Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. П. Павлов, В. М. Сергеев, Термодинамика с точки зрения дифференциальной геометрии, *ТМФ*, 2008, том 157, номер 1, 141–148

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6269>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением <http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.166.219.16

26 апреля 2023 г., 12:44:38

© 2008 г.

В. П. Павлов*, В. М. Сергеев†

ТЕРМОДИНАМИКА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ

Исследована дифференциально-геометрическая структура пространства термодинамических состояний для равновесной термодинамики. Показано, что это пространство является слоением коразмерности два, и найдены переменные, в которых слои плоские. Показано, что в этом пространстве можно ввести симплектическую структуру: внешнюю производную 1-формы притока тепла, имеющую в найденных переменных вид косоугольного произведения $dT \wedge dS$. Таким образом, энтропия S играет роль функции Лагранжа (или Гамильтона) в механике, полностью определяя термодинамическую систему.

Ключевые слова: симплектическая структура, пространство состояний, динамический принцип.

1. ВВЕДЕНИЕ

Первые попытки применить математику для прояснения основ термодинамики были предприняты Каратеодори [1]. Тридцать лет спустя Борн в работе [2], объединившей физические и математические основания термодинамики, с сожалением обратил внимание на то, что математический аппарат термодинамики совершенно не связан с другими разделами теоретической физики, в которой закономерности эволюции системы от одного состояния к другому (уравнения движения) получаются из универсального динамического принципа (принципа Гамильтона), а конкретная математическая модель системы фиксируется заданием полностью характеризующей систему функции динамических переменных, описывающих ее состояния (функции Лагранжа или Гамильтона). При этом имеются универсальные методы подбора такой функции, основанные на неформальных соображениях (максимальная простота уравнений движения, учет принципов симметрии, ограничение первыми членами разложения в ряд Тейлора по некоторому параметру и т.п.). Термодинамика выпадает из этой схемы хотя бы потому, что в ней отсутствует “естественный” параметр эволюции – время.

*Математический институт им. В. А. Стеклова РАН, Москва, Россия.
E-mail: pavlov@mi.ras.ru

†Центр изучения глобальных проблем МГИМО, Москва, Россия.
E-mail: vmsergeev@mgimo.ru

В последнее время появились идеи применения методов современной дифференциальной геометрии для анализа математического аппарата термодинамики (см., например, [3], [4]). В нашей предыдущей работе [5] показано, как сформулировать динамический принцип в механике, исключив выделенную роль времени как параметра эволюции (время при этом выполняет роль новой обобщенной координаты). В этой формулировке динамическим принципом является требование замкнутости так называемой расширенной формы Картана–Лиувилля (на гамильтоновом языке это 1-форма $-H dt + p dq$, интегралом которой является действие). Мы используем идею Козлова [3], [4], что термодинамическим аналогом формы расширенной формы Картана–Лиувилля является 1-форма притока тепла, а с точки зрения аналитической механики термодинамика является стандартной теорией с неголономными связями.

В этой работе мы используем теорему Фробениуса для анализа геометрии пространства термодинамических состояний и показываем, что дифференциально-геометрическая структура этого пространства выделяет энтропию на роль функции Лагранжа в механике в том смысле, что ее задание полностью характеризует термодинамическую систему.

2. УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Наиболее эффективный способ вывода закономерностей равновесной термодинамики основан на распределении Гиббса. Не вдаваясь в подробности обоснований (это предмет “математической статистической физики” в терминологии Минлоса [6]), будем исходить из формулы для функции распределения

$$\rho = Z^{-1} e^{-\beta(H - \boldsymbol{\mu}\mathbf{N})}, \quad (1)$$

где $\beta = T^{-1}$ – обратная температура; $H = H(p, q; \mathbf{a})$ – функция Гамильтона, зависящая от внешних параметров $\mathbf{a} = (a_1, \dots, a_k)$; $\boldsymbol{\mu} = (\mu_1, \dots, \mu_r)$ – химические потенциалы; $\mathbf{N} = (N_1, \dots, N_r)$ – соответствующие количества частиц; нормировочный множитель (статистический интеграл)

$$Z = \sum_{\mathbf{N}} \int d\Gamma_{\mathbf{N}} e^{-\beta(H - \boldsymbol{\mu}\mathbf{N})}. \quad (2)$$

