

Осмысление энтропии в свете свечи

Е. Б. Рудный, 2025. blog.rudnyi.ru/ru, [Читать книгу онлайн](#).

В настоящей книге процесс горения свечи будет точкой отсчета для рассмотрения двух вопросов в философии физики:

- Связь математических уравнений теорий физики с миром;
- Взаимные связи теорий физики, используемых для описания разных уровней организации материи.

Основное отличие от подобных обсуждений будет связано с тем, что второй вопрос будет рассматриваться в свете первого.

В первых двух частях книги рассмотрены базовые понятия классической термодинамики и статистической механике; особое внимание уделено роли энтропии. В последней части книги информация из первых двух частей использована для рассмотрения вопроса о связи математических уравнений теории физики и мира. Введена метафора математических очков и с этой точки зрения рассмотрены взаимоотношения математики и мира на уровне механики сплошных сред, а затем на уровне статистической механики. Далее с этой точки зрения проведен анализ уровней организации.

Содержание

Введение.....	5
Часть 1. Классическая термодинамика.....	13
Глава 1.1. Температура и термическое уравнение состояния.....	16
Глава 1.2. От теории теплорода к термодинамике.....	25
Глава 1.3. Термодинамические свойства веществ.....	35
Глава 1.4. Неравенство Клаузиуса как критерий равновесия.....	43
Глава 1.5. Адиабатическая температура пламени.....	51
Глава 1.6. Энтропия неравновесных состояний.....	60
Часть 2. Статистическая механика.....	68
Глава 2.1. Мысленные модели статистической механики.....	71
Глава 2.2. Равновесная статистическая механика.....	77
Глава 2.3. Стрела времени в статистической механике.....	85
Глава 2.4. Энтропия, незнание и информация.....	94
Глава 2.5. Демон Максвелла и информация.....	103
Глава 2.6. Неравновесные состояния в статистической механике.....	111
Часть 3. Что говорит физика?.....	119
Глава 3.1. Физика, математика и мир.....	121
Глава 3.2. Математика и мир в механике сплошных сред.....	128
Глава 3.3. Математика и мир в статистической механике.....	136
Глава 3.4. Горение свечи и уровни организации.....	145
Глава 3.5. Критика термодинамики информации.....	154
Глава 3.6. Объективность в физике.....	162
Заключение. Что такое энтропия?.....	168

Подробное содержание

Введение.....	5
Эйнштейн о феноменологических и фундаментальных теориях физики.....	6
Проблема координации и экспериментальная наука.....	7
Теория физики.....	8
Механика сплошных сред.....	9
Статистическая механика.....	10
План книги.....	10
Информация.....	12
Часть 1. Классическая термодинамика.....	13
Термодинамическая фаза.....	13
Рисунок из книги Сади Карно.....	14
Дополнительная информация.....	15
Глава 1.1. Температура и термическое уравнение состояния.....	16
Максвелл о температуре.....	16
Термическое уравнение состояния.....	17
Из истории термометрии.....	18
Уравнение состояния идеального газа и абсолютная температурная шкала.....	19
Математика термического уравнения состояния.....	20
От температуры к температурному полю.....	22
Информация.....	24
Глава 1.2. От теории теплорода к термодинамике.....	25
Паровые машины.....	25
Теплота и калориметрия.....	26
Основные этапы становления термодинамики.....	28
Первый и второй законы термодинамики.....	29
Равновесные и обратимые процессы.....	32
Информация.....	34
Глава 1.3. Термодинамические свойства веществ.....	35
Калориметр и функции состояния.....	35
Основное уравнение термодинамики.....	37
Преобразование Лежандра и новые функции состояния.....	39
Термодинамические таблицы.....	40
Информация.....	42
Глава 1.4. Неравенство Клаузиуса как критерий равновесия.....	43
Неравенство Клаузиуса для изолированной системы.....	43
Простейший пример тепловой смерти.....	44
Основное неравенство термодинамики.....	46
Локальное и глобальное равновесие. Построение термодинамики.....	49
Информация.....	50
Глава 1.5. Адиабатическая температура пламени.....	51
Общая постановка задачи.....	51
Расчет температуры пламени при полном протекании реакции.....	52
Расчет равновесного состава при заданных температуре и давлении.....	54
От цикла Карно к химической термодинамике.....	57
Информация.....	59
Глава 1.6. Энтропия неравновесных состояний.....	60
Энтропия в классической термодинамике.....	61
Неравновесные состояния в прерывных системах.....	62

От температурного поля к неравновесной термодинамике.....	63
Границы применимости классической термодинамики.....	65
Информация.....	67
Часть 2. Статистическая механика.....	68
Цитаты об энтропии из книги Семихатова.....	69
Информация.....	70
Глава 2.1. Мысленные модели статистической механики.....	71
Классическая статистическая механика.....	71
Квантовая статистическая механика.....	72
Приближение Борна-Оппенгеймера.....	73
Молекулярная механика и молекулярная динамика.....	74
Квантовые эффекты в квазиклассическом приближении.....	75
Глава 2.2. Равновесная статистическая механика.....	77
Основные события становления статистической механики.....	77
Распределение вероятности и фазовое пространство.....	79
Микроканоническое и каноническое распределение.....	81
Сумма по состояниям идеального многоатомного газа.....	82
Информация.....	84
Глава 2.3. Стрела времени в статистической механике.....	85
Эволюция взглядов Людвиг Больцмана.....	86
Парадокс Лошмидта и статистическое обоснование.....	87
Самоубийство Больцмана.....	88
Статистическая интерпретация второго закона.....	88
Статистическая энтропия Гиббса.....	90
Перемешивание в фазовом пространстве.....	91
Информация.....	93
Глава 2.4. Энтропия, незнание и информация.....	94
Максвелл и Гиббс о роли восприятия.....	95
Теория информации Шеннона.....	96
Распространение информации на статистическую механику.....	96
Принцип максимума информационной энтропии Эдвина Джейнса.....	97
Карнап за объективность энтропии.....	99
Информация.....	102
Глава 2.5. Демон Максвелла и информация.....	103
Демон Максвелла.....	104
Броуновское движение и второй закон.....	104
Смолуховский: натурализация демона Максвелла.....	105
Демон Сциларда.....	106
Бриллюэн: негэнтропийный принцип информации.....	107
Ландауэр и термодинамика вычислений.....	108
Информация.....	110
Глава 2.6. Неравновесные состояния в статистической механике.....	111
Назад к Больцману!.....	111
Энтропия макросостояния.....	113
Неравновесные макросостояния и микросостояния.....	114
Энтропия неравновесных состояний и кинетика.....	115
Неравновесная статистическая механика на практике.....	116
Информация.....	118
Часть 3. Что говорит физика?.....	119
Глава 3.1. Физика, математика и мир.....	121

Обыденная жизнь и физический мир.....	121
Теория и эксперимент в физике.....	122
Экспериментальная наука в физике.....	124
Экстраполяционизм как исследовательская программа.....	125
Радикальный экстраполяционизм.....	126
Информация.....	127
Глава 3.2. Математика и мир в механике сплошных сред.....	128
Качественное объяснение горения свечи.....	128
Количественные характеристики свойства вещества.....	129
Энтропия и эксперимент.....	130
Энтропия и время: неравенство Клаузиуса.....	131
Энтропия и время: производство энтропии.....	132
Информация.....	135
Глава 3.3. Математика и мир в статистической механике.....	136
Философия физики Людвиг Больцмана.....	136
Мысленная модель молекулярно-кинетической теории.....	137
Спектроскопия.....	139
Фундаментальные постоянные.....	140
Квантовая механика и расчет из первых принципов.....	141
Колебательное движение в двухатомных молекулах.....	141
Ансамбль Гиббса и вероятности.....	142
Информация.....	144
Глава 3.4. Горение свечи и уровни организации.....	145
Два стола Артура Эддингтона.....	145
Расчет свойств вещества из молекулярных постоянных.....	146
Горение свечи на уровне статистической механики.....	148
Вывод уравнений механики сплошных сред из статистической механики.....	150
Стрелы объяснений и возникаемость.....	151
Информация.....	153
Глава 3.5. Критика термодинамики информации.....	154
Введение.....	154
Что доказывает рассмотрение демона Сциларда?.....	155
Принцип Ландауэра, обратимые вычисления и флуктуации.....	156
Неадекватность мысленного эксперимента Сциларда.....	157
Информация и физическое как уровни организации.....	158
Информация.....	161
Глава 3.6. Объективность в физике.....	162
Объективность как беспристрастность.....	162
Опыт как чувственное восприятие.....	163
Реальность сама по себе и математические очки.....	164
Информация.....	167
Заключение. Что такое энтропия?.....	168
Энтропия как свойство вещества.....	168
Энтропия неравновесного состояния системы.....	169
Изолированная система.....	169
Энтропия как критерий равновесия.....	169
Энтропия как стрела времени.....	170

Введение

Название отталкивается от книги Майкла Фарадея *‘История свечи’* 1861 года; в ней Фарадей в популярной форме представил серию экспериментов для понимания процессов при горении свечи. Фарадей отмечал следующее:

‘Явления, наблюдающиеся при горении свечи, таковы, что нет ни одного закона природы, который при этом не был бы так или иначе затронут. Рассмотрение физических явлений, происходящих при горении свечи, представляет собой самый широкий путь, которым можно подойти к изучению естествознания.’

За прошедшее время физика ушла вперед, но слова Фарадея во многом остаются в силе. Теплота от горения ведет к плавлению материала свечи (обычно смесь парафина со стеарином) и образованию чашечки жидкого материала в основании цилиндра тела свечи. Жидкий материал поднимается по фитилю (капиллярный эффект) и испаряется. Продукты испарения вступают в реакцию с кислородом воздуха; разные зоны пламени соответствуют разной степени прохождения реакции окисления продуктов испарения кислородом. В ходе химических реакций выделяется свет и теплота, которая в том числе используется для поддержки поступления топлива из тела свечи. В то же время процесс естественной конвекции приводит к образованию потока воздуха, который идет вдоль тела свечи, формирует столб пламени и при этом подводит кислород, необходимый для процесса горения.

В настоящей книге процесс горения свечи будет точкой отсчета для рассмотрения двух вопросов в философии физики:

- Связь математических уравнений теорий физики с миром;
- Взаимные связи теорий физики, используемых для описания разных уровней организации материи.

Основное отличие от подобных обсуждений будет связано с тем, что второй вопрос будет рассматриваться в свете первого. Процесс горения свечи можно рассмотреть на уровне механики сплошных сред (макроуровень, макропроцессы), а также на уровне атомно-молекулярных представлений (микроуровень, микропроцессы). В данном случае нам не потребуются теория относительности и квантовая теория поля, что существенно упростит рассмотрение. Также для простоты за пределы рассмотрения вынесено электромагнитное излучение; для рассмотрения поставленных проблем можно остановиться только на рассмотрении процессов с участием вещества.

Заранее скажу, что основное внимание будет уделено только двум теориям — классической термодинамике и статистической механике в квазиклассическом приближении. При горении свечи происходит слишком много процессов и полное рассмотрение потребовало бы слишком много времени. В то же время двух теорий будет достаточно для содержательного обсуждения озвученных выше вопросов. Но мы начнем с горения свечи и по мере возможностей примеры будут связаны с этим процессом.

В название вынесена физическая величина энтропия, судьба которой в ходе сопоставления макро- и микроуровня оказалось сложной. Так, по ходу дела ряд физиков заявил о связи термодинамической энтропии и информации, что в свою очередь привело к тому, что термодинамическая энтропия стала ассоциироваться с незнанием. Однако предметом рассмотрения будет термодинамика в целом, поскольку понимание энтропии возможно только в рамках полного рассмотрения термодинамики.

- Эйнштейн о феноменологических и фундаментальных теориях физики
- Проблема координации и экспериментальная наука
- Теория физики
- Механика сплошных сред
- Статистическая механика
- План книги

Эйнштейн о феноменологических и фундаментальных теориях физики

Рассмотрение процессов на макро- и микроуровне поднимает вопрос о соотношении между теориями физики. В физике считается, что законы физики на микроуровне являются фундаментальными и поэтому законы физики на макроуровне должны сводиться к более фундаментальным законам. При этом теории на макроуровне нередко относят к феноменологическим. В качестве примера возьму статью Эйнштейна 1936 года *‘Физика и реальность’*, в которой Эйнштейн характеризует феноменологические теории таким образом:

‘Сюда относятся гидродинамика и теория упругости твердых тел. Эти теории избегают явного введения материальных точек и пользуются фикциями, которые в свете основ классической механики могут иметь только приближенное значение. ... Эти два способа приложения механики принадлежат к так называемой «феноменологической» физике. Этот вид физики характеризуется применением, насколько это возможно, весьма близких к опыту понятий; но именно вследствие этого приходится в значительной мере отказываться от единства фундамента. Теплота, электричество, свет описываются специальными функциями состояния и константами вещества, отличными от механических. Определение взаимной зависимости всех этих переменных было делом скорее эмпирическим. Многие современники Максвелла видели в таком представлении конечную цель физики, которая, думали они, может быть достигнута из опыта чисто индуктивным путем, на основе сравнительно тесного контакта используемых понятий и опыта.’

В то же время Эйнштейн подчеркивает, что переход на атомно-молекулярный уровень позволяет объяснить происходящие процессы на макроуровне:

‘По-моему, величайший подвиг механики Ньютона состоит в том, что ее постоянное применение привело к выходу за рамки феноменологических представлений, особенно в области тепловых явлений. Это произошло в кинетической теории газов и в более общем виде в статистической механике. Первая объединила уравнение состояния идеальных газов, вязкость, диффузию газов и установила логическую связь между явлениями, которые, с точки зрения прямого опыта, не имели абсолютно ничего общего. Статистическая механика дала механическую интерпретацию идей и законов

термодинамики и открыла предел приложения ее понятий и законов в классической теории теплоты. Кинетическая теория, которая намного обогнала феноменологическую физику в том, что касается логического единства своих основ, кроме того, дала для истинных размеров атомов и молекул определенные значения, которые получились различными независимыми методами и были, таким образом, установлены в областях, где они не могли подвергаться серьезному сомнению.’

Без всякого сомнения Эйнштейн во многом прав; в моем рассмотрении не будет сомнения в правильности теорий физики на микроуровне. Тем не менее, при рассмотрении вопроса о связи теорий на макро- и микроуровне не стоит спешить. Следует более внимательно рассмотреть значение употребляемых выражений: ‘сведение одной теории к другой’, ‘объяснение одной теории через другую’ и т.д. Например, в рассматриваемом примере камнем преткновения до настоящего времени остается необратимость процесса горения (стрела времени). На макроуровне очевидно, что сгоревшая свеча не может самопроизвольно образоваться из продуктов горения. При переходе на микроуровень законы физики являются симметричными по времени и тем самым вопрос стрелы времени остается открытым.

Проблема координации и экспериментальная наука

В статье Эйнштейна про связь физики и реальности пропущен один вопрос, который будет играть заметную роль в моем рассмотрении. Теории физики неразрывно связаны с использованием математических уравнений, однако горение свечи не выглядит как математическая структура. Это обстоятельство не мешает проведению экспериментов, в которых проводятся измерения, результаты которых далее сравниваются с предсказаниями теории. Требуется понять, каким образом возникает связь уравнений математики из теорий физики на уровне реально проводимого эксперимента.

Бас ван Фраассен ввел термин ‘проблема координации’, смысл которого можно выразить в виде двух связанных вопросов:

- Что такое физическая величина X ?
- Что можно считать измерением физической величины X ?

Проведение экспериментов и измерение в физике связано с теорией физики. Именно этот момент приводит к тому, что требуются специальные усилия, чтобы выйти из порочного круга, образованного двумя вопросами. Важно отметить, что проблема координации в такой формулировке ни имеет ничего общего с так называемой проблемой измерения в квантовой механике. Проблема координации относится к любой физической величине, в том числе в классической физике. Для ее разрешения требуется рассмотрение появления метрологии и введения измерительной шкалы. На этом пути будут введены термины ‘идеальной эксперимент’ и ‘идеальной измерительной прибор’, а также рассмотрены ошибки измерения, которые нельзя выпускать из виду при обсуждении этого вопроса.

Рассмотрение физики в таком свете позволяет выделить в теории нечто, что близко связано с проводимыми экспериментами. Другими словами, несмотря на зависимость физического эксперимента от теории физики можно ввести в оборот термин ‘экспериментальная физика’. Теории физики в этом свете связана с прагматикой, когда значение выражения ‘теория

физики работает' указывает на успешное использование теории при разработке новых технологий.

С другой стороны, теория физики используется при обсуждении вопроса, как устроен мир. В данном случае будет уместен термин экстраполяционизм — придание элементам теории физики всеобщности и тем самым выход за рамки экспериментальной науки и прагматики. Например, вопрос стрелы времени не важен на уровне прагматики. Никто не сомневается в том, что горение свечи нельзя обратить и нет никаких экспериментов, которые позволили бы в этом усомниться. Но этот вопрос возникает на уровне рассмотрения вопроса, как устроен мир.

В большей части книги изложение идет на уровне прагматики. Внимание будет уделено реальному положению дел — возникновению теорий физики в историческом контексте и каким образом уравнения используются для решения практических задач. Особое внимание будет уделено взаимодействию между экспериментом и теорией. Правда, уровень истории физики будет ограниченным — будет только кратко рассмотрена линия идей, приведшая к современным взглядам.

Теория физики

С точки зрения прагматики теория физики содержит математический формализм и набор правил, который позволяет использовать ее для решения практических задач. Я буду говорить, что теория позволяет построить мысленную модель изучаемого объекта. Например, при использовании уравнения теплопроводности Фурье для описания распределения температуры в теле свечи строится трехмерное представление геометрии, в котором вводятся поле температур и потоки тепла, а также граничные условия, которые задают процессы, происходящие с потоками тепла на границе геометрии.

Термин мысленная модель не подразумевает ее нахождение в голове; она может быть выражена на доске, на бумаге, или же запрограммирована в программном обеспечении. Последнее позволяет решить эту задачу и одновременно представить удобную визуализацию исходной геометрии и полученных результатов на мониторе компьютера. Термин мысленная модель подчеркивает отличие от реальной свечи, которая горит перед нами. В данном случае следует говорить об идеализации происходящих процессов и связанных с этим ограничениями. Теория физики работает с мысленной моделью и позволяет получить для нее результаты; связь результатов с реальной свечкой зависит от многих факторов.

В настоящее время понятия температуры и теплоты кажутся настолько естественными, что обычно изложение уравнения теплопроводности не вызывает проблем при знании дифференциальных уравнений в частных производных. В то же время для отделения температуры от теплоты потребовалось более ста лет в ходе развития термометрии — это произошло только к концу 18-ого века. Более того, до появления термометрии в 17-ом веке разговор о теплоте и температуре был только на качественном уровне 'тепло-холодно', когда отличие между теплотой и температурой трудно даже сформулировать.

Важной частью формирования понятий физических величин температура и теплота являлось создание приборов, которые позволили проводить измерение. В общем случае формирование

понятия физической величины с точки зрения прагматики неотделимо от введения методов измерения этой величины. В этом смысле рассмотрение проблема координации помогает раскрыть связь существующей теории физики с приложениями, а также рассмотреть формирование этой теории в ходе исторического развития.

Механика сплошных сред

Перейду от процессов теплопроводности в теле свечи к процессам теплопроводности в воздухе, которые неразрывно связаны с потоками среды. Для их описания используется уравнения Навье-Стокса. Следует упомянуть еще об одном механизме теплопереноса — тепловом излучении (уравнение Стефана-Больцмана), оно играет заметную роль при установлении температуры пламени. В самом пламени происходят химические реакции и в этом случае уравнения Навье-Стокса должны быть расширены путем включения уравнений химической кинетики. Для описания подъема расплава по фитилю требуется добавить теорию капиллярных явлений. Иногда расплав вытекает из чашечки и на цилиндре свечи образуются натеки. Этот процесс не столь важен, но строгости ради надо ввести в рассмотрение механику твёрдого деформируемого тела.

Теории выше объединяются вместе под общим названием механики сплошных сред. Сюда же относится классическая и неравновесная термодинамика, но про них позже. Все эти теории рассматривают происходящие процессы без включения в рассмотрение процессов на молекулярном уровне — термин сплошная среда хорошо передает суть дела. Эйнштейн отнес теории этого уровня к феноменологическим. Я нахожу такой термин слишком легковесным, поскольку он подразумевает, что создание этих теорий непосредственно следует из наблюдаемых явлений. Приведу два примера, которые показывают, что это далеко не так.

Первый пример — соотношение между тензорами напряжений и деформаций в механике твёрдого деформируемого тела. По-моему, механика материальных точек гораздо более наглядна, чем переход к тензорам, и поэтому из наблюдений проще получить именно механику материальной точки. История физики является подтверждением этой мысли. Другой пример — физическая величина энтропия, которая появилась в ходе создания теории классической термодинамики. Согласно видению Эйнштейна феноменологическая (классическая) термодинамика тесно связана с явлениями и опытом. Однако все жалуются на трудности понимания энтропии в классической термодинамике, что является неявным свидетельством того, что создание классической термодинамики было далеко не тривиальным делом.

В то же время можно выделить общую черту этих теорий. Они включают в себя свойства материала; например, для использования уравнения теплопроводности необходимо знать теплопроводность. Таким образом использование теорий на этом уровне предполагает предварительные эксперименты по изучению свойств материалов (теплоемкость, теплопроводность, вязкость, поверхностное натяжение, модуль упругости, константа реакции и т.д.) и наличие баз данных таких свойств при решении практических задач.

Отмечу наличие программного обеспечения, которое делает доступным использование уравнения механики сплошных сред для инженеров с использованием численных методов конечных элементов и конечных объемов. Процесс моделирования ведется в удобной среде

графического интерфейса, в которой производится дискретизация трехмерной модели с использованием сеточных генераторов, а потом формируется расчетная задача. Несмотря на рост вычислительной мощности, расчет горячей свечи целиком остается на грани возможного — расчет процессов горения с учетом химических реакций остается далеко не тривиальной задачей. Однако можно ввести разумные приближения, разбить задачу на части и таким образом найти приемлемый путь для решения практических задач.

Статистическая механика

Статистическая механика (статистическая термодинамика) рассматривает происходящее исходя из атомно-молекулярных представлений. Эйнштейн несомненно прав, что развитие молекулярно-кинетической теории сыграло большую роль в дальнейшем развитии физики. Важно только отметить, что современная статистическая механика зависит от квантовой механики, которая отменяет представление 19-ого века об атомах как бильярдных шарах. Тем самым наглядная атомно-молекулярная мысленная модель вещества 19-ого века ушла в прошлое.

Я остановлюсь на квазиклассическом варианте статистической механики, который является компромиссом между наглядностью классической статистической механики и необходимостью учета квантовомеханических представлений. План рассмотрения будет представлен ниже, а в этом разделе я перечислю, что останется за рамками рассмотрения. В первую очередь вне рассмотрения будут вопросы интерпретации квантовой механики — квазиклассическое приближение позволяет избежать острых углов в этом отношении.

Статистическая механика предсказывает существование флуктуаций, но в обычных макросистемах ими можно пренебречь. В 21-веке появились эксперименты на мезоуровне, где флуктуации играют заметную роль. Это развитие привело к созданию стохастической термодинамики, которая однако требует отдельного рассмотрения и поэтому не будет включена в настоящую книгу. В любом случае перед переходом к этому материалу требуется разобраться с макросистемами.

В неравновесной статистической механике выводятся кинетические уравнения при использовании дополнительных гипотез, которые отвечают за появление стрелы времени. Эта часть также не будет включена в рассмотрение, поскольку основные споры о стреле времени ведутся на исходном уровне статистической механики без введения дополнительных гипотез.

План книги

В первой части книги рассматриваются основы классической термодинамики; она стоит несколько в стороне от других теорий механики сплошных сред, поскольку в ней не содержится время в явном виде. Кратко рассмотрена история термодинамики: появление физической величины температуры и введение температурной шкалы, появление законов термодинамики в ходе поиска максимального коэффициента полезного действия тепловой машины. Анализ цикла Карно привел к выводу о существовании физической величины энтропии, героини этой книги.

Рассмотрена термодинамика индивидуального вещества и получение термодинамических свойств веществ в термодинамических таблицах из экспериментальных данных. Приведены примеры использования неравенства Клаузиуса для расчета равновесного состава. В качестве практического примера рассмотрен расчет адиабатической температуры пламени свечи с использованием термодинамических таблиц. В заключительной главе рассмотрен вопрос энтропии неравновесных состояний, а также дан краткий обзор неравновесной термодинамики и ее связи с механикой сплошных сред.

Вторая часть книги посвящена статистической механике. Равновесная статистическая механика позволяет в некоторых случаях провести расчет термодинамических свойств веществ, включая энтропию, исходя из молекулярных постоянных. В то же время вопрос достижения равновесия в статистической механике остается открытым; поиск обоснования стрелы времени в неравновесной статистической механике продолжается вплоть до настоящего времени. Рассмотрение этого вопроса изменило судьбу энтропии — в общественном сознании из физической величины она превратилась в меру хаоса и незнания.

Будет рассмотрена история отождествления информационной и термодинамической энтропии. Это развитие связано с формированием кибернетики после второй мировой войны, с трудностями интерпретации энтропии Гиббса в неравновесной статистической механике, а также со сходством энтропии Гиббса и информационной энтропии Шеннона. К этому следует добавить мысленный эксперимент Сциларда и поиск минимально возможного элемента вычислений. Все это привело к распространенной метафоре энтропии как меры незнания.

В последней части книги информация из первых двух частей будет использована для рассмотрения вопроса о связи математических уравнений теории физики и мира. Введена метафора математических очков и с этой точки зрения рассмотрены взаимоотношения математики и мира на уровне механики сплошных сред, а затем на уровне статистической механики. Далее проведен анализ двух уровней организации, а в последней главе кратко затронуты вечные вопросы — принадлежат ли математические очки миру или только мышлению.

В заключение отмечу, что это книга по философии физики и поэтому ожидаются знания физики и математики. Часть, посвященная классической термодинамике, в целом самодостаточна, но изложение будет достаточно сухим - внимание уделено методологическим проблемам классической термодинамики. Часть про статистическую механику содержит лишь описание информации, которая необходима для обсуждения рассматриваемых вопросов; также внимание уделено методологическим проблемам. Я постарался свести количество математических уравнений к минимуму, но знание математики, конечно, потребуется.

Информация

А. Эйнштейн, *Физика и реальность* (1936), Собрание научных трудов в четырех томах, т. 4, с. 200 — 227, 1967.

Bas C. van Fraassen, *Scientific Representation: Paradoxes of Perspective*, Part II: *Windows, Engines, and Measurement*, 2008.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/399119.html>

Дополнительная информация

Заметки по проблеме координации: См. раздел ‘Проблема координации’ в [Бас ван Фраассен](#).

Часть 1. Классическая термодинамика

Термодинамическая фаза

Термодинамические свойства, включая энтропию, являются характеристикой вещества; для более точного выражения вводится понятие термодинамической фазы. Фаза в общем случае представляет собой раствор из индивидуальных компонентов, которые также называют чистыми веществами. Рассмотрим сказанное на примере горящей свечи и начнем с воздуха, который окружает горящую свечу. Воздух является газообразной фазой — газовым раствором, содержащим два основных компонента, кислород (O_2) и азот (N_2). Последние являются чистыми веществами.

Пламя свечи также представляет собой газовый раствор, только он содержит много компонентов, между которыми протекают химические реакции. Таким образом, состав этого газового раствора в разных зонах пламени отличается друг от друга. Кроме этого, при горении образуются крошечные частички угля, которые придают горению свечи характерный цвет. Таким образом, пламя свечи следует назвать взвесью — газом, в котором распределены маленькие частички твердого вещества. С точки зрения термодинамики говорят о наличии двух фаз — собственно, газовый раствор, и раскаленные частички угля.

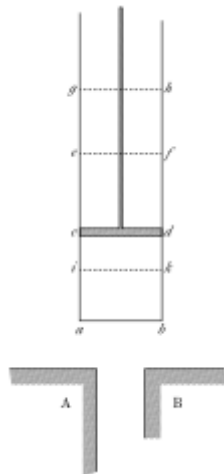
Следует обратить внимание, что в термодинамике фаза характеризуется одним характеристическим уравнением состояния и в этом смысле разные частички угля принадлежат одной фазе. При обсуждении этого вопроса следует отделить экстенсивные величины (внутренняя энергия и энтропия) от интенсивных (температура, давление и концентрация). Экстенсивные величины суммируются и таким образом суммарная внутренняя энергия и энтропия всех частичек угля будет суммой по все частичкам, правда в этом случае нельзя забывать о поверхностной энергии.

Материал свечи обычно включает парафин и стеарин; парафин состоит из алканов от $C_{18}H_{38}$ (октадекан) до $C_{35}H_{72}$ (пентатриоконтан). Расплав представляет собой гомогенный раствор, то есть, одну термодинамическую фазу, а вот тело свечи имеет сложную структуру композитного материала, содержащего микрочастицы разных фаз. С точки зрения термодинамики следует отсортировать разные микрочастицы по разным термодинамическим фазам; таким образом термодинамика тела свечи будет достаточно сложной.

В книге основное внимание будет уделено термодинамике индивидуального вещества. Тем самым термодинамика растворов и термодинамика тела свечи останутся вне рассмотрения. Также будут проигнорированы поверхностные эффекты — будет считаться, что площадь поверхности фазы пренебрежимо мала. Тем не менее, именно этот уровень обычно используется при сопоставлении термодинамики и статистической механики. Также этого уровня будет достаточно для раскрытия логической структуры термодинамики на уровне представления сплошной среды.

Рисунок из книги Сади Карно

При обсуждении мысленной модели в этой части книги я буду использовать рисунок из книги Сади Карно *‘Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу’*, в которой он предложил знаменитый цикл для поиска максимального коэффициента полезного действия паровой машины:



Пока только общее представление о рисунке. На нем изображен цилиндр с поршнем, внутри которого находится вещество. Масса вещества остается постоянной; такая термодинамическая система называется замкнутой. Предполагается, что цилиндр и поршень обладают идеальными термическими свойствами (нулевой теплоемкостью), а также не происходит их деформации. Поэтому считается, что их свойства не влияют на взаимодействие вещества с внешней средой. Поршень задает внешнее давление, а два других тела А и В внизу рисунка будут использованы как термостаты для контроля температуры системы. Когда цилиндр не касается ни одного из этих тел, исключается теплообмен между веществом и окружающей средой. При подсоединении цилиндра к одному из источников теплоты становится возможным теплообмен.

В данном случае будут использованы физические величины из механики без дополнительного рассмотрения: объем (длина), давление и работа, включая методы их измерения. Создание барометров шло параллельно с развитием термометрии, но это принадлежало гидростатике, разделу механики. Поэтому мы начнем с рассмотрения температуры. Эта была первая немеханическая физическая величина и мы рассмотрим, что такое температура в термодинамике и как она связана с термометрией. Также рассмотрим термическое уравнение состояния, которое играет большую роль при рассмотрении термометрии. Важно отметить, что температура играет важную роль во всей механике сплошных сред, поскольку свойства материала являются функцией температуры.

В ходе развития термометрии понятие теплоты было отделено от понятия температуры, что привело к созданию калориметров — приборов для измерения выделяемого количества теплоты в проводимом процессе. Однако с теплотой все оказалось гораздо сложнее, поскольку теплота не является функцией состояния. Калориметр меряет количество теплоты, но нельзя сказать, что у вещества есть свойство теплота. Последующее развитие оказалось связанным с вопросом о максимальном коэффициенте полезного действия паровой машины и

взаимными превращениями теплоты и работы. Вместо теплоты и работы, которые не являются функциями состояния, появились две новые физические величины, внутренняя энергия и энтропия, которые характеризуют состояние вещества.

Мы рассмотрим расчет внутренней энергии и энтропии из экспериментальных данных из уравнения состояния и калориметрии. Правда, для практической работы более удобны новые термодинамические свойства — энтальпия и энергия Гиббса. Будет рассмотрено каким образом из экспериментальных данных составляются термодинамические таблицы, которые в том числе содержат энтропию вещества и которые используются для проведения расчетов равновесного состава.

С другой стороны, классическая термодинамика дает критерии достижения равновесия (неравенство Клаузиуса). Существование неравенства вызывает много вопросов. Так, можно нередко услышать, что классическая термодинамика применима только для равновесных состояний, что по сути дела отвергает неравенство Клаузиуса. Мы рассмотрим на двух простых примерах каким образом в классической термодинамике появляется возможность рассмотрения неравновесных состояний при использовании критериев равновесия.

Термодинамика не содержит времени в явном виде, но во многих случаях это является преимуществом, поскольку дает возможность быстрого решения практических задач. Мы рассмотрим пример оценки температуры пламени свечи, так называемой адиабатической температуры пламени. Здесь потребуются минимальная термодинамика растворов, которая в случае идеального газового раствора будет понятна на интуитивном уровне.

В заключение рассмотрим вопрос энтропии неравновесных состояний в классической термодинамике более подробно, поскольку это потребуются при обсуждении связей между термодинамикой и статистической механикой. В этой главе также будет дан краткий обзор неравновесной термодинамики и рассмотрена ее связь с классической.

Дополнительная информация

Физическая величина и эмпирический факт: Связь измерения физической величины с теорией физики на примере измерения длины. Наличие погрешности измерения позволяет говорить об эмпирической науке, отделенной от обсуждения картины мира.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/399920.html>

Глава 1.1. Температура и термическое уравнение состояния

Температура оказалось первой немеханической физической величиной, которая тем не менее важна для всех теорий механики сплошных сред. Эрнст Мах при рассмотрении истории термодинамики в книге *‘Принципы теории теплоты’* отдает приоритет в формальном введении температуры Джеймсу Максвеллу (1871 год); по всей видимости до Максвелла такое утверждение считалось очевидным. Определение Максвелла соответствует так называемому нулевому закону термодинамики, который обычно связывают с Фаулером и Гугенгеймом (1939 год).

Мы начнем с определения Максвелла, а затем перейдем к более общему понятию термического уравнения состояния, которое лежит в основе термометрии. Картинка Сади Карно позволяет дать наглядное представление необходимой мысленной модели и одновременно обсудить понятие идеального жидкостного и газового термометра. Далее рассмотрим историю термометрии. Интересно отметить, что большие погрешности измерений в начальный период сыграли полезную роль в формировании уравнения состояния идеального газа, которое в настоящее время лежит в основе температурной шкалы.

Утверждение о наличии термического уравнения состояния кажется примитивным: $f(t, V, p) = 0$, но эта простая математическая формулировка содержит в себе следствия, важные для экспериментальных исследований. Их рассмотрение одновременно показывает требования к уровню минимально необходимой математики при обсуждении классической термодинамики. В последнем разделе будет затронута концепция температурного поля, играющего важную роль во многих теориях механики сплошных сред, и роль нулевого закона в построении термодинамики.

- Максвелл о температуре
- Термическое уравнение состояния
- Из истории термометрии
- Уравнение состояния идеального газа и абсолютная температурная шкала
- Математика термического уравнения состояния
- От температуры к температурному полю

Максвелл о температуре

Приведу перевод из русского издания книги Максвелла *‘Теория теплоты’* 1888 года (он соответствует английскому тексту в первом издании 1871 года):

‘Определение температуры. — Температура тела есть его термическое состояние, рассматриваемое по отношению к способности сообщать теплоту другим телам.’

‘Определение высшей и низшей температуры. — Если два тела находятся в тепловом сообщении и одно из них теряет теплоту, а другое приобретает, то температура тела, теряющего теплоту, называется высшею, а температура тела, приобретающего теплоту, называется низшею температурою.’

‘Примечание. — Если ни одно из двух тел, находящихся в тепловом сообщении, не теряет и не приобретает теплоты, то температуры обоих тел называются равными. Оба тела называются тогда находящимися в тепловом равновесии.’

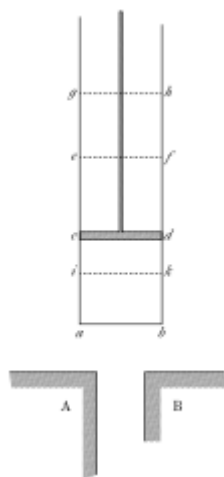
‘Закон равных температур. — Тела, температуры которых равны температуре одного и того же третьего тела, имеют равные температуры.’

Максвелл обобщает практику термометрии и дает формальное определение температуры. Важно отметить наличие двух частей в рассмотрении Максвелла. Закон равных температур вводит транзитивность температуры, а в определении высшей и низшей температуры содержится установление теплового равновесия. Без второго условия невозможно представить себе работу термометра — установление теплового равновесия является пререквизитом для введения практической температурной шкалы.

Правда, в определении температуры по Максвеллу присутствует теплота, что нарушает логику построения, поскольку до теплоты мы еще не дошли. Также температура в отличие от теплоты является характеристикой состояния вещества, теплота же характеризует изменение состояния вещества. Все сказанное Максвеллом справедливо, передача теплоты характеризует установление термического равновесия, но с точки зрения логики построения лучше убрать теплоту из определения температуры путем введения в рассмотрение термического уравнения состояния (ниже для краткости просто уравнение состояния).

Термическое уравнение состояния

Рассмотрим вновь рисунок из книги Сади Карно. Он будет хорошей визуализацией при рассмотрении уравнения состояния и тем самым поможет избавиться от теплоты в определении температуры Максвелла.



В этом разделе A и B будут телами, температура которых подлежит определению, а цилиндр с веществом под постоянным внешним давлением (поршень) будет играть роль термометра. Как уже упоминалось, предполагается, что физические величины объем (или высота вещества под поршнем) и давление уже известны, а также существуют методы измерения этих величин. Тогда введение теплового равновесия и температуры по Максвеллу для индивидуального вещества эквивалентно введению существования уравнения состояния:

$f(t, V, p) = 0$, где t — практическая температура, шкалу измерения которой еще предстоит выбрать, V — объем, p — давление.

Подключение термометра к телу А приводит к установлению теплового равновесия и тем самым изменению температуры термометра. Согласно уравнению состояния это должно привести к изменению объема (высоты вещества под поршнем) при постоянном внешнем давлении: $V(t, p)$. Объем вещества в термометре таким образом ставится мерой температуры, требуется только выбор шкалы измерений. Если перенос термометра от А к В не приводит к изменению объема, то из транзитивности температуры следует, что температура А и В одинаковы.

Сказанное не требует введения в рассмотрение теплоты, а также демонстрирует принцип работы газового и жидкостного термометра при постоянном давлении. Рисунок одно- временно задает мысленную модель идеального измерительного прибора. Предполагается, что геометрия корпуса не меняется с изменением температуры (не происходит теплового расширения), а шкала температур привязана к выбранному внешнему давлению.

Обычно в качестве внешнего давления используется атмосферное давление, но оно несколько меняется. Этим изменением можно пренебречь в жидкостном термометре, но оно существенно для газового термометра постоянного давления. При увеличении точности измерений также потребуются поправки на тепловое расширение корпуса термометра.

Из истории термометрии

Интерес к количественному измерению температуры возник в 17-ом веке и первые термометры были газовыми. Галилей, Отто фон Герике, Санторио, Дреббель и др. внесли вклад в усовершенствование газового термометра, но затем работа в этом направлении остановилась. Пришло осознание, что газовый термометр одновременно является барометром; другими словами его показания зависят в том числе от давления. Отмечу, что в то время эксперименты с давлением воздуха только начинались и параллельно шла работа по разработке барометра как измерительного прибора.

В результате в качестве рабочего тела в термометрии стали использовать жидкость — спирт или ртуть. Один из первых термометров был изготовлен во Флорентийской академии (1641 г.), далее следует отметить работы Даленсе, Галлея, Гюйгенса, Гука, Ренальдини и др. Наибольшего успеха в технологии изготовления надежных термометров достигли Фаренгейт и Реомюр (1740 г.). Для калибровки термометров применялись разные реперные точки и также использовались разные шкалы.

Отмечу проблему с реперной точкой, связанной с температурой кипения воды. Она зависит от давления и это было обнаружено достаточно быстро. Решение в данном случае достаточно простое — выбрать в качестве реперной точки температуру кипения воды при определенном давлении и вводить необходимые поправки при процедуре калибровки. В то же время следует упомянуть об еще одной серьезной проблеме тех лет — при фиксированном давлении температура кипения воды несколько менялась в зависимости от того, как проводился процесс кипения воды. Проблема была связана с перегревом воды и потребо-

вались специальные исследования для понимания происходящего и нахождения условий для кипения воды без перегрева.

