

*Памяти Владимира Игоревича Арнольда*

## Некоторые математические аспекты термодинамики

В.А.Зорич

### Аннотация

Здесь рассмотрены и соединены некоторые относящиеся к термодинамике факты, известные физикам и математикам порознь. Мы напомним связь классической термодинамики с геометрией распределений, а статистической термодинамики с многомерной геометрией. Напомним кое-что о специфических свойствах функций очень многих переменных и продемонстрируем, как эти свойства реализуются в физических явлениях.<sup>1</sup>

### СОДЕРЖАНИЕ

Вводный комментарий.

I. Классическая термодинамика и контактная геометрия.

II. Статистическая термодинамика и многомерная геометрия.

III. Многомерная геометрия и эффекты концентрации меры.

IV. Энтропия в классической и статистической термодинамике.

V. Энтропия и каноническое распределение.

VI. Статистики, порождаемые физикой.

VII. Некоторые физические следствия.

VIII. Заключительные замечания.

Эпилог.

О дне сегодняшнем в напутствие.

Приложение и Послесловие.

Литература.

---

<sup>1</sup>Этот обзор не есть изложение термодинамики. Основным объектом здесь является математическая сторона второго начала термодинамики. Физики могут увидеть точные математические факты, работающие в знакомых им физических явлениях и не описанные в их физических книгах, а математики, которым, в первую очередь, и адресован текст, могут увидеть то, как знакомые им (не всем) математические факты работают в термодинамике, о чём не говорилось в их математических книгах.

## Вводный комментарий

Немного надув щёки и сделав вид, что мы умнее физиков, которые во всём этом разбирались пару столетий, расскажем, как некоторые их труды выглядят с точки зрения математики.

Хорошо зная этот математический приём, В.И.Арнольд, со ссылкой на Бертрана Рассела, писал примерно следующее: Аксиоматический метод имеет преимущества, схожие с преимуществом воровства перед обычным трудом.

Мы здесь даже не приведём физических формулировок законов термодинамики, которые обязан знать каждый физик. А слова «энергия», «вечный двигатель» знают и обыватели. Кто-то даже слышал, что вечного двигателя, вроде бы, не бывает. Термодинамика того же мнения.

После двух-трёх вводных слов мы сразу перейдём на родной для математиков формальный язык. Центральным объектом нашего внимания, в связи с которым появится обсуждаемая математика, будет функция энтропии состояния термодинамической системы. Она порождается вторым началом термодинамики и в математическом аспекте ему адекватна.

Мы увидим эту функцию сначала в классической термодинамике, и поясним, как её существование связано с геометрией распределений гиперплоскостей в пространстве и интегрируемостью распределений.

Затем (и это главное) посмотрим на неё с точки зрения статистической термодинамики, и увидим, как она связана с многомерной геометрией и нелинейным законом больших чисел, когда функция, зависящая от очень многих равноправных переменных (например, молекул), оказывается практически постоянной с точки зрения наблюдателя, измеряющего значения функции в случайных точках её области определения.

Наконец, хотя только вскользь, проследим некоторые статистические идеи Максвелла, Больцмана и Гиббса, доведя их до распределений Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака.

Изложение будет тезисное. Мы будем перемещаться по знакомым или, по крайней мере, известным фактам. Их описание заинтересованный читатель может найти в доступной литературе (частично указанной в библиографии). Кое-что, относящееся ко второму началу термодинамики, пояснено в небольшом приложении, помещённом в конце этой статьи. Наша цель состоит в соединении обсуждаемых фактов физики и математики. Иногда даже простое соединение (типа  $2H + O$ ) бывает полезно.

## I. Классическая термодинамика и контактная геометрия.

### *Дифференциальная форма притока тепла.*

Со школьной скамьи все знают соотношение  $PV = \nu T$ , связывающее давление  $P$ , объём  $V$  и температуру  $T$  равновесного состояния идеального газа. Здесь  $\nu$  — размерная постоянная, зависящая только от количества газа. Равновесность термодинамического состояния подразумевает, что и давление, и температура одинаковы и неизменны во всём объёме, занимаемом газом.

Если газ под давлением  $P$  находится в цилиндре с подвижным поршнем (вспомним насос велосипеда или цилиндр двигателя автомобиля), то, сдвигая поршень и увеличивая объём  $V$  на величину  $dV$ , газ совершает работу  $PdV$ . Если цилиндр теплоизолирован от внешней среды, то вся эта работа совершается только за счёт изменения внутренней энергии самого газа на такую величину  $dE$ , что  $0 = dE + PdV$ . Если же есть теплообмен с внешней средой, то закон сохранения энергии запишется в виде

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

В отличие от дифференциала  $dE$  функции  $E$  (внутренней энергии газа), слева стоит дифференциальная 1-форма, которую принято называть *формой притока тепла*.

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

### *Второе начало классической термодинамики и энтропия.*

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

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

а для обратимого цикла — замкнутой кривой  $\gamma$  в пространстве равновес-

ных состояний, имеет место замечательное равенство

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (3)$$

где, как и выше,  $\delta Q$  — 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, например, в рассмотренном выше случае газа равенство (1) приобретает вид

$$TdS = dE + PdV. \quad (4)$$

### ***Контактная форма Гиббса.***

Если вслед за Гиббсом ввести форму

$$\Omega = TdS - PdV - dE, \quad (5)$$

то можно сказать, что любой равновесный термодинамический процесс нашей системы (газа) идёт вдоль нулей (ядер  $\ker \Omega$ ) соответствующей этой системе (газу) формы  $\Omega$ . А все равновесные состояния этого газа живут на двумерном лежандровом многообразии распределения  $\{\ker \Omega\}$  в пространстве  $\mathbb{R}^5$  переменных  $S, P, E, (T, V)$ .

Отсюда связи классической термодинамики с контактной геометрией.

Равновесные переходы из одного равновесного состояния термодинамической системы (газа) в другое такое состояние происходят только вдоль интегральных кривых формы  $\Omega$ .

Это хорошо знакомая механикам ситуация движения при наличии неголономных связей. Например, конёк, перемещаясь по плоскости, должен иметь скорость  $(\dot{x}, \dot{y})$ , коллинеарную направлению  $(\cos \varphi, \sin \varphi)$  лезвия конька. Это значит, что параметры  $(x, y, \varphi)$ , определяющие положение конька, должны меняться вдоль интегральных кривых дифференциальной формы  $\omega = \sin \varphi dx - \cos \varphi dy$  в пространстве  $\mathbb{R}^3$ .