Средние значения наблюдаемых определяются формулой

$$\bar{f} = \sum_{\mathbf{N}} \int d\Gamma_{\mathbf{N}} \rho f. \quad (3)$$

В частности, нетрудно видеть, что

$$\bar{\mathbf{N}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \boldsymbol{\mu}}, \quad (4)$$

$$E - \boldsymbol{\mu}\bar{\mathbf{N}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad (5)$$

где $E = \bar{H}$ – внутренняя энергия. Обобщенные силы определим формулой

$$\mathbf{A} = - \sum_{\mathbf{N}} \int d\Gamma_{\mathbf{N}} \rho \frac{\partial H}{\partial \mathbf{a}}. \quad (6)$$

Нетрудно видеть, что

$$\mathbf{A} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathbf{a}}. \quad (7)$$

Воспользуемся выписанными формулами для вычисления 1-формы притока тепла:

$$\omega_Q = dE + \mathbf{A} d\mathbf{a} - \mu d\bar{\mathbf{N}}. \quad (8)$$

Формула (8) является естественным определением ω_Q , отражая закон сохранения энергии. Перепишем ее в виде

$$\omega_Q = d(E - \mu \bar{\mathbf{N}}) + \mathbf{A} d\mathbf{a} + \bar{\mathbf{N}} d\mu \quad (9)$$

и подставим в (9) выражения (4), (5), (7) для термодинамических величин, учитывая, что $Z = Z(\beta, \mathbf{a}, \mu)$ и воспользовавшись соотношением

$$\beta^{-1} d\left(\beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) = \beta^{-1} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + d\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right).$$

Мы получим

$$\beta \omega_Q = d\left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) = -d \sum_{\mathbf{N}} \int d\Gamma_{\mathbf{N}} \rho \ln \rho = dS \quad (10)$$

в соответствии с шенноновским определением энтропии S . Действительно, из (1) следует, что $\ln \rho = -\ln Z - \beta(H - \mu \mathbf{N})$. Умножив это соотношение на ρ и используя определение (3) средних значений, мы получим с учетом (5) формулу (10).

Полезно отметить, что использование нами распределения Гиббса для вывода термодинамических соотношений опирается на теорему, сформулированную Березиным ([7], п. 6.1): функционал $S[\rho] = \int d\Gamma \rho \ln \rho$ при условиях $\int d\Gamma H \rho = E$, $\int d\Gamma \rho = 1$ имеет единственный максимум в “точке” $\rho = \left(\int d\Gamma e^{-\beta H}\right)^{-1} e^{-\beta H}$ для распределения Гиббса.

Итак, мы получили базу второго начала термодинамики $\omega_Q = T dS$ и, помимо этого, уравнение Гиббса

$$dE = T dS - \mathbf{A} d\mathbf{a} + \mu d\bar{\mathbf{N}}. \quad (11)$$

В термодинамике чаще его записывают для свободной энергии $F = E - TS$:

$$dF = -S dT - \mathbf{A} d\mathbf{a} + \mu d\bar{\mathbf{N}}. \quad (12)$$

Из уравнения Гиббса следует, что коэффициенты 1-формы в правых частях (11) и (12) являются градиентами:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad \mathbf{A} = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{a}}, \quad \mu = \frac{\partial F}{\partial \bar{\mathbf{N}}}. \quad (13)$$

Поэтому, если задать уравнения состояния, которые выражают коэффициенты 1-формы в случае (12) через независимые переменные T , $\mathbf{a}$, $\bar{\mathbf{N}}$, свободная энергия будет первым интегралом системы дифференциальных уравнений (12).

3. ГЕОМЕТРИЯ ПРОСТРАНСТВА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ

Заметим, что вследствие соотношений (13) матрица 2-формы $\Omega_Q = d\omega_Q$ вырождена и имеет ранг 2 (при условии, что хотя бы одна из $k + r$ частных производных $\partial \mathbf{A}/\partial T$, $\partial \boldsymbol{\mu}/\partial T$ отлична от нуля). Действительно, ненулевые элементы матрицы 2-формы Ω_Q сосредоточены в первой строке (и первом столбце):

$$\Omega_Q = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial T} dT \wedge d\mathbf{a} - \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial T} dT \wedge d\bar{\mathbf{N}}. \quad (14)$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} z^0 &= T, & Z_0 &= S, & z &= \{z^i\} = \{\mathbf{a}, \bar{\mathbf{N}}\}, \\ Z &= \{Z_i\} = \{\mathbf{A}, -\boldsymbol{\mu}\}, & i &= 1, \dots, k + r = n, & I &= 0, 1, \dots, n \end{aligned}$$