Другая проблема с жидкостными термометрами была связана с тем, что расширение жидкостей происходит неравномерно. Это обнаружилось путем сравнения спиртового и ртутного термометра между собой. Каждый из них калибровался по температурам замерзания и кипения воды, после чего шкала делилась на равные интервалы. Сделанные таким образом ртутный и спиртовой термометр показывали разные температуры в промежутке от нуля до ста градусов Цельсия. Причина отличия связана с непостоянством коэффициента термического расширения — он оказался функцией температуры. Специальные исследования показали, что расширение ртути более равномерно и для калибровки стал использовать ртутный термометр.

Тем не менее, необходимость выбора рабочего вещества термометра поднимала вопрос о температурной шкале, независимой от вещества, используемого в термометре. Так, ртуть имела ограничение, связанное с температурой замерзания и кипения. По мере становления термометрии эти пределы были достигнуты и стал вопрос, каким образом можно проводить измерения температуры ниже температуры замерзания и выше температуры кипения ртути. Таким образом в конце 18-ого — начале 19-ого века возобновился интерес к газовому термометру. К этому времени стали понятны принципы измерения давления, поэтому появилась надежда, что уравнение состояния газа позволит ввести универсальную температурную шкалу.

Уравнение состояния идеального газа и абсолютная температурная шкала

Параллельно со становлением методов измерения температуры и давления шло изучение уравнения состояния газа. Появился насос, который позволил изменять давление, а также стало возможным регулировать температуру газа. В этом случае картинка Сади Карно выше получает другую интерпретацию — экспериментатор задает внешние условия (температуру и давление) и следит за изменением объема: $V(t, p)$. Другой вариант — контроль внешних условий температуры и объема и измерение давления: $p(t, V)$.

В самом начале был известен только один газ, воздух (в случае постоянства состава его поведение не отличается от индивидуального вещества). По мере открытия химиками других газов стали изучаться их уравнения состояния, но в силу недостаточной точности измерения сложилось представление о существовании универсального уравнения состояния для всех газов. В современном виде:

$$pV = nR(t + a)$$

где n — это число молей (отношение массы к молекулярной массе), R — универсальная газовая постоянная, a — константа, значение которой зависит от выбора практической температурной шкалы.

Более точные измерения физика Анри Виктора Реньо в середине 19-ого века показали, что поведение разных газов несколько отличается друг от друга и от предполагаемого универсального уравнения состояния газа выше. В то же время было показано, что поведение газа при понижении давления стремится к универсальному состоянию, поэтому во второй

половине 19-ого века появился термин ‘уравнение состояния идеального газа’. Молекулярно-кинетическая теория дает объяснение наблюдаемым эффектам — уравнение состояния идеального газа отвечает газу без взаимодействий между молекулами, что достигается при малых концентрациях (малых давлениях).

Несмотря на отличие уравнения состояния идеального газа от реальных газов именно оно стало использоваться для построения абсолютной температурной шкалы. Введение такой шкалы напрашивается уже из формы уравнения, поскольку при $t = -a$ получается нулевой объем газа, и тем самым появляется мысль о введении абсолютной температуры: $T = t + a$.

Это получило обоснование в классической термодинамике и будет рассмотрено в следующей главе. Отношение функций температур практической шкалы связывается с максимальным коэффициентом полезного действия тепловой машины. При введении абсолютной температурной шкалы максимальный коэффициент полезного действия становится равным отношению температур, измеренных в этой шкале. Важно, что такая абсолютная температурная шкала совпадает с абсолютной температурой T в уравнении состояния идеального газа.

Отличие поведения реальных газов от уравнения состояния идеального газа приводит к необходимости введения поправок при использовании реальных газов в качестве рабочего тела термометра. Молекулярно-кинетическая теория подсказывает вид уравнения состояния для реальных простых газов и метрологи в конечном итоге могут использовать газовый термометр с реальными газами путем введения поправок на неидеальность поведения этих газов. Такова непростая работа метрологов, поправка поправку подгоняет, но в любом случае именно газовый термометр рассматривается как наиболее точное устройство для измерения температуры, а уравнение состояния несуществующего идеального газа служит основой для принятой температурной шкалы.

Математика термического уравнения состояния

Рассмотрим уравнение состояния в общем виде. Это позволит в том числе сформулировать минимальные требования к знанию математики при понимании классической термодинамики — математический анализ функции двух переменных. Для понимания последующего изложения требуется, как минимум, общее понимание записанных в этом разделе уравнений.

Уравнение состояния можно выразить тремя способами: $V(T, p)$, $p(T, V)$ или $T(V, p)$. Формально это три разные функции, но они являются выражением одного уравнения состояния, поскольку они могут быть преобразованы друг в друга. Решение практических задач предполагает знание уравнения состояния, то есть, наличия экспериментальных данных. Проведение экспериментов связано с определением термических коэффициентов, по сути дела производных уравнения состояния.

В общем случае при изменении состояния вещества вначале возникают градиенты температуры и давления (поле температур и поле давлений), но далее через некоторое время система приходит в состояние равновесия — значение давления и температуры

выравниваются и становятся однородными. Уравнение состояния относится только к конечным равновесным состояниям.

Рассмотрим дифференциал объема $V(T, p)$:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

Две частные производные показывают зависимость объема от изменения температуры и давления соответственно. В записанном уравнении отсутствует время, что подчеркивает вышесказанное обстоятельство — производные связывают между собой однородные равновесные состояния вещества.

Для удобства производные нормируются, что дает следующие термические коэффициенты:

Коэффициент объемного расширения	$\alpha_V = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
Изотермический коэффициент сжатия	$\kappa_T = - \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
Относительный коэффициент давления	$\alpha_p = \left(\frac{1}{p} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_T$

При нормировке часто используются фиксированные значения объема и давления (V_0 и p_0), но это не оговаривается в определениях термических коэффициентов.

В целом три варианта уравнения состояния должны привести к шести производным и тем самым к шести термическим коэффициентам. Между ними существует связь, которая следует из математики. Рассмотрим две функции $y(x, z)$ и $x(y, z)$, которые получаются преобразованием друг из друга. Между частными производными этих функций существует связь — для краткости это соотношение будет называться инвертером:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1 / \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z$$

Это уравнение позволяет из трех термических коэффициентов выше найти три недостающие термические коэффициента — следует просто взять обратные величины.

Более того, есть только два независимых термических коэффициента в силу еще одного соотношения для трех функций, $x(y, z)$, $y(x, z)$ и $z(x, y)$, которые получаются преобразованием друг из друга. Для краткости оно будет называться пермутером:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

Использование пермутера вместе с инвертером позволяет найти связь между тремя термическими коэффициентами выше:

$$\alpha_p = \frac{\alpha_V}{p \kappa_T}$$

Представим себе, что были проведены три независимых эксперимента по измерению трех термических коэффициентов. Математика, следующая из предположения о существовании термического уравнения состояния, требует, чтобы между ними выполнялось уравнение выше. Если эксперименты показывают отличие, выходящее за пределы ошибок измерения, то следует проверить условия проведения экспериментов. Возможно, что где-то что-то пошло не так. Если же разница остается, то по всей видимости это означает, что в рассматриваемом объекте требуется введение дополнительных переменных — трех переменных не хватает.

Связи между термическими коэффициентами не ограничивается вышесказанным. Для перехода к следующему шагу требуется указать, что термические коэффициенты (производные) на самом деле являются функциями — их можно рассматривать постоянными только при небольшом отклонении от измеряемого состояния. Вторую смешанную производную функции можно образовать двумя способами, значение же смешанной производной не зависит от порядка дифференцирования. На примере дифференцируемой функции $z(x,y)$:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

Для наглядности выпишу дифференциал dz в виде, где первые производные обозначены как функции f_1 и f_2 :

$$dz = f_1(x, y) dx + f_2(x, y) dy$$

Тогда равенство смешанных производных будет выглядеть таким образом:

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial f_2}{\partial x} \right)_y$$

Две производные (два термических коэффициента) в целом независимы — из одной нельзя получить вторую. Но между их функциональными зависимостями есть определенная связь в силу независимости смешанной производной от порядка дифференцирования.

В заключение скажу, что среди дифференциалов двух переменных в математике (предпоследнее уравнение выше) появляются объекты, для которых последнее равенство не выполняется. В этом случае говорят о неполном дифференциале, которому нельзя поставить в соответствие функцию состояния $z(x,y)$. Неполный дифференциал можно проинтегрировать, но интеграл будет зависеть от пути интегрирования, а также интеграл по замкнутому контуру не будет равен нулю. Последнее уравнение можно рассматривать как критерий, по которому можно определить, является ли дифференциал полным или нет. В термодинамике к таким объектам относится теплота и работа — они не являются функциями состояния.

От температуры к температурному полю

Понятие температуры обобщается на случай градиента температур путем введения температурного поля, когда предполагается, что каждая точка сплошной среды имеет свою температуру, при этом температура меняется от точки к точке непрерывным образом.

Примером является уравнение теплопроводности Фурье, в котором поле температур играет ключевую роль. Современная физика задает границы использования поля температур, характерную величину длины, переход за границу которой делает это понятие неприменимым.

В этом разделе рассмотрим вопрос измерения температуры в поле температур при условии, что размер термометра превышает характерную величину длины выше. Это само по себе на первый взгляд требует совмещение несовместимого — условие установления теплового равновесия накладывается на случай с наличием градиентов температуры, то есть, с отсутствием теплового равновесия.

Начнем с температуры на границе рассматриваемого температурного поля. Предположим, что рабочее тело на картинке Сади Карно подключено одновременно к двум термостатам А и В с разными температурами, которые прикладываются к разным сторонам тела. Внутри тела устанавливается градиент температур между двумя заданными температурами, но в этом случае нетрудно представить измерение температур термостатов.

Следующий шаг требует введения в рассмотрение небольшого термометра, поскольку жидкостный и газовый термометр слишком велики. Попытка их использования в температурном поле приведет к градиентам температуры внутри самого термометра. Поэтому рассмотрим термопару, термометр, работающий на принципе термоэлектрического эффекта. В идеальной модели термопары спай изображается точкой, но на самом деле он имеет вполне определенные размеры, превышающие минимальную характерную длину.

Использование термопары для измерения температуры в середине тела связано с несколькими проблемами. При подсоединении спая к телу существует термический контакт, подключение несколько меняет температурное распределение, а также в конечных размерах спая существует небольшой градиент температуры. В этом смысле схема идеального измерительного прибора становится формально недостижимой, но можно оценить дополнительные неопределенности и учесть их в погрешности измерений.

Рассмотрение выше опирается на представление о локальном тепловом равновесии между спаем и местом измерения температуры. Существует поле температур, но в области подключения термопары можно говорить о средней температуре, которая адекватно характеризует температуру в этой области. В таких рамках мысленную модель температурного поля в рамках перечисленных ограничений можно использовать при рассмотрении проводимых экспериментов.

В любом случае температура и градиенты температуры (температурное поле) входят в теории механики сплошных сред. Можно предположить, что это обстоятельство было одной из причин, почему в 19-ом веке не был введен термин нулевой закон термодинамики — температура принадлежала не только термодинамике, а всей механике сплошных сред. Фаулер и Гугенгейм при введении термина нулевой закон термодинамики в 1939 году по всей видимости забыли об этом обстоятельстве.

В заключение еще один момент, который появится в следующих главах при рассмотрении построения термодинамики. Установление теплового равновесия закладывается изначально и оно будет необходимо даже при рассмотрении первого закона, в котором рассматривается

переход из одного равновесного состояния в другое. Далее во втором законе вводится абсолютная шкала температур (T); второй закон дает возможность определить температуру как производную внутренней энергии по энтропии: $T = (\partial U / \partial S)_V$, а в заключение второй закон позволяет доказать установление теплового равновесия из неравенства Клаузиуса. Таким образом, структура классической термодинамики для многих, в особенности для математиков, представляется не идеальной. При рассмотрении этого вопроса важно не забывать про локальное равновесие, про связь температуры с полем температур и с теориями механики сплошных сред.

Информация

При написании использованы заметки ниже; они содержат дополнительную информацию и ссылки на первичные источники.

[Установление равновесия и минус первый закон термодинамики](#): Обсуждение статьи ‘Происхождение асимметрии во времени в термодинамике: Минус первый закон’. Нулевой закон по Фаулеру и Гугенгейму, 1939. Определение температуры Максвеллом, 1871. Механика сплошных сред.

[Температура, термометр и практическая температурная шкала](#): Рассмотрение вопросов ‘Что такое температура?’ и ‘Что считается измерением температуры?’ в контексте истории измерений температуры. Историческое развитие или сложившаяся теория разрывают герменевтический круг.

[Хасок Чанг: Изобретение температуры](#): Четыре эпизода из истории термометрии — температура кипения воды, поиск правильной шкалы, выход за границы ртутного термометра, поиск теории. Анализ книги в рамках проблемы координации ван Фраассена.

[Уравнение состояния идеального газа](#): Рассмотрена история становления уравнения состояния идеального газа. Уравнения приведены с использованием шкалы Цельсия — это соответствует виду уравнений, используемых в ходе истории.

[Проблема координации. Температура как физическая величина](#): Математика, физика и измерение. Измерение температуры в настоящее время. История термометрии. Проблемы выбора рабочего вещества для термометра. Температура, теплота и термодинамическая шкала.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/399920.html>

Глава 1.2. От теории теплорода к термодинамике

В этой главе будут рассмотрены основные события, которые привели к появлению величины теплоты (вторая половина 18-ого века), а затем к пониманию, что теплота и работа не являются функциями состояния и введению взамен функций состояния внутренней энергии и энтропии (вторая половина 19-ого века).

Большую роль в произошедшем сыграли паровые машины, которые появились уже в 18-ом веке. Правда, в 18-ом веке становление величины теплоты и появление калориметрии не было связано с развитием паровых машин. Сади Карно предложил теорию идеальной паровой машины в 1824 году и это послужило отправной точкой для появления классической термодинамики. Мы рассмотрим основные этапы становления термодинамики.

Законы термодинамики появились при рассмотрении работы идеальной паровой машины по циклу Карно. Я не буду разбирать эти выкладки, а сразу же приведу выражения для первого и второго закона в дифференциальной форме с разбором того, что потребуется для изложения в последующих главах. Отдельно будут разобраны особенности идеализации, введенной Карно, связанные с введением равновесных и обратимых процессов. Требуется понять связь интегралов от дифференциальной формы первого и второго закона с поведением веществ.

Основным препятствием для изучения термодинамики являются попытки получить наглядный ответ на вопрос ‘что такое энтропия’ сразу же при рассмотрении формулировки второго закона. Нередко это приводит к заявлениям о недостатках термодинамики, которые стараются исправить без изучения термодинамики. Я ограничусь примером картезианцев, которые сходу объявили силу притяжения Ньютона ‘окультированной силой’ и старались найти свое решение без изучения механики Ньютона — не следует брать с них пример.

- Паровые машины
- Теплота и калориметрия
- Основные этапы становления термодинамики
- Первый и второй законы термодинамики
- Равновесные и обратимые процессы

Паровые машины

Начну с выразительной цитаты Сади Карно из его единственной работы 1824 года ‘Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу’:

‘Железом и огнем, как известно, питаются и поддерживаются механические производства. В Англии, может быть, нет ни одного промышленного заведения, существование которого не было бы основано на употреблении этих двух агентов в их широком использовании. Отнять у Англии в настоящее время ее паровые машины — означало бы разом отнять у нее железо и уголь, отнять у нее все источники богатства, уничтожить все средства к процветанию, это означало бы уничтожить эту великую мощь. Уничтожение флота, который она считает своей главной опорой, было бы для нее менее гибельным.’

Первая паровая машина Ньюкомена стала использоваться для откачки воды в угольных шахтах в Англии с 1712 года. Эта конструкция осталась без изменения до нового усовершенствованного дизайна паровой машины Джеймса Уатта (1780-ые годы). Однако в 18-ом веке существование паровых машин не оказало влияние на становление понятия теплоты, поскольку в работе машины участвовало слишком много взаимосвязанных процессов:

- Сгорание угля (понятие энергетика химических реакций не существовало, при этом в ходу была теория флогистона);
- Испарение/кипение воды и конденсация пара (теории фазовых превращений не существовало);
- Пар выступал в качестве рабочего тела (свойства пара не были изучены);
- Нагревание и охлаждение цилиндра и котла (понятия теплоты, температуры, теплопроводности и теплоемкости находились в становлении);
- Сопоставление количества сожженного угля с массой поднятой воды (понятия работа и энергия еще не сформировались, закон сохранения энергии отсутствовал).

С другой стороны, в 19-ом веке необходимые теории стали появляться; хотя технологии во многом еще продолжали разрабатываться благодаря интуиции и смекалке инженеров. Правда, в 19-ом веке связь между инженерами и учеными была гораздо более тесной, чем сейчас, а нередко один человек был одновременно инженером и ученым. Отмечу учебник по классической термодинамике Анри Пуанкаре (первое издание 1892 г), в котором есть глава, посвященная паровым машинам. В ней Пуанкаре показывает себя прекрасным инженером. Он профессионально рассматривает коэффициент полезного действия паровых машин с учетом всех стадий, разбирает вклад цикла Карно и анализирует возможности повышения эффективности всей паровой машины с точки зрения термодинамики.

Теплота и калориметрия

Понятие теплоты появилось в ходе опытов по смешению теплых и холодных жидкостей. Так, Георг Рихман в Санкт-Петербургской академии опубликовал правило для смешения горячих и холодных количеств воды в 1750 году:

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}$$

где m_1 и m_2 обозначают массы смешиваемых частей воды, а t_1 и t_2 — их начальные температуры. Понятие теплоты появилось позже в работах Джозефа Блэка, Иоганна Вильке и других. Было показано, что правило Рихмана не работает при смешении горячей воды и холодной ртути, а также при смешении теплой воды и льда. Начнем с последнего, поскольку этот эффект более наглядно показывает, что выделение / поглощение теплоты может происходить при постоянной температуре. Эффект постоянства температуры при плавлении льда был замечен до Блэка, но именно он ввел в ход понятие скрытой теплоты, под этим понималась теплота фазового перехода. Далее было установлено, что скрытая теплота связана со всеми известными в то время фазовыми переходами.

Следующий шаг был связан с введением понятия теплоемкости тела. Разным жидкостям при смешении до достижения теплового равновесия требовалось разное количество тепла. Использование теплоемкостей позволило обобщить правило Рихмана на смешение любых тел:

$$t = \frac{m_1 C_1 t_1 + m_2 C_2 t_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2}$$

где дополнительно введены удельные теплоемкости C_1 и C_2 . В случае смешения воды они одинаковы и в этом случае получается правило Рихмана. В случае смешения ртути и воды они разные и без их использования невозможно описать наблюдаемые результаты.

Для практического использования уравнения выше была введена единица теплоты. Одна калория определялась как теплота, необходимая для нагревания одного грамма воды на один градус по Цельсию; таким образом удельная теплоемкость воды получилась равной единице. Принятая теплоемкость воды давала возможность для определения теплоемкостей других тел и скрытых теплот. Антуан Лавуазье и Пьер-Симон Лаплас предложили универсальную конструкцию калориметра в 1780 году (ледяной калориметр), который активно использовался для измерения теплоты в 19-ом веке, в том числе для определения теплоты, выделяющейся при сгорании веществ.

Идеальный измерительный прибор, соответствующий ледяному калориметру, представляет собой лед при температуре плавления льда, 0°C , внутри которого происходит процесс охлаждения вещества от исходной температуры до 0°C . Количество теплоты равно удельной теплоте плавления льда умноженной на массы образовавшейся воды. Другой вариант — протекание реакции сгорания в сосуде внутри льда. В этом случае из массы образовавшейся воды получается теплота сгорания реакции. Есть много технических сложностей, в силу которых точность ледяного калориметра невелика, и в настоящее время используются другие приборы. Однако понимания калориметрии на уровне ледяного калориметра должно быть достаточно для нашего рассмотрения классической термодинамики.

Попытка привязать теплоту как физическую величину к калориметру соответствует теории теплорода, которая вошла в ход с работ Лавуазье и оставалась в силе в первой половине 19-ого века. Математически теория теплорода сводится к введению теплоты как функции состояния. В случае чистого вещества есть две независимые переменные и таким образом постулируется существование калорического уравнения состояния, например, в переменных температура и объем: $Q(T, V)$. В этих рамках считается, что калориметрия измеряет изменение теплоты между двумя состояниями:

$$Q_2 - Q_1 = \Delta Q$$

Но последующие исследования показали, что невозможно согласовать такую гипотезу с экспериментами — теплота не является функцией состояния. Запись ΔQ в современных учебниках и статьях является явной ошибкой. Необходимые эксперименты для такого заключения были проведены уже в начале 19-ого века (свободное расширение газа, Гей-Люссак, 1807 г.), но в силу отсутствия альтернатив теория теплорода осталась, а эксперимент Гей-Люссака был проигнорирован.

Для сравнения — в механике в то время существовал принцип невозможности вечного двигателя, но энергия в современном понимании не сохранялась. Маятник под действием сил трения останавливался; тело, падающее на Землю, вначале набирало скорость и приобретало живую силу (эквивалент кинетической энергии в терминологии Лейбница), но затем после удара о Землю живая сила пропадала. Возможно, что это было одной из причин, почему в механике отсутствовала энергия как физическая величина; она появилась только после появления формулировок первого закона термодинамики.

Основные этапы становления термодинамики

В ходе создания термодинамики участвовало много ученых, но я ограничусь минимальным количеством имен. Уильям Томсон в те времена еще не был лордом Кельвиным, поэтому он останется как Томсон.

Цикл Карно в рамках теории теплорода (Карно, Клапейрон, Томсон)

Сади Карно ввел теорию идеальной тепловой машины в 1824 году. Его дневники показывают, что он сомневался в правильности теории теплорода, но ничего другого не было. Поэтому в своей работе он обратился к аналогии с падением воды — теплота переходит от высокой к низкой температуре и своим падением она производит работу. Труд Карно остался незамеченным и только работа Бенуа Клапейрона в 1834 году привлекла внимание к идеям Карно.

Гений Сади Карно проявился в том, что он смог предложить модель идеальной тепловой машины, разработанной для удобства анализа, но при этом можно было сделать выводы о работе реальных тепловых машин. Карно опирался на принцип невозможности вечного двигателя. Это позволяет доказать, что 1) максимальный коэффициент полезного действия тепловой машины (к.п.д.) не зависит от вещества рабочего тела; 2) в реальных машинах к.п.д. будет меньше, чем в идеальной. Именно последнее обстоятельство в конечном итоге приводит к появлению неравенства для энтропии.

Для получения максимального к.п.д. следовало убрать все возможные потери, что в свою очередь привело к исчезновению времени в явном виде в термодинамическом обратимом процессе; обратимый процесс противопоставляется необратимому процессу. Этот вопрос будет рассмотрен отдельно.

Уильям Томсон был настолько вдохновлен результатом независимости максимального к.п.д. от рабочего тела, что в 1848 году он на основе работ Клапейрона / Карно предложил на основе теории теплорода абсолютную шкалу температур; кстати, в этой работе он не соглашался с возможностью превращения теплоты в работу.

Тепловой эквивалент работы (Майер, Джоуль, [Гельмгольц](#))

В калориметрии была введена единица теплоты калория. В механике систематическое употребление термина работа появляется с 1826 года в статьях Жана-Виктора Понселе, например работа по подъему груза ($m g h$). В настоящее время единица работы названа в честь одного из участников событий того времени, Джеймса Джоуля, поэтому на

современном языке требовалось найти соответствие между калорией и джоулем; современное значение $1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж}$.

Первым показал эквивалентность работы и теплоты врач Роберт Майер в 1842 году. Семейный пивовар Джеймс Джоуль с молодости проявлял интерес к науке и технике. Именно он провел первые эксперименты по измерению механического эквивалента теплоты в 1843 году. Джоуль в конце концов смог привлечь Томсона на свою сторону, что в свою очередь помогло обратить внимание других физиков к этой идее. [Герман Гельмгольц](#) в 1847 году опубликовал работу, в которой в общем виде подчеркивалась сохранение энергии (в современной формулировке) при проведении разных физических процессов.

Как уже упоминалось, понятие энергии еще не существовало. Поэтому во всех трех работах речь шла о сохранении силы. Возможно, что именно это обстоятельство вызывало сомнения других физиков. Так, работы Гельмгольца и Джоуля были отвергнуты научными журналами и они опубликовали свои работы за свой счет. Майер с трудом добился публикации в 'Анналах химии и фармакологии', а далее также издавал книги за свой счет.

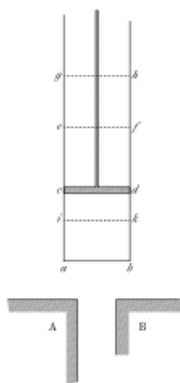
Законы термодинамики (Клаузиус и Томсон)

Основы современной классической термодинамики заложены работами Рудольфа Клаузиуса и Уильяма Томсона в период от 1850 до 1865 года, при этом основная роль принадлежит Клаузиусу. Были сформулированы два закона термодинамики, которые устанавливали существование двух функций состояния — внутренней энергии и энтропии. Параллельно было показано, что ни теплота, ни работа не являются функциями состояния.

Ранее мы рассмотрели, что для чистого вещества температура, давление и объем связаны между собой термическим уравнением состояния. Первый закон термодинамики вводит новую функцию состояния, внутреннюю энергию (U), с ней связывается калорическое уравнение состояния. Второй закон вводит функцию состояния энтропию (S), при этом оказывается что для ее определения достаточно имеющихся термического и калорического уравнений состояния. В то же время состоянию вещества нельзя приписать ни теплоту, ни работу. Они появляются в ходе перехода вещества из одного состояния в другое, но их нет в состоянии вещества.

Первый и второй законы термодинамики

Начнем рассмотрение со знакомого рисунка Карно:



Идеализация Карно при нахождении максимального к.п.д. требует, что температура и давление в веществе рабочего тела остаются однородными и в ходе процесса не возникают градиенты температуры и давления. Кроме этого тела А и В выступают в качестве идеальных источников теплоты — температура этих тел при теплообмене не меняется.

Идеальные процессы в цикле Карно называются равновесными (квазистатическими) или обратимыми процессами. Равновесный процесс обращает внимание только на состояние вещества рабочего тела, температура и давление остаются однородными в ходе процесса. Термин обратимый процесс требует большего, он включает в себя рассмотрение всей системы, включая идеальные источники теплоты А и В. Предполагается, что после совершения обратимого процесса в одну, а затем в обратную сторону, получается то же самое исходное состояние всей системы, включая состояния идеальных источников теплоты.

Должно быть понятно, что равновесные / обратимые процессы неосуществимы практически, потому что для движения поршня в ту или иную сторону требуется разница в давлении, а для теплообмена необходима разница температур. Это с неизбежностью будет вести к возникновению градиентов температуры и давления в веществе рабочего тела. Такие процессы будут считаться неравновесными и доказываем, что в этом случае к.п.д. будет меньше максимального. Более подробно идеализация, связанная с введением равновесных и обратимых процессов, и трудности ее понимания будут рассмотрены в следующем разделе.

Первый закон термодинамики связывает изменение внутренней энергии с теплотой (Q) и работой (W). Согласно рекомендациям ИЮПАК теплота и работы считаются положительными, когда они увеличивают внутреннюю энергию вещества, поэтому в настоящее время первый закон выглядит таким образом:

$$dU = dQ + dW$$

В старых учебниках можно увидеть минус перед работой, поскольку ранее было другое соглашение о знаке работы. Этот минус в настоящее время ушел в выражение для работы:

$$dW = -p_{ex}dV$$

В общем случае работа рабочего тела вычисляется через внешнее давление на поршне (p_{ex}), поскольку в неравновесном процессе внутри вещества рабочего тела возникает поле давлений. Запись выше позволяет корректно вычислить работу, совершенную рабочим телом или над рабочим телом в неравновесном процессе. В равновесном процессе давление над поршнем равно однородному давлению внутри вещества.

Дифференциалы теплоты и работы являются неполными и поэтому иногда их записывают несколько в другом виде, хотя с точки зрения математики это такие же бесконечно малые, как и другие дифференциалы. Отличие получается при интегрировании — интеграл зависит от пути интегрирования, поэтому значение интеграла нельзя записать как разницу начального и конечного состояния:

$$\Delta U = Q + W$$

Также интеграл по замкнутому контуру для работы и теплоты не будет равен нулю в отличие от внутренней энергии:

$$0 = Q + W$$

Уравнение в таком виде соответствует завершению одного цикла Карно, когда состояние вещества рабочего тела пришло в исходное состояние. Внутренняя энергия есть функция состояния и поэтому разность равна нулю, состояние одно и то же — интеграл по замкнутому контуру для функции состояния обязан быть равным нулю. В то же время теплота превращается в работу или работа в теплоту — интеграл по замкнутому контуру для работы и теплоты не равен нулю, что еще раз подчеркивает невозможность записи знака Δ в этом случае.

Энтропия связана с теплотой по второму закону термодинамики:

Обратимый процесс	$dS = \frac{dQ}{T}$
Необратимый процесс	$dS > \frac{dQ}{T_{\text{ex}}}$

Приведенные уравнения являются одновременно определением энтропии и в этом смысле уравнения содержат скрытый ответ на вопрос, что такое энтропия. Понимание значения введенной функции состояния можно достичь только путем проработки примеров использования этих уравнений, что будет сделано в последующих двух главах. Отмечу, что приведенные выражения второго закона эквивалентны с таковыми при рассмотрении по циклу Карно: отличие только в том, что в цикле Карно получаются интегралы по замкнутому контуру.

Второй закон состоит из двух частей и следует начать с того, что энтропия в обеих частях имеет одно и то же значение — это свойство вещества, то есть, это функция состояния. В этом отличие энтропии от теплоты в правой части уравнения, поскольку теплота не есть свойство вещества. Тем самым знак неравенства во второй части относится не к энтропии, а к теплоте. Изменение энтропии от состояния 1 до состояния 2 является одним и тем же для обратимых и необратимых процессов при условии, что состояния 1 и 2 одни и те же в обоих процессах.

Отличие обратимого от необратимого процесса в уравнениях второго закона связано с состоянием идеального источника тепла (тела А и В) — эта идеализация будет более подробно рассмотрена в следующем разделе. Следует обратить внимание, что в случае необратимого процесса в неравенстве стоит температура идеального источника тепла (T_{ex}), а не температура вещества. Это обстоятельство позволяет включить в рассмотрение необратимые процессы в рабочем теле в случае наличия градиентов температуры.

В следующей главе ‘*Термодинамические свойства веществ*’ теплота будет исключена из рассмотрения путем перехода к функциям состояния и использования основного уравнения термодинамики, которое объединяет первый и второй закон. Это позволит связать определение энтропии вещества с проводимыми экспериментами и тем самым решить проблему координации: второй закон говорит, что такое энтропия, связь с экспериментами в следующей главе покажет, что можно считать измерением энтропии. После этого в главе ‘*Неравенство Клаузиуса как критерий равновесия*’ будут приведены примеры использования

второй части второго закона в виде основного неравенства термодинамики как критерия самопроизвольного процесса и одновременно как критерия установления равновесия.

Равновесные и обратимые процессы

Начну рассмотрение с выражения для максимальной работы, производимой рабочим телом ($A = -W$). Под интегралом стоит термическое уравнение состояния рабочего тела $p(V, T)$, которое связывает внутреннее давление (p) с температурой (T) и объемом (V):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) dV$$

Теперь требуется сформулировать необходимую идеализацию в виде мысленной модели, которая соответствует нахождению такого интеграла. При реальном движении поршня в рабочем теле возникают градиенты температуры и давления. В уравнение выше предполагается однородность давления и температуры в рабочем теле; таким образом первый шаг идеализации связан с пренебрежением градиентов температуры и давления. Это можно представить в виде очень медленного движения поршня, когда температура и давление рабочего тела остаются практически однородными.

Второй шаг идеализации связан с внешним давлением над поршнем, поскольку выражение для работы должно содержать именно это давление (p_{ex}). Приведенное выражение для максимальной работы требует, чтобы однородное давление рабочего тела в ходе процесса оставалось равным внешнему давлению. На первый взгляд возникает противоречие. С одной стороны, идеализация требует механического равновесия состояния рабочего тела (внутреннее давление равно внешнему давлению), с другой, протекание реального процесса требует отличия двух давлений; только в этом случае можно ожидать самопроизвольного передвижения поршня в сторону с меньшим давлением.

В этот момент вводится понятие квазистатического процесса, когда внешнее давление меняется небольшими порциями. Обычный образ связан с горой песка над поршнем; далее мы убираем или прибавляем песчинку в ходе процесса расширения или сжатия. Предельный переход получается при устремлении размера песчинки к бесконечно малому, что приводит нас к искомому интегралу выше, когда объем и давление рабочего тела связаны термическим уравнением состояния и когда в пределе внутреннее и внешнее давления равны между собой.

Обычное возражение сводится к тому, что такой предельный переход делает процесс невозможным, поскольку считается, что для перехода из одного равновесного состояния в другое требуется нарушение состояния равновесия. Однако этот аргумент смешивает мысленную модель с миром. Никто не спорит, что для протекания реального процесса требуется нарушить состояния равновесия. В то же время ничто не мешает вычислить интеграл выше и представить себе именно такое изменение в мысленной модели, соответствующей рисунку выше. В этом смысле равновесный процесс не есть самопроизвольный процесс, он не происходит сам по себе; равновесный процесс связывается с силой мысли, необходимой для взятия интеграла.

В случае изотермических процессов требуется дополнительно рассмотрение теплообмена, поскольку согласно первому закону термодинамики перемещение поршня связано с теплообменом (Q — количество теплоты, ΔU — изменение внутренней энергии):

$$Q = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) dV$$

В случае адиабатических процессов $Q=0$ (рабочее тело отключено от нагревателя или холодильника), в случае изотермических процессов с необходимостью $Q \neq 0$.

Вначале несколько слов про идеальный источник теплоты. Эти объекты также являются продуктами идеализации — требуется вообразить настолько большие объекты с заданными температурами, что отдача или прием энергии в виде теплоты не изменяет температуру этих объектов. Таким образом подсоединение рабочего тела к одному из этих объектов позволяет организовать изотермический процесс, когда несмотря на теплообмен температура нагревателя и соответственно рабочего тела не будет меняться.

В данной ситуации следует отметить, что не всякий квазистатический процесс является обратимым — для термодинамической обратимости требуется квазистатический процесс, но этого недостаточно. Понятие термодинамической обратимости включает в себя не только состояние рабочего тела, но и состояние всех остальных объектов в системе. Идея обратимого процесса в том, что исполнение цикла Карно вначале в одном направлении, а потом в противоположном должно привести все объекты в системе в исходное состояние.

Такое будет возможно, если температура рабочего тела в ходе изотермического процесса равна температуре нагревателя. Это обстоятельство связано с уравнением, связывающим количество теплоты и изменение энтропии в изотермическом процессе: $Q = T\Delta S$. Формально в этом уравнении должна стоять температура нагревателя и если она отличается от температуры тела, то это будет приводить к необратимому увеличению энтропии всей системы. С другой стороны, для теплообмена между нагревателем и рабочим телом в реальном мире требуется разность температур, поскольку теплота в самопроизвольном процессе передается только от более горячего к более холодному телу. Если два тела имеют одинаковые температуры, то они находятся в состоянии теплового равновесия и поток теплоты между ними равен нулю.

По сути дела при рассмотрении изотермического процесса требуется предельный переход, аналогичный таковому в случае внешнего давления. Следует начать с небольшой разницы температур, обеспечивающей передачу теплоты в нужном направлении, а потом устремить эту разницу к бесконечно малой величине. При переходе к нулю, когда в уравнении выше температура рабочего тела равняется температуре нагревателя в уравнении остается количество теплоты, необходимое для проведения изотермического процесса. Таким образом при рассмотрении обратимых процессов мы обязаны считать, что при изотермическом процессе происходит теплообмен между нагревателем и рабочим телом даже при равенстве температур между ними.

Напомню, что задача Карно состояла в нахождении выражения для максимального коэффициента полезного действия тепловой машины. Предельные переходы, рассмотренные

выше, позволили решить эту задачу. У реальных тепловых машин коэффициент полезного действия всегда будет меньше, а использование предельного перехода позволяет утверждать, что полученный таким образом к.п.д. является пределом, который получается при уменьшении потерь до нуля.

Рассмотрим в качестве примера маятник. Представление о невесомой нерастяжимой нити, а также замена тела материальной точкой приводит к простому уравнению движения мысленной модели, а устранение всех сил трения приводит к бесконечным колебаниям. В этом случае идеализации осуществляется в духе предельного перехода. Аналогичный переход совершил Карно при построении идеальной тепловой машины. Разница только в том, что предельный переход Карно приводит к отсутствию времени в конечных уравнениях, поэтому для мысленного движения в обратимых процессах в цикле Карно требуется сила мысли для вычисления соответствующих интегралов.

Информация

При написании использованы заметки ниже; они содержат дополнительную информацию и ссылки на первичные источники.

Теплота и калориметрия: История отделения понятия теплоты от понятия температуры. Правило Рихмана, скрытая теплота Блэка, теплоемкости тел. Калориметрия, термохимия и закон Гесса. Обсуждение результатов.

От паровой машины Ньюкомена к модели идеальной тепловой машины: В качестве примера рассмотрен принцип работы паровой машины Ньюкомена. Приведены главные идеи Сади Карно, которые привели к созданию идеальной модели тепловой машины.

От теории теплорода к термодинамике: Теория теплорода и принцип невозможности вечного двигателя. Цикл Карно в рамках теории теплорода. Эквивалентность работы и теплоты. Первый и второй законы термодинамики.

Обратимые процессы в классической термодинамике: Обратимые процессы как идеализация в духе предельного перехода. Рассмотрены мысленные модели в цикле Карно, соответствующие вычисляемым интегралам в изотермическом и адиабатическом процессах.

Дополнительная информация

Анри Пуанкаре: Термодинамика: Краткое содержание книги. Видение классической термодинамики того времени глазами известного физика. В конце выкладки с неполным дифференциалом теплоты $dQ(V,p)$.

Обратимый процесс теплообмена между двумя брусками с разными температурами: Рассмотрен процесс теплообмена между двумя брусками с разными температурами. Обсуждается предложенная математиком Зоричем процедура обратимого теплообмена. Показано, что идея Зорича работает.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/400402.html>

Глава 1.3. Термодинамические свойства веществ

Главной целью этой главы будет переход от первого и второго закона термодинамики к таблицам термодинамических свойств веществ. Термодинамика может быть использована для решения практических задач только при наличии свойств веществ, которые должны быть получены из специально проводимых экспериментов. Одновременно это дает представление о связи внутренней энергии и энтропии с экспериментами и тем самым будет ответом на проблему координации. Для краткости я проведу рассмотрение только с использованием калориметрии и использованием данных по термическому уравнению состояния, хотя существуют другие эксперименты, результаты которых также используются при составлении термодинамических свойств индивидуальных веществ.

Мы начнем с рассмотрения калориметрии, а затем перейдем к объединенному уравнению первого и второго закона. Функция внутренней энергии в переменных температуры и объема $U(T, V)$ называется калорическим уравнением состояния. Для ее построения в дополнении к теплоемкостям требуются дополнительные эксперименты. Однако введение энтропии $S(T, V)$ не только не требует новых экспериментальных данных, а даже позволяет заменить эти дополнительные эксперименты информацией из термического уравнения состояния.

Основное уравнение термодинамики получается в независимых переменных энтропии и объема. Для удобства работы используют преобразование Лежандра, которое позволяет перевести основное уравнение к другим независимым переменным и на этом пути получают новые функции состояния — энтальпия (H), энергия Гельмгольца (A) и энергия Гиббса (G). Эти преобразования не требуют новых экспериментальных данных, но их использование существенно облегчает практическое использование уравнений классической термодинамики.