Парковка автомобиля тоже происходит при наличии неголономных связей. Тут параметры, определяющие положение объекта, смещаются вдоль общих нулей пары дифференциальных форм в пространстве  $\mathbb{R}^4$ .

### ***Абстрактная термодинамическая система.***

Обобщая рассуждения, относившиеся к газу и формуле (1), считают, что равновесное состояние абстрактной термодинамической системы

определяется некоторым набором параметров  $(\tau, a_1, \dots, a_n) =: (\tau, a)$ , где  $\tau$  играет роль *температуры*  $T$ , а  $a = (a_1, \dots, a_n)$  — набор *внешних параметров*, которые можно менять, как объём  $V$  газа под поршнем.

Саму термодинамическую систему в рассматриваемой математической модели отождествляют с дифференциальной формой

$$\omega := dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i, \quad (6)$$

называемой *формой притока тепла*. По определению здесь  $E$  — *внутренняя энергия системы*, а  $A_i$  — *обобщенная сила*, отвечающая вариации координаты  $a_i$ , т. е.  $\sum_{i=1}^n A_i da_i$  отвечает работе  $\delta W$  системы, связанной с изменением внешних параметров, а сама форма  $\omega$  соответствует дифференциальной форме  $\delta Q$  равенства (1). Величины  $E$  и  $A_i$ , естественно, зависят от  $(\tau, a_1, \dots, a_n)$ . Эти зависимости входят в определение термодинамической системы. Соотношения  $A_i = A_i(\tau, a_1, \dots, a_n)$  отвечают *уравнениям состояния*.

Форма  $\omega$ , определяющая термодинамическую систему, должна удовлетворять некоторым проистекающим из физики математическим требованиям, которые в конечном счёте должны означать, что существует такая функция состояния  $S$  (энтропия), что  $\omega = \tau dS$ .

Существование функции энтропии в классической термодинамике связано с, так называемым, вторым началом термодинамики. (Первое — закон сохранения энергии и невозможность вечного двигателя, второе — невозможность вечного двигателя второго рода, без потерь превращающего тепло в механическую работу). Второе начало имеет несколько различных формулировок, эквивалентность которых, порой, далеко не очевидна, но она имеет место. Мы остановимся только на одной из них, участвующей в дальнейших рассуждениях.

Процесс изменения состояния термодинамической системы, который происходит без обмена теплом с внешней средой, называют *адиабатическим*. Например, согласно формуле (1) адиабатический равновесный переход из одного равновесного состояния газа в другое такое состояние происходит вдоль нулей (ядер) формы  $\delta Q$ . В общем случае такой адиабатический процесс должен идти вдоль ядер  $\ker \omega$  формы (6).

Оказывается, для того, чтобы форма (6) допускала интегрирующий множитель, достаточно знать, что в любой окрестности равновесного

термодинамического состояния системы есть такие равновесные состояния, в которые из данного нельзя перейти адиабатическим процессом. Последнее физики прекрасно знали, понимая, что в противном случае можно построить вечный двигатель второго рода.

Занимаясь математически последовательным построением классической термодинамики, Каратеодори принял указанный физический факт в виде исходного математического требования к форме  $\omega$  определения (6) термодинамической системы. Пусть заданная в пространстве 1-форма  $\omega$  такова, что в окрестности любой точки пространства есть точки, недостижимые из данной вдоль интегральных кривых формы  $\omega$  (кривых, идущих вдоль ядер  $\ker \omega$  формы  $\omega$ ). При этом условии и, предполагая, что 1-форма  $\omega$  нигде не вырождается, Каратеодори показал, что распределение гиперплоскостей  $\{\ker \omega\}$ , которое в пространстве задаёт форма  $\omega$ , интегрируемо. Это ключевое наблюдение неявно присутствует уже в лекциях Пуанкаре по термодинамике. Итак, имеет место следующая теорема.

**Теорема Каратеодори (Пуанкаре — Каратеодори).** *Распределение  $\{\ker \omega\}$  гиперплоскостей, которое в пространстве задаёт невырожденная 1-форма  $\omega$ , 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  $\omega$ , в любой точке  $p$  и любой окрестности  $p$  есть точки, в которые нельзя перейти из  $p$  вдоль интегральной кривой распределения, задаваемого формой  $\omega$ .]

Таким образом, теорема сводит вопрос соединимости точек пространства интегральными кривыми распределения  $\{\ker \omega\}$  к вопросу интегрируемости этого распределения. Но условие интегрируемости распределения эффективно решает теорема Фробениуса, утверждающая, что *распределение  $\{\ker \omega\}$ , которое в пространстве задаёт невырожденная 1-форма  $\omega$ , интегрируемо тогда и только тогда, когда  $\omega \wedge d\omega \equiv 0$ .*

Возвращаясь к физике, теперь можно сказать, что теорема Каратеодори, минуя соотношения (2), (3), утверждает, что если дифференциальная форма (6), определяющая абстрактную термодинамическую систему, согласована со вторым началом термодинамики, то она должна иметь интегрирующий делитель. Некоторые дополнительные физические со-

ображения позволяют уточнить, что в качестве такого интегрирующего делителя может выступать параметр  $\tau$ , играющий роль температуры.

Итак, теорема гарантирует, что в отвечающей термодинамике ситуации существует такая функция состояния  $S$  (энтропия), что  $\omega = \tau dS$ .

Всё сказанное выше о равенствах (1), (4) и контактной форме Гиббса (5) можно теперь повторить в отношении общего равенства (6) и отвечающей ему контактной формы

$$\Omega = \tau dS - \sum_{i=1}^n A_i da_i - dE. \quad (7)$$

Только теперь мы получим распределение  $\{\ker \Omega\}$  гиперплоскостей в пространстве  $\mathbb{R}^{2n+3}$  зависимых переменных  $E, S, A_1, \dots, A_n$  и независимых переменных  $\tau, a_1, \dots, a_n$ . Поверхностью  $\Sigma$  равновесных состояний рассматриваемой термодинамической системы здесь будет лежандрово многообразие распределения  $\{\ker \Omega\}$ , имеющее размерность  $n + 1$ .

В связи с вопросами математически последовательного описания классической термодинамики, помимо уже указанных имён Пуанкаре, Гиббса и Каратеодори, отметим ещё Борна, который переизложил, развил и наделил содержательными примерами работу Каратеодори, сделав её доступной широкому кругу физиков (и, наверное, математиков тоже).

Теорема Каратеодори (о связи соединимости точек пространства интегральными кривыми распределения гиперповерхностей с интегрируемостью распределения) была впоследствии распространена на распределения бóльших коразмерностей Рашевским и Чоу.