(переменная z^0 выделена, поскольку ее дифференциал входит в определение 1-формы ω_Q только через точную форму dE). Тогда $Z_I = F_I = \partial F / \partial z^I$. Положим $F_{IJ} = \partial^2 F / \partial z^I \partial z^J$. В этих обозначениях

$$\Omega_Q = F_{0i} dz^0 \wedge dz^i. \quad (15)$$

Пусть, например, $F_{01} \neq 0$. Нетрудно видеть, что ранг матрицы формы Ω_Q равен двум (на это обстоятельство впервые обратил внимание Козлов [4]), а ее $n - 1$ нулевых векторов имеют вид

$$X_\nu = b_\nu^I \frac{\partial}{\partial z^I}, \quad b_\nu^I = \delta_\nu^I - \delta_1^I F_{01}^{-1} F_{0\nu}, \quad \nu = 2, \dots, n. \quad (16)$$

Покажем, что векторные поля X_ν коммутируют друг с другом. Прямое вычисление дает (введено естественное обозначение $F_{IJK} = \partial^3 F / \partial z^I \partial z^J \partial z^K$)

$$\begin{aligned} X_\mu X_\nu &= b_\mu^i \frac{\partial}{\partial z^i} b_\nu^j \frac{\partial}{\partial z^j} = b_\mu^i b_\nu^j \frac{\partial^2}{\partial z^i \partial z^j} - \\ &- (F_{01}^{-1} F_{0\mu\nu} + F_{01}^{-2} (F_{0\mu} F_{01\nu} + F_{0\nu} F_{01\mu}) - F_{01}^{-3} F_{\mu\nu}) \frac{\partial}{\partial z^1}. \end{aligned}$$

Вследствие специфической структуры ненулевых коэффициентов формы Ω_Q (они являются частными производными F) это выражение симметрично по индексам μ, ν , и коммутатор векторных полей X_ν обращается в нуль. Поэтому поля X_ν и X_μ образуют инволютивное распределение над пространством состояний термодинамической системы, и по теореме Фробениуса это пространство оказывается слоением размерности $n - 1$.

Согласно той же теореме коммутативность векторных полей X_ν гарантирует существование новых переменных $x^I = x^I(z)$ таких, что в них базис ядра формы Ω_Q имеет вид $X_\nu = \partial / \partial x^\nu$. Найдем такую замену переменных. Напомним, что координата z^0 пространства состояний (температура) выделена; естественно сохранить эту

выделенность в новых переменных. Кроме того, полезно сохранить интерпретацию производной $\partial F/\partial x^0$ как энтропии, поэтому положим

$$x^0 = z^0. \quad (17)$$

Согласно (16) получаем

$$X_\nu = \frac{\partial}{\partial x^\nu} = \frac{\partial z^I}{\partial x^\nu} \frac{\partial}{\partial z^I} = b_\nu^I \frac{\partial}{\partial z^I},$$

что фиксирует частные производные переменных z^I по x^μ :

$$\frac{\partial z^0}{\partial x^\nu} = 0, \quad \frac{\partial z^1}{\partial x^\nu} = -\frac{F_{0\nu}}{F_{01}}, \quad \frac{\partial z^\mu}{\partial x^\nu} = \delta_\nu^\mu. \quad (18)$$

Воспользуемся этими соотношениями и естественным требованием, чтобы замена переменных $x^I = x^I(z)$ была неособой:

$$\frac{\partial z^I}{\partial x^K} \frac{\partial x^K}{\partial z^J} = \delta_J^I. \quad (19)$$

Запишем сначала это соотношение при $I = 0$, воспользовавшись при этом (18) и равенствами $\partial x^0/\partial z^0 = 1$, $\partial x^0/\partial z^k = 0$, следующими из (17):

$$\frac{\partial z^0}{\partial x^0} + \frac{\partial z^0}{\partial x^1} \frac{\partial x^1}{\partial z^0} = 1, \quad \frac{\partial z^0}{\partial x^1} \frac{\partial x^1}{\partial z^k} = 0. \quad (20)$$