В заключение мы рассмотрим справочник *‘Термодинамические свойства индивидуальных веществ’*. Данные из этого справочника будут в дальнейшем использованы при расчете температуры пламени (см. Глава 1.5. Адиабатическая температура пламени); таким образом, настоящая глава уже имеет определенное отношение к горению свечи.

- Калориметр и функции состояния
- Основное уравнение термодинамики
- Преобразование Лежандра и новые функции состояния
- Термодинамические таблицы

Калориметр и функции состояния

В предыдущей главе был рассмотрен калориметр. В этом разделе свяжем измерение количества теплоты в калориметре с функциями состояния. Перепишем первый закон в следующем виде:

$$dQ = dU + pdV$$

При постоянном объеме не происходит работы расширения и измеряемая теплота при постоянном объеме (Q_V) равна изменению внутренней энергии:

$$dQ_v = dU \Rightarrow Q_v = \Delta U$$

Из измерений теплоты при постоянном объеме определяется теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_v = (\partial Q / \partial T)_v = (\partial U / \partial T)_v$$

Эксперименты в калориметрии обычно проводятся при постоянном давлении, поэтому требуется уравнение для количества теплоты, измеренной при постоянном давлении (Q_p). В этом случае удобно использовать ввести новую термодинамическую функцию энтальпию: $H = U + pV$. Ниже мы рассмотрим это уравнение как пример преобразования Лежандра, которое позволяет провести замену переменных в основном уравнении термодинамики. В этом разделе просто рассмотрим процесс измерения количества теплоты при постоянном давлении:

$$dQ_p = dU + p dV = d(U + pV) \Rightarrow Q_p = \Delta H$$

Таким образом, измерение количества теплоты при постоянном давлении дает изменение функции состояния энтальпии. Это уравнение также показывает, что энтальпия отличается от внутренней энергии работой расширения, но важно помнить, что сказанное относится только к процессам при постоянном давлении.

В любом случае энтальпия оказывается функцией состояния, которую удобно использовать при обработке данных калориметрических экспериментов при измерении теплоемкости при постоянном давлении:

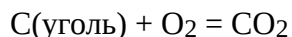
$$C_p = (\partial Q / \partial T)_p = (\partial H / \partial T)_p$$

В принципе возможно использовать результаты этих экспериментов для расчета изменения внутренней энергии, но это потребовало бы использование термического уравнения состояния. Использование энтальпии позволяет отделить обработку результатов калориметрии при постоянном давлении от экспериментов по изучению термического уравнения состояния. Более того, многие расчеты проводятся при использовании независимых переменных давление и температура и для них удобнее использовать энтальпию. Так, в таблице термодинамических свойств приводится именно энтальпия, а не внутренняя энергия.

Ледяной калориметр использовался в том числе для определения теплоты, выделяющейся при протекании химических реакций; в первую очередь реакций сгорания. В идеальной тепловой машине Карно используются идеальные источники теплоты, в реальном мире используется энергия химических реакции. Одним из первых исследователей теплоты сгорания веществ в первой половине 19-ого века был Герман Гесс, работавший в Санкт-Петербургской академии наук. Он сформулировал закон Гесса:

‘Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов.’

В настоящее время следует говорить об энтальпиях реакций, причем под энтальпией реакции понимается разность энтальпий продуктов и реагентов, когда энтальпия всех веществ берется при одинаковой температуре и давлении. Например, для реакции сгорания угля:



$$\Delta_r H = H_m(\text{CO}_2, T, P) - H_m(\text{C, уголь}, T, P) - H_m(\text{O}_2, T, P)$$

Термодинамические функции зависят от массы вещества (экстенсивные величины). Обычно в таблицах приводят значения для одного моля вещества, что подчеркивается подстрочным индексом m (мольная или молярная энтальпия).

В термодинамике можно определить только изменение энтальпии (внутренней энергии), поэтому для получения численных значений вводятся мольные энтальпии образования веществ, то есть, энтальпии реакции образования одного моля вещества из простых веществ в стандартном состоянии ($\Delta_f H_m$). Именно они приводятся в справочнике и далее используются при расчете энтальпий реакций.

Основное уравнение термодинамики

При подстановке теплоты из второго закона термодинамики в первый закон получается объединенное уравнение первого и второго закона, которое называется основным уравнением термодинамики. В силу наличия неравенства во втором законе возникают два варианта, основное уравнение:

$$dU = TdS - pdV$$

и основное неравенство:

$$dU < T_{\text{ex}} dS - p_{\text{ex}} dV$$

Чрезвычайно важно не путать одно с другим. В неравенстве используются температура и давление, задаваемые внешними условиями. Тем самым неравенство включает в том числе состояние вещества с градиентами температуры и давления. Неравенство задает критерий самопроизвольного процесса при заданных внешних условиях и тем самым позволяет вывести критерий равновесия, когда самопроизвольный процесс завершается. Мы рассмотрим основное неравенство и примеры его использования для определения равновесия в следующей главе.

В этой главе мы рассмотрим основное равенство, запись которого подразумевает, что речь идет о состоянии вещества с однородной температурой и давлением; вид уравнения подчеркивает, что градиенты температуры и давления исключены из рассмотрения. Интегралы с использованием основного уравнения соответствуют равновесным процессам, однако результаты вычислений изменения функций состояния, полученные таким путем, будут такими же для всех процессов, включая неравновесные.

Простой пример — если мы знаем величину двух объемов в двух состояниях, то изменением объема будет разница этих величин, независимо от того, каким образом произошел процесс. Та же логика применяется для всех термодинамических функций состояния — внутренней энергии, энтропии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса; в этом смысл понятия

функция состояния. Правда, приведенное основное уравнение относится к чистому веществу, в котором не проходят химические и фазовые реакции — предмету рассмотрения в этой части книги. Рассмотрение растворов требует расширение основного уравнения путем использования химических потенциалов.

После достижения вывода о том, что теплота не является функцией состояния, термин калорическое уравнение состояния стали относить к выражению внутренней энергии $U(T, V)$ как функции температуры (T) и объема (V). Формально дифференциал внутренней энергии в этих переменных записывается при использовании двух производных:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Первая производная есть теплоемкость при постоянном объеме (связь с калориметрией), а для определения зависимости внутренней энергии от объема при постоянной температуре требуются специальные усилия. В истории физики 19-ого века опыты Гей-Люссака и Джоуля с газами позволили заключить, что для газов эта производная равна нулю. Правда, потом при повышении точности измерений оказалось, что вывод справедлив лишь для уравнения состояния идеального газа, а для реальных газов дело обстоит более сложным образом (опыты Джоуля-Томсона). Я не буду рассматривать эту историю, чтобы не перегружать изложение, для желающих ее можно найти в отдельной заметке 'Калорическое уравнение состояния: опыты Гей-Люссака и Джоуля-Томсона' в разделе 'Дополнительная информация'.

Теперь рассмотрим энтропию как функцию состояния $S(T, V)$. Формально она приводит к появлению двух новых производных:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Однако подстановка этого уравнения в основное уравнение термодинамики $dU = TdS - pdV$ дает связь этих производных с производными внутренней энергии по температуре и объему:

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + [T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p] dV$$

В классической термодинамике также доказывается соотношение Максвелла, которое выражает производную энтропии по объему через термическое уравнение состояния (см. ниже энергию Гельмгольца для вывода):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Все вместе приводит к следующим выражениям для внутренней энергии $U(T, V)$ и энтропии $S(T, V)$:

$$dU = C_V dT + [T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p] dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Таким образом, для определения внутренней энергии и энтропии чистого вещества достаточно данных по теплоемкости при постоянном объеме и термического уравнения

состояния. Эксперименты в калориметрии и изучение термического уравнения состояния (относительный коэффициент давления) ведут одновременно к функциям внутренней энергии и энтропии.

Несколько слов про понимание энтропии. Два уравнения выше показывают, что связь физических величин внутренней энергии и энтропии с проводимыми экспериментами по изучению термодинамических свойств аналогична — одни и те же эксперименты позволяют рассчитать обе физические величины. Конечно, эти уравнения нельзя рассматривать как определения внутренней энергии и энтропии. Определениями являются первый и второй закон соответственно, а эти уравнения являются следствиями, которые однако дают прямую связь с экспериментами. Следует отметить, что непосредственное использование первого и второго закона для расчета внутренней энергии и энтропии невозможно.

В этом контексте следует пока задуматься, можете ли вы уже дать ответ на вопрос ‘Что такое теплоемкость при постоянном объеме?’. Это позволит лучше понять ваши ожидания от ответа на вопрос ‘Что такое энтропия?’, к которому я вернусь в последней главе этой части.

Преобразование Лежандра и новые функции состояния

В основном уравнении термодинамики в качестве независимых переменных выступают энтропия и объем, а внутренняя энергия, температура и давления являются функциями: $U(S, V)$, $T(S, V)$, $p(S, V)$. Следует также отметить, что температура является производной от внутренней энергии по энтропии: $T = (\partial U / \partial S)_V$; это уравнение используется в обобщенной неравновесной термодинамике и в статистической механике.

В предыдущем разделе было проведено преобразование независимых переменных (S, V) к (T, V) без изменения основного уравнения. В то же время удобно провести замену переменных непосредственно в основном уравнении, поскольку это дает удобный путь решения практических задач. Преобразования Лежандра позволяют достичь этой цели. Так, введение энтальпии ($H = U + pV$) является преобразованием Лежандра, которое меняет местами давление и объем — давление становится независимым переменным, а объем производной энтальпии:

$$dH = TdS + Vdp$$

Энергия Гельмгольца ($A = U - TS$, старое обозначение энергии Гельмгольца: F) меняет местами температуру и энтропии, а энергия Гиббса ($G = U + pV - TS = H - TS$) является двойным преобразованием Лежандра, которое меняет местами обе пары переменных:

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Кстати, соотношение Максвелла в предыдущем разделе получается из выражения для энергии Гельмгольца как следствие равенства смешанных производных функции $A(T, V)$. Уравнения выше представляют собой формальные математические определения новых функций состояния, связанных с заменой переменных. Эти математические операции ничего не добавляют к первому и второму закону термодинамики. По существу внутренняя энергия $U(S, V)$, энтальпия $H(S, p)$, энергия Гельмгольца $A(T, V)$ и энергия Гиббса $G(T, p)$ являются

эквивалентными функциями состояния, поскольку знание одной из них позволяет получить остальные в ходе необходимых математических преобразований.

Энергия Гиббса находит широкое применение в практических расчетах, поскольку использование независимых переменных температура и давление соответствует условию проведения многих экспериментов, когда температура и давления задаются как внешние условия. Энергия Гельмгольца с другой стороны активно используется в равновесной статистической механике, она непосредственно связана со статистической суммой, которая в свою очередь используется для вычисления термодинамических свойств из молекулярных свойств.

Введение новых термодинамических функций в классической термодинамике при использовании выражения ‘для удобства’ вызывает определенный когнитивный диссонанс. С другой стороны, это обстоятельство позволяет еще раз обсудить отношения математики и мира. Например, возникает вопрос, существует ли энтальпия, энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. На примере энтальпии ответ будет такой. Если у вещества есть функции состояния внутренняя энергия, давление и объем, то у него также есть свойство, которое выражается как энтальпия $H = U + pV$. В этом контексте выражение ‘для удобства’ связано с существованием в математике возможности эквивалентного преобразования исходных выражений. Это, конечно, поднимает непростые вопросы для метафизиков, которые озабочены устройством мира ‘на самом деле’ — существует ли внутренняя энергия, существует ли энтальпия, энергия Гельмгольца или энергия Гиббса. Но все это не вызывает проблем при решении практических задач.

Термодинамические таблицы

Справочник ‘*Термодинамические свойства индивидуальных веществ*’ явился продуктом холодной войны, что наглядно подчеркивает название аналогичного американского справочника: Joint Army-Navy-Air Force Thermochemical Tables (JANAF Thermochemical Tables). В настоящее время термодинамические таблицы обоих справочников можно найти онлайн:

[NIST-JANAF Thermochemical Tables](#)

[Термодинамические свойства индивидуальных веществ](#)

Термодинамические таблицы организуют результаты огромного количества экспериментальных измерений в удобном виде для расчета энергии Гиббса химических реакций с целью последующего расчета равновесного состава. В настоящее время таблицы в такой форме устарели, поскольку вся процедура автоматизирована в программном обеспечении, в котором графический интерфейс позволяет организовать поиск в базе данных необходимых энергий Гиббса и дальнейшее проведение дальнейшего расчета равновесного состава с использованием необходимых численных алгоритмов.

Таблицы отталкиваются от химической идентификации чистых веществ; каждому веществу посвящена своя таблица, в которой термодинамические свойства табулированы как функция температуры при стандартном давлении. Отмечу, что для понимания выбранного стандартного состояния газов, в особенности малостабильных соединений и ионов,

требуется знание химической термодинамики, поскольку в данном случае приведенные численные значения относятся к сильно идеализированному состоянию.

Рассмотрим фрагмент таблицы с термодинамическими свойствами кислорода:

T	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
К	Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹			кДж · моль ⁻¹
100	29.112	144.182	173.192	2.901
200	29.127	164.310	193.372	5.812
298.15	29.378	175.921	205.035	8.680
300	29.387	176.101	205.217	8.735
400	30.108	184.495	213.760	11.706
500	31.093	191.052	220.582	14.765
600	32.093	196.465	226.340	17.925
700	32.986	201.099	231.356	21.180
800	33.739	205.165	235.811	24.517

$$M = 31.9988$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{г}, 0) = 0$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{г}, 298.15 \text{ К}) = 0$$

Приведены молярные значения; молярная масса приведена отдельно. Также отдельно приведены энтальпии образования при двух температурах, при 0 К и 25°C (298.15 К). Надстрочный индекс [°] показывает, что термодинамические свойства относятся к стандартному давлению (на момент публикации справочника в 1978 году — 1 атм, в настоящее время 1 бар). При использовании термического уравнения состояние данные можно пересчитать к другому давлению.

В колонке с энтальпией приведена разность энтальпии при текущей температуре по отношению к энтальпии при 0 К. Однако в колонке с энтропией приведена абсолютная энтропия. Это связано с тем, что согласно третьему закону термодинамики энтропия вещества при 0 К равна нулю. Колонка с Φ облегчает расчет стандартной энергии Гиббса химической реакции, когда энтальпия реакции при 0 К рассчитывается из данных энтальпий образования при этой температуре:

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H(0 \text{ К}) + \Delta_r [H(T) - H(0 \text{ К})] - T\Delta_r S = \Delta_r H(0 \text{ К}) - T\Delta_r \Phi$$

В компьютерном представлении базы данных хранится только полином энергии Гиббса, поскольку все остальные термодинамические свойства находятся как производные этого полинома. Еще раз подчеркнем математическую эквивалентность представления термодинамических свойств вещества, например, в виде функций $U(S, V)$ и $G(T, p)$. В любом случае производные дают все остальные термодинамические свойства; эти функции в данных независимых переменных называются поэтому характеристическими.

Разница состоит в независимых переменных, поскольку обычно при решении задач в химической термодинамике требуются термодинамические свойства при заданных температуре и давлении. В случае энергии Гиббса вычисления следуют непосредственно, а в случае внутренней энергии вначале требуется решить внутреннюю математическую задачу для нахождения необходимых значений независимых переменных, которые соответствуют

заданным температуре и давлению. Таким образом, использование энергии Гиббса на практике связано с выбором удобных переменных для решения практических задач.

Далее (см. Глава 1.5. Адиабатическая температура пламени) будут даны два примера использования термодинамических таблиц. Здесь же только скажу, что появление обоих справочников было связано с задачами запуска ракет, когда похожие расчеты позволяли оценить реактивную тягу.

Информация

[Энтальпия и энергия Гиббса: математика и физика](#): Энтальпия и энергия Гиббса в классической термодинамике как пример формальных математических преобразований для получения более удобных выражений. Логика и практика их использования в термодинамике.

Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в четырех томах, третье издание, 1978 — 1982.

Дополнительная информация

[Калорическое уравнение состояния: опыты Гей-Люссака и Джоуля-Томсона](#): История калорического уравнения состояния. Зависимость внутренней энергии от объема и энтальпии от давления при постоянной температуре. Введение энтропии позволяет вычислить эти производные из уравнения состояния.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/401067.html>

Глава 1.4. Неравенство Клаузиуса как критерий равновесия

Идеализация Карно позволяет найти максимальный коэффициент полезного действия (к.п.д.) тепловой машины; в реальной тепловой машине к.п.д. меньше максимального. Этот факт приводит к появлению неравенства Клаузиуса, которое выражает это обстоятельство на языке энтропии. В классической термодинамике неравенство Клаузиуса задает критерий самопроизвольного процесса и одновременно критерий равновесия — состояния, которым завершается самопроизвольный процесс.

Мы начнем с рассмотрения неравенства Клаузиуса для изолированной системы и рассмотрим простейший пример тепловой смерти. Подстановка неравенства Клаузиуса в первый закон приводит к появлению основного неравенства термодинамики; также будет дан простой пример использования основного неравенства в случае достижения равновесия идеального газа. Эти простые примеры покажут, каким образом в классической термодинамике возможно рассмотрение неравновесных состояний.

В заключение случаи неравновесных состояний в рассмотренных примерах будут обобщены на более сложные неравновесные состояния. Также будет затронуто обстоятельство, которое я упоминал при рассмотрении температуры. Введение температуры требует само по себе условия достижения теплового равновесия, поэтому следует рассмотреть общий критерий равновесия на основе неравенства Клаузиуса в этом свете. Введение локального и глобального равновесия позволяет предложить концептуальное решение этой проблемы.

- Неравенство Клаузиуса для изолированной системы
- Простейший пример тепловой смерти
- Основное неравенство термодинамики
- Локальное и глобальное равновесие. Построение термодинамики

Неравенство Клаузиуса для изолированной системы

Неравенство во втором законе термодинамики (неравенство Клаузиуса) вызывает особые трудности при изучении классической термодинамики. Ниже я выпишу только часть второго закона, связанную с неравенством:

$$dS > dQ/T_{ex}$$

Для простоты представим себе изолированную систему без обмена энергией с окружением — отсутствует теплообмен и не совершается работа. Это означает, что внутренняя энергия и объем остаются постоянными и таким образом неравенство Клаузиуса выглядит следующим образом:

$$(dS)_{U,V} > 0$$

Нижние индексы подчеркивают условие постоянства внутренней энергии и объема, про это нельзя забывать. В этих условиях неравенство Клаузиуса становится критерием самопроизвольного процесса в изолированной системе — энтропия изолированной системы

может только возрастать. Отсюда следует, что при достижении равновесия протекание самопроизвольного процесса прекращается, а энтропия достигает максимума при заданных значениях внутренней энергии и объеме.

В этот момент возникает определенная логическая проблема. Из утверждения о максимуме энтропии при достижении равновесия следует, что в классической термодинамике есть средства для работы с неравновесными состояниями. С другой стороны можно услышать, что равенство во втором законе можно использовать только для равновесных процессов — то есть, в классической термодинамике нельзя говорить об энтропии неравновесных состояний.

Этот вопрос упирается в многозначность термина неравновесное состояние. Мы начнем с простых примеров, в которых будет показано, что, как минимум, в классической термодинамике есть средства для работы с некоторыми неравновесными состояниями, а в последующем это утверждение будет обобщено на более сложные неравновесные состояния.

Простейший пример тепловой смерти

Начнем с простейшего примера, когда изолированная система состоит из двух подсистем, с одинаковой теплоемкостью ($C_{V,1} = C_{V,2}$), не зависящей от температуры. Две подсистемы отделены друг от друга неподвижной перегородкой — индекс 0 характеризует начальные значения температур:

$$T_{1,0} \mid T_{2,0}$$

Объемы подсистем не меняются и единственная возможность изменений связана с температурами подсистем — перегородка пропускает теплоту. Примем, что переход внутренней энергии в виде теплоты происходит крайне медленно и что в обеих подсистемах не возникает градиентов температур. Другими словами, обе подсистемы находятся в состоянии локального равновесия с однородными температурами.

Полная система с другой стороны не находится в состоянии равновесия, поскольку возможен обмен энергией между подсистемами. Задачей становится рассмотрение всех возможных состояний полной системы. По условию задачи изменения внутренней энергии подсистем должны быть равны между собой с обратным знаком (полная энергия сохраняется: $U = U_1 + U_2 = \text{const}$), что в случае одинаковых теплоемкостей приводит к простому соотношению между температурами:

$$dU_1 = -dU_2$$

$$C_V dT_1 = -C_V dT_2$$

$$T_1 = T_{1,0} + x \mid T_2 = T_{2,0} - x$$

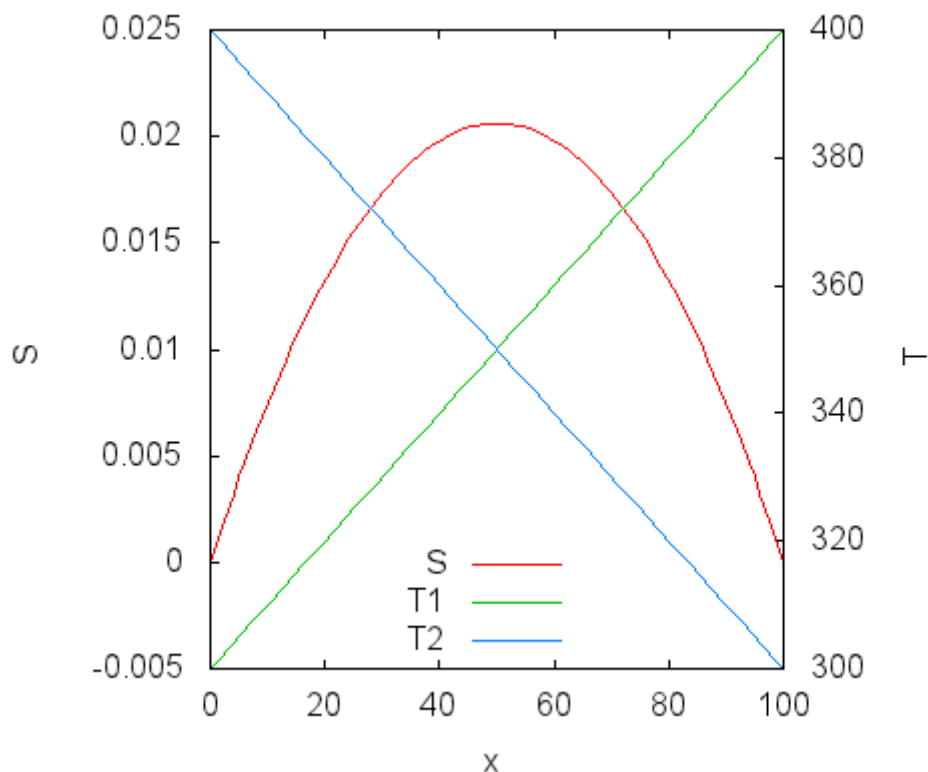
Переменная x показывает возможные изменения температур, повышение температуры в одной подсистеме равно понижению температуры в другой, поскольку теплоемкости одинаковы. Суммарная внутренняя энергия от x не зависит, поскольку постоянство суммарной внутренней энергии заложено в вывод последнего соотношения.

В то же время суммарная энтропия зависит от значений текущих температур в подсистемах, то есть, от значения x . В уравнении ниже взят интеграл энтропии при изменении температуры, а S_0 обозначает суммарную энтропию в начальном состоянии:

$$S = S_1 + S_2 = S_0 + C_V \ln \frac{T_1}{T_{1,0}} + C_V \ln \frac{T_2}{T_{2,0}}$$

$$S = S_0 + C_V \ln \frac{T_{1,0} + x}{T_{1,0}} + C_V \ln \frac{T_{2,0} - x}{T_{2,0}}$$

Перед последним шагом рассмотрим график функции зависимости суммарной энтропии от x . Он построен для случая начальных температур 300 К и 400 К, при этом $S_0=0$, $C_V=1$.



Изменение температуры показано на правой оси ординат: $T_1 = 300 + x$, $T_2 = 400 - x$, изменение энтропии на левой. Энтропия достигает максимума при $x = 50$, когда температуры подсистем становятся равными. Это согласуется с ожиданиями — равновесное состояние всей системы соответствует термическому равновесию между подсистемами.

Максимум энтропии соответствует равенству нулю производной энтропии, это позволяет получить ответ в общем виде:

$$dS/dx = 0, \quad x = (T_{2,0} - T_{1,0})/2$$

$$T_{2,eq} = T_{1,eq} = (T_{2,0} + T_{1,0})/2$$

Итак, значение неравновесного состояния в этом примере связано со случаем, когда изолированная система состоит из подсистем, каждая из которых имеет однородные

температуры. Подсистемы сами по себе находятся в равновесном состоянии, но они не находятся в равновесии друг с другом.

Важно отметить, что установление равновесия во всей системе является следствием второго закона термодинамики, поскольку изменение x на графике во всем интервале возможных значений не нарушает первый закон. Поэтому изменение энтропии в изолированной системе связывают со стрелой времени; как уже упоминалось, возрастание энтропии в изолированной системе задает направление самопроизвольных процессов.

На языке тепловых машин неравенство Клаузиуса выражает отсутствие полной эквивалентности работы и теплоты. Вся работу можно превратить в теплоту, но только часть теплоты можно превратить в работу. В изолированной системе, которая включает в себя тепловую машину и окружающие тела, самопроизвольные процессы приводят к потере возможности совершения работы. Полная энергия сохраняется, но при достижении полного равновесия в изолированной системе теряется возможность совершения работы.

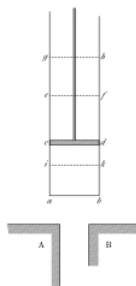
Рассмотренный пример допускает пессимистическое истолкование в виде так называемой тепловой смерти вселенной. Рудольф Клаузиус после введения энтропии не упустил возможность перенести сказанное на всю вселенную: ‘Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu. (Энергия мира постоянна, энтропия мира стремится к максимуму)’. Это классический пример экстраполяции, когда результаты исследования частного случая (тепловой машины) без промедления и колебаний переносятся на весь мир.

Основное неравенство термодинамики

При объединении неравенства Клаузиуса с первым законом получается основное неравенство классической термодинамики:

$$dU < T_{\text{ex}}dS - p_{\text{ex}}dV$$

В неравенство входит внешняя температура и давление, которые фиксированы и поэтому уже не являются функциями энтропии и объема системы. Именно это обстоятельство приводит к тому, что основное неравенство существенно отличается по смыслу от основного уравнения термодинамики, рассмотренного в предыдущей главе. Основное уравнение описывает изменение термодинамических свойств вещества в пространстве независимых переменных, а основное неравенство является критерием самопроизвольности процесса в ходе достижения равновесия при заданных внешних условиях. Для лучшего понимания рассмотрим снова рисунок Сади Карно:



Представим следующую ситуацию. Вещество при однородных температуре и давлении (T_1 , p_1) находилось в цилиндре. Далее цилиндр подключили к источнику теплоты с температурой T_{ex} и изменили внешнее давление на p_{ex} . В этот момент начинается самопроизвольный процесс перехода вещества из начального состояния в конечное. Для его рассмотрения удобно перенести все слагаемые в левую часть неравенства:

$$dU - T_{ex}dS + p_{ex}dV < 0$$

Это задает функцию, которая в самопроизвольном процессе может только уменьшаться и которая при достижении конечного равновесного состояния будет минимальна. Таким образом критерий самопроизвольного процесса одновременно является критерием достижения конечного равновесного состояния (минимальное значение функции в левой части неравенства).

В классической термодинамике в конечном равновесном состоянии всегда получаются однородные температура и давление - все градиенты исчезают. Поэтому я упрощу задачу и при рассмотрении неравенства выше я ограничу рассмотрение состояниями рабочего тела с однородными температурой и давлением. Задача станет такой — при рассмотрении всех возможных состояний рабочего тела с однородными температурами и давлениями найти равновесное состояние, которое соответствует заданным условиям.

Интуитивно ответ понятен, но давайте увидим формально, что неравенство выше согласуется с интуитивными ожиданиями — что его применение приводит к установлению термического и механического равновесия. Кстати, это демонстрирует относительность понятия равновесного состояния — состояние с однородной температурой и давлением может быть равновесным, но в данном рассмотрении оно является неравновесным по отношению к внешним условиям.

В рассматриваемой задаче при заданных ограничениях можно заменить dU в неравенстве на выражение из основного уравнения, поскольку оно применимо для описания изменений между состояниями с однородной температурой и давлением. Это дает следующее выражение

$$(T - T_{ex})dS + (p_{ex} - p)dV < 0$$

Теперь должно стать понятнее, что минимум функции слева будет достигаться при достижении рабочим телом температуры и давления, равным внешним давлению и температуры, то есть, неравенство в конечном итоге приведет к критерию термического и механического равновесия. Для наглядности сделаю ниже вычисление левой части в случае одного моля идеального газа: $pV = RT$ (R — универсальная газовая постоянная). Для удобства переведу неравенство в пространство состояний температура — объем, поскольку в этих переменных получаются наиболее простые выражения для расчета. Для этого использую выражение энтропии как функцию от этих независимых переменных:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

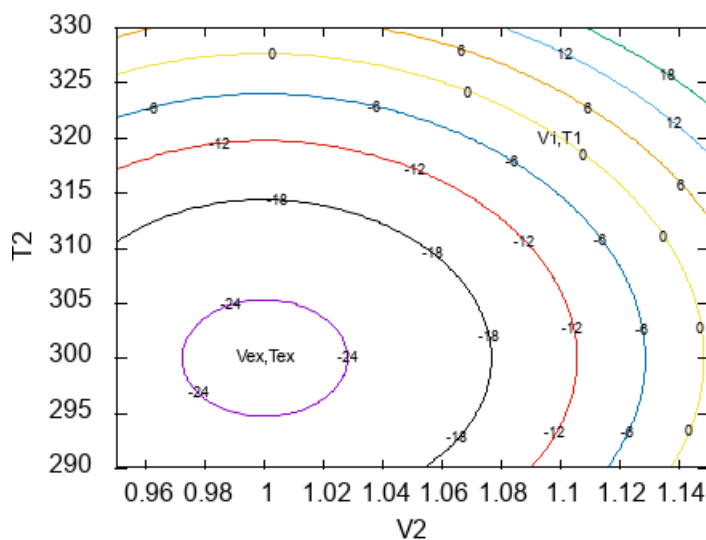
Первая часть уравнения относится к любому телу; C_V — теплоемкость при постоянном объеме, которая ниже будет считаться независимой от температуры. Вторая часть уравнения получена вычислением производной по уравнению состояния идеального газа. Подстановка в неравенство плюс использование уравнения состояния идеального газа плюс выкладки приводит к выражению неравенства в случае одного моля идеального газа:

$$(T - T_{ex}) \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{RT_{ex}}{V_{ex}} - \frac{RT_{ex}}{V} \right) dV < 0$$

Поскольку переменные оказываются разделенными, можно взять интеграл при переходе из состояния (V_1, T_1) в (V_2, T_2) , что дает конечное расчетное выражение:

$$C_V(T_2 - T_1) - T_{ex} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{RT_{ex}}{V_{ex}}(V_2 - V_1) - RT_{ex} \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

В этом выражении (V_1, T_1) относятся к начальному состоянию в примере, (V_{ex}, T_{ex}) — к внешним условиям, (V_2, T_2) является промежуточным состоянием. Неравенство говорит, какие промежуточные состояния допустимы с точки зрения законов термодинамики при переходе из (V_1, T_1) в (V_{ex}, T_{ex}) , а также в каком случае достигается минимум функции слева. Напомню, что минимальное значение функции будет соответствовать равновесному состоянию относительно заданных внешних условий (V_{ex}, T_{ex}) . Ниже представлен контурный график для функции в левой части неравенства для двух фиксированных точек (V_1, T_1) и (V_{ex}, T_{ex}) как функция промежуточного состояния (V_2, T_2) :



Как и следовало ожидать, функция достигает минимума в (V_{ex}, T_{ex}) ; это будет конечным равновесным состоянием. Положительные значения неравенства показывают, что в данных условиях самопроизвольный переход из (V_1, T_1) в эту область термодинамически невозможен. Рабочее тело может самопроизвольно переходить только в сторону уменьшения функции в левой части неравенства. В то же время неравенство не позволяет вычислить путь перехода, а также оно не содержит информации о времени перехода. Неравенство только

позволяет классифицировать возможные состояния при переходе из (V_1, T_1) в (V_{ex}, T_{ex}) на термодинамически допустимые и термодинамически недопустимые, а также оно говорит, что минимальное значение соответствует равновесному состоянию.

Локальное и глобальное равновесие. Построение термодинамики

В двух рассмотренных примерах использовалась подсистема с однородной температурой и давлением. Неравновесное состояние получалось при контакте двух подсистем или контакте одной подсистемы с внешними условиями. Это показывает относительность понятия ‘равновесное состояние’ — подсистема может быть в равновесном состоянии сама по себе, а неравновесность вызывается контактами этой подсистемы с другими подсистемами или внешними условиями. В этом случае следует отличать локальное равновесие от глобального. Глобальное неравновесное состояние всей системы разбивается на подсистемы, каждая из которых находится в локальном равновесии. Далее подсистемы в локальном равновесии обмениваются энергией между собой и с внешними условиями до достижения полного равновесия между всеми подсистемами и внешними условиями. Такое состояние будет называться глобальным равновесием.

В рассмотренных примерах всю систему можно назвать прерывной — она состоит из подсистем, в каждой из которых температура однородна. Можно обобщить такое рассмотрение на случай одной системы с полем температур путем разбиения исходной системы на бесконечно малые подсистемы. Таким образом, в классической термодинамике вполне есть средства работы с неравновесными состояниями при использовании принципа локального равновесия.

Введение локального и глобального равновесия также решает одну из проблем в построении термодинамики. При рассмотрении понятия температуры обращалось внимание, что введение температуры уже требует допущения об установлении теплового равновесия между термометром и системой. Точно также при рассмотрении первого закона неявно использовалось допущение об установлении механического равновесия после движения поршня. Правда, последнее являлось естественной частью механики, в которую всегда закладывалось установление статического равновесия.

Следует сказать, что при построении термодинамики были использованы принципы локального равновесия, а неравенство Клаузиуса и основное неравенство термодинамики дает формулировку критериев глобального равновесия. При этом критерии глобального равновесия приводят к следствиям, которые невозможно вывести непосредственного из принципа локального равновесия без введения первого и второго закона. Например, использование критериев глобального равновесия в применении к химическим и фазовым равновесиям содержится в классической работе Гиббса ‘*О равновесии гетерогенных веществ*’ 1876-1878 гг. Работа Гиббса лежит в основе обсуждения направления протекания химических реакций и тем самым она играет роль в понимании процесса горения свечи.

В то же время при обсуждении вопроса стрелы времени нельзя забывать, что установление теплового равновесия является пререквизитом классической термодинамики, а установление механического равновесия является пререквизитом механики сплошных сред. Таким

образом, строго говоря, второй закон в классической термодинамике показывает направление установления глобального равновесия при условии существования локального равновесия.

В этом свете несколько слов про аксиоматизацию. Можно увидеть попытки упростить построение термодинамики исходя из принципа глобального равновесия. Вначале вводятся внутренняя энергия и энтропия, а затем температура определяется как производная внутренней энергии по энтропии: $T = (\partial U / \partial S)_V$. Например, см. аксиоматизацию в статье Либа и Ингвасона 1999 года — Lieb & Yngvason ‘*The physics and mathematics of the second law of thermodynamics*’.

С моей точки зрения такое построение термодинамики проблематично, поскольку непонятно, как в нем ввести в рассмотрение поле температур, а также поле давлений. Без этого в свою очередь становится непонятно, как можно использовать неравенство Клаузиуса, которое предполагает наличие определенных средств для работы с неравновесными состояниями. Мы вернемся к рассмотрению этих вопросов в последней главе 6 ‘*Энтропия неравновесных состояний*’, где будет также рассмотрена связь между классической и неравновесной термодинамикой.

Информация

[Законы термодинамики. Простейший пример тепловой смерти:](#) Законы термодинамики и уравнения для расчета изменения внутренней энергии и энтропии. На простейшем примере рассмотрено использование энтропии для расчета равновесного состояния в изолированной системе.

[Неравенства в классической термодинамике:](#) Рассмотрение основного закона термодинамики и неравенства, связанного с ним. Приведен расчетный пример использования неравенства при вычислении достижения равновесия в случае идеального газа.

Дополнительная информация

[Неравенство Клаузиуса, второй закон и стрела времени:](#) Критика статьи Йоса Уффинка ‘*Блефуйте по-своему во втором законе термодинамики*’. Обосновывается связь второго закона в виде неравенства Клаузиуса со стрелой времени.

[Клиффорд Трусделл и классическая термодинамика:](#) Обсуждение и критика позиции Трусделла в отношении классической термодинамики, поскольку неравенство Клаузиуса играет важную роль в классической термодинамике. Сравнение с термодинамикой Пуанкаре.

[Глобальное и локальное тепловое равновесие в классической термодинамике:](#) Обоснование и аксиоматизация классической термодинамики. Отличие между локальным и глобальным термическим равновесием. Формулировка Клаузиуса и неравновесные состояния в классической термодинамике.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/401845.html>

Глава 1.5. Адиабатическая температура пламени

Классическая термодинамика не содержит времени в явном виде и поэтому периодически встречаются предложения о переименовании ее в термостатику. Такое название однако не включает в себя идеальную тепловую машину Карно, в которой исследовалось превращение теплоты в работы и был найден максимальный коэффициент полезного действия. Аналогичным образом термодинамика дает возможность рассмотрения идеального процесса сгорания без потери тепла и тем самым определить максимально возможную температуру пламени. Название термостатика опять же не включает в себя такую возможность.

В этой главе будет рассмотрен простейший пример — расчет адиабатической температуры пламени при сгорании угля в воздухе. Такой выбор позволяет свести уравнения и вычисления к минимуму, хотя даже в таком случае потребуются дальнейшие упрощения. В любом случае этот пример покажет, что пресловутый недостаток термодинамики — отсутствие времени в явном виде — при решении многих задач превращается в достоинство.

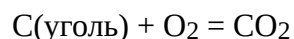
Термодинамика дает уникальную возможность быстрого решения задачи в случае нахождения идеализации, которая предсказывает максимально возможный результат. Напомню, что составление термодинамических справочников было во многом обусловлено задачами оценки тяги ракет, когда расчет адиабатической температуры пламени являлся одной из промежуточных задач на этом пути.

Мы начнем с общей постановки задачи расчета адиабатической температуры пламени. После ее обсуждения будет рассмотрен простейший вариант расчета при полном протекании реакции, а затем будет проведен более сложный вариант с расчетом равновесного состава при заданных температуре и давлении. В заключение я вернусь к словам Эйнштейна про феноменологические теории и рассмотрю с этой точки зрения формализм Гиббса, который лежит в основе современной химической термодинамики.

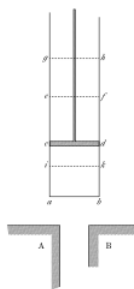
- Общая постановка задачи
- Расчет температуры пламени при полном протекании реакции
- Расчет равновесного состава при заданных температуре и давлении
- От цикла Карно к химической термодинамике.

Общая постановка задачи

Запишем реакцию сгорания угля в воздухе:



В воздухе также находится азот (N_2), который не участвует в реакции, но его присутствие будет влиять на конечную температуру. Для начала рассмотрим мысленную модель, которая будет рассматриваться в этой главе. Рисунок Карно будет снова полезен для визуализации постановки задачи:



В цилиндре под поршнем, находится изучаемая система — уголь и воздух. В отличие от предыдущего рассмотрения в цилиндре под поршнем будет проходить химическая реакция и таким образом в этой главе мы выйдем за рамки рассмотрения индивидуального вещества. Внешнее давление над поршнем остается постоянным — возьмем одну атмосферу, это будет соответствовать стандартному давлению в справочнике *‘Термодинамические свойства индивидуальных веществ’*. В то же время цилиндр остается не подключенным к источникам теплоты — возможна работа расширения, но теплообмен при этом исключен. Такой процесс называется адиабатическим и в нашем случае он соответствует горению без потери тепла.