*Небольшое итоговое замечание о классической термодинамике.*

Феноменологическая термодинамика описывала тепловые явления, например, связанные с газом, не вникая в молекулярную структуру газа и саму природу тепла. Эти вопросы рассмотрела статистическая термодинамика. Она объяснила и природу тепла, и многие факты классической термодинамики, а также не вытекающую из классической механики поразительную направленность эволюции термодинамических систем (прошлое и будущее).

## II. Статистическая термодинамика и многомерная геометрия.

Некоторые напоминания.

### *Шар единичного объёма в $\mathbb{R}^n$ 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 находим следующую асимптотику радиуса  $r_n$  шара единичного объёма в  $\mathbb{R}^n$  при  $n \gg 1$

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

### *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.  $E_n = En$ , где  $E$  — средняя кинетическая энергия молекул (которая, напомним, пропорциональна температуре газа). Соотношение

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

определяет сферу радиуса  $\sqrt{\frac{2E}{m} n}$  в пространстве  $\mathbb{R}^{3n}$ .

### *Проекция шара на прямую и распределение Максвелла.*

Будем теперь рассматривать шар и сферу радиуса порядка  $\sqrt{n}$ . Конкретнее, пусть радиус шара равен  $\sigma\sqrt{n}$ . Пусть в этом шаре равномерно распределена единичная масса (мера).

Если проектировать такой шар (его вероятностную меру) на прямую, то в пределе при  $n \rightarrow \infty$  на прямой возникнет нормальное распределение

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



Поскольку при  $n \rightarrow \infty$  весь объём шара концентрируется около его граничной сферы, то тот же результат получится если сферу радиуса  $\sigma\sqrt{n}$ , наделённую равномерной вероятностной мерой, проектировать на прямую.

Это, с одной стороны, даёт некоторую геометрическую интерпретацию центральной предельной теоремы (ЦПТ) теории вероятностей. С другой стороны, учитывая предыдущие замечания о молекулярном газе, даёт нормальное распределение компонент скоростей молекул газа (впервые открытое Максвеллом), а в пересчёте к кинетической энергии даёт распределение Максвелла молекул по уровню их кинетической энергии при фиксированной температуре газа. С точностью до нормирующего множителя, такое распределение Максвелла в современных обозначениях имеет вид

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

где  $\varepsilon$  — кинетическая энергия молекулы,  $T$  — температура газа, а  $k$  — размерная постоянная (которую, следуя Планку, называют постоянной Больцмана).

Мы так привыкаем к фундаментальным фактам, что часто перестаём удивляться их открытию. Ведь, казалось бы, в состоянии равновесия газа молекулы, хоть и слабо, но долго взаимодействуя, равномерно распределяют совокупную энергию. Надо быть Максвеллом, чтобы задать себе вопрос, на первый взгляд безнадежный, о том, как же на самом деле в равновесном газе распределены молекулы по их скоростям. Более того, не только поставить этот безнадежный вопрос, но и найти не одно, а несколько подтверждающих друг друга его решений!

(Кстати, есть работы, где термодинамические соображения используются при моделировании экономических процессов, в частности, для описания распределения национального дохода по населению при равновесном состоянии рыночной экономики.)

### *Постоянство функций очень многих переменных.*

Мы напомним распределение Максвелла и геометрическую интерпретацию центральной предельной теоремы теории вероятностей. Отметим ещё, что наблюдение стабильности значений таких термодинамических функций как давление или температура газа, зависящих от огромного числа переменных (молекул), приводит к адекватным математиче-

ским теоремам, обобщающим классический закон больших чисел.

Почему функции очень многих равноправных переменных практически постоянны с позиции наблюдателя, вычисляющего их значения в случайных точках области определения? Поясним это на примере липшицевых функций на многомерной сфере.

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

Справедлива следующая оценка:

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

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  $\varepsilon/L$  заменится на  $\varepsilon/rL$ , а стандартное отклонение значений функции от  $M_f$  будет порядка  $Lr/\sqrt{n}$ .

Это нелинейный вариант закона больших чисел. В его основе лежит эффект концентрации меры, наблюдаемый в пространствах большой размерности. Мы уже отмечали, что почти весь объём многомерного шара находится в малой окрестности граничной сферы. В свою очередь почти вся площадь сферы сосредоточена в малой окрестности экватора. Благодаря изопериметрическому неравенству на этом основании можно заключить, что почти вся площадь сферы тем более содержится в малой окрестности медианного значения функции  $f : S^n \rightarrow \mathbb{R}$ . Отсюда и следует указанная выше оценка стабилизации значений липшицевых функций на многомерной сфере.

### III. Многомерная геометрия и эффекты концентрации меры.

Эту тему мы только что затронули выше. Не будем расширять её обсуждение за пределы того, что нам здесь сейчас было необходимо.

Этой теме посвящено много математических работ и даже книг. Некоторые из них будут указаны в списке литературы.

### IV. Энтропия в классической и статистической термодина-

**мике.**

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 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* (выгравированная на его могиле)

$$S = k \log W.$$

Здесь  $k$ — размерная постоянная (отношение  $R/N_A$  газовой постоянной и числа Авогадро), как уже было сказано, 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.

## V. Энтропия и каноническое распределение.

Чтобы абстрактные понятия стали осязаемыми, проделаем несколько конкретных вычислений. Мы рассмотрим дискретный вариант распределения частиц системы по энергетическим уровням. Хотя мы нигде не будем ссылаться на квантовую механику, это рассмотрение в значительной степени продиктовано именно её философией. Более того, дискретный (квантовый) вариант задачи, который мы намерены рассмотреть, как читатель увидит, даже проще. После того, как задача правильно сформулирована и поставлена (для чего и нужна профессиональная квалификация), сами вычисления может выполнить студент конца первого — начала второго курса мехмата.

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

Такой набор  $a_1, a_2, \dots, a_i, \dots$  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.

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

Совокупность чисел  $a_1, a_2, \dots, a_i, \dots$  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  $G$  (или  $\ln G$ ) при указанных ограничениях, что даст нам наиболее вероятный набор  $a_1, a_2, \dots, a_i, \dots$  чисел заполнения.

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

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

**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  $l$  выполняется равенство

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

причем  $\lambda$  и  $\nu$  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, выясняющие физический смысл величины  $\nu$  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:

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

Величина

$$Z^{-1} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

это вероятность малой системе оказаться в состоянии с энергией  $\varepsilon_i$ .

Мы получили *каноническое распределение Гиббса*

$$\exp\left(\frac{\psi - \varepsilon_i}{kT}\right) .$$

В рассмотренной ситуации оно показывает, как распределены по энергиям  $\varepsilon_i$  малые системы (типа молекул) в термостате (большой системе, типа газа, находящейся в равновесном термодинамическом состоянии при температуре  $T$ ). Здесь введено обозначение  $e^{\frac{\psi}{kT}} = Z^{-1}$ .