Поскольку хотя бы одна из производных $\partial x^1/\partial z^k$ должна быть отличной от нуля, второе из соотношений (20) дает $\partial z^0/\partial x^1 = 0$, а вместе с первым приводит к равенству $\partial z^0/\partial x^0 = 1$. Учитывая полученные соотношения и условия (18), запишем условие (19) при $I = \mu$, $J = \nu$:

$$\frac{\partial z^\mu}{\partial x^1} \frac{\partial x^1}{\partial z^\nu} + \frac{\partial x^\mu}{\partial z^\nu} = \delta_\nu^\mu, \quad \frac{\partial z^1}{\partial x^1} \frac{\partial x^1}{\partial z^\nu} + \frac{\partial z^1}{\partial x^\mu} \frac{\partial x^\mu}{\partial z^\nu} = 0. \quad (21)$$

Выразим $\partial x^\mu/\partial z^\nu$ из первого уравнения (21) и подставим его во второе, используя при этом для $\partial z^1/\partial x^\mu$ второе соотношение (18). Получаем

$$\frac{\partial x^1}{\partial z^\nu} F_{0k} \frac{\partial z^k}{\partial x^1} = F_{0\nu}. \quad (22)$$

Поскольку, как показано выше, $\partial z^0/\partial x^1 = 0$, мы имеем $F_{0k}\partial z^k/\partial x^1 = \partial F_0/\partial x^1$. В итоге находим

$$\frac{\partial x^1}{\partial z^\nu} = \left(\frac{\partial F_0}{\partial x^1} \right)^{-1} \frac{\partial F_0}{\partial z^\nu}. \quad (23)$$

Аналогичное соотношение получается для производной x^1 по z^1 при условии (19) для $I = 1$, $J = 1$:

$$\frac{\partial x^1}{\partial z^1} = \left(\frac{\partial F_0}{\partial x^1} \right)^{-1} \frac{\partial F_0}{\partial z^1}. \quad (24)$$

Следствие условия (19) для $I = 1$, $J = 0$ получается чуть более сложным:

$$\frac{\partial x^1}{\partial z^0} = \left(\frac{\partial F_0}{\partial x^1} \right)^{-1} \left(\frac{\partial F_0}{\partial z^0} - \frac{\partial F_0}{\partial x^0} \right). \quad (25)$$

Решением системы функционально-дифференциальных уравнений (23)–(25) для x^1 является

$$x^1 = f(F_0), \quad (26)$$

где f – произвольная гладкая функция (производная $\partial F_0 / \partial x^0$ тогда очевидным образом обращается в нуль); энтропия F_0 предполагается при этом выраженной через “старые” координаты z^I .

Перейдем к координатам x^μ . Исключая из условий (19) при $I = \mu$ производную $\partial z^\mu / \partial x^1$ и используя (23)–(25) для вычисления производных координаты x^1 , получаем

$$b_\nu^I \frac{\partial x^\mu}{\partial z^I} = \delta_\nu^\mu. \quad (27)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$x^\mu = z^\mu + g^\mu(F_0) \quad (28)$$

с произвольными гладкими функциями g^μ .

В новых переменных форма Ω_Q имеет вид

$$\Omega_Q = F_{0i} dz^0 \wedge dz^i = F_{0i} \frac{\partial z^0}{\partial x^I} \frac{\partial z^i}{\partial x^K} dx^I \wedge dx^K = \Phi_{IK} dx^I \wedge dx^K = \Phi_{01} dx^0 \wedge dx^1, \quad (29)$$

поскольку ее диагональные коэффициенты очевидным образом обращаются в нуль, $\Phi_{a\mu} = 0$ согласно (19), а $\Phi_{\mu\nu} = 0$ вследствие матричного тождества $\Phi_{\mu\nu} = \Phi_{\mu a} \Phi^{ab} \Phi_{b\nu}$, $a, b = 0, 1$ (ранг матрицы коэффициентов по-прежнему равен двум). Единственный нетривиальный коэффициент формы

$$\Phi_{01} = F_{0i} \frac{\partial z^i}{\partial x^1} = \frac{\partial F_0}{\partial x^1} = (f'(F_0))^{-1}. \quad (30)$$

Из физических соображений для произвольной функции f естествен выбор $f = F_0$. Тогда $f' = 1$, $\Phi_{01} = 1$ и $\Omega_Q = d\omega_Q = dT \wedge dS$ в старых обозначениях, в полном соответствии с определением энтропии (9).