Сравним сказанное с горением свечи. В качестве начального состояния выступает тело свечи и воздух при комнатной температуре (в этой главе будет использована температура $25^{\circ}\text{C}=298.15\text{ K}$). Полный процесс горения проходит достаточно быстро и идеализация сводится к тому, что потери теплоты во время горения игнорируются. Реальная температура пламени будет меньше адиабатической температуры, разница будет связана с процентом потерь энергии в ходе теплообмена с внешней средой. Другая идеализация связана с предположением либо о полном протекании реакции, либо о достижении полного равновесия. Эти предположения приводят к дополнительному отличию адиабатической температуры пламени от реальной температуры.

Неравенство Клаузиуса остается в качестве критерия достижения равновесия в адиабатическом процессе. Самопроизвольный процесс горения в сопровождается увеличением энтропии при постоянной энтальпии и давлении:

$$(dS)_{H,p} > 0$$

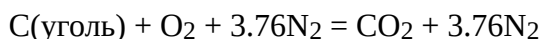
При достижении равновесия энтропия всей системы достигает максимума. Отличие от изолированной системы заключается в постоянстве других внешних величин — энтальпия и давление вместо внутренней энергии и объема.

Правда, этот критерий не будет непосредственно использован в расчетах ниже. Вначале мы рассмотрим полное протекание реакции и нам потребуются только постоянство энтальпии, поскольку условие полного протекания реакции задает конечное состояние. Далее мы рассмотрим влияние диссоциации углекислого газа, но в этом случае использование критерия равновесия выше приводит к слишком сложным выкладкам; для простоты я ограничусь расчетом равновесия при постоянном давлении и температуре.

Расчет температуры пламени при полном протекании реакции

Начнем с предположения, что реакция сгорания угля проходит полностью; также выберем начальное состояние, в котором количество воздуха находится в стехиометрическом

соотношении с углеродом. Выбор такого начального состояния также влияет на конечные результаты; при оценке температуры реального пламени требуется знание начального состава. В сделанном предположении реакция ниже задает начальное и конечное состояние; число молей азота соответствует отношению азота к кислороду в воздухе:



Начальное состояние веществ берется при температуре $25^\circ\text{C}=298.15\text{ K}$, конечное — при температуре, которую требуется определить и которая является оценкой температуры процесса горения. Суммарное давление остается равной 1 атм, но парциальные давления газов будут отличаться от одной атмосферы. Все газы будут считаться идеальными, в этом случае энтальпия газа не зависит от давления. Поэтому для расчетов можно использовать стандартные энтальпии при 1 атм. Расчет проведем для одного моля угля, но этот выбор не влияет на конечную температуру.

Изменение суммарной энтальпии равно нулю и это условие будет использовано для определения неизвестной температуры в конечном состоянии (T_2). Поскольку изменение энтальпии не зависит от пути перехода, можно выбрать наиболее удобный путь для использования термодинамических таблиц. Представим путь перехода в виду двух стадий: 1) протекание химической реакции при $T_1 = 298.15\text{ K}$, 2) нагревание продуктов реакции от 298.15 K до T_2 . Сумма изменения энтальпии в обоих стадиях равна нулю:

$$\Delta_r H^\circ(T_1) + H^\circ(T_2, \text{продукты}) - H^\circ(T_1, \text{продукты}) = 0$$

В этом уравнении энтальпия реакции при $T_1 = 298.15\text{ K}$ рассчитывается через энтальпии образования участников реакции. Азот в данном случае не требуется, поскольку он остается в том же самом состоянии:

$$\Delta_r H^\circ(T_1) = \Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, T_1) - \Delta_f H_m^\circ(\text{C, уголь}, T_1) - \Delta_f H_m^\circ(\text{O}_2, T_1)$$

Изменение энтальпий при нагревании следует расписать через изменение энтальпии каждого вещества:

$$\Delta H^\circ(\text{продукты}) = [H_m^\circ(\text{CO}_2, T_2) - H_m^\circ(\text{CO}_2, T_1)] + 3.76[H_m^\circ(\text{N}_2, T_2) - H_m^\circ(\text{N}_2, T_1)]$$

Для вычисления изменения энтальпии вещества при нагревании следует взять интеграл по теплоемкости, который ниже для простоты будет заменен на произведение средней теплоемкости на разницу температур:

$$\Delta H^\circ(\text{продукты}) = C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2)(T_2 - T_1) + 3.76C_{p,m}^\circ(\text{N}_2)(T_2 - T_1)$$

Все вместе взятое дает расчетное уравнение для конечной температуры; энтальпия реакции при T_1 тратится на нагревание продуктов реакции от T_1 до T_2 :

$$T_2 = -\Delta_r H^\circ(T_1)/[C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2) + 3.76C_{p,m}^\circ(\text{N}_2)] + T_1$$

В таблице ниже приведены термодинамические данные, необходимые для проведения расчета; энтальпия образования в кДж/моль, энтропия и теплоемкость в Дж/(моль К). В справочнике были данные только для графита, поэтому расчет будет проведен для него, разница с углем невелика.

	C(гр)	O ₂	CO ₂	N ₂
$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$	0	0	-393.5	0
$C_p^\circ(298.15 \text{ K})$	8.5	29.4	37.1	29.1
$C_p^\circ(1000 \text{ K})$	21.7	34.9	54.3	32.7
$C_p^\circ(2000 \text{ K})$	24.9	37.8	60.4	36.0
$S^\circ(298.15 \text{ K})$	5.7	205.0	213.7	191.5
$S^\circ(2518 \text{ K})$	46.6	277.5	323.2	260.3

Из данных таблицы получается оценка адиабатической температуры пламени сгорания графита в стехиометрическом количестве воздуха при использовании теплоемкостей при 1000 K в качестве средних значений:

$$T_2 = 393500/(54.3 + 3.76 \cdot 32.7) + 298.15 = 2518 \text{ K}$$

Для расчета не требовались энтропии, но можно проверить, что энтропия конечного состояния больше, чем энтропия начального состояния. Графит является твердой фазой, находящейся под суммарным давлением одна атмосфера и поэтому для него можно использовать стандартную энтропию. В отличие от энтальпии энтропия идеального газа зависит от давления:

$$S(T, p) = S^\circ(T) - R \ln(p/p^\circ)$$

В нашем случае это влияет на энтропию газов, поскольку газы вместе находятся под давлением одна атмосфера, но в уравнении для энтропии следует использовать парциальное давление газа, которое можно вычислить через мольную долю, приведу уравнение для азота:

$$p(\text{N}_2) = x(\text{N}_2)p^\circ$$

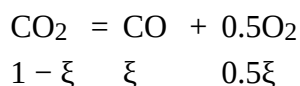
К счастью в нашей задаче мольная доля азота не меняется, а мольная доля CO₂ в конечном состоянии равна мольной доле кислорода в начальном состоянии. Это приводит к тому, что необходимые поправки на измерение парциального давления в начальном и конечном состоянии одни и те же и поэтому они при вычитании взаимно уничтожаются. Таким образом, можно для расчета использовать стандартные энтропии газов:

$$S_2 - S_1 = 323.2 + 3.76 \cdot 260.3 - (5.7 + 205 + 3.76 \cdot 191.5) = 371.2$$

Расчет выше подтверждает ожидаемый результат — сгорание графита в воздухе в закрытой адиабатической системе при постоянном давлении является самопроизвольным процессом.

Расчет равновесного состава при заданных температуре и давлении

Тем не менее, вычисленное выше изменение энтропии не является максимальным. Дело в том, что при высоких температурах становится заметной диссоциация газов. В нашем случае достаточно только учесть диссоциацию углекислого газа, поскольку концентрации других образующихся компонентов пренебрежимо малы:



Возьмем в начальном состоянии один моль CO_2 ; химическая переменная ξ показывает число молей распавшегося CO_2 и одновременно число молей появившихся продуктов диссоциации. Задача расчета равновесного состава сводится к нахождению величины химической переменной, соответствующей состоянию равновесия. Азот не включен в уравнение химической реакции, но про него нельзя забывать, поскольку его наличие смещает положение равновесия.

К сожалению, использование критерия максимума энтропии приводит к сложным выкладкам — требуется нахождение двух неизвестных (температура и химическая переменная), а также учет зависимости энтропии от температуры. Поэтому я ограничусь демонстрацией расчета равновесного состава при постоянной температуре и давлении. Мы возьмем конечное состояние реакции при сгорании одного моля графита — один моль углекислого газа при 2518 K и 1 атм — и рассчитаем величину химической переменной в реакции диссоциации до достижения равновесия при этих условиях.

Рассмотрение критерия равновесия в этом случае начну с основного неравенства из предыдущей главы 4 *‘Неравенство Клаузиуса как критерий равновесия’*. Оно определяет протекание самопроизвольного процесса в системе при постоянном внешнем давлении и температуре:

$$dU - T_{\text{ex}}dS + p_{\text{ex}}dV < 0$$

При рассмотрении системы, находящейся в температурном и механическом равновесии с окружением, то есть, системы с однородной постоянной температурой и давлением, левую часть можно заменить на изменение энергии Гиббса системы:

$$d(U - TS + pV) < 0 \quad \Rightarrow \quad (dG)_{T,p} < 0$$

Таким образом энергия Гиббса системы является критерием самопроизвольного протекания процессов при постоянных температуре и давлении внутри рассматриваемой системы и как следствие критерием расчета равновесного состояния — минимум энергии Гиббса рассматриваемой системы при заданных условиях.

Рассматриваемая система состоит из газового раствора (азот, углекислый газ, кислород и оксид углерода). В приближении идеального газового раствора суммарная энергия Гиббса является суммой по компонентам и содержит одну неизвестную — химическую переменную:

$$G(\xi) = 3.76 G_m(\text{N}_2) + (1 - \xi)G_m(\text{CO}_2) + \xi G_m(\text{CO}) + 0.5\xi G_m(\text{O}_2)$$

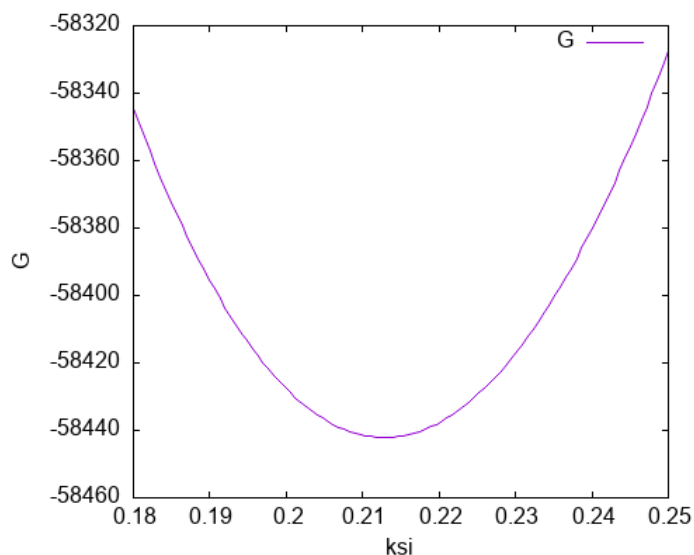
Правда, энергия Гиббса отдельного компонента в этом случае зависит от парциального давления компонента, которое рассчитывается как произведение мольной доли на общее давление:

$$G_{m,i} = G^{\circ}_{m,i} + RT \ln[x_i(\xi) p^{\circ}]$$

Мольная доля, как и число молей, является функцией химической переменной. Подстановка в исходное выражение и отброс слагаемых, которые не зависят от химической переменной (они не влияют на нахождение минимума), дает расчетное выражение ниже:

$$G(\xi) = \xi \Delta_r G^{\circ} + RT[(1 - \xi) \ln p(\text{CO}_2) + \xi \ln p(\text{CO}) + 0.5\xi \ln p(\text{O}_2) + 3.76 \ln p(\text{N}_2)]$$

В нем парциальные давления являются функциями химической переменной, а $\Delta_r G^\circ$ является стандартной энергией Гиббса реакции диссоциации углекислого газа, которую можно рассчитать из термодинамических таблиц для данной температуры: $\Delta_r G^\circ(2518 \text{ K}) = 67.4 \text{ кДж/моль}$. График функции, построенный в Gnuplot (см. код в *Приложении*), показан ниже. Он позволяет оценить значение химической переменной, для которого достигается минимум энергии Гиббса (точное значение $\xi = 0.213$).



Приведенный график также хорошо демонстрирует разницу между локальным и глобальным равновесием. Любое значение химической переменной характеризует газовый раствор, находящийся в локальном термическом и механическом равновесии — все вещества находятся при заданной температуре и сумма парциальных давлений равна внешнему давлению. В то же время химическое равновесие достигается только в точке минимума энергии Гиббса.

Справочное значение стандартной энтальпии реакции диссоциации углекислого газа при этой температуре равно $\Delta_r H^\circ(2518 \text{ K}) = 275.1 \text{ кДж/моль}$. Равновесное значение химической переменной показывает, что из энтальпии, выделившейся при сгорании графита (393.5 кДж), часть $275.1 \cdot 0.213 = 58.6 \text{ кДж}$ уйдет на диссоциацию CO_2 . Тем самым на нагрев компонентов останется меньше энергии, что в свою очередь приведет к уменьшению адиабатической температуры пламени.

Использование критерия максимума энтропии позволяет одновременно определить равновесный состав и температуру, но выкладки на этом пути достаточно сложны. В разделе *Дополнительная информация* содержится ссылка на заметку с вычислением замерзания переохлажденной воды — в ней можно найти использование этого критерия в случае более простой задачи. С другой стороны, можно предложить итеративный способ решения. Требуется сделать поправку на найденное значение энтальпии, необходимой для диссоциации. Это даст новую оценку адиабатической температуры пламени, теперь можно провести при этой температуре расчет равновесного состава, использовать новую поправку на найденную энтальпию, необходимую для диссоциации и т.д. до достижения сходимости.

От цикла Карно к химической термодинамике

В настоящее время название химическая термодинамика включает в себя детальное рассмотрение растворов, а также химические и фазовые превращения — все это осталось за пределами этой книги. Важно отметить, что формализм современной химической термодинамики был создан физиком Джозайя Виллардом Гиббсом в классической работе *‘О равновесии гетерогенных веществ’* в 1876-1878 гг. Правда, потребовалось значительное время для осознания химиками важности этой работы Гиббса, но в любом случае именно эта работа лежит в основе современной химической термодинамики. Конечно, нельзя забывать об экспериментальных исследованиях, которые необходимы для создания базы данных термодинамических свойств — без этого использование формализма для решения практических задач невозможно. Эта часть по праву называется экспериментальной химической термодинамикой и это результат совместной работы физиков и химиков.

Вспомним характеристику Эйнштейна феноменологической физики как науки *‘близкой к опыту понятий’*. Именно в таком смысле классическая термодинамика в настоящее время называется феноменологической. Такое отношение хорошо выражено в статье Вернера Гейзенберга 1966 года *‘Роль феноменологических теорий в системе теоретической физики’*:

‘Конечно, феноменологические теории развиваются всегда там, где наблюдаемые явления еще не могут быть сведены к общим законам природы. Причина этой невозможности может состоять либо в чрезвычайной сложности соответствующих явлений, которая еще не допускает такое сведение из-за математических трудностей, либо в незнании упомянутых законов. ... Примеры для второго случая: ... в первой половине 19 века — размышления Фарадея об электричестве и феноменологическая термодинамика, в античной астрономии — птолемеевская теория циклов и эпициклов в движении планет.’

Однако введение энтропии в ходе изучения идеальной тепловой машины Карно и формализм Гиббса для расчета химических равновесий никак не вписываются в этой схему — это достаточно неожиданные следствия из законов классической термодинамики. Точно также общие законы природы, про которые говорит Гейзенберг и которые мы рассмотрим в следующих разделах книги, позволяют связать термодинамические свойства веществ с молекулярным строением, но при этом не позволяют вывести критерий равновесия.

Для обсуждения этого вопроса сделаю небольшое историческое отступление. Протекание химических реакций объяснялось химиками наличием сродства между реагентами. В молекулярно-кинетической теории 19-ого века не было средств для объяснения протекания химических реакций, то есть, рассмотрение процессов горения на этом уровне было невозможно. Калориметрия химических реакций дала первый количественный показатель оценки химического сродства — теплоту реакции. В начале второй половины 19-ого века химики стали позиционировать теплоту реакции как критерий самопроизвольного протекания химических реакций (принцип Бертолле – Томсена).

Гиббс заложил основы современной химической термодинамики, но его не интересовало использование разработанного формализма для решения химических задач. Пьер Дюгем верно распознал силу метода Гиббса и в диссертации 1884 года он показал ошибочность

принципа Бертло. Также Дюгем предложил использование метода термодинамических потенциалов во многих областях физической физики. Однако работа Дюгема вызвала раздражение у Бертло и его сторонников, что привело к трудностям в карьерном росте Дюгема как физика. При этом химики не обратили внимание на работы Дюгема — слишком много непонятной физики и математики.

Элементы термодинамики были введены в химию в конце 19-ого — начале 20-ого века Якобом Вант-Гоффом, Сванте Аррениусом и Вильгельмом Оствальдом. Их упрощенный подход больше понравился химикам и шаг за шагом термодинамика проникла в химию. Дальнейшее развитие потребовало использования исходного строгого формализма Гиббса, но этот процесс занял значительное время. В настоящее время преимущества метода Гиббса наиболее видны в случае фазовых диаграмм (см. CALPHAD, CALCulation of PHAse Diagrams), когда термодинамика позволяет провести совместную обработку разнородных экспериментов для определения наиболее точных энергий Гиббса фаз и их дальнейшее использование при расчете фазовых диаграмм.

В этом свете будет более понятно значение выражение ‘феноменологическая теория’ в докладе Людвиг Больцмана *‘О развитии методов теоретической физики в новейшее время’* в 1899 году. Больцман начинает рассмотрение феноменологических теорий с теории электромагнитного поля Максвелла:

‘Максвелл рассматривал свою теорию всего только как модель природы, или, по его выражению, как механическую аналогию, которая в данный момент позволяет наиболее полно привести к единству всю совокупность явлений. Мы увидим, что эта позиция Максвелла оказала громадное влияние на дальнейшее развитие теории. Своими практическими успехами Максвелл способствовал быстрой победе этих теоретических идей.’

Более того, Больцман связывает успехи экспериментов Герца, подтверждающих теорию Максвелла, с последующим успехом развития феноменологических теорий:

‘И подобно тому как маятник, проходя свое положение покоя, отклоняется в противоположную сторону, так и экстремисты начали в конце концов говорить об ошибочности всех представлений старой классической теории физики.’

Под старой классической теорией физики Больцман понимает идеал познания ‘истинной природы вещей’. Он таким образом характеризует феноменологические теории:

‘При такой точке зрения задача физики сводилась единственно лишь к тому, чтобы с помощью ряда попыток находить возможно более простые уравнения, удовлетворяющие определенным необходимым формальным условиям, например изотропии и т. д., и затем сравнивать их с опытом. Это и есть крайнее феноменологическое направление, которое я мог бы назвать также математическим, поскольку общая феноменология стремится к описанию всех явлений путем их перечисления и естественнонаучного описания, без какого-либо ограничения используемых для этого средств, но только с отказом от всякого цельного миропонимания, от любого механического объяснения или какого-либо иного обоснования.’

Таким образом Больцман считает феноменологическую термодинамику ничуть не хуже теории электромагнитного поля Максвелла. Более того, согласно логике доклада Больцмана принятие идей феноменологической термодинамики в конце 19-ого века явилось следствием успеха теории Максвелла. С таким значением выражения феноменологическая теория можно было бы согласиться, но такое значение сильно отличается от того, что подразумевается под феноменологической теорией в настоящее время.

Информация

Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в четырех томах, третье издание, 1978 — 1982.

Таблицы онлайн: [Термодинамические свойства индивидуальных веществ](#)

[Больцман, Эйнштейн и Гейзенберг о феноменологической термодинамике](#): Приведены цитаты из статей. Видение феноменологической теории по ходу развития теории физики. Так, Больцман считал теорию электромагнитного поля феноменологической. Вопрос понимания энтропии.

Дополнительная информация

[Замерзание переохлажденной воды](#): Рассмотрена термодинамика замерзания переохлажденной воды в изолированной системе. Происходит самопроизвольный переход к гетерогенному равновесию из льда и воды при температуре фазового равновесия.

[Парадокс Гиббса в классической термодинамике](#): Обсуждение вопроса, почему в парадоксе Гиббса в классической термодинамике не осталось ничего парадоксального. Обоснование и сравнение с обсуждением в статье Оливье Дарриголя и книги С. Д. Хайтуна.

Приложение

Код Gnuplot для построения графика:

```
set terminal png enhanced size 500,400
set output 'C_02_C02.png'
R = 8.31441
ptot = 1
T = 2518
DelG = 67400
pN2(ksi) = 3.76/(3.76+1+0.5*ksi)*ptot
pC02(ksi) = (1-ksi)/(3.76+1+0.5*ksi)*ptot
pC0(ksi) = ksi/(3.76+1+0.5*ksi)*ptot
pO2(ksi) = 0.5*ksi/(3.76+1+0.5*ksi)*ptot
G(ksi) = ksi*DelG+R*T*(3.76*log(pN2(ksi))+(1-ksi)*log(pC02(ksi))
+ksi*log(pC0(ksi))+0.5*ksi*log(pO2(ksi)))
set xlabel 'ksi'
set ylabel 'G'
plot [x=0.18:0.25] G(x) title 'G'
```

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/401845.html>

Глава 1.6. Энтропия неравновесных состояний

Утверждение Ильи Пригожина из Нобелевской лекции 1977 года будет хорошей отправной точкой для завершения рассмотрения классической термодинамики:

‘я хочу обратить ваше внимание на тот факт, что через 150 лет после того, как второй закон был сформулирован, он все еще представляет собой скорее программу, чем четко очерченную теорию в обычном смысле этого понятия. Действительно, единственное, что второй закон говорит точно о производстве энтропии, — знак этой величины. Не определена даже область справедливости неравенства. Это обстоятельство — одна из главных причин того, почему применение термодинамики, по существу, ограничено анализом равновесных процессов.’

Пригожин выше рассматривает неравновесную термодинамику. Он считает, что должна быть разработана единая теория, в которой классическая термодинамика является частным случаем. Однако этот идеал остался незавершенным, причем существуют разные варианты неравновесной термодинамики. Поэтому в моем рассмотрении классическая термодинамика и неравновесная термодинамика будут рассматриваться как разные теории. Основное отличие заключается в отсутствии времени в явном виде в классической термодинамике. Включение времени начинается с уравнений процессов переноса механики сплошных сред; неравновесная термодинамика объединяет эти уравнения с неравенством Клаузиуса, что приводит к появлению производства энтропии.

Важно отметить, что термин неравновесное состояние имеет ряд значений; лучше говорить о иерархии неравновесных состояний и поэтому важно более точно специфицировать, что понимается под неравновесным состоянием. Ниже в том числе будут разобраны примеры, которые покажут относительность терминов равновесное и неравновесное состояние. Отмечу, что рассмотрение статистической механики в следующих частях книги приведет к расширению иерархии неравновесных состояний — там появятся неравновесные состояния за рамками неравновесных состояний на уровне механики сплошных сред.

Мы начнем обсуждение с энтропии в классической термодинамике, включая неравновесные состояния в прерывных системах. В классической термодинамике нет времени в явном виде и таким образом нет производства энтропии. Следующий шаг — переход к включению времени в явном виде. На этом этапе рассмотрим процессы переноса в механике сплошных сред и предлагаемые переходы к неравновесной термодинамике. Это позволит лучше понять и правильно позиционировать утверждение Пригожина. В конце главы будут рассмотрены границы применимости классической термодинамики.

- Энтропия в классической термодинамике
 - Неравновесные состояния в прерывных системах
- От температурного поля к неравновесной термодинамике
- Границы применимости классической термодинамики.

Энтропия в классической термодинамике

Важно не забывать, что новые свойства, вводимые первым и вторым законом термодинамики, относятся к веществу, которое на этом уровне рассмотрения представляется сплошной средой. Таким образом, следует начать с того, что энтропия, внутренняя энергия, а также производные свойства — энтальпия и энергия Гиббса, являются свойствами вещества. Напомню про разные термодинамические фазы (агрегатные состояния); в классической термодинамике они рассматриваются отдельно, а энтропия общей системы из нескольких фаз есть сумма энтропий всех фаз. Забегая вперед, отмечу, что многие метафоры энтропии в статистической механике как бы отрывают энтропию от вещества; появление неведущей энтропии является характерным признаком выхода за рамки рассмотрения термодинамики.

Вопрос, что такое энтропия, подразумевает желание свести новые свойства вещества к привычным свойствам. Это однако невозможно, поскольку физика скорее объясняет привычное через непривычное, чем наоборот. Понимание новых понятий физики требует проработки примеров, чтобы привыкнуть к непривычному, и в этом смысле энтропия не является исключением. Это обстоятельство требует для понимания теории физики, как минимум, рассмотрения простых примеров с использованием математических уравнений. Уровня качественного рассмотрения теории физики без использования математических уравнений недостаточно. Простой пример — невозможно объяснить отличие энтропии от энергии Гиббса без привлечения уравнения $G = H - TS$.

В случае энтропии в классической термодинамике есть два уровня понимания. Первый уровень связан с проблемой координации, то есть, с нахождением связи физической величины энтропии с проводимыми экспериментами. Требуется понимание, какие эксперименты привели к появлению колонки энтропии в таблице термодинамических свойств. Важно не забывать, что энтропия вещества является количественной характеристикой состояния вещества, которая находится при проведении соответствующих экспериментов. В этой части книги были разобраны два типа экспериментов для определения энтропии чистого вещества: измерение теплоемкости в калориметрии и исследование термического уравнения состояния.

Напомню вопрос про теплоемкость при постоянном давлении или при постоянном объеме — это поможет размышлениям над вопросом, что такое понимание. Теплоемкость является непосредственно определяемым свойством вещества, но следует себя спросить, есть ли четкое понимание, что такое теплоемкость. Для будущего обсуждения энтропии в статистической механике следует обратить внимание, что энтропия как свойство вещества связана со всеми другими термодинамическими свойствами через соответствующие производные. В этом смысле энтропия не отличается от других свойств вещества; как следствие, любая попытка приписать энтропии вещества свойства, связанные с незнанием или информацией, сразу же приведет к тому, что все термодинамические свойства окажутся связанными с незнанием или информацией.

Отличие энтропии от других свойств появляется в связи с неравенством Клаузиуса как критерия самопроизвольного процесса и критерия установления глобального равновесия в изолированной системе. Это является вторым уровнем понимания энтропии и этот шаг с

необходимостью требует рассмотрения неравновесных состояний на уровне классической термодинамики. Вначале отмечу, что возрастание энтропии и максимум энтропии как критерий равновесного состояния относится только к изолированным или адиабатически изолированным системам. При других внешних условиях следует использовать другие критерии, например, минимум энергии Гиббса при постоянных внешних температуре и давлении. Важно также понимать, что при других внешних условиях энтропия системы в самопроизвольном процессе вполне может убывать. Простой пример — стакан с горячей водой на столе. В этом случае происходит самопроизвольное охлаждение воды и тем самым самопроизвольное уменьшение энтропии воды.

Неравновесные состояния в прерывных системах

Рассмотрение неравновесных состояний в классической термодинамике выглядит наиболее просто в случае прерывных систем, когда система состоит из подсистем, в каждой из которых отсутствуют градиенты температуры, давления и концентраций. См. Глава 1.4. Неравенство Клаузиуса как критерий равновесия - там были рассмотрены два таких примера, а также см. Глава 1.5. Адиабатическая температура пламени — один пример с расчетом равновесного состава. Было предложено концептуальное решение с использованием терминов локальное и глобальное равновесие. Подсистемы находятся в состоянии локального равновесия, неравновесное состояние таких подсистем заключается в отсутствии глобального равновесия между ними. Неравенство Клаузиуса в той или иной форме используется для поиска глобального равновесия для всей системы, в которой каждая подсистема все время находится в состоянии локального равновесия.

В целом необходимо отметить относительность понятий глобального и локального равновесия в силу кинетических ограничений. Термодинамический вывод о глобальном равновесии всей системы ничего не говорит о скорости достижения этого равновесия. Рассмотрим свечку, которая находится на воздухе. Существует термическое и механическое равновесие, температура и давление однородны, но глобальное химическое равновесие не достигнуто. Согласно термодинамике глобальное равновесие соответствует продуктам сгорания свечи, но без зажигания свечи процесс горения самопроизвольно не начинается. Химики в этом случае говорят о наличии активационного барьера. Реакция энергетически выгодна, но для ее начала требуется преодолеть активационный барьер — для зажигания свечки нужна горящая спичка.

Другим экстремальным примером термодинамически нестабильного вещества при нормальных условиях является алмаз. Термодинамическое рассмотрение показывает, что при нормальных условиях самой устойчивой модификацией углерода является графит. Таким образом согласно термодинамике алмаз должен был бы самопроизвольно превращаться в графит. Более того, алмаз в атмосфере воздуха, как и графит, с точки зрения термодинамики должен был бы превратиться в углекислый газ — пример со свечкой распространяется на графит и на алмаз. Однако активационный барьер во всех реакциях слишком велик и поэтому такие реакции на практике самопроизвольно не происходят. В результате заключение о термодинамической нестабильности алмаза не влияет на его стоимость. Правда, термодинамические исследования помогли найти область термодинамической устойчивости алмаза и тем самым найти условия для искусственного синтеза алмазов.

От температурного поля к неравновесной термодинамике

Ранее (см. Глава 1.1. Температура и термическое уравнение состояния) было рассмотрено обобщение понятия температуры на случай поля температур. Аналогичным образом в механике сплошных сред вводится поле давления и поле концентраций для описания состояний системы с градиентами интенсивных свойств. В классической термодинамике можно рассчитать энтропию таких состояний путем обобщения принципа локального равновесия. Система с градиентами свойств рассматривается как система состоящая из бесконечно большого количества бесконечно малых подсистем. В каждой такой бесконечно малой подсистеме можно использовать уравнения состояния для расчета энтропии, а энтропия такой системы будет суммой (интегралом) по всем подсистемам.

В классической термодинамике такой подход практически не используется, поскольку при поиске глобального равновесия в общем случае используется вариационный принцип, который опирается на принцип локального равновесия в неявном виде. В конце концов при использовании вариационного принципа получается равновесное состояние с однородными интенсивными переменными без градиентов, как и в случае рассмотрения прерывных систем.

В 19-ом веке параллельно с созданием классической термодинамики были разработаны уравнения процессов переноса, например, уравнение теплопроводности Фурье, уравнения Навье-Стокса и уравнение диффузии Фика. Эти уравнения содержат время в явном виде и они позволяют рассчитать количественные изменения в системе с градиентами свойств, при этом введение энтропии в рассмотрение не требуется. Целью неравновесной термодинамики было объединение уравнений процессов переноса с классической термодинамикой в единую теорию — неравенство Клаузиуса заменяется на уравнение переноса энтропии.

Первая версия неравновесной термодинамики появилась к концу первой половины 20-ого века. Можно отметить работы Карла Эккарта (1940 г.), Йозефа Мейкснера (1943 г.) и Ильи Пригожина (1947 г.). В них уравнения переноса были объединены вместе путем записи баланса энергии и баланса энтропии. Для достижения последней цели, баланса энтропии в рамках неравенства Клаузиуса, потребовалось введение специального слагаемого — производства энтропии. Именно про это слагаемое шла речь в цитате Пригожина в начале главы, после нее Пригожин расшифровывает свою мысль:

‘Для расширения области применимости термодинамики настолько, чтобы ее можно было использовать и при анализе неравновесных процессов, нам нужна точная формула, позволяющая вычислять производство энтропии.’

В ряде случаев в неравновесной термодинамике были получены интересные результаты, но в целом баланс по энтропии не влияет на протекание процессов переноса. Это означает, что расчет баланса по энтропии шел в дополнении к кинетике процесса переноса и не оказывал влияние на сам процесс. Важно отметить, что баланс энтропии в неравновесной термодинамике не переносится автоматически на процессы с излучением, см. заметку ‘Низкоэнтропийная энергия Солнца и жизнь’ в разделе *Дополнительная информация*.

В дальнейшем появились новые идеи, которые были воплощены в обобщенной неравновесной термодинамике (extended irreversible thermodynamics). По-русски также

можно увидеть перевод ‘расширенная неравновесная термодинамика’ поскольку английское слово *extended* можно перевести и так, и так. В данном случае предлагается другая трактовка значения ‘состояние’. В обычном случае поле температур бралось как характеристика состояния и на этой базе вводился принцип локального равновесия для малой области. В обобщенной термодинамике в качестве состояния выбирается поток теплоты (градиент температуры), что приводит к отказу от принципа локального равновесия.

Локальная температура в обобщенной термодинамике находится как производная локальной внутренней энергии по энтропии, что приводит к введению ‘неравновесной температуры’, отличной от ‘равновесной’ температуры. Правда, мне не удалось найти привязку ‘неравновесной температуры’ обобщенной неравновесной термодинамики к метрологии. Насколько я понял, проблема координации в обобщенной неравновесной термодинамике осталась нерешенной. Обращу внимание, что в неравновесной статистической механике термин ‘неравновесная температура’ имеет другое значение.

В этом свете цитата из Нобелевской лекции Пригожина, приведенная в начале главы, в определенном смысле справедлива. Единая теория, объединяющая все возможные процессы в механике сплошных сред с неравенством Клаузиуса, по-прежнему отсутствует. В данном контексте важно отметить работы Пригожина по диссипативным системам, находящихся вдали от равновесия под слоганом ‘Порядок из хаоса’ — ячейки Бенара, колебательные химические реакции и др. Возникает вопрос, можно ли строго доказать, что неравенство Клаузиуса выполняется в этих процессах.

В такой форме следует начать со значения выражения ‘строго доказать’, что в свою очередь переводит вопрос на соотношение математического формализма теории физики и мира. Первая интерпретация ‘строго доказать’ связана с рассмотрением точной теории физики и выводом следствий из этой теории на уровне доказательства математических теорем исходя из математического формализма теории. Такое доказательство по-прежнему невозможно в силу отсутствия такой теории.

С другой стороны, ничто не мешает рассматривать неравенство Клаузиуса как успешную исследовательскую программу. В его основе лежит утверждение о невозможности вечного двигателя второго рода. В случае тепловых машин рассмотрение цикла Карно в таком предположении дает неравенство Клаузиуса, а далее оно обобщается на все возможные физические процессы. В этом случае главным обоснованием универсальности неравенства Клаузиуса является практика термодинамических исследований и практические приложения, разрабатываемые на их основе. Классическая термодинамика активно используется на практике уже в течении более полутора веков. Вечный двигатель второго рода до настоящего времени не создан, что служит хорошим обоснованием универсальности неравенства Клаузиуса.

Обсуждение диссипативных процессов с такой точки зрения сводится к практическому вопросу — что произойдет с диссипативным процессом в изолированной системе, например, что произойдет с диссипативным процессом в закрытом бункере. Существование диссипативной системы возможно только в потоке энергии, неравенство Клаузиуса предсказывает, что в закрытом бункере потоки энергии прекратятся, что в свою очередь будет означать распад диссипативной системы. Нарушение неравенства Клаузиуса означало бы

возможность существования в бункере подсистемы, далекой от равновесия, в которой осуществлен вечный двигатель второго рода и которая поэтому никогда не достигнет равновесного состояния.

В заключение рассмотрим высказывание Пригожина в контексте разных оттенков разделения на равновесное и неравновесное. Так, классическая термодинамика, как было рассмотрено выше, позволяет оценить энтропию неравновесных состояний в рамках локального равновесия без введения времени. Тем самым, в классической термодинамике все возможные неравновесные состояния механики сплошных сред можно отсортировать по степени отдаленности от равновесия. С этой точки зрения утверждение Пригожина выглядит слишком категорично. Однако, следует признать, что включение в рассмотрение времени потребует введения в той или иной форме производства энтропии, поэтому на этом этапе численное значение энтропии неравновесного состояния будет зависеть от использованной теории. С такой точки зрения утверждение Пригожина правильное.

Границы применимости классической термодинамики

Классическая термодинамика была создана при рассмотрении работы тепловых машин и это наложило свои ограничения, про которые следует помнить. Развитие статистической механики, к которой мы перейдем в следующей части книги, показало возможность флуктуаций — самопроизвольных изменений в системе в состоянии равновесия. Другими словами, состояние равновесия следует рассматривать как динамическое состояние, когда все величины самопроизвольно колеблются относительно средних величин. При обычных размерах системы флуктуации малы и ими можно пренебречь, но при уменьшении размеров и при переходе к изучению так называемых мезосистем флуктуации играют заметную роль. Как уже отмечалось, в настоящее время проводится много экспериментов по изучению поведения мезосистем, но в этой книге они не будут рассматриваться.

Другое ограничение из-за уменьшения размеров системы, связано с поверхностной энергией. Поведение вещества на границе фазы несколько отличается от поведения вещества внутри фазы. В этом случае говорят об объемной и поверхностной энергиях, которые отличаются друг от друга. В обычных системах количество вещества велико и поэтому можно пренебречь суммарной поверхностной энергией. При переходе к дисперсным системам, когда площадь поверхности сильно возрастает, в классической термодинамике нет решения для всех возможных случаев.

Дополнительная проблема возникает при рассмотрении аморфных веществ, например, стекла. Термодинамика основана на понятии функция состояния, что предполагает возможность четкой характеристики состояния вещества. Стекло получается при быстром остывании расплава, что предотвращает кристаллизацию, но свойства полученного стеклообразного состояния зависят от скорости остывания. Таким образом, при одинаковом химическом составе можно получить разные состояния стекла, которые требуют дополнительной характеристики и эти характеристики должны быть тем или иным образом включены в термодинамическое описание вещества.

При увеличении размеров систем мы приходим к другой границе, связанной с тем, что классическая термодинамика завязана на предположение об аддитивности экстенсивных

величин; переход к статистической механике оставляет это ограничение в силе. Это означает, что рассмотрение гравитации в рамках классической термодинамики и статистической механики невозможно. Ранее (см. Глава 1.4. Неравенство Клаузиуса как критерий равновесия) говорилось о переносе Клаузиуса выводов второго закона на всю Вселенную (тепловая смерть) — в те времена наличие условия аддитивности было еще не полностью осознанно. В настоящее время следует четко сказать, что автоматический перенос второго закона на всю Вселенную невозможен, поскольку включение гравитации в рассмотрение требует разработки новой теории термодинамики.

Сказанное однако не означает, что вывод о тепловой смерти неправилен. Так, лорд Байрон в 1816 году задолго до Клаузиуса в стихотворении ‘Тьма’ живо описал процесс вымирания человечества без поступления энергии Солнца:

‘Я видел сон... не все в нем было сном.
Погасло солнце светлое — и звезды
Скитались без цели, без лучей
В пространстве вечном; льдистая земля
Носилась слепо в воздухе безлунном.
Час утра наставал и проходил,
Но дня не приводил он за собою...’

Никто не знает, что сподвигло Байрона на написание такого пессимистического стихотворения: плохое настроение, чрезмерное чтение Апокалипсиса или плохая погода 1816 года (год без лета). Как бы то ни было, стихотворение дает наглядное представление на уровне здравого смысла, что произойдет с человечеством в случае исчезновения источников полезной энергии.

Вернусь к космологии. В данном случае требуется обобщение термодинамики на случай общей теории относительности. Автоматическое использование выводов классической термодинамики и статистической механики о поведении изолированной системы в данном случае невозможно. Существуют даже проблемы с попытками рассмотрения термодинамики в специальной теории относительности — см. заметку ‘*Релятивистская температура: Диссонанс Отта-Планка*’ в разделе *Дополнительная информация*.

Информация

Илья Пригожин, *Время, структура и флуктуации*. Успехи физических наук 131, по. 6 (1980): 185-207.

От неравенства Клаузиуса к обобщенной неравновесной термодинамике: Неравенство Клаузиуса-Дюгема. Феноменологические транспортные уравнения. Неравновесная термодинамика обобщенных потоков и сил. Рациональная термодинамика. Обобщенная неравновесная термодинамика.

Дополнительная информация

Низкоэнтропийная энергия Солнца и жизнь: В научно-популярных книгах физиков говорится о низкоэнтропийной энергии Солнца — Кэрролл, Грин и Пенроуз. Разобрана модельная задача — термодинамика излучения, которая дает другой взгляд на происходящее.

