Упражнение 5.1. Выведите тождество

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T - P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S, \tag{5.7}$$

умножив (5.2) на $1/P$ и продифференцировав.

Другое важное соотношение, которое легко получается с помощью форм, — это

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = -1. \tag{5.8}$$

Соотношение такого вида верно для любой тройки из (P, V, U, T, S). Для доказательства запишем

$$T = T(P, S), \quad S = S(T, P), \quad P = P(T, S), \tag{5.9}$$

что допустимо в силу двумерности нашего многообразия. Тогда мы получаем последовательность тождеств

$$\begin{aligned} \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \tilde{d}P \wedge \tilde{d}S \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \tilde{d}P \wedge \tilde{d}T \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \tilde{d}S \wedge \tilde{d}T, \end{aligned}$$

из которых и следует (5.8). Заметим, что весь вывод основан на возможности записать формулы (5.9), поэтому такое тождество в действительности верно для любых трёх функций на двумерном многообразии.

То, как просто мы вывели тождества Максвелла и (5.8) при помощи форм, указывает, насколько естественно введение их в термодинамику; один-формы $\tilde{d}P$, $\tilde{d}S$ и т. д. — это математически точная замена расплывчатых физических понятий бесконечно-малых dP, dS и т. д.

5.3. КОМПОЗИТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ; ТЕОРЕМА КАРАТЕОДОРИ

Теперь рассмотрим композитную (составную) термодинамическую систему, части которой могут обмениваться энергией друг с другом и с окружающим миром. Для неё закон сохранения энергии имеет вид (в случае системы из N частей)

$$\begin{aligned} \tilde{\delta}Q &= P_1\tilde{d}V_1 + \tilde{d}U_1 + P_2\tilde{d}V_2 + \tilde{d}U_2 + \dots \\ &= \sum_{i=1}^{N}(P_i\tilde{d}V_i + \tilde{d}U_i). \end{aligned} \tag{5.10}$$

Мы будем смотреть на него как на соотношение между один-формами на $2N$-мерном многообразии с координатами (V_i,

U_i; $i = 1, \ldots, N$) и предположим, что каждое P_i может быть выражено как функция этих координат. Возникает вопрос, можно ли определить энтропию и температуру для системы в целом, т. е. существуют ли T и S, такие что

$$\blacklozenge \quad \tilde{\delta Q} = T\tilde{d}S. \tag{5.11}$$

Это равенство есть не что иное, как утверждение, что форма $\tilde{\delta Q}$ *интегрируема* (в смысле теоремы Фробениуса). И теорема Фробениуса говорит нам, что условием, необходимым и достаточным для того, чтоб это было верно, является равенство $\tilde{d}\tilde{\delta Q} \wedge \tilde{\delta Q} = 0$. Как легко видеть из (5.6), вообще говоря, это не так, и мы заключаем, что для *произвольной* взаимодействующей системы нет глобальных функций температуры или энтропии. Но положение может быть иным для *равновесной* системы, поскольку условия механического и термодинамического равновесия между составными частями ограничат задачу (как мы надеемся) на некоторое подмногообразие нашего $2N$-мерного многообразия. Впредь мы будем относить слово «многообразие» к этому *равновесному подмногообразию* и исследуем возможность интегрируемости на нём $\tilde{\delta Q}$, став на точку зрения *Каратеодори*.

Если $\tilde{\delta Q}$ интегрируема, то каждая точка многообразия принадлежит одному и только одному интегральному подмногообразию; эти подмногообразия суть поверхности $S =$ const, причём они попарно не пересекаются. Таким образом, начав в некоторой точке и двигаясь по кривой с $\delta Q \equiv 0$, мы *не* можем достичь произвольной точки многообразия. Иными словами, если существует функция энтропии, то нельзя адиабатически получить произвольное равновесное состояние. Физически интересен вопрос: верно ли *обратное*, т. е. если мы знаем, что не каждое состояние достижимо по пути с $\delta Q = 0$, то можно ли утверждать, что $\tilde{\delta Q}$ интегрируема? Этот вопрос интересен потому, что второй закон термодинамики в одной из своих версий утверждает, что в замкнутой системе тепло не может передаваться от холодного тела к горячему, если в остальном система остаётся неизменной. Под замкнутой системой мы понимаем систему с $\delta Q = 0$, и, следовательно, второй закон говорит нам, что не всякое состояние можно достичь при $\delta Q = 0$. Итак, следует ли из второго закона существование функции энтропии? Теорема Каратеодори утверждает, что да.