Отметим, что с точки зрения аналогии с динамическими системами механики пространство состояний термодинамической системы (с локальными координатами z^I) является конфигурационным пространством. По физическим соображениям (температура, объем, средние числа частиц и др. ограничены снизу нулем) оно является многообразием с краем. Поэтому возникает естественное для теории слоев требование трансверсальности слоев двумерному подстилающему многообразию (с локальными координатами z^0 и одной из z^i). В наших новых переменных x^I это требование автоматически выполнено.

Чтобы продолжить аналогию с механикой, расширим пространство состояний, введя в качестве независимых переменных “обобщенные импульсы” Z_I . Физическое содержание схемы не изменится, если уравнения состояния $Z_I = \partial F / \partial z^I$ окажутся следствиями уравнений движения новой, обобщенной динамической системы. Аналогия с механикой позволяет сделать это, если мы введем расширенную 1-форму притока тепла

$$\omega_Q \longrightarrow \tilde{\omega}_Q = \omega_Q + \lambda^I \left(Z_I - \frac{\partial F}{\partial z^I} \right) dz^0 \quad (31)$$

как аналог 1-формы $g^*\Theta$ механики. Теперь 2-форма Ω_Q примет знакомый вид $\Omega_Q = dZ_I \wedge dz^I$, фазовое пространство будет иметь в качестве локальных координат z^I , Z_I , λ^I , а форма Ω_Q окажется вырожденной, причем базисом пространства ее нулевых векторов будут векторные поля $Y_I = \partial / \partial \lambda^I$. Если по аналогии с механикой потребовать в качестве динамического принципа замкнутость расширенной 1-формы $\tilde{\omega}_Q$ (ср. [5]), то (поскольку число первичных связей равно размерности конфигурационного пространства) вся “динамика” сведется к уравнениям связей, в нашем случае – к уравнениям состояния.

Аналогию с механикой довершает замечание, что переход от одного термодинамического потенциала к другому, осуществляющий смену независимых переменных в описании состояний термодинамической системы, интерпретируется теперь как каноническое преобразование в фазовом пространстве, сохраняющее симплектическую форму Ω_Q .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы показали, что на уровне математического аппарата нет никакой “выделенности” термодинамики по сравнению с другими разделами теоретической физики. Технически и аналитическая механика, и термодинамика базируются на одном и том же динамическом принципе, с помощью которого уравнения термодинамики возникают как уравнения движения системы с неголономными связями. Особенностью термодинамики является то обстоятельство, что число этих связей совпадает с числом степеней свободы. Мы надеемся, что такой подход сможет привести к формулировке “аналитической термодинамики” подобно тому, как лагранжев или гамильтонов подход привели к созданию аналитической механики с ее специфическими методами постановки и решения конкретных задач. В такой постановке термодинамический анализ динамической системы может начаться с эвристического задания энтропии системы как функции динамических переменных на основе общих принципов симметрии и т.п. Кроме того, в предлагаемой схеме геометрическая структура пространства термодинамических состояний сразу зафиксирована как слоение коразмерности два.

Именно на этом пути проще всего реализовать применение термодинамических идей к построению экономических моделей [8].

Благодарности. Авторы выражают благодарность В. В. Козлову и участникам семинара Отдела теоретической физики МИ РАН за полезные обсуждения. Работа

частично поддержана РФФИ (грант № 06-01-00469), Программой поддержки научных школ (грант НШ-672.2006.1) и Программой ОМН РАН “Современные проблемы теоретической математики”.

Список литературы

- [1] С. Carathéodory, *Math. Ann.*, **67**:3 (1909), 355–386.
- [2] М. Борн, “Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики”, *Размышления и воспоминания физика*, Сб. статей, Наука, М., 1977, 91–121; М. Born, “Kinetische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik”, *Phys. Z.*, **22** (1921), 218–224; 249–254; 282–286.
- [3] В.В. Козлов, *Тепловое равновесие по Гиббсу и Пуанкаре*, Современная математика, РХД, Москва–Ижевск, 2002.
- [4] В.В. Козлов, *Вестн. МГУ*, 2000, № 2, 35–40.
- [5] В.П. Павлов, В.М. Сергеев, *ТМФ*, **153**:1 (2007), 18–28.
- [6] Р.А. Минлос, *Введение в математическую статистическую физику*, МЦНМО, М., 2002.
- [7] Ф.А. Березин, *Лекции по статистической физике*, МЦНМО, М., 2007.
- [8] В.М. Сергеев, *Пределы рациональности*, Фазис, М., 1999.

Поступила в редакцию 19.11.2007