Релятивистская температура: Диссонанс Отта-Планка: Повышается ли температура движущегося тела или понижается. Приведены цитаты из обзора Ю. Г. Рудого о истории релятивистской термодинамики и из статьи Чжуана Лю про переписку Эйнштейна и фон Лауэ.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/402442.html>

Часть 2. Статистическая механика

Целью статистической механики является рассмотрение явлений механики сплошных сред исходя из движения атомов и молекул. Теория зародилась во второй половине 19-ого века как молекулярно-кинетическая теория; термин статистическая механика дан Гиббсом в книге *‘Основные принципы статистической механики, разработанные со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики’* в 1902 году. Уровень рассмотрения Гиббса в настоящее время называется классической статистической механикой. Однако уже развитие молекулярно-кинетической теории в 19-ом веке показало непригодность классической механики для описания явлений на атомно-молекулярном уровне. Приведу по этому поводу выразительную цитату Гиббса, которая хорошо показывает состояние физики в конце 19-ого века (во время работы над книгой):

‘При настоящем состоянии науки едва ли можно разработать динамическую теорию молекулярного взаимодействия, которая охватывала бы явления термодинамики, излучения и электрические явления, присущие совокупности атомов. Однако всякая теория, не учитывающая все эти явления, очевидно, является неполноценной. Даже если ограничиться чисто термодинамическими явлениями, то не избежать трудностей в столь простом вопросе, как число степеней свободы двухатомного газа. Хорошо известно, что, хотя теория приписывает каждой молекуле такого газа шесть степеней свободы, в опытах по определению удельной теплоемкости мы обнаруживаем не более пяти степеней свободы. Несомненно, на ненадежном фундаменте стоит тот, кто основывает свою работу на гипотезах о строении вещества. Затруднения этого рода удержали автора от попыток объяснить тайны природы и заставили его удовлетвориться более скромной задачей вывода некоторых более очевидных положений, относящихся к статистическому разделу механики.’

Появление квантовой механики в первой половине 20-ого века привело к появлению квантовой статистической механики и тем самым разрешению проблем классической статистической механики. Однако, мысленная модель квантовой статистической механики опирается на волновую функцию всей системы. Это затрудняет наглядное представление системы, а с другой стороны ставит вопрос ребром, что такое волновая функция, и тем самым уводит рассмотрение в область интерпретации квантовой механики.

Квазиклассическое приближение статистической механики позволяет вернуться к наглядному образу классической статистической механики при использовании ряда квантово-механических поправок. Важно отдавать отчет, что атомизм 19-ого века ушел в прошлое, но, тем не менее, с рядом поправок классическую статистическую механику можно использовать при решении задач. Такой подход задвигает вопросы интерпретации квантовой механики на второй план и взамен приводит к иерархии мысленных моделей, которую мы рассмотрим в первой главе.

Рассмотрение процессов на уровне горения свечи как в классической, так и в квантовой статистической механике приводит к системе уравнений, которую невозможно даже записать. Поэтому о нахождении решения этой системы уравнений говорить не приходится, но математически можно доказать определенные теоремы, имеющие практическое значение.

Так, теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы, доказанная в 19-ом веке, привела к предсказаниям теплоемкостей газов, которые не совпадали с экспериментальными значениями. Таким образом, из общих свойств системы уравнений классической статистической механики следовала непригодность классической механики для описания молекулярного движения.

Решение некоторых конкретных задач оказалось возможным при использовании функций распределения. Равновесная статистическая механика основана на использовании равновесных распределений и это дает в ряде случаев возможность расчета термодинамических свойств веществ исходя из молекулярной структуры. Мы рассмотрим это развитие во второй главе на примере идеального молекулярного газа. Например, теплоемкости и энтропии газов (CO_2 , CO , O_2) в справочнике *‘Термодинамические свойства индивидуальных веществ’* (см. Глава 1.5. Адиабатическая температура пламени), были получены именно таким путем.

Успех равновесной статистической механики заключается в расчете макроскопических свойств вещества, а далее они используются при решении уравнений механики сплошных сред. Другими словами, речь идет о совместном использовании теорий на разных уровнях организации. Статистическая механика позволяет рассчитать термодинамические свойства, а затем они используются в рамках формализма классической термодинамики.

В то же время в философии физики считается, что классическая термодинамика сводится к статистической механике. Мы рассмотрим этот вопрос более подробно в последней части книги, а в этой части будет рассмотрена только судьба неравенства Клаузиуса в статистической механике. Неравенство Клаузиуса связывается с так называемой стрелой времени. Людвиг Больцман предложил статистическое обоснование стрелы времени, но рассмотрение Больцмана было ограничено только случаем идеального газа. Гиббс ввел энтропию макросистемы в статистической механике в общем случае, но в силу особенностей формализма с использованием фазового пространства, статистическая энтропия Гиббса остается постоянной в ходе необратимого процесса. Мы рассмотрим эту печальную историю в третьей главе.

Цитаты об энтропии из книги Семихатова

Проблемы со стрелой времени в статистической механике наложились на появление теории информации Шеннона. Шеннон ввел информационную энтропию, формальный вид которой совпал со статистической энтропией Гиббса. Это обстоятельство привело к двум противоречивым желаниям — с одной стороны, физики хотели найти физическую основу информации, с другой, придать энтропии субъективность. Как пример результата попыток совмещения информационной и термодинамической энтропии приведу несколько цитат из научно-популярной книги Семихатова из главы с выразительным названием *‘Измельчение в незнание’*:

‘Энтропия – мера незнания подробностей.’

‘Незнание, на которое мы обречены согласиться, оказывается не только философской категорией – оно еще и выражается некоторой величиной, которую в принципе можно даже измерить. Она называется энтропией: чем больше энтропия, тем больше незнание

(тем больше молекулы могут вытворять такого, что полностью ускользает от нашего внимания).’

‘Решение предложил Больцман, и формула, выражающая энтропию «через молекулы», теперь выбита на его надгробии. Энтропия, согласно этой формуле, измеряет степень нашего незнания о том, как в точности движутся молекулы.’

‘Равновесное состояние – состояние максимального незнания.’

‘Идея использовать знание о поведении молекул для совершения работы затрагивает законы обработки информации, которые на самом фундаментальном уровне оказываются связанными с законами молекулярного движения.’

В последней главе будет рассмотрено современное движение за объективность энтропии в статистической механике под слоганом ‘Назад к Больцману’. Это также позволит более подробно обсудить неравновесные состояния в статистической механике и сравнить их с таковыми в механике сплошных сред. В заключение будет рассмотрена практика использования неравновесной статистической механики при решении практических задач и мы увидим, что концептуальные проблемы со стрелой времени не мешают физикам находить правильные кинетические уравнения.

Информация

А. Семихатов, *Всё, что движется. Прогулки по беспокойной Вселенной от космических орбит до квантовых полей*, 2022, Прогулка 9 ‘Измельчение в незнание’.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/403279.html>

23.02.2025 **Энтропия как незнание**

Цитаты из книги Семихатова.

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/395381.html>

Глава 2.1. Мысленные модели статистической механики

Целью статистической механики является рассмотрение свойств макросистем исходя из атомно-молекулярных представлений. Базовым уровнем является квантовая механика, но на практике используется иерархия аппроксимаций, которая будет рассмотрена в этой главе. Мы начнем с мысленной модели классической статистической механики 19-ого века, затем перейдем к квантовой статистической механике, а после этого рассмотрим переход к квазиклассическому приближения статистической механики, которое будет использовано в этой части книги.

Важной аппроксимацией, которая позволяет перебросить мостик между квантовой и классической статистической механикой, является приближение Борна-Оппенгеймера. В нем появляется поверхность потенциальной энергии, которая сопоставляется с потенциальной энергией атомов в классической статистической механике. Также преобразование электронной волновой функции в электронную плотность дает возможность визуализации химических связей.

Молекулярная механика и молекулярная динамика являются примерами успешного использования этих идей при решении многих практических задач. Тем не менее, необходимо не забывать про необходимые поправки на квантовые эффекты, которые будут рассмотрены в последнем разделе. Все вместе взятое позволяет оставить преимущества наглядности классической статистической механики и в то же время обеспечить приемлемую точность рассмотрения.

- Классическая статистическая механика
- Квантовая статистическая механика
- Приближение Борна-Оппенгеймера
- Молекулярная механика и молекулярная динамика
- Квантовые эффекты в квазиклассическом приближении

Классическая статистическая механика

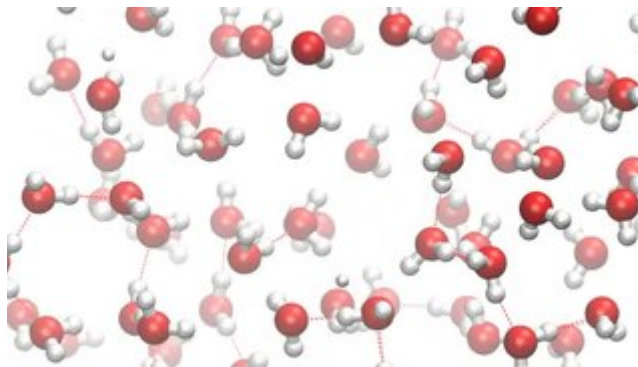
Классическая статистическая механика Гиббса завершила развитие молекулярно-кинетической теории 19-ого века. На этом уровне считается, что атомы, из которых состоит макросистема, подчиняются уравнениям классической механики. Каждый атом в данный момент времени находится в определенной позиции q с координатами $\{q_{xi}, q_{yi}, q_{zi}\}$ и импульсом (произведение массы на скорость, $p_i = m_i v_i$) с компонентами $\{p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}\}$. Далее задается функция Гамильтона (H) всей системы:

$$H = T + U$$

где T есть кинетическая энергия всех атомов, а U — потенциальная энергия, которая описывает взаимодействие между атомами. Движение атомов во всей системе подчиняется системе уравнений Гамильтона, выпишу ниже только уравнения движения для x -координаты i -ого атома:

$$\dot{q}_{xi} = \frac{\partial H}{\partial p_{xi}}, \quad \dot{p}_{xi} = -\frac{\partial H}{\partial q_{xi}}$$

Число атомов в макросистеме, например, при горении свечи, находится в районе числа Авогадро ($N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$), то есть крайне велико. Невозможно выписать полную систему уравнений, не говоря уж о нахождении ее решения. Тем не менее, уравнения выше задают мысленную модель атомизма 19-ого века, которая легко визуализируется при замене точечных масс в уравнениях Гамильтона на маленькие взаимодействующие шарики. В качестве примера приведу рисунок из Вики ([Computational chemistry, Molecular dynamics](#)), который показывает текущую конфигурацию молекул воды в расчете методом молекулярной динамики:



В Вики есть видео, которое показывает изменение позиций молекул воды; расчет проведен по уравнениям Гамильтона. В этом примере следует отметить, что есть сильные взаимодействия между атомами в молекуле воды и более слабые межмолекулярные взаимодействия между молекулами. Правда, в воде есть водородные связи между молекулами воды, которые приводят к отличию свойств воды от других жидкостей.

На уровне классической статистической механики все взаимодействия задаются извне; они должны быть определены экспериментально. В любом случае нельзя воспринимать увиденную картинку и видео в Вики в буквальном смысле. Это только аппроксимация, которая в определенных случаях приводит к неплохим результатам, но показанные шарики и стержни не отражают реальность.

Квантовая статистическая механика

В настоящее время мы знаем, что атомы состоят из электронов и ядер, а химические реакции, проходящие, например, при горении свечи, заключаются в перераспределении электронов между ядрами. Этот процесс невозможно описать в рамках классической механики — требуется переход на уровень квантовой механики, а при рассмотрении макросистемы появляется статистическая квантовая механика.

В этом случае требуется представить волновую функцию системы, которая в координатном представлении зависит от координат всех ядер (вектор R включает в себя все компоненты координат всех ядер) и координат всех электронов (вектор r включает в себя все компоненты координат всех электронов): $\Psi(r, R)$. В статистической квантовой механике используется только энергетический спектр системы, который находится путем решения стационарного уравнения Шрёдингера (H — квантовый гамильтониан, E — энергия):

$$H \Psi(r, R) = E \Psi(r, R)$$

Говорится, что найденные значения энергии ($E_0, E_1, E_2, \dots$) являются собственными значениями квантового гамильтониана, а соответствующие им волновые функции ($\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots$) — собственными векторами в гильбертовом пространстве. Для макросистемы нельзя выписать это уравнение в деталях и тем более нельзя его решить. Самое главное, в данном случае уже нельзя говорить о состоянии системы в духе классической механики, поскольку связь волновой функции с экспериментами задается правилом Борна — квадрат волновой функции равен вероятности обнаружения этой конфигурации волновой функции. Классическая механика детерминирована, а использование квантовой механики связано с вероятностями.

Приближение Борна-Оппенгеймера

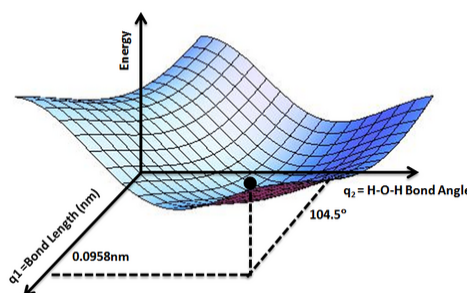
Для расчетов макросвойств потребуются только спектр энергий, поэтому обсуждение волновой функции в нашем случае сводится к представлению об энергетическом спектре всей системы. Тем не менее, представление макросистемы в виде энергетического спектра слишком абстрактно и хотелось бы сохранить хотя бы в минимальной форме визуальные образы классической статистической механики. Приближение Борна-Оппенгеймера является важным шагом достижения этой цели. Оно заключается в факторизации полной волновой функции на две составляющие:

$$\Psi(r, R) = \Psi_{\text{el}}(r, R) \Psi_{\text{nuc}}(R)$$

Масса ядер намного больше массы электронов, поэтому считается возможным отделить движение ядер, описываемое волновой функцией $\Psi_{\text{nuc}}(R)$, от движения электронов, которые движутся в заданной конфигурации ядер. Координаты ядер R играют роль параметра в электронной волновой функции $\Psi_{\text{el}}(r, R)$, то есть, эта волновая функция находится при заданной конфигурации ядер. Подстановка факторизации в исходное уравнение Шрёдингера приводит к разбиению задачи на два этапа. Вначале должно быть решено электронное уравнение Шрёдингера:

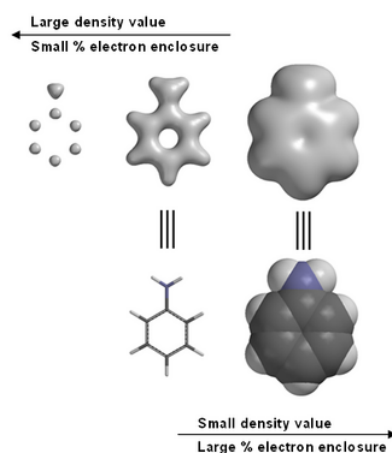
$$H_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}(r, R) = E_{\text{el}}(R) \Psi_{\text{el}}(r, R)$$

Его отличие от предыдущего уравнения заключается в роли координат ядер. Теперь они задаются перед нахождением решения электронного уравнения Шрёдингера и таким образом электронная энергия $E_{\text{el}}(R)$ является функцией координат ядер. Для понимания сказанного приведу рисунок с поверхностью потенциальной энергии из Вики ([Potential energy surface](#)):



На рисунке показана электронная энергия для молекулы воды Н-О-Н как функция двух геометрических параметров: расстояния Н-О (считалось одинаковым для двух связей) и угла между двумя связями. Для получения поверхности потенциальной энергии электронное уравнение Шрёдингера решается много раз для различных геометрий молекулы. Минимум на поверхности потенциальной энергии показывает равновесную конфигурацию молекулы воды.

Также можно преобразовать многоэлектронную волновую функцию, зависящую от координат всех электронов, в электронную плотность, которая будет функцией только трех пространственных координат. В Вики на этот счет есть картинка с электронной плотностью анилина ([Electron density](#)):



На рисунке при фиксированном положении ядер показаны контуры электронной плотности при разных значениях. Большие значения электронной плотности слева показывают положение ядер, средние значения позволяют визуализировать химические связи, маленькие значения электронной плотности справа показывают границы молекулы анилина.

Таким образом решение электронного уравнения Шрёдингера для заданной конфигурации ядер соответствует потенциальной энергии атомов в классическом гамильтониане. Тем самым приближение Борна-Оппенгеймера открывает путь к визуальной репрезентации классической статистической механики с двигающимися в пространстве молекулами, как это было показано в случае воды. Перемещение атомов в классическом гамильтониане связывается с перестройкой электронной плотности, а электронная энергия задает потенциальную энергию взаимодействия атомов.

Молекулярная механика и молекулярная динамика

Решение электронного уравнения Шрёдингера является трудоемким занятием, что ограничивает на практике число электронов при проведении расчетов. В результате широкое распространение получили методы моделирования внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий в виде подобранных аналитических функций, значения параметров которых определяются из квантовохимических расчетов и доступных спектроскопических данных. Такой подход получил название молекулярной механики, поскольку он основан на

представлениях классической механики о существовании потенциальной энергии взаимодействия атомов.

В молекулярной механике конкретный полученный набор данных для взаимодействия между атомами называется силовым полем. Существует разные силовые поля, составленные для решения разных задач с разными группами молекул, а для практических расчетов требуется выбрать один из них. Типичной задачей молекулярной механики является поиск равновесных геометрий молекулярных структур, которые на следующем этапе могут быть использованы в динамическом расчете молекулярной динамики.

В молекулярной динамике производится численное решение уравнений движения классического гамильтониана (см. видео расчета движения молекул воды в Вики: [Molecular dynamics](#)). В данном случае выбранная начальная конфигурация молекул с заданным силовым полем моделирует маленький кусочек макросистемы. Для избежания влияния поверхностных эффектов используются периодические граничные условия — атом, уходящий за геометрические границы моделирования, появляется с другой стороны.

Интересно отметить следующее обстоятельство. Уравнения движения классического гамильтониана симметричны во времени, то есть, интегрирование системы обратно по времени из конечной конфигурации должно привести к начальной конфигурации. Мы вернемся к этой проблеме в третьей главе при рассмотрении стрелы времени, поскольку это свойство гамильтониана входит в противоречие с неравенством Клаузиуса.

В численных алгоритмах молекулярной динамики присутствуют ошибки округления, которые в сочетании с нестабильностью уравнений движения классической механики (динамический хаос), приводят к тому, что обращение интегрирования во времени в молекулярной динамике не приводит к возвращению к исходной системе. Таким образом, численные ошибки округления обеспечивают стрелу времени на уровне молекулярной динамики.

Квантовые эффекты в квазиклассическом приближении

Важно не забывать, что сказанное выше ни в коем случае не означает полного возврата к классической статистической механике. Возьмем инертные газы; они относятся к одноатомным газам. Формально молекула состоит из одного атома и поэтому нет внутренних степеней свободы, остаются только поступательные движения отдельных атомов. Однако даже в этом случае в классической статистической механике требуются поправки, связанные с принципом неопределенности и принципом неразличимости частиц в квантовой механике; без этого невозможно получить правильное значение энтропии инертного газа.

Таким образом приближение Борна-Оппенгеймера только открывает путь перехода к квазиклассическому приближению, в котором визуальная репрезентация движения атомов в какой-то степени сохраняется. Для наглядности можно вообразить горение свечи как движения ядер, взаимодействие между которыми меняется в ходе перераспределения электронной плотности. Но в силу необходимых поправок даже движения атомов в инертном газе на уровне классической статистической механики не следует воспринимать в буквальном смысле слова, не говоря уж про более сложные процессы.

Выше была рассмотрена поверхность потенциальной энергии только для основного электронного состояния. В то же время решение электронного уравнения Шрёдингера приводит к серии электронных состояний ($E_{el,0}$, $E_{el,1}$, $E_{el,2}$, ...), то есть, помимо основного электронного состояния есть возбужденные электронные состояния, каждому из которых соответствует своя поверхность потенциальной энергии. Во многих ситуациях требуется принимать во внимание электронные переходы и в классической механике нет эквивалента этому процессу.

В случае горения свечи при рассмотрении химических реакций приближение Борна-Оппенгеймера обычно становится неприменимым, поскольку конфигурация ядер реагентов и конфигурация ядер продуктов могут соответствовать разным электронным состояниям. В этом случае при движении по траектории химической реакции требуются специальные поправки с учетом взаимодействия движения ядер и движения электронов.

Также нельзя забывать про вторую часть решения уравнения Шрёдингера. После решения электронного уравнения Шрёдингера следует решить часть для движения ядер в рамках рассчитанной поверхности потенциальной энергии:

$$H_{\text{нuc}} \Psi_{\text{нuc}}(R) = E_{\text{нuc}} \Psi_{\text{нuc}}(R)$$

Так, при нормальных условиях нельзя пренебрегать квантованием колебательных движений ядер, иначе это приведет к неправильным термодинамическим свойствам. Именно квантование колебаний решило проблему с отличием экспериментально измеренных теплоемкостей газов от предсказаний в классической статистической механики. Это еще одна причина, почему представляемое движение атомов по траекториям в молекулярной динамике нельзя воспринимать в буквальном смысле слова — колебательные движения требуют квантования.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/403624.html>

Глава 2.2. Равновесная статистическая механика

Уравнения в статистической механике, расчет по которым в ряде случаев можно довести до конца, связаны с функциями распределения вероятности. В этой главе будет рассмотрено равновесное состояние идеального газа, состоящего из многоатомных молекул. В одноатомном идеальном газе атомы обладают поступательными степенями свободы. Многоатомная молекула дополнительно обладает внутренними степенями свободы — электронными, вращательными и колебательными.

Мы начнем с краткого исторического обзора основных событий, которые привели к возможности расчета термодинамических свойств многоатомных идеальных газов. После этого разберем появление и смысл вероятностей в статистической механике. В случае одноатомного идеального газа введение вероятностей сводится к статистике. В общем случае требуется введение вероятностей на уровне всей изучаемой системы; это обостряет вопрос, с чем связано появление вероятности — с незнанием человека или со свойствами мира.

Путь к расчетному уравнению открывает распределение вероятностей по энергиям канонического ансамбля Гиббса. Будет также рассмотрена связь между микроканоническим и каноническим распределением вероятности; это показывает связь с уравнением Больцмана для энтропии. В завершении будет рассмотрен расчет термодинамических свойств идеального многоатомного газа.

Специальное внимание будет уделено обсуждению ограниченности представления об энтропии как числе перестановок. Эта метафора широко распространена, поскольку многим преподавателям нравится наглядность такой упрощенной трактовки энтропии; нередко в учебниках именно такая интерпретация позиционируется как ответ на вопрос, что такое энтропия.

- Основные события становления статистической механики
- Распределение вероятности и фазовое пространство
- Микроканоническое и каноническое распределение
- Сумма по состояниям идеального многоатомного газа

Основные события становления статистической механики

Идеи молекулярно-кинетической теории газов получили распространение после выхода работы Клаузиуса *‘О роде движения, которое мы называем теплотой’* (1857 г.). Похожие идеи высказывались ранее другими учеными, но они отвергались научным сообществом. Важным поводом для принятия идей молекулярно-кинетической теории стал закон сохранения энергии. Доказательство превращения теплоты в работу и работы в теплоту привели к необходимости поиска нового взгляда на природу теплоты.

Приведу курьезный факт, который показывает трудности понимания научной атмосферы того времени глазами современной физики. В 1820 году Джон Герарпат (John Herapath) предложил к публикации в трудах Королевского общества статью, содержащую идеи молекулярно-кинетической теории. Гемфри Дэви, известный своими опытами 1799 года, направленными против теории теплорода, и в то время президент Королевского общества, выступил резко

против этой публикации. В статье Герапата были неточности, но дело было не в этом — Дэви, противнику теории теплорода, почему-то не понравилась сама идея в целом.

Джеймс Максвелл в 1860 году из общих соображений вывел равновесное распределение атомов по скоростям. Людвиг Больцман в серии работ, начиная с 1866 года, хотел доказать, что равновесное распределение Максвелла по скоростям самопроизвольно получается исходя из произвольной конфигурации газа. Мы рассмотрим эти работы в следующей главе, поскольку эта глава будет связана только с равновесными распределениями; будет рассмотрено только уравнение Больцмана для энтропии.

Важно отметить, что распределение Максвелла относилось только к поступательному движению, то есть, оно не касалось внутренних степеней свободы. Рассмотрение колебательных и вращательных движений молекулы в рамках классической механики привело к доказательству Максвеллом и Больцманом теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Эта теорема в свою очередь привела к теоретическим предсказаниям теплоемкости газов, которые отличались от экспериментальных величин.

Следует отметить, что все известные теплоемкости газов к началу работы над молекулярно-кинетической теорией относились к многоатомным газам. Пары ртути оказались первым одноатомным газом, для которого были измерены теплоемкости в 1871 году (инертные газы были открыты в конце 19-ого века). Теплоемкость паров ртути оказалась в прекрасном соответствии с предсказаниями молекулярно-кинетической теории, что только подчеркнуло проблему с теплоемкостями в случае наличия внутренних степеней свободы в многоатомных молекулах. См. заметку *‘Теорема о равномерном распределении энергии против атомизма 19-ого века’* в разделе *Дополнительная информация*.

Общий случай при наличии произвольных взаимодействий между атомами и молекулами был рассмотрен в книге Гиббса 1902 года, в которой в том числе подчеркивалась необходимость введения неразличимости частиц для сохранения аддитивности энтропии. Таким образом, к этому времени были выявлены две черты, которые показывали непригодность классической механики при рассмотрении движения молекул — несовпадение предсказанных и экспериментальных теплоемкостей для многоатомных газов и неразличимость частиц.

Работа Макса Планка 1900 года с теорией о распределении плотности энергии от частоты в излучении черного тела ознаменовала приход квантовых представлений: в ней была введена новая фундаментальная постоянная — в современной терминологии постоянная Планка. Историки спорят, понимал ли Планк во время написания статьи революционность выдвинутых им идей, но как бы то ни было именно эта статья дала толчок созданию квантовой механики. Более подробная информация про эту статью содержится в заметке *‘Излучение черного тела и появление неразличимых частиц’* в разделе *Дополнительная информация*.

Для этой главы важно отметить работу Альберта Эйнштейна 1907 года, в которой было предложено описание теплоемкости твердого тела при использовании гипотезы о квантовании энергии. Этот подход позволил Вальтеру Нернсту в 1911 году объяснить ‘замораживание’ колебательных степеней свободы в многоатомных газам и тем самым

предложить решение проблемы теплоемкостей многоатомных газов путем квантования энергии колебаний. В 1912 году независимо друг от друга Отто Сакур и Хьюго Тетроде предложили использовать постоянную Планка для дискретизации движения одноатомного идеального газа. Им удалось показать, что уравнение Больцмана при такой дискретизации хорошо воспроизводит энтропию паров ртути; тем самым было показано значение постоянной Планка для всех видов движения в газе.

Уравнение Сакура-Тетроде для энтропии одноатомного газа предсказывало неправильные значения энтропии газа при очень низких температурах. Эту проблему удалось разрешить в 1920-х годах путем создания квантовых статистик Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака. В результате классическую статистику Максвелла-Больцмана идеального одноатомного газа удалось связать с квантовыми статистиками и тем самым показать область ее применимости.

В заключение отмечу, что статистическая механика также сыграла большую роль в изучении уравнения состояния реальных газов при введении межмолекулярных взаимодействий. Этот вопрос останется за пределами рассмотрения в этой книге; на эту тему см. заметку *‘Потенциал Леннарда-Джонса и появление леннард-джонсиума’* в разделе *Дополнительная информация*.

Распределение вероятности и фазовое пространство

Рассмотрим одноатомный идеальный газ; каждый атом имеет три координаты и три импульса. Представим себе шестимерное пространство, в котором один атом изображается точкой, показывающей текущее состояние атома (три координаты плюс три импульса). Состояние всей системы отображается множеством N точек, при этом движение каждой точки соответствует траектории одного атома — меняются координаты и импульсы. Такое представление называется фазовым μ -пространством.

Распределение Максвелла по скоростям представляет статистику из движения всех атомов. В заданный момент времени требуется подсчитать количество атомов, движущихся в заданном интервале скоростей независимо от местонахождения, и построить гистограмму. Вероятность атома обладания скоростью $v \pm dv$ равна отношению числа атомов со скоростями в этом интервале к общему числу атомов. Таким образом вероятность на кривой распределения Максвелла по скоростям или распределения Максвелла-Больцмана по энергиям имеет простую и наглядную частотную интерпретацию.

Движение атомов детерминировано уравнениями Гамильтона, но предполагается, что в состоянии равновесия статистика не меняется — распределение Максвелла по скоростям не зависит от времени. Более того, предполагается, что это равновесное распределение достигается исходя из произвольно выбранного состояния газа; такое утверждение будет аналогом неравенства Клаузиуса. В ходе поиска необходимого доказательства Людвиг Больцман предложил статистическое обоснование такого утверждения для одноатомного газа путем разбиения фазового μ -пространства на отдельные ячейки с заданной дискретизацией по значениям координат и импульсов. Мы рассмотрим историю работ Больцмана по обоснованию молекулярно-кинетической теории в следующей главе.

В этой главе я приведу только современный вид уравнения Больцмана для энтропии идеального одноатомного газа:

$$S = k \ln W(E, V)$$

В этом уравнении k — это константа Больцмана, а $W(E, V)$ число микросостояний, совместимое с данным макросостоянием, задаваемым общей энергией (E) и объемом (V).

При изучении этого уравнения обычно подчеркивается одна деталь — число допустимых микросостояний рассчитывается как число комбинаций (число возможных перестановок атомов). Это играет заметную роль при рассмотрении статистического обоснования неравенства Клаузиуса для идеального многоатомного газа, а также придает наглядность, которую ищут преподаватели при объяснении энтропии. Это является причиной распространенности такой характеристики энтропии в общественном сознании (метафора энтропии как числа перестановок карт в колоде).

Однако нередко упускается из виду, что даже в случае идеального одноатомного газа число допустимых микросостояний является функцией энергии и объема. Тем самым энтропия по Больцману является функцией состояния внешних переменных, что нельзя сказать о числе перестановок карт в колоде. Более того, нельзя забывать, что вывод Больцмана ограничен идеальным одноатомным газом. В общем случае наличия взаимодействия между атомами, даже в случае идеального многоатомного газа, метод ячеек Больцмана становится неприемлемым. Это подчеркивает, что рассмотрение термодинамической энтропии как числа комбинаций возможно только на уровне метафоры.

Правда, в истории становления статистической и квантовой механики энтропия по Больцману сыграла важную роль. Планк в работе 1900 года при выводе распределения излучения черного тела отталкивался от уравнения Больцмана, хотя у Планка число комбинаций подсчитывалось другим образом — введенные Планком кванты энергии были неразличимы. Также следует отметить уравнение Сакура-Тетроде, которое также сыграло немалую роль в развитии статистической и квантовой механики.

Гиббс предложил решение для систем с взаимодействиями путем перехода к многомерному фазовому Γ -пространству. В этом случае размерность пространства становится равным $6 \cdot N$, а состояние всей системы отображается одной точкой, которая характеризует состояние всей системы. Движение этой точки по Γ -пространству связано с изменением координат и импульсов всех частиц и тем самым представляет траекторию всей системы. В Γ -пространстве вводится вероятность нахождения системы в определенной области, но интерпретация такой вероятности становится более сложной.

Для сохранения частотной интерпретации вероятности Гиббс ввел понятие ансамбля; это набор из огромного количества систем, находящихся в одинаковом макросостоянии, но обладающих разными микросостояниями. В ансамбле частотная интерпретация сохраняется — вероятность нахождения системы в небольшой области Γ -пространства равняется отношению числу систем в этой области к общему числу систем в ансамбле. Однако такая интерпретация может привести к поспешному заключению, что метод Гиббса не годится для рассмотрения одной определенной системы.

В случае рассмотрения конкретной системы можно сказать таким образом. Система детерминирована и движение всех взаимодействующих атомов подчиняется уравнениям Гамильтона, но мы не знаем начального состояния системы. Измеряемые величины этой макросистемы представляют собой среднее по времени, а использование вероятностей опирается на предположение, что средние по времени совпадают со средними по фазовому пространству (эргодическая гипотеза). Другими словами, идет усреднение по распределению начального состояния системы, которое мы не знаем.

В любом случае, введение вероятности нахождения системы в Γ -пространстве в методе Гиббса приводит к общему вопросу, относятся ли вероятности к незнанию наблюдателя или к миру. Это обстоятельство явилось одной из причин для субъективной трактовки энтропии — энтропия связана с незнанием наблюдателя.

Микроканоническое и каноническое распределение

Для целей этой книги будет достаточно рассмотрения двух ансамблей Гиббса — микроканонического и канонического. Обычное изложение статистической механики начинается с изолированной системы, которой сопоставляется микроканонический ансамбль. Мы знаем энергию и объем системы, но не знаем конкретное микросостояние — в каком месте фазового пространства находится система в данный момент времени. Равновесное распределение вероятности соответствует принципу априорной равновероятности всех состояний совместимых с задаваемой энергией и объемом. Предполагается, что система микроканонического ансамбля находится в интервале энергии $E+dE$ и равновероятными считаются все состояниями из этого слоя фазового Γ -пространства.

Уравнение для энтропии микроканонического ансамбля напоминает уравнение Больцмана:

$$S = k \ln W(E, dE, V)$$

где под W понимается так называемый статистический вес. Отличие от уравнения Больцмана заключается в интерпретации статистического веса, он является характеристикой всей системы. Визуальный образ статистического веса передается площадью поверхности классического Γ -пространства, соответствующей заданной энергии. При использовании классической статистической механики следует провести дискретизацию с использованием постоянной Планка и ввести множитель $N!$ как поправку на неразличимость частиц.

Численный расчет статистического веса возможен только для идеального одноатомного газа; в этом смысле уравнение выше мало что добавляет к уравнению Больцмана. Однако обычно это рассмотрение используется только для перехода к каноническому распределению после введения температуры как производной энергии по энтропии.

Канонический ансамбль Гиббса соответствует рассмотрению состояния изучаемой системы, находящейся в тепловом равновесии с термостатом с заданной температурой — между системой и термостатом возможен обмен энергией. Таким образом, внешними параметрами становятся температура и объем.

Можно получить каноническое распределение вероятности системы по энергиям непосредственно из общих соображений, но чаще всего оно выводится из

микроканонического распределения. Для этой цели система в микроканоническом распределении разбивается на части; одна часть становится изучаемой системой, другая термостатом. Таким образом, распределение вероятности изучаемой системы по энергиям (распределение Гиббса) получается как следствие априорной равновероятности в микроканоническом ансамбле.

Самое интересное, что расчетные уравнения для термодинамических функций содержат только нормирующий множитель канонического распределения — сумму по состояниям. Будет проще записать ее для квантовой статистической механики, а потом уже обсудить появление классических составляющих. Обратите внимание, что при записи суммы по состояниям вероятности исчезли и тем самым вероятности не войдут в уравнения для вычисления термодинамических свойств:

$$Z(T, V) = \sum_i \exp\left(\frac{E_i - E_0}{kT}\right)$$

Сумма по состояниям берется по всем энергетическим состояниям системы (решение стационарного уравнения Шрёдингера с волновой функцией всей системы), где энергии отсчитываются от основного состояния системы E_0 . В случае вырожденных энергетических состояний сумма включает все из них, то есть, слагаемое с этой энергией повторяется несколько раз.

Сумма по состояниям связана с энергией Гельмгольца (A) системы, отсчитанной от энергии основного состояния:

$$A - E_0 = -kT \ln Z$$

Энергия Гельмгольца является характеристической функцией и ее производные позволяют определить все остальные термодинамические свойства, в том числе энтропию:

$$S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

Именно этот путь позволил в ряде случаев рассчитать сумму по состояниям и тем самым рассчитать термодинамические свойства системы из молекулярных свойств.

Сумма по состояниям идеального многоатомного газа

В случае многоатомного идеального газа вычисление статистической суммы существенно упрощается, поскольку энергия системы равняется сумме энергий молекул. Таким образом, можно рассчитать сумму по энергетическим состояниям отдельной молекулы (Q), а статистическая сумма всей системы будет равна произведению молекулярных сумм по состояниям:

$$Z = Q^N / N!$$

Множитель $N!$ появляется в силу неразличимости частиц в квантовой механике, поскольку произведение молекулярных сумм по состояниям учитывает те же самые энергетические уровни системы много раз. Отмечу, что в случае наличия межмолекулярного взаимодействия в уравнении выше появляется конфигурационный интеграл, расчет которого позволяет перейти к уравнению состояния реальных газов.

Следующий шаг связан с разложением энергетических уровней молекулы на поступательные, вращательные, колебательные и электронные:

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}$$

Это в свою очередь приводит к факторизации суммы по состояниям молекулы на составляющие:

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}}$$

На заключительном шаге поступательная и вращательная суммы по состояниям заменяются интегралом, что соответствует переходу к классической механике. В то же время электронная сумма по состояниям всегда остается в виде энергетического спектра, а колебательная сумма по состояниям при обычных условиях также требует использования дискретных колебательных уровней энергии. Переход к интегрированию в колебательной сумме по состояниям возможен только при высоких температурах.

Использование приведенных уравнений для расчета термодинамических свойств газов из молекулярных постоянных явилось большим успехом равновесной статистической механики. Экспериментальные значения энтропий газов, определенные из экспериментов методами классической термодинамики, хорошо согласовывались с энтропиями, полученными из молекулярных постоянных.

В заключение отмечу, что статистическая механика более сложна для изучения, чем классическая термодинамика. Краткое рассмотрение в этой главе показывает, что для понимания статистической механики требуются знания классической и квантовой механики, а также соответствующего математического аппарата. Это в полной мере также относится к пониманию энтропии в статистической механики.

Упрощенный образ статистической энтропии в виде числа перестановок, возникающий при рассмотрении идеального одноатомного газа, не годится даже при переходе к идеальному многоатомному газу. Ниже приведу энтропии газов при двух температурах из справочника *‘Термодинамические свойства индивидуальных веществ’*, где они были рассчитаны методом статистической механики из молекулярных постоянных:

	O ₂	CO ₂	N ₂
$S^\circ(298.15 \text{ K}), \text{ Дж}/(\text{моль K})$	205.0	213.7	191.5
$S^\circ(2518 \text{ K}), \text{ Дж}/(\text{моль K})$	277.5	323.2	260.3

В качестве упражнения попробуйте связать приведенные численные значения энтропии газов с числом перестановок. Также было бы полезно осмыслить приведенные численные значения в духе другой популярной в общественном сознании метафоры энтропии как беспорядка.

В то же время на уровне равновесной статистической механики нет противоречий с пониманием энтропии в классической механики. Энтропия остается объективным свойством вещества, а равновесная статистическая механика позволяет рассчитать это свойство из молекулярных свойств.

Информация

Я. М. Гельфер, *История и методология термодинамики и статистической физики*, 2-е изд., 1981.

W. Grimus, *100th anniversary of the Sackur–Tetrode equation*. *Annalen der Physik*, 2013, 525: A32-A35.

А. Я. Борщевский, *Физическая химия*, Том 2, *Статистическая термодинамика*, 2023.

В. В. Еремин, С. И. Каргов, Н. Е. Кузьменко, *Задачи по физической химии*, Часть I. *Химическая термодинамика*, 11, [Сумма по состояниям и ее свойства](#), 2000.

По ссылке приведены расчетные уравнения для суммы по состояниям в случае многоатомного идеального газа.

Дополнительная информация

[Теорема о равномерном распределении энергии против атомизма 19-ого века](#): Расхождения между предсказаниями теоремы о равнораспределении и экспериментальными значениями теплоемкостей. Рассмотрена история появления теоремы и обсуждение расхождений Больцманом и Кельвином.

[Излучение черного тела и появление неразличимых частиц](#): Неразличимость частиц из уравнения Планка для плотности энергии черного тела при создании квантовой статистики неразличимых частиц. Метафизики об онтологии неразличимых частиц.