Область действия и применимости открытого Максвеллом распределения впоследствии были расширены трудами Больцмана и Гиббса.<sup>2</sup>

**d.** Если найден статистический вес  $G$  рассматриваемого равновесного состояния термодинамической системы, то, следуя формуле Больцмана  $S = k \ln G$ , можно найти энтропию  $S$  системы в этом состоянии.

---

<sup>2</sup>Кто-то из знаменитых физиков назвал Гиббса *великим термодинамистом*. В классической термодинамике Гиббс был одним из первых, кто описал термодинамику систем с переменным составом. Он рассмотрел фазовые переходы и в этой связи ввёл понятие химического потенциала. В статистической термодинамике Гиббс построил математическую модель гамильтоновой системы, наделённой эволюционирующей вероятностной мерой, далеко выходящую за пределы термодинамики. Современное изложение статистической физики теперь обычно идёт через распределения Гиббса (микрканоническое, каноническое и большой канонический ансамбль). Планк о Гиббсе говорил так: «его имя не только в Америке, но и во всём мире будет причислено к самым известным физикам-теоретикам всех времён...».

Если все числа  $N, a_1, a_2, \dots, a_i, \dots$  большие, что мы, естественно, и предполагали, то подавляющая часть возможных при рассмотренных условиях наборов  $a_1, a_2, \dots, a_i, \dots$  чисел заполнения уровней будет сконцентрирована в области максимума величины  $G$  статистического веса.

Именно поэтому мы искали условный экстремум функции  $G$  и нашли, что он соответствует значениям  $a_i = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Z}$ .

Отыскание указанного экстремума свелось к отысканию экстремума функции

$$\sum_i a_i \ln a_i. \quad (8)$$

при условиях

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

где  $N$  — общее количество систем ансамбля, а  $E$  — их полная энергия.

По поводу формулы (8) сделаем два замечания.

Понятие энтропии, переключившись из термодинамики, стало базовым понятием теории информации (точнее, теории передачи информации). Если имеется полная система событий, каждое из которых появляется со своей вероятностью  $p_i$ , то величину  $S = -\sum p_i \log_2 p_i$  называют *энтропией* или *информационной энтропией* этой системы. Эта величина даёт среднее значение информации в битах, которое несёт появление (получение) события рассматриваемой системы. В отличие от формулы (8), где все числа заполнения  $a_i$  целые, в формуле  $S = -\sum p_i \log_2 p_i$  вероятности  $p_i$  — неотрицательные числа, не превосходящие единицы.

Второе замечание относится непосредственно к термодинамике.

Возвращаясь к обозначениям проделанных выше в пунктах **a**, **b**, **c** выкладок, можно проверить, что энтропия рассматриваемой термодинамической системы с точностью до аддитивной постоянной имеет вид

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

Подсчитаем, как ведет себя указанная энтропия при  $T \rightarrow 0$ . Пусть для общности нижний энергетический уровень вырожден в том смысле, что ему отвечает не одно, а  $n$  возможных различных состояний системы, т. е.  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_n$ , и пусть следующий энергетический уровень, вообще

говоря, тоже вырожден в том смысле, что следующие  $m$  значений тоже одинаковы, т. е.  $\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_{n+2} = \dots = \varepsilon_{n+m}$ .

Тогда при  $T \rightarrow +0$

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

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, то в привычных единицах измерения 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 термодинамической системы постоянна, и её можно считать равной нулю. Это положение называется *теоремой Нернста* или *третьим началом термодинамики*.

## VI. Статистики, порождаемые физикой.

Рождение квантовой механики на рубеже XIX-XX веков, как известно, было связано с определённым кризисом классической физики. В частности, это было связано с проблемами классической термодинамики, дававшей катастрофически противоречившие наблюдениям предсказания о спектре излучения чёрного тела («Ультрафиолетовая катастрофа»).

Вообще, термодинамика породила много вопросов, стимулировавших развитие не только физики, но и целых разделов математики.

Сформулированный ещё Максвеллом парадокс, получивший название «Демон Максвелла», через какую-то сотню лет после своего возникновения, при его разрешении свёл вместе две ипостаси энтропии, термодинамическую и информационную.

Достаточно успешная попытка получить термодинамику из механики, уравнения которой обратимы по времени, привела к вопросу о том, как же возникает наблюдаемая направленность и необратимость событий. Эргодическая гипотеза Больцмана породила эргодическую теорию и стимулировала развитие теории динамических систем.

Описание броуновского движения породило математическую теорию случайных процессов.



Каждый из перечисленных сюжетов мог бы составить предметом большого и содержательного обсуждения, в которое мы здесь, конечно, не погружаемся.

Упомянем только следующий, значительно более простой, парадокс Гиббса, который может в какой-то мере пояснить или мотивировать последующие рассуждения тождественных частиц.

В середине горизонтального теплоизолированного цилиндра стоят две полупроницаемые подвижные перегородки  $A$  и  $B$ , в таком порядке. Левая половина цилиндра заполнена газом  $a$ , проникающим через мембрану  $A$  и не проникающим через  $B$ . Правая часть цилиндра заполнена газом  $b$ , проникающим через мембрану  $B$  и не проникающим через  $A$ . Если удалить перегородку  $A$ , то газ  $a$  останется там, где был, а газ  $b$  распространится по всему цилиндру. Энтропия его состояния увеличится, поэтому увеличится и общая энтропия системы двух этих газов, равная сумме энтропий их состояний. Теперь сделаем то же самое с перегородкой  $B$ . Газ  $a$  распространится на весь цилиндр. Энтропия системы еще вырастет на ту же фиксированную величину ( $k \ln 2$ ).

Будем теперь повторять эксперимент, непрерывно сближая характеристики газов. В пределе получим один газ. Тогда начальное состояние и конечное состояние системы неразличимы. А их энтропии оказались разными?! Как это может быть? В чём дело?

Чтобы не затевать долгого разговора, представьте себе, что каждая молекула, подобно автомобилю, имеет свой регистрационный номер. Когда газы в обеих половинах сосуда становятся одинаковыми, это, конечно, значит, что и справа, и слева у вас автомобили одинаковые, но есть нюанс. Они ведь перенумерованы, например, слева чётные, а справа нечётные. Их расположение сейчас очень специальное по отношению к их расположению, когда все они перемешаются. Таким образом, если мы в состоянии различать индивидуальные идентичные молекулы, то никакого противоречия тут нет.<sup>3</sup> Зато возникает понимание того, что (в отличие, например, от объёма) энтропия, которую статистика приписывает состоянию многочастичной термодинамической системы, зависит от того, на какие элементарные части мы систему подразделили и каковы их свойства.

