle x_{t+\tau}^2 \rangle = \langle x_t^2 \rangle + \langle x_\tau^2 \rangle$.

Итак, функция $f(t) = \langle x_t^2 \rangle$, которая уже не случайная величина, удовлетворяет уравнению $f(t + \tau) = f(t) + f(\tau)$. Это означает, что величина $\langle x_t^2 \rangle$ является линейной однородной функцией At времени t , причём это справедливо для любых броуновских частиц.

Коэффициент A теперь легко находится. Подставляя $\langle x_t^2 \rangle = At$ в уравнение (3), находим, что

$$\langle x_t^2 \rangle = 2kT B t . \quad (4)$$

Это знаменитая *формула Эйнштейна*.

В этой формуле x — это проекция вектора \mathbf{r} смещения частицы на направление одной оси x . Учитывая равноправность осей и то, что $\mathbf{r}^2 = x^2 + y^2 + z^2$, получаем

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = 6kT B t . \quad (5)$$

Для шарообразных частиц с учётом формулы Стокса $B = \frac{1}{6\pi\eta a}$, имеем

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \frac{kT t}{\pi\eta a} .$$

4. Некоторые следствия.

Формулы Эйнштейна (4), (5) позволяют, наблюдая броуновское движение, экспериментально найти значение постоянной Больцмана k . Из закона $PV = RT$ для равновесного состояния моля газа к этому времени уже была найдена величина универсальной газовой постоянной R . Но $k = R/N_A$, где N_A — число Авогадро, точное значение которого не знали. Теперь и оно становилось конкретным числом. А зная объём моля газа при заданных температуре и давлении, имея число Авогадро, можно получить первые представления о размерах молекул и атомов.

5. Историческая справка.

Во вступительном комментарии мы уже отмечали, что первым экспериментальным подтверждением атомизма и молекулярного строения вещества считается броуновское движение, открытое английским ботаником Робертом Броуном (Броун, Браун, Brown) всего-то в 1827 или 1828 году. Броун наблюдал в микроскоп хаотичное движение цветочной пыльцы.

Математические основы теории броуновского движения с важными для физики выводами были заложены Эйнштейном в знаменитом 1905 году его интеллектуальном взрыве работой (А. Эйнштейн. О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты. *Собрание научных трудов*, Том III. — М.: Наука, 1966. С. 108–117) и последовавшей за ней работой (А. Эйнштейн. К теории броуновского движения. *Собрание научных трудов*, Том III. — М.: Наука, 1966. С. 118–127). Во многих отношениях интересны и очень показательны следующие вводные строки первой из этих работ.

«В этой работе будет показано, что согласно молекулярно-кинетической теории теплоты взвешенные в жидкости тела микроскопических размеров вследствие молекулярного теплового движения должны совершать движения такой величины, что легко могут быть обнаружены под микроскопом. Возможно, что рассматриваемые движения тождественны с так называемым броуновским движением; однако доступные мне данные относительно последнего настолько неточны, что я не мог составить об этом определенного мнения.

Если рассматриваемое движение вместе с ожидаемыми закономерностями действительно будет наблюдаться, то классическая термодинамика не может считаться вполне справедливой уже для микроскопически различных областей, и тогда возможно точное определение истинных атомных размеров. Если же, наоборот, предсказание этого движения не оправдается, то это будет веским аргументом против молекулярно-кинетического представления о теплоте».

Статьи Эйнштейна получили многоплановые математические и физические развития (в исследованиях Смолуховского, Ланжевена, Перрена² ...). В математическом аспекте эти работы стали истоком большой

²Реализовав идеи работ Эйнштейна, Перрен (впоследствии лауреат Нобелевской премии 1926 года за исследования по дискретной природе материи) «сумел сделать то, что казалось совершенно невозможным, — взвесить молекулы и атомы». Сам Эйнштейн получил Нобелевскую премию только в 1921 году, но не за эти работы, и не за

области современной математики, называемой «Случайные процессы».

А почти за полвека до этого прозорливый гений Максвелл, понимая проблемы, к которым приводит классическая статистическая термодинамика, видимо, предчувствуя квантовую революцию, прямо утверждал, что «Истинная логика нашего мира — это подсчёт вероятностей»

теорию относительности, а за работу того же 1905 года о фотоэффекте и квантовой теории света. (А за теорию относительности Нобелевскую премию так и не дали ни Эйнштейну, ни Пуанкаре, ни Лоренцу, ни Минковскому.)

Общий заключительный комментарий к лекциям.

В лекциях мы остановились только на некоторых математических аспектах термодинамики. Самой термодинамике, конечно, надо учиться у профессиональных физиков и химиков. Но даже математические аспекты мы затронули только выборочно.

Говоря о формализации классической феноменологической термодинамики, мы обсудили математику второго начала термодинамики и порождаемого им понятия *энтропии* состояния термодинамической системы. Ввели дифференциальную форму притока тепла и пояснили связь второго начала с геометрией распределений гиперплоскостей в пространстве, интегрируемостью распределений и соединимостью точек пространства интегральными кривыми распределений.

Переходу к статистической термодинамике мы предпослали чисто математическое введение, объяснившее принцип концентрации меры в многомерных пространствах и то, почему функции очень многих равноправных переменных оказываются практически постоянными с точки зрения наблюдателя, измеряющего их значения в случайных точках области определения (нелинейный закон больших чисел).

В статистической термодинамике мы тоже акцентировали понятие *энтропии*, но уже в контексте принципа Больцмана сопоставления классической энтропии равновесного состояния термодинамической системы то (статистически наиболее вероятное) макросостояние, которому отвечает максимальное число реализующих его микросостояний.

Даже в математическом плане мы не касались многого. Например, мы не развивали описанную уже Гиббсом геометрию термодинамической поверхности и связь классической термодинамики с контактной геометрией. Мы ограничились каноническим распределением Гиббса, не касаясь ни динамических систем, ни фазовых переходов, ни большого канонического ансамбля. Мы практически не касались фундаментальных распределений Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, предельным случаем которых является распределение Максвелла. Мы не обсуждали диапазон применимости распределения Максвелла к тем же газам. Немного об этом сказано в обзоре В.А.Зорич, "Некоторые математические аспекты термодинамики". Обзор доступен по адресу <http://matan.math.msu.su/vzor/> в разделе Некоторые текущие материалы, текст номер 23.

Всё же за физической стороной дела, конечно, надо обращаться к книгам профессионалов. Некоторые из них мы указали выше.