[Потенциал Леннарда-Джонса и появление леннард-джонсиума](#): Об истории расчетов с потенциалом Леннарда-Джонса на основе статьи ‘Ребенок предсказаний: Об истории, онтологии и вычислениях леннард-джонсиума’. Появление потенциала и дальнейшее развитие.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/404032.html>

Глава 2.3. Стрела времени в статистической механике

Неравенство Клаузиуса является критерием самопроизвольных процессов и поэтому говорят, что оно задает стрелу времени в классической термодинамике. Законы движения Гамильтона симметричны во времени и поэтому поиск аналога неравенства Клаузиуса в статистической механике все еще продолжается. Мы рассмотрим главные аргументы появления асимметрии во времени, в том числе основанные на признании субъективности энтропии и на связи энтропии с информацией.

В этой главе мы рассмотрим начальный этап поиска стрелы времени, который наступил после создания молекулярно-кинетической теории во второй половине 19-ого века. Интересно отметить, что Джеймс Максвелл сразу же понял невозможность этого предприятия в силу симметрии во времени уравнений Гамильтона. В письме Питеру Тэйт в 1873 году Максвелл высмеивал попытки Клаузиуса и Больцмана — демон Максвелла должен был наглядно показать тщетность таких попыток:

‘редко можно увидеть, как эти ученые немцы борются за приоритет открытия того, что 2-й закон сводится к принципу Гамильтона ... Принцип Гамильтона находится в месте, не затронутом статистическими соображениями; в то же время немецкие Икары машут своими восковыми крыльями в стране облаков-кукушек (*perhelococcygia*) среди тех облачных форм, которые невежество и ограниченность человеческой науки наделили непередаваемыми атрибутами невидимой Царицы Небес.’

Тем не менее, работы Людвиг Больцмана привели к интересным результатам, включая известное статистическое обоснование второго закона. Вначале мы рассмотрим эволюцию взглядов Больцмана; в ходе обсуждения его попыток доказать неравенство Клаузиуса возникли два парадокса: парадокс механической обратимости Иоганна Лошмидта и парадокс возврата, связанный с теоремой Анри Пуанкаре о возвращении.

Статистическое обоснование энтропии Больцмана было ограничено идеальным одноатомным газом. Гиббс ввел статистическую энтропию в общем случае для произвольной системы. К сожалению, эта статистическая энтропия формально остается постоянной в неравновесном процессе. Таким образом, в общем рассмотрении Гиббса возникло противоречие между формальным математическим выводом и вторым законом термодинамики. Гиббс первым заметил это обстоятельство и предложил возможные решения. В этой главе я остановлюсь на общем обсуждении статистической энтропии Гиббса, а сходство между энтропией Гиббса и информационной энтропией Шеннона будет рассмотрено в последующих главах.

- Эволюция взглядов Людвиг Больцмана
 - Парадокс Лошмидта
 - Самоубийство Больцмана
- Статистическая интерпретация второго закона
- Статистическая энтропия Гиббса
 - Перемешивание в фазовом пространстве

Эволюция взглядов Людвиг Больцмана

Людвиг Больцман (1844 -1906) являлся ведущей фигурой в развитии молекулярно-кинетической теории в 19-ом веке. Молодой Больцман был уверен в возможности строгого обоснования необратимых процессов в рамках молекулярно-кинетической теории. По ходу обсуждения парадоксов Больцман изменил свою позицию и перешел к статистическому обоснованию второго закона. Завершающей стадией изменения взглядов Больцмана стала космологическая флуктуационная гипотеза, которая у современных физиков превратилась в 'больцмановский мозг'.

Первая статья Больцмана '*О механическом смысле второго начала механической теории теплоты*' вышла в 1866 году, когда ему было 22 года. Введение статьи показывает, что Больцман не сомневался в возможности достижения поставленной цели:

‘Целью данной статьи является изложение чисто аналитического, полного и всеобщего доказательства второго начала теории теплоты, а также нахождение соответствующего ему начала механики.’

Рудольф Клаузиус предпринял аналогичную попытку в статьях 1870 и 1871 гг. Клаузиус независимо пришел к результатам, ранее опубликованным Больцманом, и между ними разгорелся спор о приоритете — цитата Максвелла выше относилась к этому времени.

Далее Больцман занимался поиском наилучшего доказательства распределения Максвелла молекул по скоростям. Ему хотелось доказать, что распределение Максвелла получается из любого начального состояния. Первое решение было предложено в 1872 году в статье '*Дальнейшие исследования теплового равновесия между молекулами газа*'. Больцман вывел уравнение, которое стало в будущем называться кинетическим уравнением Больцмана и которое описывает эволюцию газа во времени, находящегося в неоднородном состоянии.

Следует отметить, что это уравнение Больцмана используется до настоящего времени для описания кинетики разреженных газов. Забегая вперед, отмечу, что впоследствии в 1890-х гг. было показано, что гипотеза о столкновении молекул (молекулярный хаос, Stosszahlansatz), лежащая в основе кинетического уравнения Больцмана, нарушает симметрию во времени. Другими словами, вывод этого уравнения содержал дополнительную гипотезу, несовместимую с симметричными во времени законами механики. Такой подход в неравновесной статистической механике остался до настоящего времени — для достижения асимметрии во времени и тем самым для получения правильных кинетических уравнений сознательно вводятся дополнительные гипотезы.

Параллельно Больцман ввел H -функцию и доказал для нее H -теорему. Согласно теореме производная H -функция отрицательная и достигает нуля только при достижении в газе распределения Максвелла. Таким образом H -функция с обратным знаком подходит на роль энтропии системы:

‘Таким образом, строго доказано, что, каково бы ни было начальное распределение живой силы, по прошествии очень длительного времени она всегда стремится к распределению, найденному Максвеллом. То, что мы проделали до сих пор, есть не что

иное, как математический прием, использованный для строгого доказательства теоремы, которая до сих пор не была точно сформулирована.’

Парадокс Лошмидта и статистическое обоснование

Именно H -теорема стала предметом дальнейших обсуждений. Первое возражение связывается со статьей Лошмидта 1876 года (парадокс механической обратимости Лошмидта). Лошмидт — старший коллега Больцмана и между ними всегда были дружеские отношения. Лошмидт предложил обратить скорости атомов в системе, достигнувшей равновесного состояния. Согласно законам механики в этом случае система должна начать удаляться от равновесия и таким образом H -функция должна возрасти, что запрещено H -теоремой.

Конечно, такое действие нельзя осуществить практически, но речь шла о математическом доказательстве, основанном на законах механики. Поэтому с точки зрения математического рассмотрения проигнорировать замечание Лошмидта было невозможно. В результате Больцман пересмотрел свои взгляды и дал новую статистическую интерпретацию энтропии и H -функции в статье 1877 года *‘О связи между вторым началом механической теории теплоты и теорией вероятностей в теоремах о тепловом равновесии’*.

В этой статье появляется известное уравнение Больцмана для энтропии системы с вероятностной интерпретацией — см. следующий раздел. Предполагается, что наблюдаемой макросистеме соответствует много разных микросостояний и что число микросостояний пропорционально вероятности наблюдения данной макросистемы:

‘Если применить эти рассуждения ко второму началу, то величину, которую мы привыкли обозначать как энтропию, можно отождествить с вероятностью соответствующего состояния. ... Система тел, о которой мы говорим, в начальный момент времени находится в некотором определенном состоянии; благодаря взаимодействию между телами это состояние изменяется; согласно второму началу это изменение всегда должно осуществляться так, что полная энтропия всех тел возрастает; в соответствии с нашей теперешней интерпретацией это означает не что иное, как то, что вероятность общего состояния этих двух тел становится все большей; наша система тел всегда переходит от некоторого менее вероятного к некоторому более вероятному состоянию.’

В данном случае возникает следующий вопрос. Наблюдаемое поведение газа связано с единственной системой, поведение которой во времени детерминировано и определяется уравнениями механики. Таким образом, требуется охарактеризовать поведение H -функции при произвольном выборе начального состояния системы. Эти вопросы в дальнейшем обсуждались на страницах журнала *Nature* в 1894-1895 гг. В конце 1890-х годов произошло обсуждение между Больцманом и Цермело в связи с теоремой Пуанкаре о возвращении.

Было доказано, что замкнутая механическая система, находящаяся в произвольном состоянии, через определенное время вернется в состояние, практически не отличающееся от первоначального. Для обычных систем время возвращения крайне велико и теорема

Пуанкаре в этом случае представляет скорее академический интерес. Однако, как и другие ученые 19-ого века Больцман был озабочен проблемами тепловой смерти вселенной.

Напомню, что в те времена теории Большого взрыва и расширения пространства еще не существовало. В то же время Больцман хотел избежать вывода о зарождении вселенной — как известно, путь к смерти начинается с рождения. Эта была одна из причин выдвижения Больцманом космологической флуктуационной гипотезы, которая была представлена как ответ Цермело в статье 1897 года *‘О статье г-на Цермело О механическом объяснении необратимых процессов’*. Утрировано можно охарактеризовать позицию Больцмана так: от наличия флуктуаций к миру как флуктуация. В настоящее время физики-космологи в таком духе говорят о больцмановском мозге, см. заметку *‘Мозг Больцмана в равновесной Вселенной’* в разделе *Дополнительная информация*.

Самоубийство Больцмана

Нередко самоубийство Больцмана в 1906 году объясняют травлей Больцмана со стороны темных сил. Следует сказать, что для такого вывода нет никаких оснований. Научная карьера Больцмана сложилась удачно, его работы при его жизни приобрели широкую известность и у него не было проблем со стороны университетов. По случаю шестидесятилетия Больцмана было запланировано издание юбилейного сборника и 117 ученых со всего мира прислали свои статьи. Даже идейные противники Эрнст Мах и Пьер Дюгем в честь юбилея Больцмана прислали свои статьи в этот сборник.

В то же время здоровье Больцмана ухудшалось и у него периодически были сильные депрессии. Карло Черчиньяни в книге *‘Людвиг Больцман: человек, который доверял атомам’* считает, что можно только гадать, что случилось в последние дни жизни Больцмана, и предлагает свой спекулятивный сценарий с просьбой не воспринимать его всерьез:

‘Если бы это был роман или трагедия, автор мог бы вообразить, что чтение статьи Эйнштейна об эквивалентности массы и энергии убедило Больцмана в тщетности его жизненных попыток доказать реальность атомов. Разве не было одним из принципов энергетике то, что все является энергией? Разве Больцман не утверждал ... что энергетика не сможет объяснить массу в терминах энергии? Возможно, автор трагедии мог бы также представить, что сразу после того, как Больцман покончил с собой, на сцену выходит персонаж, несущий копию предыдущей статьи Эйнштейна о броуновском движении, в которой доказывается, что существование атомов может быть доказано экспериментально.’

Статистическая интерпретация второго закона

Больцман предложил связать энтропию неравновесного состояния одноатомного идеального газа с числом микросостояний, соответствующих данному макросостоянию. Рассмотрим кратко путь Больцмана для получения известного расчетного уравнения (метод ячеек Больцмана). Больцман разбил шестимерное фазовое μ -пространство идеального одноатомного газа, содержащего N атомов, на отдельные ячейки с выбранной дискретизацией по значениям координат и импульсов. В отдельной ячейке состояние всех атомов считается

одинаковым — берутся средние значения энергии, координат и импульсов. Число ячеек равно p , при этом требуется, что число ячеек много меньше числа атомов.

Теперь N атомов размещаются по p ячейкам, что дает набор чисел заполнения ячеек атомами: $\{n_1, n_2, n_3, \dots, n_p\}$; сумма всех чисел заполнения равна N . Такое состояние газа называется макросостоянием — оно говорит, сколько молекул обладает определенными значениями энергии, координат и импульсов. Переход к микросостоянию осуществляется введением нумерации атомов и говорится о заполнении ячеек атомами с приписанными им номерами. Замена двух атомов в разных ячейках меняет микросостояние, но не меняет макросостояние. Таким образом, число микросостояний, соответствующее макросостоянию определяется числом возможных комбинаций, что приводит к выражению для $W(E, V)$ в уравнении Больцмана для энтропии:

$$W = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

Равновесное состояние соответствует максимальному значению W ; поиск максимума при заданных значениях общей энергии и объема приводит к распределению Максвелла-Больцмана по энергиям. Такое статистическое обоснование второго закона сыграло большую роль в развитии статистической и квантовой механики, но в настоящее время оно нередко позиционируется как окончательный ответ на вопрос, что такое энтропия. Это в свою очередь привело к возникновению устойчивых, но неправильных метафор об энтропии — энтропия как число перестановок и энтропия как беспорядок. Ниже идет список ограничений при использовании метода ячеек Больцмана.

В настоящее время необходимо не забывать о неразличимости атомов. Это было осознано уже Гиббсом из требования аддитивности энтропии и получило дальнейшее обоснование в квантовой статистике. В квазиклассическом приближении это достигается путем деления на $N!$, что однако крайне затрудняет интерпретацию метода ячеек Больцмана как ‘число перестановок микросостояний’.

Метод ячеек Больцман является уходом от рассмотрения кинетики. Получаемые неравновесные энтропии макросостояний по статусу аналогичны энтропиям неравновесных состояний в классической термодинамике без учета производства энтропии. Однако в классической термодинамике время отсутствует, а статистическая механика позиционируется как полное решение, которое в том числе включает рассмотрение задач неравновесной термодинамики. Таким образом, связь статистического обоснования с кинетикой остается открытым вопросом.

Макросостояние в методе ячеек еще не является макросостоянием в классической термодинамике. Для нахождения поля температур и давлений во введенных Больцманом макросостояниях требуются дополнительные усилия. Более того, в статистической механике появляются неравновесные состояния за рамками неравновесной термодинамики — см. обсуждение в последней главе.

В заключение необходимо сказать, что метод ячеек Больцмана ограничен рассмотрением идеального одноатомного газа и его невозможно использовать при наличии взаимодействий между атомами и молекулами. Таким образом, данное рассмотрение в принципе не может

дать универсального ответа на вопрос, что такое энтропия. См. также заметку ‘П. Эткинс: Порядок и беспорядок в природе’ в разделе *Дополнительная информация*.

Статистическая энтропия Гиббса

Гиббс предложил общий метод статистической механики для рассмотрения произвольных систем с взаимодействующими атомами и молекулами. Людвиг Больцман высоко оценил книгу Гиббса; в лекции Больцмана в 1904 году ‘О статистической механике’ подчеркивалась роль Гиббса:

‘Заслуга приведения этой науки в единую систему, изложения ее в одной объемистой монографии и придания ей характерного имени принадлежит одному из величайших американских мыслителей, а в области чистого абстрактного мышления и чисто теоретических исследований, может быть, величайшему из всех — Уилларду Гиббсу, недавно скончавшемуся профессору Йельского колледжа. Он назвал эту науку статистической механикой.’

Как уже отмечалось, Гиббс ввел ансамбль систем для наглядного представления плотности распределения вероятности в многомерном фазовом пространстве. Детерминированная траектория механической системы отображается в виде линии, а отдельная точка представляет текущее состояние системы (координаты и импульсы всех частиц). Таким образом ансамбль Гиббса позволяет ввести частотную интерпретацию плотности распределения вероятности. В дальнейшем развитии статистической механики использовался именно метод Гиббса, который был перенесен на случай квантовой механики; было также формально обосновано использование квазиклассического приближения.

В целом в методе Гиббса остается проблема стрелы времени. Изменение плотности распределения вероятности во времени подчиняется уравнению Лиувилля, которое получается из уравнений движения Гамильтона; как результат, уравнение Лиувилля также симметрично относительно времени. Таким образом, получение кинетических уравнений, которые стремятся к достижению равновесных состояний, с необходимостью требует дополнительных гипотез. В цепочке уравнений ББГКИ (Боголюбов — Борн — Грин — Кирквурд — Ивон) был предложен путь для вывода кинетических уравнений, когда на конечном этапе вводится асимметрия во времени. Кинетическое уравнение Больцмана является частным случаем решения цепочки уравнений ББГКИ и использованием гипотезы ‘молекулярного хаоса’ на последнем этапе.

Другое успешное применение неравновесной статистической механики связано с разработкой метода теории линейного отклика для оценки транспортных свойств веществ. В этом случае асимметрия во времени также сознательно вводилась в ходе нахождения решения. Приведу по этому поводу выразительную цитату из лекций Р. Пайерлса по теории процессов переноса (цитата взята из книги Зубарева):

‘В каждом теоретическом исследовании процессов переноса нужно ясно понимать, в каком месте введена необратимость. Если она не введена, теория неверна. Подход, в котором сохранена симметрия относительно обращения времени, неизбежно дает

нулевые или бесконечные значения для коэффициентов переноса. Если мы не видим, где была введена необратимость, то мы не понимаем, что мы делаем.’

В то же время у физиков остается желание найти общее решение стрелы времени в статистической механике без введения дополнительных гипотез. Фундаментальные законы физики симметричны во времени, но поскольку эти законы фундаментальны, то общее решение должно быть найдено на этом уровне. Введение дополнительных гипотез означает, что фундаментальные законы физики неполны — для настоящих физиков такое предположение неприемлемо.

Гиббс ввел энтропию системы как средний логарифм плотности вероятности в ходе обобщения H -функции Больцмана для одночастичного распределения вероятности. Выпишу уравнение для энтропии Гиббса в дискретном случае, такой вид потребуется в дальнейшем для обсуждения информационной энтропии Шеннона:

$$S = -k \sum_i p_i(E_i) \ln p_i(E_i)$$

В уравнении берется сумма по всем энергетическим уровням системы; средний логарифм вероятности нахождения системы в энергетическом уровне пересчитывается к энтропии путем умножения на константу Больцмана и путем смены знака, как и в случае H -функции Больцмана.

В случае равновесного состояния система подчиняется распределению Гиббса по энергиям и уравнение выше приводит к правильной энтропии, связанной со статистической суммой. Таким образом в случае равновесных систем не возникает проблем с уравнением Гиббса для энтропии, наоборот, оно используется при выводе связи статистической суммы и энергии Гельмгольца системы.

Однако, в силу особенностей уравнения Лиувилля (теорема Лиувилля) при изменении плотности вероятности средний логарифм плотности вероятности остается постоянным. В результате статистическая энтропия Гиббса при протекании необратимого процесса в изолированной системе формально остается постоянной, что вступает в противоречие со вторым законом термодинамики.

Гиббс понимал ограничение введенной им энтропии системы. В его книге в качестве возможного решения предлагались идеи о перемешивании фазового объема при приближении к равновесному состоянию и о необходимости смены порядка усреднения при вычислении энтропии. Эти идеи были переведены на язык уравнений в статье супругов Эренфест ‘*Принципиальные основы статистического подхода в механике*’ в 1912 году, где были введены понятия грубой и точной плотности вероятности, а также грубой и точной энтропии по Гиббсу. Грубая энтропия Гиббса с использованием грубой плотности вероятности в изолированной системе должна возрастать.

Перемешивание в фазовом пространстве

Одна линия доказательств стрелы времени в общем виде связана с идеей Гиббса о перемешивании объема неравновесного состояния в фазовом пространстве. Математики ввели формальное определение этого процесса (Хопф, 1937 год) и нашли отличие

перемешиваемости от эргодичности (представления о равенстве между средним по времени и средним по плотности вероятности). Был доказан ряд теорем, а также идеи перемешивания были совмещены с разработкой формализма детерминированного хаоса. Приведу цитаты из диссертации Мухина *‘Развитие концепции динамического хаоса в СССР’*:

‘Системы с перемешиванием легли в основу пионерских работ по обоснованию статистической механики Николая Сергеевича Крылова, очень талантливого и рано умершего ученика В. А. Фока. ... По словам Крылова, «... законы статистики и термодинамики существуют потому, что для статистических систем (являющихся системами размешивающегося типа) справедлив равномерный закон распределения начальных микроскопических состояний внутри выделенной опытом области фазового пространства $\Delta\Gamma_0$ В настоящей работе понятие эргодичности остается в стороне. Мы отказываемся от принятия эргодической гипотезы. Мы исходим из понятия движений размешивающегося типа. ... Такое размешивание связано с тем, что в n -мерном конфигурационном пространстве близкие в начале траектории расходятся очень быстро, так, что их нормальное расстояние возрастает по экспоненциальному закону.»’

‘Мысль Крылова выражена совершенно четко. Во главу угла кладется понятие перемешивания, посредством которого можно описать физический процесс релаксации — переход системы в стационарное состояние, независимо от того, в каком состоянии находилась система. Начиная с Гиббса, неоднократно выдвигалась идея о необходимости перемешивания в системах статистической механики, но, наверное, к Крылову восходит идея о связи перемешивания с локальной характеристикой движения в таких системах — экспоненциальной неустойчивостью.’

К сожалению, невозможно провести общее доказательство наличия перемешиваемости для всех систем, рассматриваемых в физике, а ссылки на огромное количество частиц в системе недостаточно:

‘В физике были распространены представления, что в системах с большим числом степеней свободы, таких как системы статистической механики, преимущественное значение имеют транзитивный случай и перемешивание, а системы с малым числом степеней свободы демонстрируют регулярное поведение. Колмогоров отмечает, что эта идея, видимо, основана на преимущественном внимании к линейным системам и к небольшому набору интегрируемых классических задач, и указанные представления имеют ограниченное значение. Ключевая идея Колмогорова состоит в том, что между двумя типами поведения — регулярным и сложным, нерегулярным — не существует пропасти, многомерные системы могут демонстрировать регулярное движение, а системы с небольшим числом степеней свободы могут быть хаотическими.’

Таким образом использование перемешиваемости в рамках детерминированного хаоса для объяснения стрелы времени осталось на уровне общего аргумента, хотя такое объяснение периодически встречается в учебниках.

В то же время ряд физиков принял объяснение супругов Эренфест о необходимости введения грубой энтропии как свидетельство субъективности энтропии. Таким образом, энтропия и вероятности в статистической механике стали связываться с незнанием человека о реальном

положении дел на микроскопическом уровне. На это наложилось появление в 1948 году теории информации Шеннона, в которой выражение для информационной энтропии аналогично таковому для статистической энтропии Гиббса. В следующих главах мы рассмотрим это развитие событий, а в последней главе обсудим энтропию неравновесных состояний в статистической механике.

Информация

Гельфер Я. М., *История и методология термодинамики и статистической физики*, 2-е изд., 1981, Часть третья. *Синтез термодинамики и молекулярно-кинетической теории. Возникновение и развитие статистической физики.*

Carlo Cercignani, *Ludwig Boltzmann : the man who trusted atoms*, 1998.

Uffink, Jos, *Boltzmann's Work in Statistical Physics*, The Stanford Encyclopedia of Philosophy (Summer 2022 Edition), Edward N. Zalta (ed.) First published 2004; substantive revision 2014.

Д. Н. Зубарев, В. Г. Морозов, Г. Рёпке, *Статистическая механика неравновесных процессов*, 2002.

Р. Р. Мухин, *Развитие концепции динамического хаоса в СССР. 1950-1980-е годы*, 2010.

Дополнительная информация

[Мозг Больцмана в равновесной Вселенной](#): О флуктуационной гипотезе Больцмана — вселенная в состоянии тепловой смерти, но возникают гигантские флуктуации. Мы живем в одной из таких флуктуаций. Шрёдингер за флуктуационную гипотезу Больцмана.

[П. Эткинс: Порядок и беспорядок в природе](#): Обсуждение книги. Критикуется связь энтропии с порядком и хаосом. Предлагаются альтернативные аналогии и метафоры, которые можно было бы использовать при обсуждении энтропии.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/404711.html>

Глава 2.4. Энтропия, незнание и информация

В 19-ом веке вероятности в физике в том числе связывались с незнанием человека деталей поведения макросистемы на микроуровне; то есть, статистическое истолкование второго закона наводило на мысль о связи между энтропией и незнанием. Появление теории информации Шеннона дало новый толчок такому ходу мысли — информация связана с незнанием, поэтому информация имеет отношение к энтропии.

Создатель теории информации Клод Шеннон в 1956 году написал короткую заметку *‘Повальное увлечение (Bandwagon)’*, в которой призывал к осторожности в применении теории информации в областях, для которых она не предназначалась:

‘За последние несколько лет теория информации превратилась в своего рода бандвагон [повальное увлечение] от науки. Появившись на свет в качестве специального метода в теории связи, она заняла выдающееся место как в популярной, так и в научной литературе. Это можно объяснить отчасти ее связью с такими модными областями науки и техники, как кибернетика, теория автоматов, теория вычислительных машин, а отчасти новизной ее тематики. В результате всего этого значение теории информации было, возможно, преувеличено и раздуто до пределов, превышающих ее реальные достижения. Ученые различных специальностей, привлеченные поднятым шумом и перспективами новых направлений исследования, используют идеи теории информации при решении своих частных задач. Так, теория информации нашла применение в биологии, психологии, лингвистике, теоретической физике, экономике, теории организации производства и во многих других областях науки и техники. Короче говоря, сейчас теория информации, как модный опьяняющий напиток, кружит голову всем вокруг.’

Однако информационный бандвагон в статистической механике было уже не остановить и в этой главе будет представлен дух времени 1950-х годов, когда в силу разных причин энтропия в статистической механике оказалась связанной с информацией. Так, в настоящее время в статьях по статистической механике энтропия Гиббса нередко называется энтропией Шеннона. Эта часть изложения взята из диссертации Хавьера Анта *‘Исторические и концептуальные основания информационной физики’*.

В следующем разделе будет рассмотрен принцип максимума информационной энтропии Эдвина Джейнса и его использование в статистической механике. Джейнс использовал энтропию Шеннона в статистической механике на основе представлений о субъективности вероятности. Другая линия становления информационной энтропии, демон Максвелла на основе мысленного эксперимента Сциларда, будет представлена в следующей главе. Заключительный раздел этой главы содержит взгляды Рудольфа Карнапа, который в 1950-х годах выступал за объективность энтропии в статистической механике. Однако ему не удалось убедить физиков и в результате Карнап отказался от публикации своей работы *‘Два эссе об энтропии’*; она вышла только посмертно в 1977 году.

- Максвелл и Гиббс о роли восприятия
- Теория информации Шеннона
- Распространение информации на статистическую механику
- Принцип максимума информационной энтропии Эдвина Джейнса
- Карнап за объективность энтропии

Максвелл и Гиббс о роли восприятия

Переход к мысленной модели движущихся атомов поднимает вопрос о роли органов чувств и о возможности манипулирования на уровне атомов. В этом отношении приведу цитаты Максвелла из статьи *‘Термодинамика Тэйта’*. В статье Максвелл доказывает невозможность строгого вывода второго закона из молекулярно-кинетической теории, но из его рассмотрения неявно следует субъективность отличия между теплотой и работой (см. также следующую главу про демон Максвелла):

‘Второй закон относится к тому виду передачи энергии, который мы называем теплотой, и который отличается от другого вида передачи энергии, который мы называем работой. Согласно молекулярно-кинетической теории, единственное отличие между этими двумя видами передачи энергии состоит в том, что движения и смещения, которые участвуют в передаче теплоты, связаны с молекулами — они так многочисленны, так малы по отдельности и так неравномерно распределены, что совершенно ускользают от наших методов наблюдения; в то же время когда движения и смещения связаны с видимыми телами, состоящих из огромного числа молекул, движущихся вместе, передача энергии называется работой.’

‘Следовательно, в предположении, что наши чувства обострились до такой степени, что мы могли бы отслеживать движение молекул так же легко, как сейчас отслеживаем движение крупных тел, различие между работой и теплотой исчезло бы, поскольку передача теплоты рассматривалась бы как передача энергии того же самого происхождения, которое мы называем работой.’

Аналогично Гиббс в предисловии к книге *‘Статистическая механика’* пишет:

‘Законы термодинамики, установленные эмпирически, выражают приблизительное и вероятное поведение систем, состоящих из большого числа частиц, или, точнее говоря, они выражают законы механики для этих систем так, как они проявляются для существ, которые не обладают достаточно тонким восприятием, позволяющим им оценивать величины порядка тех, что относятся к отдельным частицам, и которые не могут повторять свои эксперименты столь часто, чтобы получать какие-либо результаты, кроме наиболее вероятных.’

Высказывания Максвелла и Гиббса служит хорошим введением в проблематику вероятности в статистической механике. С одной стороны есть существа с ограниченным восприятием, но с другой стороны есть мир, в котором определенные события повторяются с определенной частотой (частотная интерпретация вероятности). Включение информации в этот процесс приводит к разрушению компромисса и тем или иным образом приводит к субъективности вероятности и, как результат, к связи энтропии и информации.

Теория информации Шеннона

Теория Шеннона предназначалась для решения задачи эффективной передачи текста, состоящего из последовательности символов заданного алфавита, по каналу связи с шумом. Подразумевается, что текст содержит информацию, но количество информации сопоставляется не с содержанием, а с длиной текста. Символ алфавита кодируется в двоичной системе счисления и таким образом появляется бит — единица измерения информации.

Шеннон ввел понятие информационной энтропии, величина которой связана с распределением вероятности появления символов в тексте (сумма берется по всем символам алфавита):

$$H = - \sum_i p_i \log_2 p_i$$

Информационная энтропия сыграла большую роль в решении задач телекоммуникации — выбор наиболее эффективного кодирования символа, создание помехоустойчивых кодов, а также сжатия текста для более эффективного хранения и передачи. В этой связи можно также отметить неоднозначность связи между информационной энтропией и количеством информации. С одной стороны, энтропия связывается с незнанием (чем больше энтропия, тем меньше информации), с другой — при сжатии файлов максимальное количество информации в архиве достигается при стремлении к максимальной энтропии.

Выражение для информационной энтропии Шеннона похоже на статистическую энтропию Гиббса и многие физики решили, что это обстоятельство указывает на тождественность термодинамической и информационной энтропии. Как повод задуматься над таким решением, приведу контрпример. В физике уравнение Пуассона для электростатического поля с точки зрения математики совпадает со стационарным уравнением теплопроводности Фурье. Этот факт нередко используется инженерами при работе с программным обеспечением, в котором программисты запрограммировали решение уравнения теплопроводности, но не сделали интерфейс для решения задач с электростатическим полем. Тем не менее, из совпадения математических выражений никто не делает глубоко идущего вывода о внутреннем сходстве теплопроводности и электростатики.

Распространение информации на статистическую механику

Три человека сыграли большую роль в распространении идей о связи энтропии и информации (см. диссертацию Анта): Норберт Винер, Джон фон Нейман и Уоррен Уивер.

В 1948 году во влиятельной книге *‘Кибернетика’* Винер соединил концепции информации и энтропии. Кибернетический агент использовал полученную информацию для предсказания поведения системы, которое в свою очередь связывалось с порядком или беспорядком; предсказание поведения упорядоченной системы было более легким делом. Далее Винер отталкивался от ‘отрицательной энтропии’ Шрёдингера в книге *‘Что такое жизнь’*, а также от рассуждений химика Гильберта Льюиса (Gilbert Lewis); он еще в 1930 году утверждал: ‘Увеличение энтропии всегда означает потерю информации, и ничего больше.’

Таким образом Винер ввел связь между информацией, которой обладает кибернетический агент, и энтропией системы, которой агент управляет:

‘Понятие количества информации очень естественно соотносится с классическим понятием статистической механики — энтропией. Точно так же, как количество информации в системе является мерой ее степени организованности, так и энтропия системы является мерой ее степени дезорганизации; и одно является просто отрицательным значением другого (...) Мы сказали, что количество информации, являющееся отрицательным логарифмом величины, которую мы можем рассматривать как вероятность, по сути, является отрицательной энтропией.’

Джон фон Нейман в 1932 году в книге *‘Математические основы квантовой механики’* обсуждал решение, предложенное Лео Сцилардом при рассмотрении демона Максвелла. Фон Нейман считал, что такое решение позволяет объединить вместе физическое состояние системы и эпистемическое состояние агента. Возможно, что таким путем фон Нейман надеялся найти интерпретацию измерения в квантовой механике. После появления работ Шеннона и Винера фон Нейман активно пропагандировал возможность сочетания формальной логики и статистической механики путем использования связи между информацией и энтропией. Авторитет фон Неймана в научных кругах способствовал распространению этой идеи.

Анекдот о рекомендации фон Нейманом термина энтропии для использования в теории информации Шеннона (‘никто не знает, что такое энтропия’) всплыл в 60-х годах в работах Трайбуса. Анта пишет, что никто не знает, правдива ли эта история, но в любом случае она намекает на отношение фон Неймана к энтропии и информации (см. также воспоминания Карнапа).

Уоррен Уивер (Warren Weaver) работал вместе в Шенноном, но Уивер в отличие от Шеннона поставил задачей популяризацию теории информации Шеннона в виде, доступном для просвещенной публики. На этом пути он распространил значение информации в теории Шеннона до семантической и прагматической, а также связал информационную энтропию с термодинамической. Административные ресурсы Уивера обеспечили успех его предприятию.

Леон Бриллюэн был первым физиком, кто довел до конца объединение информационной теории и статистической механики. Его идеи будут описаны в следующей главе, поскольку рассмотрение Бриллюэна связано с мысленным экспериментом Сциларда.

Принцип максимума информационной энтропии Эдвина Джейнса

Статья Эдвина Джейнса 1957 года *‘Теория информации и статистическая механика’* (в двух частях) дала сильный толчок для интерпретации термодинамической энтропии в духе информации и меры незнания. Приведу две выразительные цитаты из второй части статьи:

‘При такой интерпретации выражение «необратимый процесс» представляет собой семантическую путаницу; необратим не физический процесс, а скорее наша способность следовать за ним. Тогда второй закон термодинамики становится просто утверждением о том, что, хотя наша информация о состоянии системы может быть

утеряна различными способами, единственный способ ее получения — это проведение дальнейших измерений.’

‘Важно понимать, что тенденция энтропии к увеличению не является следствием законов физики как таковых ... Увеличение энтропии может происходить неизбежно из-за нашего неполного знания сил, действующих на систему, или же это может быть полностью сознательным действием с нашей стороны.’

Правда, Джейнс достаточно быстро разъяснил смысл ‘субъективный’ в исходных статьях. Ниже идет описание идей Джейнса на основе доклада 1978 года ‘*Каково положение с максимальной энтропией?*’ (опубликован в следующем году). В нем говорится, что вскоре после статьи 1957 года были внесены важные изменения в терминологию — было введено отличие между информационной и экспериментально измеряемой энтропией, а значение ‘субъективный’ превратилось в ‘каждый разумный человек примет такое решение’.

Идеи Джейнса связаны в первую очередь со статистическим выводом (statistical inference) в теории статистических решений. Джейнс использовал информационную энтропию для поиска неизвестного распределения вероятности событий. Значение термина событие в методе Джейнса хорошо подходит к бросанию костей, когда каждому возможному исходу (событию) сопоставляется своя вероятность. Распределение вероятности событий считается неизвестным и его требуется найти в рамках статистического анализа. Джейнс отталкивался от принципа недостаточного основания Бернулли и Лапласа — из незнания (вероятность субъективна) следует априорная равновероятность всех возможных исходов.

Джейнс расширяет задачу путем включения дополнительной информации о неизвестном распределении; рассматривается случай когда среднее и/или другие моменты распределения известны. Дополнительная известная информация накладывает ограничения при поиске распределения и для решения этой задачи Джейнс выдвинул принцип максимизации информационной энтропии. Джейнс доказывает, что таким образом максимизируется незнание и тем самым в полученный ответ о распределении вероятности закладывается только известная информация и ничто другое.

При переходе к статистической механике Джейнс отвергает частотную интерпретацию при рассмотрении ансамбля Гиббса. Он говорит, что человек вводит распределение вероятности для одной рассматриваемой системы — тем самым, распределение вероятности связано не с миром, а с ограничением существа, проводящего эксперименты. Применение принципа максимума информационной энтропии Джейнса к термодинамическим ансамблям в статистической механике воспроизводит все известные равновесные распределения вероятности. Одновременно уравнение для информационной энтропии аналогично выражению статистической энтропии Гиббса. Это дало повод Джейнсу для далеко идущего утверждения, что принцип максимума информационной энтропии является обоснованием статистической механики.

Джейнс предложил разрубить гордиев узел поиска стрелы времени в статистической механике путем отказа от частотной интерпретации и переходу к субъективным вероятностям. Принцип максимума информационной энтропии максимизирует незнание при известных ограничениях на ансамбль и приводит к правильным результатам. Поэтому

следует принять принцип максимума информационной энтропии за обоснование построения статистической механики; Джейнс даже предложил на этой основе так называемый ‘самый быстрый вывод второго закона’.

Призыв нашел отклик у Майрона Трайбуса; он популяризировал подход Джейнса в известном учебнике *‘Термостатика и термодинамика’* в 1961 году. Трайбус пишет, что метод Джейнса делает статистическую механику доступным для инженеров. Во введении он вначале указывает на сложность обычного преподавания статистической механики:

‘Считается, что для глубокого изучения статистической механики необходимо знакомство с такими абстрактными понятиями, как фазовое пространство, эргодическая система и ячейки фазового пространства. Прежде чем перейти к практическим расчетам, необходимым инженеру, надо в совершенстве овладеть большим количеством специальных математических методов.’

Трайбус также утверждает, что использование метода Джейнса даже проще, чем полное формальное рассмотрение классической термодинамики:

‘Математический аппарат и абстрактные понятия, необходимые для применения метода Джейнса, менее сложны, чем, скажем, в методе макроскопической термодинамики Каратеодори, имеющем многочисленных последователей. Математические методы Джейнса более широко применимы в технике, чем современные методы макроскопической термодинамики.’

В заключение о конфликте между Джейнсом и Абнером Шимони (Abner Shimony, работал вместе с Карнапом). Шимони как и Карнап отстаивал объективность энтропии и он принял деятельное участие в посмертном издании работы Карнапа в 1977 году. Приведу цитату Джейнса о Шимони; она показывает, как кипели страсти по поводу энтропии:

‘[Шимони], похоже, посвятил всю свою жизнь тому, чтобы неверно истолковывать все, что я написал много лет назад, а затем составлять длинные педантичные комментарии, полные технических ошибок и искажений документально подтвержденных фактов, демонстрируя полное отсутствие осведомленности о чем-либо, сделанном в этой области с тех пор, — и которые, чтобы завершить все это, нападают не на мои утверждения, а только на его собственное непонимание. Конфликт заключается не между Шимони и мной, а между Шимони и английским языком.’

Карнап за объективность энтропии

Рудольф Карнап написал работу об энтропии в период с 1952 по 1954 год во время нахождения в Институте перспективных исследований в Принстоне, но эта работа была опубликована только посмертно в 1977 году. Интерес Карнапа к энтропии в статистической механике был связан с его разработками в области индуктивной логики. Карнап считал, что интерпретация вероятности в рамках логики поможет найти путь к частичной верифицируемости. В настоящее время отмечается сходство идей Карнапа с более поздним развитием байесовского статистического вывода.

Карнап заметил сходство математического формализма при статистической интерпретации термодинамической энтропии и при решении задач индуктивной логики в рамках частичной верифицируемости. Карнап сравнивает задачу распределения молекул газа по ячейкам μ -пространства в методе Больцмана с задачей классификации объектов по категориям, возникающей в индуктивной логике. Число возможных размещений объектов по категориям совпадает с числом распределений молекул газа по ячейкам, что приводит к появлению двух энтропий, которые формально выглядят одинаково.

В то же время Карнап подчеркивал принципиальное отличие этих задач; он считал, что сходство математического аппарата не должно приводить к отождествлению одной задачи с другой и тем самым к отождествлению энтропий. В автобиографии, написанной в 1963 году, Карнап охарактеризовал атмосферу написания эссе об энтропии таким образом:

‘Я провел несколько разных бесед с Джоном фон Нейманом, Вольфгангом Паули и некоторыми специалистами в области статистической механики по некоторым интересовавшим меня вопросам теоретической физики. Я, безусловно, многому научился из этих бесед, но в решении моих задач по логическому и методологическому анализу физики я получил меньше помощи, чем рассчитывал... Моей главной задачей была не физическая концепция, а использование абстрактной концепции для целей индуктивной логики. Тем не менее, я также исследовал природу физической концепции энтропии в ее классической статистической форме, разработанной Больцманом и Гиббсом, и пришел к некоторым возражениям против общепринятых определений не с фактической и экспериментальной, а с логической точки зрения. Мне показалось, что обычный способ определения или интерпретации статистической концепции энтропии делает ее, возможно, вопреки намерениям физиков, чисто логической, а не физической концепцией; если это так, то она больше не может быть, как предполагалось, аналогом классической концепции энтропии макросистемы, введенной Клаузиусом, которая, очевидно, является физическим, а не логическим понятием. То же самое, на мой взгляд, относится и к распространенному в последнее время мнению о том, что энтропию можно отождествлять с отрицательным количеством информации. Я ожидал, что в беседах с физиками по этим проблемам мы придем если не к соглашению, то, по крайней мере, к ясному взаимопониманию. Однако в этом мы не преуспели, несмотря на наши серьезные усилия, главным образом, как мне казалось, из-за больших различий во взглядах и в языке.’