---

<sup>3</sup>Иной возможный подход к обсуждению парадокса Гиббса состоит в том, что некоторые физические характеристики, например, энергия, вовсе не обязаны быть непрерывными функциями.

Природа многогранна и изобретательна. Известный физик-теоретик Белл (изящно анализировавший знаменитый парадокс Эйнштейна-Подольского-Розена и гипотезу скрытых параметров посредством своих знаменитых неравенств Белла)<sup>4</sup> как-то заметил, что, если мы говорим *Не может быть!*, то, скорее всего, нам просто не хватает воображения.

В квантовой теории существуют не только тождественные частицы, но и неразличимые тождественные частицы, которые нельзя перенумеровать, как нумеруют машины их регистрационными номерами.

Статистики различимых и неразличимых тождественных частиц различны. В самом деле, сравните следующие задачи. Вам надо расселить жильцов по комнатам, в следующих трёх различных обстоятельствах: когда каждый имеет имя, когда имён нет, когда два жильца в одной комнате не уживаются. Сколькими способами это можно сделать в каждом из указанных случаев, если задано количество комнат и количество потенциальных жильцов?

Бозоны и фермионы в квантовой механике — это два вида тождественных, но неразличимых (не допускающих нумерации) частиц. Бозоны могут уживаться в одной комнате (в одном состоянии), а фермионы — нет. Вот и статистические веса равновесных состояний газа бозонов и газа фермионов могут различаться.

Результаты расчёта распределения соответствующих частиц в равновесном состоянии системы приводят к статистикам Бóзе — Эйнштейна и Фёрми — Дира́ка соответственно.

Среднее число фермионов на одно квантовое состояние

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

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

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

Различие статистик бозонов и фермионов, очевидно, относится к конфигурациям, состоящим более чем из одной частицы. Если же  $\langle n_i \rangle \ll 1$ ,

---

<sup>4</sup>В более широком аспекте Белл исследовал то специфически квантовое явление, которое называют сцепленностью или запутанностью (entanglement) состояния системы квантовых объектов. Именно оно сейчас лежит в самой основе идеи квантовых вычислений, квантового компьютера и квантовой теории информации.

то в формулах для  $\langle n_i \rangle_{Fermi}$  и  $\langle n_i \rangle_{Bose}$  можно пренебречь единицами в знаменателе. Различие этих статистик пропадает и мы возвращаемся к классическому случаю

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

## VII. Некоторые физические следствия.

Посмотрим на поведение  $\langle n_i \rangle_{Bose}$  при  $T \rightarrow 0$ . В стандартных условиях, когда величина  $\langle n_i \rangle_{Bose}$  неотрицательна и ограничена, вероятность того, что бозон окажется не в самом нижнем энергетическом и не в одном и том же для всех бозонов квантовом состоянии, как видно, стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ .

Возникающий при этом газ бозонов принято называть *конденсатом Бозе-Эйнштейна*. Он был теоретически предсказан ещё Эйнштейном, вместе с такими его замечательными свойствами, как сверхтекучесть. Получен был конденсат лишь в 1995 году, через 40 лет после смерти Эйнштейна. Реализаторы не миновали Нобелевской премии.

Чтобы хоть немного расшифровать слово «сверхтекучесть», представьте себе Красную площадь сначала с толпой народа, а потом во время парада. Участники парада (находясь в одном состоянии) идут, совершенно не мешая друг другу, перемещаясь как единое целое.

## VIII. Заключительные замечания.

Классическая термодинамика (благодаря Гиббсу, Пуанкаре, Каратеодори,...) оказалась тесно связанной с контактной геометрией, распределениями и их интегрируемостью. Подробности можно посмотреть в источниках [1]–[9].

Статистическая термодинамика, основы которой были заложены Максвеллом, Больцманом и Гиббсом, оказалась тесно связанной с многомерной геометрией. (См., например, источники [10]–[13].) Она демонстрирует (хотя и не всегда очевидное) проявление замечательного свойства функций очень многих переменных стабилизировать свои значения (оказываться практически постоянными) с точки зрения наблюдателя, измеряющего значения функции в случайных точках её области определения. Это нелинейный закон больших чисел. (См., например, источники [14]–[19].)

Эффект концентрации меры лежит в основе самого статистического определения энтропии, данного Больцманом. Это именно то, что, характеризуя устойчивость энтропии Больцмана, Лоренц в [10] обозначил словом «нечувствительность» формулы Больцмана.

### Эпилог.

Наконец, последнее, о чём редко спрашивают математики, но, что всегда интересует специалистов конкретной науки: область действия математической модели. Чтобы ответить на такой вопрос, одной математики, как правило, мало, надо вникать в предмет.

Например, какова область применимости распределения Максвелла, с которого начинался наш разговор? Ответ на этот вопрос, конечно, дан, и он представлен уже в учебниках физики (см., например, [13]). Необходимые количественные оценки (а не только качественные соображения) требуют привлечения некоторых идей и фактов квантовой механики, включающих принцип неопределённости Гейзенберга. Более того, распределение Максвелла в физическом плане оказывается предельным случаем двух более фундаментальных распределений, Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, что вскользь уже было отмечено выше.

Вообще, пространство-время Галилея и Ньютона, с его абсолютным временем, впоследствии стало предельным случаем пространства-времени теории относительности, когда скорость распространения взаимодействий считается бесконечной и мировая константа  $c$ , скорость света, полагается равной бесконечности. Доквантовая физика во всех её правильных частях, оказалась предельным случаем квантовой теории, когда другая фундаментальная физическая константа  $h$ , постоянная Планка, полагается равной нулю.

В сборнике статей «Развитие современной физики», который мы отметили в библиографии, обсуждая работы Каратеодори и Борна [2], [4], имеется статья И.Е. Тамма [20], посвящённая Нильсу Бору, открывающая этот сборник. Приведу весьма примечательный и поучительный фрагмент этой статьи.