Мы докажем следующее: если $\tilde{\delta Q}$ не интегрируема, то все точки, лежащие в окрестности некоторой начальной точки P, можно соединить с P кривыми, аннулирующими $\tilde{\delta Q}$. Поскольку $\tilde{\delta Q}$ не интегрируема, то из теоремы Фробениуса в варианте § 4.26 видно, что существует по крайней мере одна пара векторных полей $\bar{V}$ и $\bar{W}$, таких что $\tilde{\delta}Q(\bar{V}) = \tilde{\delta}Q(\bar{W}) = 0$ в окрестности любой точки P, но $\tilde{\delta}Q([\bar{V}, \bar{W}]) \neq 0$ в самой P. По-другому, один-форма $\tilde{\delta}Q$ определяет в любой точке P подпространство K_P касательного пространства T_P, состоящее из векторов, аннулирующих $\tilde{\delta}Q$. Неинтегрируемость $\tilde{\delta}Q$ означает, что эти векторные поля нигде не задают гиперповерхность: по крайней мере одна из их скобок Ли не принадлежит K_P (см. рис. 5.1). Поскольку условие аннуляции $\tilde{\delta}Q$ — это только одно уравнение, то K_P имеет размерность $n-1$ (где n — размерность равновесного многообразия). Теперь вспомните введённую в § 2.13 экспоненциальную запись разложения Тэйлора. Взяв любое векторное поле $\bar{U}$, принадлежащее K_P во всех точках P, и сдвинувшись вдоль него на «расстояние» ε от P, мы окажемся в точке с координатами $x^i = \exp(\varepsilon\bar{U})x^i|_P$, где $\bar{U}$— это оператор дифференцирования по параметру кривой, действующий на функцию x^i. Множество точек в малой окрестности P, которые достигаются таким образом, можно обозначить $\exp(\varepsilon K_P)$; это образ векторного пространства K_P в многообразии. Локально это множество есть $(n-1)$-мерная гиперповерхность. Теперь покажем, что, двигаясь по кривым определённых выше полей $\bar{V}$ и $\bar{W}$, можно попасть в точки, лежащие как «снизу», так и «сверху» этой «гиперповерхности», т. е. все точки вблизи P достижимы. А именно, пройдём следующим путем: сперва сдвинемся на «расстояние» ε вдоль $\bar{V}$, потом на ε вдоль $\bar{W}$, потом на $-\varepsilon$ вдоль $\bar{V}$ и наконец на $-\varepsilon$ вдоль $\bar{W}$. Это приведёт нас в точку (см. формулу (2.6))

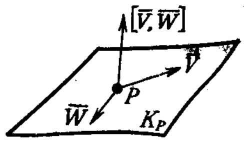

Рис. 5.1. Касательная гиперплоскость K_P содержит векторы, аннулирующие $\tilde{\delta}Q$, но не все их скобки Ли.

$$\begin{aligned} x^i &= e^{-\varepsilon\bar{W}} e^{-\varepsilon\bar{V}} e^{\varepsilon\bar{W}} e^{\varepsilon\bar{V}} x^i\big|_P \\ &= (1 + \varepsilon^2[\bar{W}, \bar{V}] + O(\varepsilon^3))\, x^i\big|_P. \end{aligned} \tag{5.12}$$

Отсюда видно, что мы «почти что» вернулись в точку P, не дойдя до неё на ε^2 по направлению $[\bar{V}, \bar{W}]$. Эта точка не лежит в $\exp(\varepsilon K_P)$, поскольку K_P не содержит $[\bar{V}, \bar{W}]$. Она находится по какую-то сторону $\exp(\varepsilon K_P)$; чтоб попасть на другую, надо просто сначала двигаться по $\bar{W}$, а потом по $\bar{V}$. А раз наш путь был всё время вдоль $\bar{V}$ и $\bar{W}$, значит, он был адиабатическим: $\tilde{\delta}Q = 0$ всюду. Таким образом, ясно, что если $\tilde{\delta}Q$ неинтегрируема, то все состояния системы можно достичь адиабатически. Тем самым мы доказали, что из второго закона термодинамики вытекает интегрируемость $\tilde{\delta}Q$ на равновесном многообразии и существование функции энтропии у композитных систем, находящихся в равновесии.

В. ГАМИЛЬТОНОВА МЕХАНИКА

5.4. ГАМИЛЬТОНОВЫ ВЕКТОРНЫЕ ПОЛЯ

Построение гамильтонова формализма начинается с функции Лагранжа $\mathscr{L}(q, q_{,t})$ динамической системы с координатой $q(t)$. Импульс определяется как

$$p = \partial\mathscr{L}/\partial(q_{,t}), \tag{5.13}$$

а функция Гамильтона — как

$$H = pq_{,t} - \mathscr{L} = H(p, q). \tag{5.14}$$

Лагранжево уравнение движения

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial q_{,t}} - \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial q} = 0 \tag{5.15}$$

вместе с определением p эквивалентно системе

$$\frac{\partial H}{\partial q} = -\frac{dp}{dt}, \quad \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}. \tag{5.16}$$

Дадим теперь геометрическое истолкование гамильтоновых уравнений, определив многообразие M с координатами p и q, называемое «фазовым пространством». Определим на M два-форму.

$$\blacklozenge \quad \tilde{\omega} \equiv \tilde{\mathrm{d}}p \wedge \tilde{\mathrm{d}}q. \tag{5.17}$$

Рассмотрим на M кривую $\{q = f(t), p = g(t)\}$, являющуюся решением системы (5.16). Касательный вектор к этой кривой $\bar{U} = \mathrm{d}/\mathrm{d}t = f_{,t}\partial/\partial q + g_{,t}\partial/\partial p$ обладает свойством

$$\blacklozenge \quad \pounds_{\bar{U}}\tilde{\omega} = 0, \tag{5.18}$$

которое мы сейчас докажем. Поскольку $\tilde{d}\tilde{\omega} = 0$, то из (4.67) получаем

$$\pounds_{\bar{U}}\tilde{\omega} = \tilde{\mathrm{d}}[\tilde{\omega}(\bar{U})]. \tag{5.19}$$

Но так как $\tilde{\omega} = \tilde{\mathrm{d}}q \otimes \tilde{\mathrm{d}}p - \tilde{\mathrm{d}}p \otimes \tilde{\mathrm{d}}q$, то

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}(\bar{U}) &= \langle\tilde{\mathrm{d}}q, \bar{U}\rangle\tilde{\mathrm{d}}p - \langle\tilde{\mathrm{d}}p, \bar{U}\rangle\tilde{\mathrm{d}}q \\ &= \frac{\partial f}{\partial t}\tilde{\mathrm{d}}p - \frac{dq}{dt}\tilde{\mathrm{d}}q. \end{aligned} \tag{5.20}$$