Карнап исходит из объективности энтропии в классической термодинамике:

‘Понятие энтропии в термодинамике (S_{th}) имеет тот же общий характер, что и другие понятия в той же области, например, температура, теплота, энергия, давление и т.д. Оно служило, как и другие понятия, для количественной характеристики некоторого объективного свойства состояния физической системы, скажем, газа g в баллоне в лаборатории на момент исследования.’

С точки зрения Карнапа отсюда следует объективность энтропии в статистической механике; как обоснование этого утверждения Карнап ввел принцип физической величины (Principle of physical magnitudes), который утверждает, что физические описания этой величины на микро-

и макроуровне должны приводить к одинаковым результатам в рамках экспериментальной погрешности.

Главное отличие двух энтропий, в статистической механике и в индуктивном выводе, связано с выражением энтропии для микросостояния. В задаче классификации при рассмотрении конкретного микросостояния все неопределенности пропадают и информационная энтропия становится равной нулю. Карнап назвал такое решение вторым методом для определения энтропии микросостояния (метод II). Карнап считает, что такое решение подходит в случае логических задач — в этом случае нет противоречий между ненулевой энтропией макросостояния и нулевой энтропией микросостояния.

Однако такой подход не согласуется с принципом физической величины и поэтому Карнап считал, что такое решение нельзя использовать в статистической механике. Микросостояние относится к физической системе и поэтому его свойства также объективны, как и свойства макросостояния. Для Карнапа экспериментальные измерения соответствуют траектории одной системы во времени, а усреднение по фазовому пространству является всего лишь техническим приемом для нахождения средних по времени.

Микросостояние задает определенную траекторию во времени, поэтому физические свойства изучаемой системы должны быть на уровне отдельного микросостояния. Отсюда следует вывод Карнапа, что энтропия микросостояния должна быть равна энтропии макросостояния; в противном случае становится непонятно, как может получиться ненулевая энтропия макросостояния в ходе движения системы по траектории. Карнап называет такое решение первым методом вычисления энтропии микросостояния (метод I).

Итак, основной вывод Карнапа — в статистической механике как разделе теоретической физики следует использовать первый метод вычисления энтропии микросостояния, а второй метод следует рассматривать только в ходе решения эпистемологических задач. Именно это привело к серьезным разногласиям с физиками. Джон фон Нейман и Вольфганг Паули считали, что второй метод является правильным при рассмотрении энтропии в статистической механике (энтропия микросостояния равна нулю) и что статья Карнапа поэтому нежелательна. Так, Паули после просмотра черновика эссе Карнапа написал:

‘Уважаемый мистер Карнап! Я несколько ознакомился с вашей рукописью, однако, к сожалению, должен сообщить, что я решительно против занимаемой вами позиции. Я бы скорее счел физически наиболее прозрачным то, что вы называете “Методом II”. В этой связи я не нахожусь под полным влиянием современной теории информации (...), поскольку я действительно обеспокоен тем, чтобы путаница в области основ статистической механики не усугубилась бы еще больше (и я очень опасаюсь, что публикация вашей работы в таком виде имела бы такой эффект).’

Аналогичные аргументы были со стороны фон Неймана. В результате Карнап отказался от идеи опубликования эссе; возможно он не хотел, чтобы его работы в области индуктивной логики из-за этих разногласий попали под атаку со стороны физиков.

Информация

Шеннон К. *Бандвагон*, в кн. *Работы по теории информации и кибернетике*, 1963.

Shannon C., *The Bandwagon*, Trans. IRE, IT-2, № 1 (1956), 3.

James Clerk Maxwell, *Tait's "Thermodynamics"*, II. Nature, 1878, 278-280.

[История появления информационной физики](#): Краткая информация по истории становления информационной физики из диссертации Хавьера Анта. Информатизация термической физики. Золотой век информационной физики.

[Принцип максимум информационной энтропии Эдвина Джейнса в статистической механике](#): Термин информация в теории Шеннона. Принцип максимизации информационной энтропии. Джейнс и обоснование статистической механики. Термодинамическая и информационная энтропия. Метод Джейнса в работе Зубарева.

Rudolf Carnap, *Two essays on entropy*, Univ of California Press, 1977.

Hannes Leitgeb and André Carus, *Rudolf Carnap*, The Stanford Encyclopedia of Philosophy, 8. *Inductive Logic and the Re-Emergence of the Theoretical Language*.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/404887.html>

15.01.2025 **Максвелл о теплоте и работе**

Цитаты Максвелла.

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/391618.html>

Глава 2.5. Демон Максвелла и информация

Как уже упоминалась, Джеймс Максвелл с самого начала считал, что в рамках молекулярно-кинетической теории невозможно найти строгое доказательство второго закона. Придуманное им существо, впоследствии названное демоном Максвелла, служило исключительно для доказательства этого утверждения. Статистическое обоснование Людвиг Больцмана второго закона подтвердило правоту Максвелла. При этом в 19-ом веке вопрос борьбы с демоном Максвелла не поднимался — второй закон имеет статистическую природу, поэтому с необходимостью есть вероятность его нарушения.

Экспериментальное подтверждение теории броуновского движения Эйнштейна было первым доказательством реальности флуктуаций. Это обстоятельство привлекло внимание к возможности вечного двигателя второго рода с использованием флуктуаций — было предложено несколько таких гипотетических устройств. В рассмотрении Мариана Смолуховского демон Максвелла как физическое устройство считался подверженным влиянию флуктуаций. В результате Смолуховский только несколько ослабил формулировку второго закона для совместной системы из натурализованного демона Максвелла и управляемого им устройства требовалось — невозможно производить работу в такой системе в течении длительного времени.

Лео Сцилард (другая транскрипция Силард) ввел в рассмотрение информационного демона Максвелла. В отличие от механических демонов, рассмотренных в работах Смолуховского, в мысленном эксперименте Сциларда управление устройством проводилось интеллектуальным демоном с использованием измерений. Этот мысленный эксперимент оказал большое влияние на развитие статистической механики во второй половине 20-ого века. Физики решили, что демон Максвелла представляет угрозу второму закону и поэтому требуется изгнание демона.

На первом этапе борьбы с демоном Леон Бриллюэн использовал негэнтропийный принцип информации. Это рассмотрение подтвердило выводы Сциларда об увеличении энтропии суммарной системы в ходе измерения; при этом изменение энтропии связывалось с полученной информацией в ходе измерения. Вторым этапом изгнания демона был проведен в рамках термодинамики вычислений. Рольф Ландауэр выдвинул тезис о минимальном изменении энтропии при стирании ячейки памяти, а Чарльз Беннет использовал принцип Ландауэра для нового объяснения невозможности демона Максвелла. По Беннету измерение может проводиться без изменения энтропии, а увеличение энтропии происходит из-за стирания ячейки в памяти демона.

- Демон Максвелла
- Броуновское движение и второй закон
- Смолуховский: натурализация демона Максвелла
- Демон Сциларда
- Бриллюэн: негэнтропийный принцип информации
- Ландауэр и термодинамика вычислений

Демон Максвелла

Максвелл в 1867 году в письме Питеру Тэйтю описал устройство, содержащее крошечное существо, которое Уильям Томсон (впоследствии Кельвин) окрестил демоном. Максвелл выразил это обстоятельство в явной форме в письме Джону Стретту (лорду Рэлею) в 1870 году, в котором Максвелл подчеркнул симметрию законов механики во времени. Таким образом, при выполнении закона сохранения энергии вполне возможен перенос теплоты от холодного тела к горячему путем обращения времени в законах механики. Но поскольку такое не представлялось возможным, мысленный эксперимент с демоном делал аргумент более наглядным.

В публичном изложении демон Максвелла появился в 1871 году в книге *‘Теория теплоты’*. Интересно отметить, что при описании существа Максвелл сравнивал его со стрелочником, а стрелочник был любимой фигурой Максвелла при обсуждении свободы воли. Максвелл был добропорядочным христианином и он считал, что научное знание совместимо с религией и что в нем есть место свободе воли. Но рассмотрение вопроса с этой стороны уведет нас в сторону от обсуждаемой темы.

Максвеллу было достаточно представления о статистической роли второго закона без проработки деталей. Правда, в 1878 году в статье *‘Диффузия’* для энциклопедии Британника Максвелл связал проблему со статусом человеческого знания:

‘Только существу, находящемуся на промежуточной стадии, которое может овладеть некоторыми формами энергии, в то время как другие ускользают от его внимания, кажется, что энергия неизбежно переходит из доступного состояния в рассеянное.’

Имеется в виду, что для существа, которое могло бы следить за движением молекул (демон Максвелла), такой проблемы бы не было:

‘понятие рассеянной энергии не могло возникнуть ... у того, кто мог бы проследить движение каждой молекулы и уловить его в нужный момент.’

Броуновское движение и второй закон

Ситуация с демоном Максвелла поменялась в ходе изучения броуновского движения. Понимание связи броуновского и молекулярного движения появилось у физиков в последней четверти 19-ого века. Несколько имен из книги Гельфера:

‘В ясной форме предположение о том, что броуновское движение вызывается движением молекул жидкости, было высказано независимо друг от друга Карбонеллем (1874) и Рамсеем (1876). В 1877 г. к такому же выводу пришел и Дельсо ... Следует отметить, что некоторые количественные закономерности броуновского движения были подмечены еще Ф. Экснером в 1867 г.’

‘Позже, в 1888 г. М. Гуи нашел, что интенсивность движения частичек обратно пропорциональна вязкости жидкости и прямо пропорциональна ее температуре. В 1900 г. Ф. Экснер попытался дать аналитический расчет скорости движения броуновской частички, исходя из допущения, что ее кинетическая энергия равна кинетической

энергии молекулы газа. Однако полученные результаты не совпали с наблюдаемыми скоростями.’

Описание Гельфера выражает проблему экспериментального изучения броуновского движения в то время. Физики считали, что можно измерить скорость движения мелких частичек, но этот путь приводил к рассогласованию наблюдаемых величин с предсказаниями теории. Возможно это было причиной отсутствия у Больцмана интереса к броуновскому движению.

Положение поменялось после теории, разработанной Эйнштейном и Смолуховским. Теперь в качестве наблюдаемой величины использовалось смещение частицы и это открыло путь к экспериментальной проверке теории. Это лишний раз доказывает, что развитие физики не происходит в духе индуктивного метода, как обобщение проводимых экспериментов. См. также заметку *‘Теодор Сведберг и существование молекул’* в разделе *Дополнительная информация*.

В ходе изучения броуновского движения появились голоса о возможности вечного двигателя второго рода на основе флуктуаций. Из книги Гельфера:

‘относительно формулировки Томсона («вечный двигатель второго рода невозможен») возникли дебаты. Некоторые физики, такие как Липпман, Сведберг, Оствальд, полагали, что флуктуационные явления позволяют, по крайней мере принципиально, поставить вопрос об осуществлении вечного двигателя второго рода. Казалось, что максвелловская идея о «демонах», сортирующих молекулы по скоростям, находит теоретическое обоснование в броуновском движении. В свое время еще Гуи высказал мысль, что если бы удалось каким-либо способом упорядочить броуновское движение, то это открыло бы возможность получения даровой энергии. Если французский физик высказал эту мысль как гипотетическое предположение, то Оствальд в 1906 г. прямо говорит о возможности опровержения второго начала:

«Представляется нам, что «демоны» Максвелла, которых в молекулярной области можно было бы считать безвредными, здесь, в конечной области видимых явлений, имеют открытое поле для экспериментального опровержения второго начала».

Были даже предложены конкретные схемы осуществления вечного двигателя второго рода, большинство которых основывалось на том или ином варианте максвелловских «демонов».’

Смолуховский: натурализация демона Максвелла

Рассмотрим позицию Мариана Смолуховского, названия статей которого выглядят вызывающе: *‘Доступные наблюдению молекулярные явления, противоречащие обычной термодинамике’* (1912), *‘Границы справедливости второго начала термодинамики’* (1914).

В классической термодинамике, строго говоря, флуктуации невозможны. В этом смысле броуновское движение и наличие флуктуаций противоречат второму закону термодинамики. Однако после констатации этого факта Смолуховский проводит натурализацию демона Максвелла. Демон объявляется устройством, которое подчиняется законам физики и на

которое распространяется наличие флуктуаций. В этих рамках Смолуховский показывает проблематичность предложенных вечных двигателей второго рода — наличие флуктуаций в демоне Максвелла делает невозможным продолжительную работу этих двигателей. Для сохранения второго закона требуется несколько изменить формулировку, чтобы учесть возможное возникновение флуктуаций:

‘Нельзя осуществить никакого автоматического приспособления, которое продолжительное время производило бы полезную работу за счет теплоты более низкой температуры.’

Единственную возможность создания вечного двигателя второго рода Смолуховский связывает с чистым интеллектом (из статьи 1914 года):

‘Таким образом, *perpetuum mobile* возможен, если в качестве некоторого рода *deus ex machina* понимают человека, экспериментирующего в соответствии с обычными методами физики, который, опираясь на непрерывное точное исследование мгновенного состояния природы, может в любой момент привести в ход или прервать макроскопические процессы без совершения работы. Так что вовсе нет нужды в том, чтобы он обладал способностью максвелловского демона, который задерживает отдельные молекулы, но все же в упомянутых выше пунктах совершенно отличается от действительно живого существа. Потому что выполнение какого-либо физического процесса в результате деятельности как сенсорной, так и двигательной нервной системы, всегда связано с обесцениванием энергии, не говоря уже о том, что и самое существование живого связано с непрерывным рассеянием энергии.’

В следующем параграфе Смолуховский оставляет место некоторому сомнению:

‘Итак, если учесть эти обстоятельства, то представляется очень сомнительным, что реальные живые существа могут длительно, или по крайней мере регулярно, производить работу за счет теплоты тела более низкой температуры. Правда, наше незнание жизненных процессов не позволяет дать определенный ответ.’

Но затем последующий параграф начинается с утверждения: ‘Затронутые в конце вопросы уже выходят за рамки собственно физики.’ Отмечу, что решение Смолуховского было успешным. Вечный двигатель второго рода, работающий продолжительное время, так и не был создан. Приведу цитату из книги 2005 года с выразительным названием ‘*Вызовы второму началу термодинамики*’; в ней разбирается много предложений о вечном двигателе второго рода:

‘В этой книге мы постараемся внести ясность в этот вопрос; хотя второй закон потенциально может быть нарушен, на практике он не нарушался.’

Демон Сциларда

Правильное произношение Leo Szilard это Лео Силард, но я по привычке буду использовать транскрипцию Сцилард; именно так стоит во многих учебниках. Сцилард известен мысленным экспериментом, который сыграл большую роль в попытках физиков во второй половине 20-ого века связать информацию и вычисления с физическими процессами.

В 1925 году Сциларда написал статью, посвященную созданию феноменологической теории флуктуаций. Описание развития этих идей Сциларда можно найти в книге Ю. Г. Рудого, *‘Математическая структура равновесной термодинамики и статистической механики’* (2013). Предполагаемые устройства, рассматриваемые в работах Смолуховского и попадающие под действие формализма флуктуаций Сциларда, можно назвать механическими демонами. В них отсутствовала информационная часть и тем самым оставалась неисследованной возможность корреляций между флуктуациями в демоне и в управляемой им системе.

По всей видимости это обстоятельство послужило толчком к статье 1929 года *‘Об уменьшении энтропии в термодинамической системе в результате вмешательства разумных существ’*. В ней Сцилард рассмотрел мысленный эксперимент, повлиявший на развитие физики во второй половине 20-ого века. Сцилард уменьшил рассматриваемую систему до одной молекулы и ввел в рассмотрение существо, которое после обнаружения нахождения молекулы в левой или правой части объема использует эту информацию для получения полезной работы. В ходе одного цикла управляемой подсистемы происходит превращение теплоты в работу и уменьшение энтропии подсистемы. Тем самым обыгрывалась возможность использования информации о флуктуации для получения работы.

Механический демон превращается в информационный — измерение, переработка информации, действие. Я буду использовать выражение демон Сциларда, чтобы подчеркнуть отличие этого устройства от механических демонов Максвелла; демон Сциларда — это информационный демон Максвелла. Рассмотрение Сциларда предполагало, что второй закон термодинамики в ходе такого процесса не нарушается за счет увеличения энтропии при проведении демоном измерения о положении молекулы. Тем самым термодинамическая энтропия связывалась с процессом получения информации о подсистеме в ходе измерения.

Бриллюэн: негэнтропийный принцип информации

Первым физиком, кто довел до конца объединение теории информации Шеннона и статистической механики, был Леон Бриллюэн (Leon Brillouin, 1889-1969). В серии статей с 1951 года он провел анализ информационных демонов Максвелла, включая мысленный эксперимент Сциларда, а в 1956 году вышла книга *‘Наука и теория информации’*.

Бриллюэн посчитал, что лучшим выражением деградации энергии будет служить отрицательное значение энтропии, которое он назвал негэнтропией. В то же время формально негэнтропия определена как отрицательное значение энтропии:

‘Негэнтропия ($N = -S$) представляет качество энергии и она должна всегда убывать.’

Далее Бриллюэн вводит негэнтропийный принцип информации. Он приравнивает изменение информации изменению числа состояний в уравнении Больцмана. Отсюда делается вывод:

‘связанная информация = убыванию энтропии S = увеличению негэнтропии N ’

Должен признаться, что я не смог понять рассмотрение Бриллюэна, поскольку все уравнения формально касались изменения энтропии, но иногда изменение энтропии называлось изменением негэнтропии, а иногда полученной информацией. Так, в примерах Бриллюэн

рассматривает самопроизвольное расширение газа в вакуум и смешение двух газов. Приведу описание первого процесса, только опущу уравнения:

‘Предположим, что мы имеем дополнительную информацию о состоянии газа; например, нам удалось узнать, что в некоторый предшествующий момент газ занимал меньший объем V_1 . Так обстояло бы дело, если бы газ содержался в сосуде V_1 , который мы внезапно соединили бы с другим объемом V_2 Начальная энтропия S_1 меньше энтропии S после расширения ... [информация в уравнении определяется как разница энтропий]. Когда мы впускаем газ в объем V_2 , между обоими сосудами возникают колебания плотности, и постепенно устанавливается равновесное состояние с плотностью, однородной во всем объеме V . Возрастание энтропии и потеря информации происходит совместно. Мы можем сказать, что газ постепенно «забывает» информацию.’

При смешении газов вывод аналогичный: ‘возрастание энтропии соответствует потере информации’. С моей точки зрения появление термина информация в данном контексте выглядит произволом. В заметке ‘*Леон Бриллюэн: Наука и теория информации*’ (см. раздел *Дополнительная информация*) описаны мои проблемы с пониманием книги Бриллюэна.

Как бы то ни было, Бриллюэн использовал негэнтропийный принцип информации для анализа информационных демонов Максвелла. Анализ подтвердил роль измерений; уменьшение энтропии управляемой системы в ходе работы демона компенсируется увеличением энтропии общей системы, включая демона, в процессе измерения. Статьи и книга Бриллюэна в ходе последующего обсуждения привели к достижению консенсуса среди физиков на пару десятилетий. Получение новой информации при проведении измерений связано с изменением термодинамической энтропии и это является решением при рассмотрении демона Сциларда.

Ландауэр и термодинамика вычислений

Параллельно велось обсуждение минимальных затрат, связанных с вычислениями. После завершения некоторых логических операций при вычислении невозможно вернуться в исходное состояние — такие логические операции назывались необратимыми. Рольф Ландауэр в 1961 году связал логическую необратимость с физической и проанализировал операцию записи одного бита в память. В этом процессе не происходит проверка состояния памяти, поскольку это потребовало бы дополнительных затрат. Тем самым операция записи бита является необратимой, поскольку после нее предыдущее содержание становится неизвестным. В результате Ландауэр предложил принцип, что такая операция обязана сопровождаться выделением минимального количества теплоты, связанного с изменением термодинамической энтропии.

В дальнейшем Чарльз Беннет (Charles Bennett, также транскрипция Беннетт) и другие показали возможность обратимых вычислений при использовании только обратимых логических операций. В обратимых вычислениях запись бита в память осталась единственной логической необратимой операцией. В результате Беннет в начале 1980-х годов предложил новый анализ демона Сциларда; Беннет пришел к выводу, что измерения можно

провести без изменения энтропии, а необходимое увеличение энтропии он связал с использованием памяти. Согласно Беннету демон должен был бы записать результат измерения в память, а в конце цикла для возвращения в исходное состояние потребовалось бы инициализация ячейки памяти. Новая интерпретация демона Сциларда победила, хотя потребовалось дополнительное обсуждение вопроса, почему предыдущее поколение физиков во главе с Бриллюэном совершило ошибку.

В конце 1980-х годов Войцех Зурек сделал заключительный аккорд в этой истории. Зурек сказал, что баланс энтропии по Беннету устанавливается только в конце процесса; поэтому Зурек указал на необходимость расширения анализа Беннета путем включения в него алгоритмической энтропии. Предполагалось, что демон Сциларда при выполнении задачи использует определенный алгоритм, основанный на обратимых вычислениях. Включение в анализ алгоритмической энтропии позволило утверждать, что баланс по энтропии поддерживается постоянным в ходе всего процесса.

В третьей части книги я вернусь к этому вопросу с критикой связи термодинамической энтропии с информацией и незнанием (глава 3.5 '*Критика термодинамики информации*'). Пока только несколько слов на примере горящей свечи. Согласно Бриллюэну в процессе горения свечи происходит потеря информации и требуется осмыслить значение слова информация в этом случае. В термодинамике вычислений возникает вопрос, как определить наличие вычислений в протекающем физическом процессе. При горении свечи вычисления вроде бы не происходят, но именно в этом заключается вопрос — как в общем случае отличить физический процесс, связанный с вычислениями, от такового без вычислений.

Информация

Martin J. Klein, *Maxwell, His Demon, and the Second Law of Thermodynamics: Maxwell saw the second law as statistical, illustrated this with his demon, but never developed its theory*. American scientist 58, no. 1 (1970): 84-97.

Я. М. Гельфер, *История и методология термодинамики и статистической физики*, 2-е изд., 1981, Глава 12, *Открытие и исследование броуновского движения. Дальнейшее развитие статистической теории Больцмана*.

John Earman and John D. Norton. *EXORCIST XIV: the wrath of Maxwell's demon. Part I. From Maxwell to Szilard*. Studies In History and Philosophy of Science Part B: Studies In History and Philosophy of Modern Physics 29, no. 4 (1998): 435-471.

Vladislav Capek and Daniel P. Sheehan. *Challenges to the second law of thermodynamics*, 2005.

Леон Бриллюэн, *Наука и теория информации*, 1960.

Leon Brillouin, *Science and Information Theory*, 1956.

John Earman and John D. Norton. *EXORCIST XIV: the wrath of Maxwell's demon. Part II. From Szilard to Landauer and Beyond*. Studies In History and Philosophy of Science Part B: Studies In History and Philosophy of Modern Physics 30, no. 1 (1999): 1 — 40.

Дополнительная информация

[Теодор Сведберг и существование молекул](#): Описание работ Теодора Сведберга, которые нередко считаются первым подтверждением теории броуновского движения Эйнштейна. На самом деле это не так. По материалам статьи Милтона Керкера.

[Леон Бриллюэн: Наука и теория информации](#): Обсуждение книги. Анализ пути Бриллюэна от термодинамической энтропии к негэнтропийному принципу информации. Критика интерпретации термодинамической энтропии как информационной энтропии.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/405249.html>

Глава 2.6. Неравновесные состояния в статистической механике

В предыдущих главах было рассмотрено использование статистической энтропии Гиббса для обоснования субъективности энтропии и ее связи с информационной энтропией. В результате ряд физиков, выступающих за объективность энтропии, решили отказаться от использования метода Гиббса; их позицию можно охарактеризовать слоганом ‘Назад к Больцману’. Предложено модифицировать уравнение Больцмана путем перехода к Γ -пространству, что предполагает рассмотрение общего случая.

Модифицированное уравнение Больцмана связано с рассмотрением неравновесных состояний в статистической механике. Я рассмотрю возможность использования модифицированного уравнения Больцмана на примере горения свечи в изолированной системе. Это позволит сопоставить неравновесные состояния в статистической механике и в механике сплошных сред, а также обсудить существование неравновесных состояний, которые не имеют аналогов в механике сплошных сред.

Путь ‘Назад к Больцману’ приводит к исключению времени в явном виде. В то же время неравновесная статистическая механика используется при выводе кинетических уравнений. На практике вводятся разные характерные времена релаксации и возникает иерархия аппроксимаций. Таким образом, проблемы при обосновании стрелы времени не мешают нахождению полезных решений. Более того, на практике происходит замена приоритетов, первой задачей становится получение кинетических уравнений, оценка изменения энтропии в ходе этих процессов переносится на второй план.

- Назад к Больцману!
- Энтропия макросостояния
- Неравновесные макросостояния и микросостояния
- Энтропия неравновесных состояний и кинетика
- Неравновесная статистическая механика на практике

Назад к Больцману!

Ряд физиков хотел бы сохранить объективность энтропии и поэтому они выступают за возвращение к методу Больцмана при обосновании стрелы времени; статистической энтропии Гиббса отводится служебная роль. Приведу высказывание из заключения статьи теоретических физиков ‘*Энтропия Гиббса и Больцмана в классической и квантовой механике*’:

‘Энтропия Гиббса является эффективным инструментом для вычисления значений энтропии в тепловом равновесии применительно к гиббсовским равновесным ансамблям, но фундаментальным определением энтропии является энтропия Больцмана. Мы обсудили статус двух понятий энтропии и соответствующих им двух понятий теплового равновесия — точек зрения «ансамбля» и «индивидуальной системы». Ансамбли Гиббса очень полезны, в частности, поскольку они позволяют

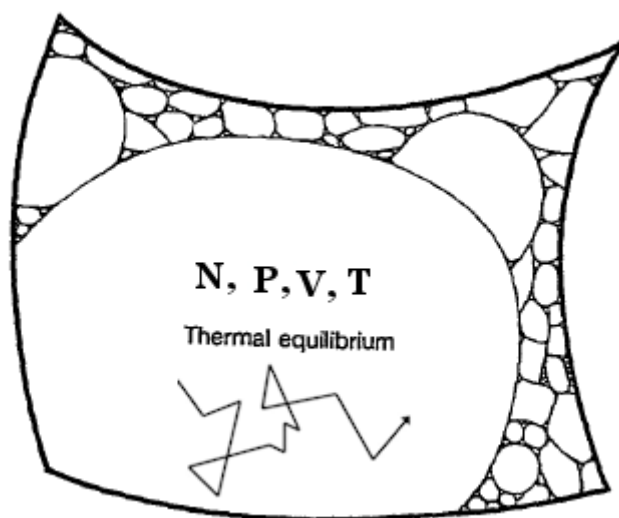
эффективно вычислять термодинамические функции, но их роль может быть понята только в рамках программы Больцмана рассмотрения индивидуальной системы.’

В большей степени эта точка зрения драматизируется в работах современных философов физики, которые стремятся найти идеальное обоснование статистической механики. Приведу цитаты из статьи ‘*Философия статистической механики*’ (BSM и GSM — статистическая механика Больцмана и Гиббса соответственно):

‘философское обсуждение в области статистической механики сталкиваются с непосредственными трудностями, поскольку, в отличие от других теорий, статистическая механика еще не нашла общепринятой теоретической основы или канонического формализма.’

‘нельзя не признать, что BSM в основном используется в обсуждении оснований, но именно GSM является рабочей лошадкой практиков. Когда физикам приходится проводить расчеты и решать проблемы, они обычно обращаются к GSM, который предлагает удобные стратегии, отсутствующие в BSM. Таким образом, либо BSM необходимо дополнить практическими рекомендациями, либо ее необходимо подключить к GSM, чтобы она смогла использовать преимущества вычислительных методов.’

Рассмотрим картинку с сайта universe-review.ca — [Thermodynamics](http://universe-review.ca):



На ней изображена поверхность фазового пространства с заданной энергией. В действительности такая поверхность имеет очень большую размерность, но для наглядности использована обычная плоскость. Каждая ячейка характеризует одно макросостояние, которому соответствует много микросостояний, а площадь ячейки пропорциональна числу микросостояний. Самая большая ячейка показывает равновесное состояние с однородной температурой, а остальные ячейки характеризуют неравновесные состояния. Отличие от уравнения Больцмана заключается в переходе от μ -пространства к Γ -пространству и в замене числа перестановок на площадь поверхности в Γ -пространстве. Переход в Γ -пространство позволяет говорить об универсальности предлагаемого объяснения.

Приведу несколько цитат из книги Роджера Пенроуза *‘Мода, вера, фантазия и новая физика Вселенной’*, в которых более подробно излагается идея, изображенная на картинке:

‘Что же в таком случае представляет собой эта «мера энтропии»? Грубо говоря, мы подсчитываем все возможные различные субмикроскопические состояния, которые могли бы образовать конкретное макроскопическое состояние, и их число N является мерой энтропии макроскопического состояния. Чем больше оказывается N , тем больше энтропия.’

‘В сущности, это и есть знаменитое определение энтропии, которое дал в 1872 году великий австрийский физик Людвиг Больцман.’

‘лучше всего вновь обратиться к формализму фазового пространства ... фазовое пространство P некоторой физической системы концептуально представляет собой пространство, обычно содержащее огромное число измерений, и каждая точка такого пространства соответствует полному описанию субмикроскопического состояния (допустим, классической) физической системы, которую мы рассматриваем.’

‘Теперь, чтобы определить энтропию, нам потребуется собрать вместе — в единую область, именуемую регион крупнозернистого разбиения, — все те точки в P , в которых мы полагаем значения всех макроскопических параметров одинаковыми. Таким образом, все P будет разделено на такие крупнозернистые области. ... Следовательно, фазовое пространство P будет делиться на такие регионы, и можно сказать, что объем V подобного региона позволяет оценить, сколько существует вариантов заполнения данного макроскопического состояния различными субмикроскопическими состояниями в границах данного региона крупнозернистого разбиения.’

Важно отметить неправильный масштаб изображения на картинке, на ней для наглядности площадь неравновесных состояний сильно преувеличена. В равновесном микроканоническом распределении статистический вес соответствует всей площади на представленном рисунке, включая неравновесные состояния. Априорная равновероятность в этом случае включает все состояния, равновесные и неравновесные, что подчеркивает, что площадь, соответствующая ячейке равновесного макросостояния существенно больше площадей ячеек неравновесных состояний — в правильном масштабе их практически не было бы видно.

Энтропия макросостояния

Вычисление энтропии макросостояния при новом рассмотрении заключается в использовании статистического веса, принадлежащего отдельной ячейке W_v в Γ -пространстве:

$$S = k \ln W_v$$

Статистический вес равновесного состояния с использованием W_v практически равен статистическому весу с использованием всей площади, поэтому энтропия равновесного макросостояния неотличима от энтропии в равновесном микроканоническом ансамбле. В то же время такой подход задает энтропии неравновесных состояний, которые можно

использовать для обоснования стрелы времени. Продолжение из книги Пенроуза показывает заключительный вывод:

‘Для того чтобы оценить, как это помогает понять второй закон, важно прочувствовать, сколь колоссально могут различаться по размеру различные области крупнозернистого разбиения, по меньшей мере в ситуациях, которые встречаются на практике. Логарифм в формуле Больцмана вкупе с чрезвычайной малостью k [константы Больцмана] в обыденных масштабах несколько маскирует всю беспредельность таких различий объема. Поэтому легко упустить тот факт, что крошечная разница в энтропии по факту соответствует просто огромной разнице объемов пространств с крупнозернистым разбиением. ... Поскольку несравнимо более крупному объему соответствует обычно лишь чуть более высокая энтропия, мы уже примерно представляем себе, почему энтропия будет неудержимо возрастать с течением времени. Именно этого и следует ожидать согласно второму закону.’

Сторонники нового подхода утверждают, что связь микросостояний с макросостоянием исключает субъективность при рассмотрении энтропии неравновесных состояний. Параллельно вводится понятие типичного поведения (typicality) для изменения состояния системы во времени и считается, что это является решением парадоксов Лошмидта и Цермело. Так, рисунок выше показывает, что обращение скоростей для абсолютного большинства микросостояний в ячейке равновесного состояния оставляет траекторию системы в этой ячейке. Направление траектории играет роль только для пренебрежимо малого количества микросостояний, находящихся на границе макросостояния; в этом смысле траектории в равновесном состоянии представляют собой типичное поведение системы.

Рисунок выше также позволяет лучше понять логику Карнапа, связанную с энтропией микросостояния. Макросостояние соответствует изучаемой системе и у макросостояния есть энтропия. С другой стороны, изучаемое макросостояние принадлежит определенной траектории системы, то есть, последовательности микросостояний, связанных решением уравнения движения Гамильтона. Принцип физической величины Карнапа требует, чтобы в обоих случаях энтропия совпадала в рамках погрешностей, что требует наличия энтропии системы при рассмотрении конкретной траектории движения.

Неравновесные макросостояния и микросостояния

Для нахождения связи между макросостоянием и микросостоянием Больцман использовал дискретизацию ячеек по значениям координат и импульсов в μ -пространстве. При переходе к ячейкам в Γ -пространстве такое решение становится невозможным и в этом основная проблема использования модифицированного уравнения Больцмана для энтропии неравновесных состояний. Приведенное уравнение выражает идею, но статус ее осуществления остается неясным.

Общая идея сводится к введению свойств макросостояния, а затем к перебору микросостояний. Для каждого микросостояния вычисляются свойства макросостояния и таким образом микросостояния распределяются по макросостояниям. Конечно, такая процедура не выполнима на практике, но предполагается, что такое возможно ‘в принципе’. Рассмотрение в книге Пенроуза сразу же переходит к вселенной и к проблеме так называемой

гипотезы о прошлом — откуда взялось низкоэнтропийное состояние в большом взрыве. Я же ограничусь более прозаическим примером горения свечи — можно ли осуществить такую идею даже в принципе.

Начнем с неравновесного макросостояния механики сплошных сред, которое характеризуется полем температур, давлений и концентраций. Требуется из заданного микросостояния определить необходимые поля для сравнения с одним из макросостояний при горении свечи. С моей точки зрения эта задача неразрешима. Рассмотрим этот вопрос на примере температурного поля — требуется пересчитать координаты и импульсы всех частиц в заданном микросостоянии на температурное поле.

В молекулярно-кинетической теории выведена связь температуры со средней кинетической энергией атомов, но нельзя забывать, что это уравнение выведено только для случая равновесного состояния системы. Более правильный взгляд на температуру в статистической механике связан с достижением распределения Максвелла-Больцмана. Именно температура, входящая в параметр распределения Максвелла-Больцмана, используется в статистической механике для доказательства установления теплового равновесия между подсистемами.

Таким образом, правильный путь нахождения температурного поля в микросостоянии связан с введением локального распределения Максвелла-Больцмана и отождествления параметра этого распределения с локальной температурой — аналог принципа локального равновесия. Тем не менее, остается непонятно, как можно практически выполнить эту задачу для заданного микросостояния. Более того, на уровне микросостояний появляется гораздо более богатый выбор неравновесных состояний по сравнению с таковыми в механике сплошных сред.

Для перераспределения энергии по разным степеням свободы требуется время и поэтому существуют микросостояния, в которых для разных степеней свободы существуют распределения Максвелла-Больцмана с разным значением параметра температуры. В таких микросостояниях поступательная, вращательная и колебательные температуры отличаются друг от друга. Роль статистической механики в развитии физики заключалась в том числе в демонстрации возможности новых состояний, которые было невозможно даже представить в механике сплошных сред.

Другие неравновесные микросостояния связаны со случаем, когда локальное равновесие не достигнуто для всех степеней свободы — случай неравновесной температуры или отсутствия температуры. Таким образом, существуют микросостояния, для которых в ходе траектории движения еще должны пройти процессы релаксации для установлению локального распределения Максвелла-Больцмана. Понятие энтропии в таких состояниях выходит за рамки энтропии классической и неравновесной термодинамики, хотя из опыта ожидается достаточно быстрое достижение локального равновесия в ходе релаксации.

Энтропия неравновесных состояний и кинетика

В модифицированном методе Больцмана при переходе к Γ -пространству остается та же самая проблема, что и в исходном методе Больцмана. Предполагается ранжирование макросостояний по величине энтропии как в классической термодинамике, но при этом из

рассмотрения полностью пропадает время. Однако введение типичного поведения системы без учета реальной кинетики во многих случаях недостаточно. Рассмотрим снова пример со свечкой (см. Глава 1.6. Энтропия неравновесных состояний).

Возьмем свечку в атмосфере воздуха в изолированной системе. Конечным глобальным равновесным состоянием являются продукты сгорания, но реакция горения не начинается сама по себе. Таким образом, нахождение свечки в атмосфере воздуха также относится к типичному поведению. В этом случае статистическое рассмотрение не объясняет, почему система самопроизвольно не переходит из состояния с меньшей энтропией в состояние с большей энтропией.

Отсутствие времени является отличительной чертой классической термодинамики. Можно предсказать направление самопроизвольного процесса, но невозможно сказать, как быстро этот процесс произойдет. Это было границей раздела между термодинамикой и процессами переноса в механике сплошных сред. Статистическая механика с другой стороны содержит время и предполагает объяснение всех процессов, включая уравнения переноса механики сплошных сред. Исчезновение времени в явном виде в модифицированном методе Больцмана сильно ограничивает область применения статистической механики.

Так, включение кинетики в явном виде необходимо при рассмотрении процесса горения свечи. Этот процесс продолжается заметное время и его также можно отнести к типичному поведению. Горение свечи относится к квазистационарным процессам, поскольку в ходе протекания процесса идет поступление новых реагентов реакции, но само состояние пламени остается практически тем же самым. Для достижения такого состояния требуются вполне определенные скорости протекания всех процессов. Непонятно, каким образом можно использовать модифицированное уравнение Больцмана при рассмотрении горения свечи.

Неравновесная статистическая механика на практике

Вернемся к методу Гиббса в неравновесной статистической механике. Проблема со статистической энтропией Гиббса возникает на уровне теоремы Лиувилля; согласно ей статистическая энтропия Гиббса в необратимом процессе в изолированной системе остается постоянной. В то же время в данном случае речь идет об уравнениях, по которым нельзя ничего посчитать. Записывается сокращенная форма крайне длинных математических уравнений; этого достаточно только для доказательства математических теорем.

При переходе к решению практических задач в неравновесной статистической механике возникает иерархия аппроксимаций, аналогично тому, что происходит в равновесной статистической механике. Поскольку задачей является рассмотрение кинетических экспериментов, например, процессов релаксации, главным приоритетом является не энтропия неравновесных состояний, а переход к кинетике. В результате теорема Лиувилля о постоянстве статистической энтропии Гиббса не мешает использованию неравновесной статистической механики.

В книге Зубарева, Морозова и Рёпке *‘Статистическая механика неравновесных процессов’* обсуждается проблема энтропии Гиббса (грубое распределение называется крупноструктурным) и обсуждаются возможные решения проблемы с точной энтропией Гиббса, при этом

главное внимание уделяется порядку усреднения. Однако при нахождении практических решений крупноструктурная и точная энтропия Гиббса не используется.

Наличие неравновесных состояний за рамками механики сплошных сред требует введения разных характерных времен и разных подходов к кинетике протекания процессов на разных стадиях. В книге говорится о сокращенном описании неравновесных систем и вводится три разных режима с разными характерными временами: динамический, кинетический и гидродинамический. Перед переходом к кинетике, близкой к уравнениям Навье-Стокса, проходит более быстрая кинетика релаксации. Рассмотрение энтропии в книге проводится только после нахождения кинетических уравнений.