«Однако ещё в начале нашего века было широко распространено мнение, что незыблемые и нерушимые основы науки уже созданы. Такой крупный физик как Кельвин (В. Томсон) в речи, произнесённой по случаю наступления нового, XX в., сожалел о последующих поколениях физиков, которым остались лишь сравнительно мелкие доделки в воз-

двигнутом и в основном завершенном здании науки. Кельвин проявил необычайную проницательность, сказав, что на чистом и ясном небосводе физики осталось только два «облачка»: одно, связанное с опытом Майкельсона, другое — с излучением чёрного тела и законом Планка. Как известно, именно из этих «облачков» и возникли теория относительности и квантовая теория и в свою очередь именно благодаря торжеству этих теорий воззрения, типа высказанных в начале века даже таким крупным ученым, как Кельвин, в настоящее время встречаются только среди ретроградов (которых, впрочем, и сейчас не так уж мало). Именно благодаря этому мы подходим ныне без предубеждений, а, наоборот, с энтузиазмом к новому, пока еще только намечающемуся этапу развития физической теории, необходимость в котором выявилась при изучении свойств и взаимодействий элементарных частиц высоких энергий и который по своей новизне и фундаментальности, несомненно, будет сравним с теорией относительности и квантовой теорией.»

Возвращаясь к термодинамике<sup>5</sup>, заметим, что её феноменологическая часть сейчас может рассматриваться как следствие более глубокой теории — статистической термодинамики. Соотношение макро и микро состояний термодинамической системы в математическом отношении приводит к тому, что основные величины феноменологической термодинамики можно трактовать как средние значения величин, рассматриваемых в статистической термодинамике.

Обсуждая некоторые математические аспекты термодинамики, мы уже отметили различие математического аппарата её феноменологической и статистической частей. Борн [4], зная панораму всей современной ему физики, впервые обратили внимание на особое положение аппарата, методов, структуры и принципов термодинамики среди других разделов физики.

Добавим к этому, что фундаментальные начала термодинамики, такие, как принцип сохранения энергии (невозможность вечного двигателя), стали элементом не только физики, но даже общей культуры и естественнонаучного мировоззрения.

В подтверждение такого места термодинамики приведём слова человека, которого И.Е.Тамм не назвал бы ретроградом. В предисловии

---

<sup>5</sup>Считается, что хороший докладчик должен сначала сказать, о чём он будет рассказывать, потом об этом рассказать, а потом сказать, о чём он рассказывал. Переходим к последнему.

редактора к книге [21] воспроизведены следующие слова Эйнштейна:

«... Термодинамика — это единственная наука, относительно которой я глубоко убеждён, что в достоверности её основных положений она никогда не будет опровергнута ...»

Мы упомянули о законе сохранения энергии, который составляет, так называемое, «первое начало» термодинамики. Но большинство людей даже лучше понятия энергии и закона её сохранения знает, что есть прошлое и будущее, что события имеют тенденцию течь в том направлении, а не в обратном. Все знают, что если хочешь согреться, лучше прижаться к чему-то, что теплее тебя, а не к тому, что холоднее... Список примеров, можно множить и множить. А всё это проявления другого фундаментального закона термодинамики, называемого её «вторым началом».

Мы практически не говорили о физической сущности двух начал термодинамики, ограничившись рассмотрением только некоторых математических аспектов второго начала. Внимательный читатель, конечно, заметил, что статистический подход к термодинамике открывает многое, в том числе тенденцию многочастичных термодинамических систем переходить в более вероятные состояния (подобно газу, который, скорее, заполнит весь сосуд, чем соберётся в его половине, хотя, в принципе, мог бы). Ограничившись в этом математическом тексте только упоминанием о физическом содержании двух начал термодинамики, всё же приведём в заключение маленький фрагмент книги Зоммерфельда [22], где автор (на странице 60) цитирует замечательно образное высказывание современного ему астрофизика Эмдена, поясняющее взаимоотношение этих начал термодинамики.

«... В гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок. Закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит.»<sup>6</sup>

### **О дне сегодняшнем в напутствие.**

Как мы уже говорили, в 1909 году Каратеодори написал знаменитую работу [2], посвящённую формализации классической термодинамики.

---

<sup>6</sup>Это заключительный абзац небольшого рассуждения Эмдена, которое показывает, что мы, худо-бедно, владеем действиями бухгалтера, но, похоже, ещё далеки от понимания глубинного смысла и механизма работы директора.

Стараясь сделать эту статью более доступной физикам и математикам, Борн в 1921 году переизложил статью Каратеодори, наделив её полезными содержательными примерами [4]. Прошло сто лет. Если читателю, умудрённому приобретённым опытом, интересно состояние этих дел сегодня, и то, как мы сегодня понимаем (или не понимаем) энтропию, можно взглянуть, например, на тексты [23], [24].

## Приложение

### Цикл Карно и около

Нильс Абель (1802-1829), Сади Карно (1796-1832), Эварист Галуа (1811-1832) — эти гениальные молодые люди были современниками. Деяния Абеля и Галуа математики знают лучше, чем остальная часть образованного человечества. А вот про деяния Карно такого не скажешь. Это приложение, адресованное математикам, поясняет кое-что относящееся к открытому Карно второму началу термодинамики, математические аспекты которого обсуждались в обзоре.

*Общая идея Сади Карно:*

Перепад температур можно использовать для совершения работы, как и перепад уровней воды.

*Постулат (предтеча второго начала термодинамики):*

При контакте тел их температуры выравниваются, при этом горячее охлаждается, а холодное нагревается, и никогда тепло самопроизвольно не течёт в обратном направлении, как вода самопроизвольно не поднимается с нижнего уровня на более высокий.

*Великий мысленный эксперимент (тепловая машина Сади Карно):*

Цикл Карно (в версии Клапейрона)  $\gamma$  из двух изотерм и двух адиабат.

На плоскости  $(V, P)$  — (объём, давление), рассмотрим цикл равновесных состояний термодинамической системы (например, газа), составленный из двух изотерм и двух адиабат. Поскольку процесс идёт через равновесные состояния, цикл обратим.

*Наблюдения:*

Полученное системой тепло в прямом цикле ( $Q_1$  получено,  $Q_2$  отдано)

$$\oint_{\gamma} \delta Q = Q_1 - Q_2,$$

а работа  $W$  самой термодинамической системы при этом цикле

$$\oint_{\gamma} PdV = W.$$



Коэффициент полезного действия

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Красивым рассуждением, приведённым ниже, Карно вводит шкалу температур,<sup>7</sup> после чего коэффициент полезного действия конкретизируется:

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (9)$$

### Теорема 1 (С.Карно)

*Все обратимые тепловые машины, работающие между двумя фиксированными температурами имеют одинаковый коэффициент полезного действия.*

Пользуясь обратимостью, возможностью пускать машину в обратном направлении, можно совместить пару машин, имеющих общие холодильник и нагреватель. Если бы одна из машин имела коэффициент полезного действия, больший, чем другая, то можно было бы качать тепло из холодильника в нагреватель без каких-либо других изменений в окружающем пространстве.

### Теорема 2 (С.Карно)

*Никакая тепловая машина, работающая между двумя фиксированными температурами не может иметь коэффициент полезного действия больший, чем машина Карно, работающая между теми же температурами.*

Причина и доказательство те же, что и в теореме 1.

### Следствия

#### Тепло и температура

Получается, что

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_2).$$

---

<sup>7</sup>Может быть, такое изложение, скорее, следовало бы связывать с именами Кельвина и Клаузиуса, но мы сейчас не погружаемся в исторические подробности. К ним, например, можно было бы отнести и то важное обстоятельство, что, как выяснилось при знакомстве профессионалов с записями С.Карно, переданными его родственниками, Карно фактически открыл не только второе начало термодинамики, но, полностью отказавшись от исходной идеи теплорода как некоей субстанции, он пришёл и к закону сохранения энергии — первому началу термодинамики.

Подключим все машины к общему холодильнику. Тогда

$$\frac{Q_1}{Q_0} = f(\theta_1, \theta_0) \text{ и } \frac{Q_2}{Q_0} = f(\theta_2, \theta_0).$$

Значит,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(\theta_1, \theta_0)}{f(\theta_2, \theta_0)} = f(\theta_1, \theta_2).$$

Теперь можно фиксировать значение  $\theta_0$ , и мы получаем соотношение

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)}. \quad (10)$$

Теперь можно ввести любую шкалу температур. Если взять  $T = \varphi(\theta)$ , то получим

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

### Второе начало равновесной термодинамики и энтропия

Подобно тому, как интеграл по границе области, разбив область на мелкие подобласти нужной формы (например, на прямоугольники), можно представить в виде суммы интегралов по их границам, так и любой обратимый цикл можно представить в виде суммы циклов Карно.

Поэтому из равенств  $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$ ,  $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$  и  $\frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{\delta Q_2}{T_2}$ , справедливых для цикла Карно, следует, что для любого обратимого цикла — замкнутой кривой  $\gamma$  в пространстве равновесных состояний, имеет место замечательное равенство

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (11)$$

Значит, имеется такая функция состояния  $S$ , названная в 1865 году Клаузиусом *энтропией*, что  $\frac{\delta Q}{T} = dS$  и  $\delta Q = TdS$ .

### Второе начало термодинамики (общий вид)

Если не ограничиваться равновесными (обратимыми) термодинамическими процессами, то, следуя Клаузиусу, можно утверждать, что при любом термодинамическом цикле  $\gamma$  термодинамической системы выполняется следующее фундаментальное неравенство:

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (12)$$

В частности, из этого следует, что для обратимого цикла (замкнутой кривой  $\gamma$  в пространстве равновесных состояний) имеет место равенство. А если равенства нет, то процесс заведомо необратим! (Появляется направленность процессов и событий.)

Написанное фундаментальное неравенство (12) является очередным прямым следствием приведённой выше аргументации Карно. В самом деле, нарушение этого неравенства означает, что оно нарушается по крайней мере на одном из циклов Карно разбиения. Но это несовместимо с теоремой 2.

### Рост энтропии

Исходя из неравенства (12), нетрудно показать, что при любом (не обязательно обратимом) переходе  $\gamma_{(A,B)}$  из равновесного состояния  $A$  в другое равновесное состояние  $B$ , выполняется неравенство

$$\int_{\gamma_{(A,B)}} \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A), \quad (13)$$

где  $S(A), S(B)$  — значение энтропии системы в указанных состояниях. Знак равенства в (13) реализуется тогда и только тогда, когда процесс  $\gamma_{(A,B)}$  обратим.

Для доказательства неравенства (13) достаточно замкнуть процесс  $\gamma_{(A,B)}$  обратимым переходом  $\gamma_{(B,A)}$  (это всегда можно сделать). Рассмотрим цикл  $\gamma = \gamma_{(A,B)} + \gamma_{(B,A)}$ . Воспользоваться тем, что в равновесном процессе  $\frac{\delta Q}{T} = dS$ , поэтому

$$\int_{\gamma_{(B,A)}} \frac{\delta Q}{T} = S(A) - S(B).$$

Теперь, ссылаясь на фундаментальное неравенство (12), получаем

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma_{(A,B)}} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\gamma_{(B,A)}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma_{(A,B)}} \frac{\delta Q}{T} + (S(A) - S(B)) \leq 0.$$

Напомним, что термодинамический процесс, который происходит без обмена теплом с окружающей средой, называют *адиабатическим*. Например, такими можно считать термодинамические процессы, которые идут

в замкнутой системе (теплоизолированной от внешней среды). При адиабатическом процессе  $\delta Q = 0$ . Значит, в силу неравенства (13), при любом адиабатическом переходе из равновесного состояния  $A$  в другое равновесное состояние  $B$ , выполняется неравенство

$$S(A) \leq S(B).$$

Таким образом, *замкнутые термодинамические системы эволюционируют в сторону роста энтропии их термодинамического состояния!*  
(Распространённое заклинание.)

### Энтропия и информация (упоминание для сведения)

В равновесном (обратимом) термодинамическом процессе, как было показано,  $\frac{\delta Q}{T} = dS$  и  $\delta Q = TdS$ . В общем же случае, как показывает неравенство (13),  $TdS \geq \delta Q$ . Величина  $TdS$  даёт представление об энергии, связанной изменением  $dS$  энтропии термодинамического состояния системы.

Статистическая физика, объясняет бóльшую часть феноменологической термодинамики, исходя из более фундаментальных законов, описывающих поведение многочастичных систем (например, молекулярного газа). В частности, Больцман дал статистическое описание понятия термодинамической энтропии<sup>8</sup>  $S$ . Позднее Бриллюэн связал термодинамическую энтропию с информационной энтропией следующим соотношением (см., например, [25]):

$$\Delta S \geq \Delta I.$$

Здесь  $\Delta I$  — информация<sup>9</sup>, полученная в результате измерения, проведённого посредством какого-то прибора, а  $\Delta S$  — рост энтропии термодинамического состояния прибора в результате этого измерения. Если  $T\Delta S$  через тепло характеризует соответствующие затраты энергии, то соотношение  $T\Delta S \geq T\Delta I$  показывает, что чем тоньше (точнее) измерение (т. е. чем больше полученная в результате измерения информация  $\Delta I$ ), тем

<sup>8</sup>Формула Больцмана  $S = k \log W$  связывает термодинамическую энтропию состояния термодинамической системы с его статистическим весом  $W$ . Здесь  $k$  — размерная постоянная, названная Планком постоянной Больцмана.

<sup>9</sup>В единицах термодинамической энтропии, т. е.  $I$  получается из информационной энтропии  $H$  умножением на постоянную Больцмана:  $I = kH$ .

бóльших энергетических затрат оно требует. Это уже некоторая физическая предпосылка к фундаментальному принципу неопределённости, подробно рассматриваемому в квантовой механике.

### Послесловие.

На минувшем Международном Математическом Конгрессе 2022 года одна из четырёх медалей Филдса была присуждена за работы, связанные с математическими вопросами статистической физики. Речь идёт о математическом описании фазовых переходов в больших системах, имитированных так называемой моделью Изинга. А.Окуньков написал четыре замечательные текста [26]-[29], адресованные широкому кругу математиков. Каждый из них даёт представление о содержании работ и достижений одного из лауреатов. Весьма рекомендую читателю в дополнение к изложенному выше, или независимо, статью [29].

Фазовые переходы как физическое явление с разной степенью подробности описаны во многих книгах профессиональных физиков. Мы укажем здесь не самую распространённую книгу [30] общего характера. В ней, однако, авторы уделили много внимания математической стороне статистической физики. Например, это относится к очень подробному обсуждению ансамблей Гиббса.

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Второе начало термодинамики. — М.-Л.: Гостехиздат, 1934. Сб. работ: С. Карно, В. Томсон-Кельвин, Р. Клаузиус, Л. Больцман, М. Смолуховский.

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

Имеется пер. на рус. яз.:

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

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

Имеется пер. на рус. яз.:

- А. Пуанкаре*, Термодинамика. — М., Ижевск: Изд. РХД, 2005.
- [4] *М. Борн*, Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik, *Phys. Z.* **22** (1921), 282–286.
- Имеется пер. на рус. яз.:
- М. Борн*, Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики. «Развитие современной физики». Сб. статей. — М.: Наука, 1964. С. 223–257.
- [5] *М.Л. Леонтович*, Введение в термодинамику. Статистическая физика. — М.: Наука, 1983.
- [6] *V.I. Arnold*, Contact geometry: the geometrical method of Gibbs's thermodynamics. Proceedings of the Gibbs Symposium Held at Yale University, New Haven, Connecticut, May 15–17, 1989. American Mathematical Society, Providence RI; American Institute of Physics, New York, 1990. PP. 163–179
- [7] *А. Картан*, Дифференциальное исчисление. Дифференциальные формы. — М.: Мир, 1971.
- [8] *В.В. Козлов*, Тепловое равновесие по Гиббсу и Пуанкаре. — М., Ижевск: Изд. РХД, 2002.
- [9] *В.А. Зорич*, Математические аспекты классической термодинамики, М.: МЦНМО, 2019,
- [10] *Г.А. Лоренци*, Статистические теории в термодинамике. — М., Ижевск: Изд. РХД, 2001.
- [11] *Э. Шрёдингер*, Лекции по физике. — М., Ижевск: Изд. РХД, 2001.
- [12] *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика. — М.: Наука, 1964.
- [13] *Д.В. Сивухин*, Общий курс физики, Том II, термодинамика и молекулярная физика. — М.: Наука, 1975.
- [14] *V.D. Milman*, Geometrization of Probability // Progress in Mathematics. 2008. V. 265, <http://www.math.tau.ac.il/~milman/>.
- [15] *K. Ball*, An elementary introduction to modern convex geometry. — Flavors of Geometry. Ed. by S. Lévy. Cambridge Univ. Press, 1997, p. 1–58. (Math Sci. Res. Inst. Publ., v. 31.)
- [16] *M. Talagrand*, Concentration of measure and isoperimetric inequalities in product Spaces. I.H.E.S. Publications Mathématiques, 81: 73–205, 1996.

- [17] *M. Ledoux*, The concentration of measure phenomenon. Mathematical Surveys and Monographs, 89. AMS, Providence, RI, 2001.
- [18] *Ramon van Handel* (2014) Probability in High Dimension. Lecture Notes. Princeton University.
- [19] *V. Zorich*, Mathematical Analysis of Problems in the Natural Sciences. Berlin: Springer, 2011, 135 p. Или *Зорич В.А.* Математический анализ задач естествознания (второе издание). М.: МЦНМО, 2017, 155 с.
- [20] *И.Е. Тамм*, Нильс Бор и современная физика. «Развитие современной физики». Сб. статей. — М.: Наука, 1964. С. 7–21.
- [21] *Э. Ферми*, Термодинамика. — М., Ижевск: Изд. РХД, 1998.
- [22] *А. Зоммерфельд*, Термодинамика и статистическая физика. — М.: ИЛ. 1955. — М., Ижевск: Изд. РХД, 2002.
- [23] *Е.Н. Lieb, J. Yngvason*, The Mathematics of the Second Law of Thermodynamics. In: Alon N., Bourgain J., Connes A., Gromov M., Milman V. (eds) Visions in Mathematics. Towards 2000. Modern Birkhauser Classics. Birkhauser Basel (2010), pp 334-358.
- [24] *A. Caticha*, Entropic Inference and the Foundations of Physics. <https://www.albany.edu/physics/faculty/ariel-caticha>
- [25] *Л. Бриллюэн*, Теория информации и её приложение к фундаментальным проблемам физики. «Развитие современной физики». Сб. статей. — М.: Наука, 1964. С. 324–329.
- [26] *A. Okounkov*, Rhymes in primes. [https://www.mathunion.org/fileadmin/IMU/Prizes/Fields/2022/JM\\_FM.pdf](https://www.mathunion.org/fileadmin/IMU/Prizes/Fields/2022/JM_FM.pdf)
- [27] *A. Okounkov*, The magic of 8 and 24. [https://www.mathunion.org/fileadmin/IMU/Prizes/Fields/2022/MV\\_FM.pdf](https://www.mathunion.org/fileadmin/IMU/Prizes/Fields/2022/MV_FM.pdf)
- [28] *A. Okounkov*, Combinatorial geometry takes the lead. [https://www.mathunion.org/fileadmin/IMU/Prizes/Fields/2022/JH\\_FM.pdf](https://www.mathunion.org/fileadmin/IMU/Prizes/Fields/2022/JH_FM.pdf)
- [29] *A. Okounkov*, The Ising model in our dimension and our times. [https://www.mathunion.org/fileadmin/IMU/Prizes/Fields/2022/HDC\\_FM.pdf](https://www.mathunion.org/fileadmin/IMU/Prizes/Fields/2022/HDC_FM.pdf)
- [30] *Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин*, Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1972.<sup>10</sup>

---

<sup>10</sup>Книга имеется в свободном доступе в интернете.