При решении практических задач требуется нахождение распределений вероятности, относящихся к делу (*relevant ensemble*). В книге Зубарева предлагается метод неравновесного статистического оператора и используется метод Джейнса как эвристическое средство нахождения распределений:

‘Подобный метод вывода [Джейнса] статистических распределений не следует, однако, рассматривать как строгое обоснование статистической механики; вопросы обоснования при этом просто не рассматриваются. Но во всяком случае использование экстремальных свойств информационной энтропии — очень удобный эвристический метод для нахождения различных функций распределения. Этот метод пригоден как в классической, так и в квантовой статистической механике. Особенно он удобен для неравновесного случая, и мы будем часто им пользоваться.’

Для поисках распределений вероятности, относящихся к делу, существуют также другие методы, например, метод проекционных операторов Цванцига – Мори. В целом физики понимают особенности требуемых решений и особых проблем с использованием метода Гиббса не возникает. В силу использования аппроксимация при нахождении распределений неравновесных состояний в полученных кинетических уравнениях энтропия системы возрастает.

В заключение несколько общих слов. При рассмотрении статистической механики можно выделить три уровня:

- Уровень общих уравнений, которые нельзя решить, на этом уровне доказываются общие теоремы. Именно здесь остается концептуальная проблема, связанная со стрелой времени и обратимыми во времени законами физики на фундаментальном уровне.
- Иерархия аппроксимаций, которая позволяет в ряде случаев получить расчетные уравнения для использования на практике. В равновесной статистической механике — это возможность расчета термодинамических свойств веществ, в неравновесной — получение кинетических уравнений.
- Сравнение с результатами экспериментов.

В третьей части книги будет проведено обсуждение переходов между уровнями, в основном на примере классической термодинамики и равновесной статистической механики. При рассмотрении неравновесной статистической механики сравнение будет проведено с процессами переноса механики сплошных сред. Эти уравнения содержат время в явном виде

и про них нельзя забывать, как это случилось при рассмотрении модифицированного уравнения Больцмана.

Информация

Sheldon Goldstein, Joel L. Lebowitz, Roderich Tumulka, and Nino Zanghì. *Gibbs and Boltzmann entropy in classical and quantum mechanics*. In *Statistical mechanics and scientific explanation: Determinism, indeterminism and laws of nature*, pp. 519-581. 2020.

Roman Frigg and Charlotte Werndl, [*Philosophy of Statistical Mechanics*](#), The Stanford Encyclopedia of Philosophy, 2023.

[Стрела времени по Больцману](#): Приведено современное изложение объяснения стрелы времени по Больцману из книги Пенроуза. От флуктуационной гипотезы Больцмана к гипотезе о прошлом в современной космологии. Субъективность энтропии.

Д. Н. Зубарев, В. Г. Морозов, Г. Рёпке, *Статистическая механика неравновесных процессов*, 2002.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/405874.html>

Часть 3. Что говорит физика?

В предыдущих частях книги рассмотрены классическая термодинамика и статистическая механика и это дает необходимый материал для перехода к обсуждению с точки зрения философии физики. Основное внимание будет уделено вопросу использования математики в физике на примере горения свечи. Под математикой и физикой понимаются научные дисциплины, существующие в настоящее время.

В философии науки принято разделение позиций на научный реализм и антиреализм, но при этом упускается из виду разрыв между миром и объектом в теории физики в виде математической структуры. В этой части будет использоваться метафора математических очков — для использования теории физики необходимо посмотреть на мир в математических очках.

Например, при обсуждении разных уровней организации в физике требуется разобраться, что в таком обсуждении сравнивается с чем — математические структуры одной теории физики с таковыми другой теории или при рассмотрении этого вопроса обсуждаются процессы, происходящие в мире. В последнем случае требуется обсуждение, каким образом удастся перейти к миру от математических уравнений теории физики.

Рассмотрим таблицы термодинамических свойств, которые были использованы ранее (см. Глава 1.5. Адиабатическая температура пламени). Приведу еще раз ссылку на онлайн-версию таблиц: [‘Термодинамические свойства индивидуальных веществ’](#). Рекомендуется открыть их и просмотреть таблицы для нескольких веществ. Нередко можно услышать утверждение, что ‘математика — это просто язык’. Таблицы наглядно показывают, что если математика является языком, то это язык чисел; поэтому сравнение языка математики с обычным языком не проходит. С другой стороны, таблицы показывают разрыв между описанием вещества в виде термодинамических свойств и самим веществом. Вряд ли следует рассчитывать, что мы обнаружим численные значения физических величин непосредственно в пламени свечи.

Рассмотрим следующую ситуацию, которая будет служить точкой отсчета в этой части книги. Несколько физиков сидят за столом, на котором стоит горящая свечка. Физики объясняют происходящие процессы; физики записывают математические уравнения на доске или же показывают их на экране проектора, а также находят решения этих уравнений на компьютере. Параллельно проводятся необходимые измерения с использованием приборов, которые затем сравниваются с предсказаниями теории.

Минимальная философская позиция, которая признает реальность такой ситуации, позволяет избежать рассмотрения вечных философских вопросов и сконцентрироваться именно на рассмотрении взаимоотношения между математическими уравнениями теории физики, которые используют физики, и самим процессом горения, который они изучают. Я бы ожидал, что с проведенным рассмотрением в этой части должны быть согласны представители всех разных философских позиций, поскольку речь пойдет про инварианты научной деятельности. Расхождения должны возникнуть только при обсуждении вечных философских вопросам в последней главе.

Перейду к плану этой части книги. В первой главе будет предложена новая терминология для рассмотрения взаимоотношения математики и физики, основанная на практике физических исследований. В первую очередь будет проанализировано, каким образом физикам удастся перейти на язык чисел, то есть, будет рассмотрен более детально процесс проведения реальных измерений. Отмечу, что это не имеет отношения к проблеме измерения в квантовой механике, речь идет про проведение реальных экспериментов и необходимость использования метрологии.

Будет проанализирована связь между теорией физики и проводимыми экспериментами, поскольку эксперименты и метрология зависят от теории физики. Приведу такой пример. В 2019 году основные единицы СИ стали определяться через фиксированные значения фундаментальных физических постоянных, в том числе температура определяется через фиксированное значение постоянной Больцмана. Тем не менее, несмотря на зависимость эксперимента и метрологии от теории физики можно говорить об уровне экспериментальной науки. Так, новые определения СИ не означают появления несоизмеримости, они вполне совместимы с единицами измерения, которые были предложены еще до появления квантовой механики.

Выход за рамки экспериментальной науки будет называться экстраполяционизмом. В этот термин не вкладываются отрицательные коннотации; экстраполяционизм будет рассматриваться как исследовательская программа. Этот вопрос будет обсужден на примере отношения между теорией и экспериментами в ходе становления молекулярно-кинетической теории в 19-ом веке. С другой стороны, выход далеко за рамки экспериментальной физики будет называться радикальным экстраполяционизмом.

В последующих главах предложенная терминология будет использована для анализа механики сплошных сред и статистической механики. Далее будет проведено сопоставление двух уровней организации, соответствующих сплошным средам и статистической механике. В отдельной главе дается критика термодинамики информации. В последней главе идет возвращение к вечным философским вопросам при рассмотрении объективности физики.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/406604.html>

Глава 3.1. Физика, математика и мир

Как уже отмечалось, в современной философии науки говорится о позициях научного реализма и антиреализма. Так, сторонники научного реализма считают зрелую научную теорию приближенно истинным описанием реальности. Однако при таком рассмотрении пропадает обсуждение перехода к миру от математических уравнений теории физики — в каком смысле математические уравнения можно считать приближенно истинным описанием реальности. В этой главе будет введена терминология, которая позволит более точно обсудить взаимоотношение между физикой, математикой и миром.

Использование математики в физике связано с мысленными моделями на основе математических уравнений. Отличие от математики заключается в связи этих моделей с миром и требуется более внимательно проследить эту связь. Можно сказать, что физический мир, который обсуждается в физике, является проекцией мысленных моделей на реальный мир, но нельзя полностью отождествить такой физический мир с реальным миром. Другими словами, мы смотрим на мир в математических очках, но вопрос, как выглядит мир без использования математических очков, остается открытым.

Рассмотрение этого вопроса начнется с экспериментов в физике. Будет введено понятие идеального измерительного устройства и идеального эксперимента. Использование реальных устройств приводит к необходимости введения поправок, а также в наличии ошибок измерения, которые выходят за рамки теории физики. Будет также отмечена тесная связь теории физики и эксперимента. Именно теория вводит физические величины и позволяет сказать, что в данном случае произошло измерение физической величины.

Тем не менее, можно говорить об уровне экспериментальной физики и тем самым выделить случаи, когда теория используется далеко за пределами области проведенных экспериментов. Для описания этого шага будет использован термин экстраполяционизм и он будет проиллюстрирован на примере создания молекулярно-кинетической теории в 19-ом веке. В то же время радикальный экстраполяционизм может настолько далеко увести от уровня экспериментальной физики, что незаметно произойдет переход к натурфилософии.

- Обыденная жизнь и физический мир
- Теория и эксперимент в физике
- Экспериментальная наука в физике
- Экстраполяционизм как исследовательская программа
- Радикальный экстраполяционизм

Обыденная жизнь и физический мир

Рассмотрим сцену обсуждения физиками процессов горения свечи в обыденной жизни. Это задает уровень реализма, необходимый для рассмотрения в этой части книги. Не будет сомнений с одной стороны в реальности физиков и реальности свечи и ее пламени, а с другой, в реальности теории физики и используемых в ней математических уравнений. Эти две реальности имеют разные модусы существования, но для нашего рассмотрения будет достаточно понимания сказанного на уровне обыденной жизни. Более углубленное

рассмотрение уведет нас в сторону вечных философских вопросов и в то же время ничего не даст для рассмотрения вопроса об использовании математики в практической работе физиков.

Итак, современные теории физики основаны на использовании математических уравнений. Математические уравнения формируют мысленную модель физических объектов. Такие объекты, например, участвуют в обсуждении физиков при рассмотрении процессов горения. Следующий шаг заключается в проекции этих идеализированных математических объектов на мир. Результат такой операции будет называться физическим математизированным миром или для краткости физическим миром. Это позволит сохранить разрыв между физическим миром, про который говорят физики, и реальностью и тем самым откроет возможность для обсуждения этого разрыва.

Например, физик показывает рукой на пламя свечи и говорит о поле температур, о поле концентраций, о скорости химических реакций, протекающих при горении свечи. Использование таких понятий не вызывает проблем в силу наглядности используемых образов, что позволяет легко сопоставить эти образы с реальным пламенем свечи. С другой стороны, есть понятия, для которых создание наглядного образа затруднительно, например, изменение энтропии, энтальпии и энергии Гиббса при протекании химических реакций или же обсуждение фазового пространства в статистической механике.

Теория и эксперимент в физике

Важной частью любой теории физики являются связанные с ней эксперименты. Рассмотрение теории с этой стороны позволяет лучше понять процесс проекции мысленных моделей теории физики на реальные устройства. Правда, это не всегда приводит к появлению наглядного образа физической величины. Так, в таблицах термодинамических свойств находятся численные значения энтропии и мы еще раз рассмотрим их появление в следующих главах, но это рассмотрение оставляет вопрос, что такое энтропия, открытым. Но, как бы то ни было, это является необходимой частью изучения любой теории физики.

Важно отметить роль теории физики в формировании проводимых экспериментов. Приведу выразительную цитату из книги Пьера Дюгема:

‘Ренье изучает сжимаемость газов. Он берет известное количество газа, замкнутое в стеклянной трубке, и, поддерживая постоянную температуру, измеряет давление, которому подвергается газ, и объем, который он занимает. Вот, скажут, строго точное наблюдение известных явлений, известных фактов. Конечно, под руками и на глазах Ренье, под руками и на глазах его помощников произошли конкретные факты — в этом нет сомнения. Но заключается ли то, что внес Ренье в дело развития физики, в описании этих фактов? Нет. Ренье видел в визирном приборе, как изображение известной поверхности ртути соприкасается с известной чертой. Но разве это он записал в отчете о своих исследованиях? Нет, он записал, что газ занимает такой-то объем. Один из его помощников приподнимал и опускал трубку катетометра до тех пор, покуда изображение другого уровня ртути не коснулось определенной нити волостного перекрестка. Затем он наблюдал положение известных линий на масштабе и на нониусе катетометра. Но разве это мы находим в записках Ренье? Нет мы здесь читаем, каково

давление, произведенное на газ. Другой помощник наблюдал на термометре, как уровень жидкости в нем передвигался от одной линии к другой. Но разве это он написал? Нет, мы здесь находим, что температура газа изменилось от такого-то до такого-то градуса.’

Описание Дюгема проводит границу между явлениями обыденной жизни и физическими величинами, которые появляются в теории физики. В изложении Дюгема это выглядит таким образом:

‘Физический эксперимент есть точное наблюдение группы явлений, связанное с истолкованием этих явлений. Это истолкование заменяет конкретные данные, действительно полученные наблюдением, абстрактными и символическими описаниями, соответствующими этим данным на основании допущенных наблюдателем теории.’

Дюгем также вводит понятие идеального инструмента:

‘Когда физик производит какой-нибудь опыт, ум его одновременно занимают два прекрасно различаемых представления об инструменте, с которым он работает: одно есть образ конкретного инструмента, с которым он действительно работает, другое — схематический тип того же инструмента, построенный с помощью символов, данных теориями. И именно к этому второму инструменту, идеальному и символическому, он применяет законы и формулы физики.’

Измерения в экспериментах опираются на метрологию, то есть на введение стандартизованных шкал измерения. К этому требуются процедуры по калибровке приборов для обеспечения воспроизводимости экспериментов, проводимых разными группами физиков. Про метрологию нельзя забывать, поскольку численные значения, которые мы видим в таблицах термодинамических свойств, есть прямой результат использования метрологии.

В то же время между реальным и идеальным инструментом сохраняется отличие. С одной стороны, это приводит к необходимости введению поправок в проводимых измерениях:

‘Будь физический эксперимент простым констатированием факта, было бы абсурдом производить в нем поправки. ... Напротив того, логическая роль поправок становится вполне понятной, если вспомнить, что физический эксперимент есть не только констатирование группы фактов, но и перевод этих фактов на символический язык при помощи правил, заимствованных из физической теории. Отсюда в действительности следует, что физик постоянно сравнивает между собой два инструмента: реальный инструмент, с которым он работает, и инструмент идеальный и символический, о котором он рассуждает.’

Поправки означают пересчет полученных численных величин с учетом отличий реального устройства от идеала. Пусть в идеальном эксперименте при изучении уравнения состояния предполагается постоянный объем системы. Однако при изменении температуры происходит тепловое расширение материала и происходит изменение объема. Необходимость поправки в

этом случае связано с решением оставить идеал постоянства объема без изменения, но затем пересчитать полученные данные с учетом отличия от идеального эксперимента.

В книге Дюгема также обращается внимание на погрешности измерения. Сюда включаются ошибки считывания показаний, систематические ошибки, связанные с неучтенными обстоятельствами, на которые невозможно внести поправки, и случайные ошибки. Погрешности измерения является важной частью проводимых экспериментов и поэтому требуется их рассмотрение в философии физики. Иногда погрешности опускаются до уровня тепловых флуктуаций (теплового шума), но чаще всего до этого не доходит. Обычно погрешности остаются необъясненными факторами в эксперименте, которые находятся за рамками используемой теории физики и которые не могут быть объяснены в этой теории.

Важно отметить, что увеличения точности измерений приводит к смене взглядов на протекающие процессы. Например, орбита Марса выглядит эллиптической только при определенных погрешностях измерения. Если бы погрешности измерения позиции Марса были бы с самого начала гораздо меньше, то непонятно, как бы поступил Кеплер, если бы он увидел, что его законы не могут описать наблюдаемые величины в рамках погрешностей измерений.

Экспериментальная наука в физике

Важность теории физики при организации и проведении эксперимента не следует воспринимать как подтверждение философской позиции социального конструктивизма. В конечном итоге эксперименты проводятся в реальном мире и их результаты связаны не с размышлениями физика-теоретика, а с поведением реальных устройств. Поэтому предлагается уравновесить взаимоотношение теории физики и эксперимента путем введения уровня экспериментальной физики. Речь идет про область применения теории, которая в первую очередь связана с проведенными экспериментами и установившейся метрологией. Успешность введения стандартизации измерения физической величины на практике свидетельствует о справедливости соответствующей теории физики в области проведенных измерений.

В философии науки говорится о несоизмеримости теорий после научной революции и смены парадигмы. Приведу несколько примеров, которые показывают, что можно говорить о сохранении проведенных измерений при сложившейся метрологии даже после научной революции. Таким образом введенное понятие экспериментальной физики остается инвариантным по отношению к научным революциям.

Начну с общих соображений, связанных с примером горения свечи. В 18-ом веке господствовала теория флогистона, которая была заменена кислородной теорией горения Лавуазье в последней четверти 18-ого века. Налицо смена парадигмы, но вряд ли можно сказать, что представители обеих теорий по разному видели горящую свечу. Обе стороны давали разные объяснения проводимым опытам, но среди ученых было общее согласие с описанием этих опытов. Таким образом, сторонники разных теорий были в состоянии вести общее обсуждение наблюдаемых явлений и они были способны перевести объяснение в рамках одной теории в другое объяснение с точки зрения альтернативной теории.

Парадигмальным примером научной революции является переход от гео- к гелиоцентрической системе. Однако этот переход не затронул существующие измерительные приборы и данные измерений положения планет. Сторонники гелиоцентрической системы использовали результаты измерений, полученные предыдущими поколениями астрономов. Таким образом, радикальная смена картины мира не затронула измерения положения планет, сделанные в предыдущей картине мира. Такая же ситуация осталась при замене законов Кеплера на законы Ньютона. Введение взаимного притяжения между планетами формально привело к тому, что орбита Марса перестала быть эллиптической, но разница попадала в пределы погрешности измерений. Аналогичная ситуация была при переходе к общей теории относительности — измерения положения планет остались инвариантом.

Более близкий пример к рассматриваемой теме связан с калориметрией, которая была создана в рамках теории теплорода. Переход к термодинамике (взаимные превращения теплоты и работы, тепловой эквивалент работы) оставил эти эксперименты без изменения. Изменилась роль теплоты, она перестала быть функцией состояния. Как следствие, результаты измерения в калориметре в настоящее время относятся к изменению энтальпии, но сама процедура эксперимента осталась без изменения.

Приведенные примеры показывают справедливость предложения введения уровня экспериментальной физики. Новые теории в случае установившейся метрологии должны согласовываться со старыми измерениями в пределах погрешности измерений.

Экстраполяционизм как исследовательская программа

Экспериментальная физика задает текущую область применения теории физики. Использование теории за этими пределами будет именоваться экстраполяционизмом. Такой шаг принадлежит нормальному развитию физики. После становление метрологии для физических величин, входящих в теорию физики, теории придается универсальность и считается, что она выполняется во всех случаях.

Рассмотрим с этой точки зрения развитие молекулярно-кинетической теории, описанное в разделе '*Основные события становления статистической механики*'. После доказательства превращения теплоты в работу и работы в теплоту и уходе со сцены теории теплорода потребовалось новое объяснение теплоты. Для этого Клаузиус использовал законы классической механики на уровне атомов. Более точно, такие идеи озвучивались до Клаузиуса, но их широкое распространение началось с работ Клаузиуса.

Все произошло без изменения уровня экспериментальной физики, то есть, без проведения дополнительных экспериментов. Теория классической механики стала использоваться вне области ее применения и поэтому термин экстраполяционизм хорошо передает суть произошедшего. Как уже отмечалось, такой ход является достаточно обычным в истории физики; его можно охарактеризовать как исследовательскую программу при использовании теории за рамками текущего уровня экспериментальной физики.

Клаузиус показал, что отсутствие взаимодействия между атомами приводит к уравнению состояния идеального газа и что в этом случае температура газа связана со средней кинетической энергией атомов. Это оказалась важным теоретическим результатом для

понимания отличия поведения реальных газов от уравнения состояния идеального газа. Вывод Клаузиуса удачно подошел к результатам экспериментов французского физика Реньо, которые как раз показали отличия в уравнениях состояния реальных газов.

Максвелл при использовании молекулярно-кинетических представлений показал, что вязкость идеального газа не зависит от плотности. Это помогло правильной интерпретации проводимых экспериментов по измерению вязкости газов. Далее появилось представление о средней длине пробега, распределения атомов по скоростям и другие результаты. В то же время развитие молекулярно-кинетической теории в 19-ом веке не привело к новым экспериментам, специфичным для этой теории. Экспериментальная физика в 19-ом веке оставалась на уровне теории сплошных сред, молекулярно-кинетическая теория давала лишь качественные объяснения ряда наблюдаемых явлений.

В 1883 году противник молекулярно-кинетической теории Эрнст Мах из общих соображений сомневался в универсальности законов классической механики (*Механика. Историко-критический очерк ее развития*):

‘Взгляд, что механика должна рассматриваться как основа всех прочих отраслей физики и что все физические процессы должны быть объяснены механически, мы считаем предрассудком. Исторически более старое не обязательно должно оставаться основой для понимания позднее открытого. По мере того, как становятся известными и упорядочиваются новые факты, могут возникнуть и совершенно новые руководящие идеи. Но мы еще совершенно не знаем, какие из физических явлений простираются глубже всего, не являются ли механические как раз наиболее поверхностными или не идут ли все одинаково глубоко. И в самой механике мы ведь не рассматриваем самый древний из законов — закон рычага — как основу для всех прочих законов ... Механический взгляд на природу представляется нам исторически понятной, простительной, возможно даже временно полезной, но в целом все же искусственной гипотезой.’

Дальнейшее развитие показало правоту Маха. Классическая механика в конце концов оказалась непригодной для описания движения на уровне атомов и молекул и атомизм 19-ого века уступил место квантовой механике. Тем не менее, следует признать успешность рассмотренной исследовательской программы. Молекулярно-кинетическая теория дала толчок к постановке новых экспериментов в 20-ом веке, например, исследованию броуновского движения. Также введение вероятностей при разработке формализма молекулярно-кинетической теории подготовило физиков к появлению вероятностей в квантовой механике. Но в любом случае успех этой исследовательской программы оказался связанным с отменой исходных гипотез, использованных при появлении этой программы.

Радикальный экстраполяционизм

Далеко не всякая исследовательская программа в рамках экстраполяционизма оказывается успешной. Так, в 19-ом веке к неудавшимся исследовательским программам можно отнести молекулярную механику Лапласа и вихревую теорию атомов (vortex atom theory) Кельвина. В книге датского историка Хелге Крага ‘*Высшие спекуляции: Величественные теории и неудачные революции в физике и космологии*’ приведено немало таких случаев из истории

физики вплоть до нашего времени. Это отнюдь не доказывает, что экстраполяционизм бесполезен, поскольку вряд ли можно представить себе другой способ развития науки. Я привел эту информацию, чтобы показать, что далеко не каждая исследовательская программа на основе теории физики оказывается успешной. Это обстоятельство почему-то забывается при обсуждении ‘непостижимой эффективности математики в естественных науках’.

С другой стороны, экстраполяционизм может уйти настолько далеко от уровня экспериментальной физики, что представление об исследовательской программе теряет силу. Чаще всего это можно увидеть при обсуждении уровней организации. Приведу перевод описания физикализма из Философской энциклопедии Стэнфордского университета:

‘Общая идея заключается в том, что природа реального мира (то есть Вселенной и всего, что в ней находится) соответствует определенному условию — условию быть физическим. Конечно, физикалисты не отрицают, что в мире может быть много элементов, которые на первый взгляд не кажутся физическими — элементы биологической, психологической, моральной, социальной или математической природы. Но, тем не менее, они настаивают на том, что в конечном счете такие элементы являются физическими или, по крайней мере, имеют важное отношение к физическому.’

В статье честно признается, что речь идет о философской позиции, но само название подчеркивает, что в рассмотрении философов физика играет важную роль. В этой части книги рассмотрение уровней организации будет ограничено сравнением сплошных сред с атомно-молекулярным представлением, но я попробую проследить как поиск физического уже на таком уровне переходит определенную границу, после которой можно говорить о полном разрыве с экспериментальной наукой.

Информация

Пьер Дюгем, *Физическая теория, её цель и строение*. СПб., 1910. (Репринт: М.: КомКнига, 2007)

[Гельмгольц, Мах и Дюгем о измерении в физике](#)

Helge Kragh, *Higher Speculations: Grand Theories and Failed Revolutions in Physics and Cosmology*, 2011.

[Все, что вы хотели знать о современной физике](#)

Daniel Stoljar, [Physicalism](#), *The Stanford Encyclopedia of Philosophy*, 2021.

Дополнительная информация

[Экспериментальная наука и экстраполяционизм](#): Простой пример для рассмотрения понятия экстраполяционизм и его связи с экспериментальной наукой. Дальнейшее обсуждение экстраполяционизма на примере утверждения ‘живое подчиняется законам физики’.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/406807.html>

Глава 3.2. Математика и мир в механике сплошных сред

Начну с упомянутой метафоры: физика предлагает взгляд на мир в математических очках, которые превращают мир в математические объекты. Однако в проекте физикализма, который был озвучен в конце предыдущей главы, считается, что возникновение математических очков должно следовать из первичности физического, что в свою очередь предполагает возможность обсуждения физического без математических очков. В этой и последующих главах роль математических очков будет рассмотрена на примере термодинамики и статистической механики.

На уровне сплошных сред сохраняется возможность качественного рассмотрения вещества на языке химии. Хорошим примером является книга Фарадея *‘История свечи’*, содержащая опыты с демонстрацией процессов, протекающих при горении свечи. Мы начнем с такого качественного рассмотрения с точки зрения обсуждения физического без математических очков.

Уровень качественного рассмотрения ограничен, поскольку введение физических величин в механике сплошных сред без соответствующих уравнений теории физики невозможно. Это будет разобрано на примере энтропии, который хорошо раскрывает связь физики, математики и мира. Так, математические очки позволяют связать математические уравнения с реальными экспериментами, а затем использовать результаты таких экспериментов для предсказания поведения реальных процессов, как это было разобрано ранее (см. Глава 1.5. Адиабатическая температура пламени).

Основное внимание будет уделено статусу неравенства Клаузиуса и связи энтропии со временем. Предлагается взгляд на неравенство Клаузиуса как исследовательскую программу и в этом свете будет рассмотрен переход к введению понятия производства энтропии в неравновесной термодинамике. По мере увеличения сложности изучаемых систем достигается граница экспериментальной науки и мы переходим в область экстраполяционизма. В качестве примера я приведу цитаты из статьи, связанной с принципом максимума производства энтропии, когда озвученные гипотетические возможности уходят далеко за уровень экспериментальной науки.

- Качественное объяснение горения свечи
- Количественные характеристики свойства вещества
- Энтропия и эксперимент
- Энтропия и время: неравенство Клаузиуса
- Энтропия и время: производство энтропии

Качественное объяснение горения свечи

В обыденной жизни нас окружают вещи, состоящие из вещества. Существуют растворы или смеси, которые состоят из индивидуальных (чистых) веществ. Индивидуальные вещества можно выделить и исследовать независимо друг от друга. Вещество может быть твердым, жидким или парообразным и между веществами могут проходить химические реакции. В

свою очередь огромное количества чистых веществ состоят из химических элементов, число которых ограничено.

Отмечу, то такое рассмотрение существенно отличается от философии Аристотеля — наука ушла вперед. Но в любом случае на этом уровне не требуются математические очки. Можно представить процесс горения свечи в виде плавления, испарения и последовательности химических реакций вещества с кислородом воздуха. Правда, запись химической реакции связана со счетом — число атомов химического элемента в правой и левой части реакции должны быть равны между собой. Но, возможно, использование простейших операций счета можно оставить совместимым с качественным рассмотрением — это вопрос к сторонникам физикализма.

В то же время вопрос протекания химической реакции является более сложным, поскольку требуется представить себе переход между дискретными состояниями чистых веществ. Существует механизм химической реакции, когда суммарная реакция разбивается на стадии с участием промежуточных веществ. Их можно зафиксировать и выделить, хотя в случае реакционноспособных веществ для этого требуются специальные усилия. Далее при рассмотрении элементарной химической реакции говорится о переходном состоянии, которое, грубо говоря, разделяет реагенты и продукты. Однако, четкое отличие переходного состояния от промежуточных веществ потребует использования математических очков.

Количественные характеристики свойства вещества

Математические очки также потребуются для рассмотрения физических свойств вещества. Напомню о представлениях революции 17-ого века о первичных и вторичных качествах. Вторичные качества связаны с человеком, а физика говорит о первичных качествах, которые остаются в мире без человека. Первичные качества должны были бы стать предполагаемой основой физикализма.

Например, цвет был отнесен ко вторичным качествам. По мере развития физики появилось представление об электромагнитном поле, спектр длин волн которого при попадании на сетчатку в дальнейшем вызывает появление цвета. Однако вряд ли можно сказать, что такое длина волны без математических очков современной физики. Получается определенный парадокс, мы хотим узнать, как выглядит физическое само по себе, но использование физики предполагает надевание математических очков.

Так, свойства вещества зависят от температуры. Температура на уровне человеческого мира ‘тепло-горячо’ относится ко вторичным качествам, однако для рассмотрения свойств веществ нужна температура в физическом мире как первичное качество. Далее есть длинный список свойств вещества, используемых в механике сплошных сред: теплопроводность, вязкость, модуль упругости и т.д. Сюда также входит героиня книги — энтропия. Качественного уровня рассмотрения не достаточно, введение этих свойств невозможно без перехода к теории физики с использованием математических уравнений. В противном случае мы вернемся на уровень, когда теплопроводность станет свойством вещества проводить тепло.

Энтропия и эксперимент

Математическую запись второго закона термодинамики следует рассматривать как строгое определение энтропии (см. раздел '*Первый и второй законы термодинамики*')

$$\text{Равновесный процесс} \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

$$\text{Неравновесный процесс} \quad dS > \frac{dQ}{T_{\text{ex}}}$$

Определение энтропии без этих уравнений на качественном уровне невозможно. В этих уравнениях математика, физика и мир переплетены вместе и требуется понимание переходов от одного к другому. В этом разделе я кратко повторю связь уравнений второго закона с экспериментами по исследованию термодинамических свойств индивидуальных веществ.

Важное отличие энтропии от других физических величин связано с тем, что уравнения выше с определением величины не используются при экспериментальном определении энтропии. Общая ошибка идет от восприятия второго закона в буквальном истолковании как метода измерения энтропии; как следствие считается, что для этого необходим обратимый процесс согласно приведенному равенству. Следует также отметить, что при измерении энтропии система разбивается на части, поскольку невозможно экспериментально измерить энтропию горящей свечи непосредственно. В экспериментах изучаются свойства, необходимые для получения энтропии индивидуального вещества, а затем данные для чистых веществ используются для расчета равновесного состояния реальных систем.

Энтропия является функцией состояния и поэтому неравенство относится к теплоте, а не к энтропии. Изменение энтропии в обратимом процессе равно изменению энтропии в необратимом процессе, как и для любой другой функции состояния. Далее для связи энтропии с экспериментами при изучении индивидуального вещества используется основное уравнение термодинамики:

$$dU = TdS - pdV$$

Энтропия связана с другими термодинамическими свойствами и это обстоятельство позволяет получить рабочее уравнение расчета энтропии индивидуального вещества из экспериментальных данных (см. Глава 1.3. Термодинамические свойства веществ):

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

В отличие от уравнения в той главе я привел выражение для энтропии как функции температуры и давления, поскольку для рассмотрения ниже мне потребуется теплоемкость при постоянном давлении. Это уравнение содержит функции состояния, поэтому получение энтропии чистого вещества из экспериментальных данных требует только нахождения интеграла с использованием этого уравнения.

В таблицах термодинамических свойств приведена энтропия при стандартном давлении, когда изменение энтропии рассчитывается как интеграл с использованием теплоемкости. Теплоемкость находится в калориметрии (см. описание калориметрии в разделе '*Калориметр*')

и функции состояния'). Важно отметить, что процесс в калориметрии всегда является необратимым процессом, поскольку происходит теплообмен между веществами при разных температурах. Это не мешает определению теплоемкости, так как работа калориметра основана на первом законе термодинамики.

После определения теплоемкости берется соответствующий интеграл и это дает изменение энтропии от T_1 до T_2 . С учетом третьего закона термодинамики интеграл от абсолютного нуля дает абсолютную энтропию. Для зависимости энтропии от давления требуется знание уравнения состояния вещества и проводить обратимый процесс также для этого не требуется. В случае более сложных систем, например, растворов, основное уравнение расширяется, что приводит к рассмотрению других экспериментов, которые позволяют определить энтропию этих систем; в случае растворов энтропию смешения. Энтропия всей системы, состоящей из многих фаз, рассчитывается как сумма энтропий всех фаз.

По мере усложнения состава рассматриваемой системы достигается предел использования классической термодинамики — см. раздел '*Границы применимости классической термодинамики*'. Так, при рассмотрении энтропии системы на мезоуровне математические очки классической термодинамики требуют коррекции.

Энтропия и время: неравенство Клаузиуса

Необратимые процессы являются частью обыденной жизнью, например, горение свечи. В этой связи важно помнить, что теории в механике сплошных сред совместимы с необратимостью горения свечи, поскольку их уравнения несимметричны относительно времени. Согласно уравнению теплопроводности Фурье теплота переходит от горячего тела к холодному, а уравнения Навье-Стокса согласуются с необратимостью процессов горения. Даже в классической механике есть сила трения и поэтому согласно уравнениям движения с силой трения маятник останавливается сам по себе.

Рассмотрим маятник в изолированной системе; колебания из-за наличия силы трения прекращаются и маятник останавливается. Закон сохранения энергии делает невозможным объяснение такого процесса на уровне рассмотрения энергии. Уравнения классической механики с трением не включают переход энергии в окружение и поэтому в них энергия не сохраняется, в то же время первой закон требует сохранения энергии изолированной системы (маятник плюс окружение). Такое уравнение возможно на уровне механики сплошных сред без введения энтропии: трение переходит в теплоту, а процессы теплообмена приводят к нагреванию всей системы. Уравнения механики сплошных сред для этих процессов несимметричны относительно времени и их использование приводит к установлению равновесного состояния.

Неравенство Клаузиуса в принципе дает более универсальное объяснение происходящего для всех процессов: энтропия изолированной системы должна возрастать. Говорится, что при сохранении энергии изменяется ее качество, вследствие чего остановившийся маятник не может самостоятельно начать снова качаться. В термодинамике процесс рассеяния или диссипации энергии связывается с возрастанием энтропии в изолированной системе. Рассмотрим, каким образом такое утверждение используется на практике.

Для использования неравенство Клаузиуса требуется энтропия неравновесных состояний и возникает вопрос, как можно ее определить, если первая часть второго закона справедлива только для обратимых процессов. Ответ связан с использованием энтропии вещества (раздел выше), а также принципом локального равновесия. Энтропия всей системы находится как сумма энтропий всех частей, каждая из которых находится в состоянии локального равновесия. Это было разобрано в двух примерах — раздел 'Простейший пример тепловой смерти' и раздел 'Расчет равновесного состава при заданных температуре и давлении'.

Важно отметить, что потребовалось значительное время для достижения такого ответа. В этом смысле появление неравенства в работах Клаузиуса следует рассматривать как успешную исследовательскую программу, которая привела к развитию необходимых экспериментов и необходимого математического формализма, который восходит к классическим работам Гиббса. Соединение математики, физика и мира произошло в ходе такого совместного развития, которое привело к появлению таблиц термодинамических свойств.

Для изолированной системы значение энтропии системы ранжирует неравновесные состояния по степени близости к состоянию глобального равновесия системы. Чем ближе значение суммарной энтропии к максимальному значению, тем меньше возможности для совершения работы внутри этой системы в этом состоянии. Тем не менее, неравенство Клаузиуса не содержит времени и поэтому такое ранжирование неравновесных состояний ничего не говорит о времени достижения равновесия. Напомню пример свечи в атмосфере воздуха; это неравновесное состояние, но сама по себе свеча не воспламеняется.

В этой связи возникает вопрос о статусе доказательства неравенства Клаузиуса; какова связь этого доказательства с уравнениями в механике сплошных сред, которые содержат время в явном виде. Уравнение второго закона было получено Клаузиусом в ходе рассмотрения цикла Карно. С одной стороны, рассматривался идеализированный цикл Карно на основе обратимых процессов. Это часть содержит математические уравнения, описывающие поведение вещества рабочего тела при выполнении идеализированных обратимых процессов; она соответствует использованию математических очков при выводе максимально возможного коэффициента полезного действия (к.п.д.) тепловой машины.

Однако вторая часть доказательства была связана с реальными тепловыми двигателями; в ней доказывалось, что к.п.д. реального двигателя всегда меньше максимально возможного к.п.д. Поэтому доказательство неравенства Клаузиуса имеет гибридный характер, когда математическое рассмотрение совмещается с утверждением, относящимся непосредственно к миру, например, невозможность существования вечного двигателя второго рода. Из таких общих соображений ожидается, что в кинетических процессах неравенство Клаузиуса должно выполняться, но в рамках классической термодинамики это остается на уровне исследовательской программы. Для определенного ответа на этот вопрос требуется рассмотрение поведения энтропии с точки зрения кинетики таких процессов.

Энтропия и время: производство энтропии

В неравновесной термодинамике неравенство Клаузиуса связывается с уравнениями механики сплошных сред путем введение производства энтропии. Это открывает новую

исследовательскую программу: доказательство положительности производства энтропии во всех процессах. Во многих случаях это удалось сделать, но в общем случае все упирается в увеличение сложности рассматриваемых систем. Я ограничусь повторением цитаты Пригожина (Глава 1.6. Энтропия неравновесных состояний, см. также раздел От температурного поля к неравновесной термодинамике с описанием неравновесной термодинамики):

‘я хочу обратить ваше внимание на тот факт, что через 150 лет после того, как второй закон был сформулирован, он все еще представляет собой скорее программу, чем четко очерченную теорию в обычном смысле этого понятия. Действительно, единственное, что второй закон говорит точно о производстве энтропии,— знак этой величины. Не определена даже область справедливости неравенства.’

‘Для расширения области применимости термодинамики настолько, чтобы ее можно было использовать и при анализе неравновесных процессов, нам нужна точная формула, позволяющая вычислять производство энтропии.’

Таким образом исследовательская программа продолжается и ее уровень развития связан с проводимыми экспериментами в настоящее время, рассмотрение которых однако выходит за рамки этой книги.

Как обычно, можно встретить утверждения далеко за рамками уровня экспериментальных исследований; в этой связи я приведу несколько цитат из обзора ‘*Принцип максимума производства энтропии: история возникновения и современное состояние*’, опубликованном в *Успехах физических наук*. Речь идет про одно из направлений в неравновесной термодинамике и большая часть статьи посвящена, как и положено, техническим деталям и описанию физико-химических экспериментов. Но в конце статьи автор не смог остановиться (MEPP — английская аббревиатура для принципа максимума производства энтропии):

‘Приведём сложившиеся на сегодня представления относительно эволюции с точки зрения MEPP. Согласно обобщённой формулировке принципа: при любой возможности на каждом иерархическом уровне неравновесная система в ходе самоорганизации будет выбирать состояние, максимизирующее плотность производства энтропии, или, если совсем кратко: природа в своём развитии предпочитает системы, которые удельно производят всё больше энтропии. Очевидным следствием этого являются возникновение жизни на Земле, усложнение живых существ в ходе эволюции, появление человека и весь ход развития нашей цивилизации (от человека, научившегося использовать огонь, до человека, широко использующего нефть и атомную энергию). В результате MEPP оказывается важнейшим принципом, объясняющим направленность (прогрессивность) биологической и технологической эволюции. Согласно этому принципу усложнение в процессе эволюции обусловлено тем, что при заданных ограничениях окружающего мира (в общем случае далёкого от равновесия) возникают системы (клетки, органы, организмы, сообщества и т.п.) с максимальным производством энтропии. Стремление к увеличению производства энтропии является основой как для возникновения «биологического материала», так и во многих случаях для естественного отбора. MEPP позволяет соединить в себе достаточно оригинальным образом как идею Ж. Ламарка о «стремлении к совершенству», так и

противопоставленную ей в своё время Ч. Дарвином идею о естественном отборе. Следуя и «отбираясь» согласно МЕРР, организмы естественным образом усложняются, так как БОльшие организация и сложность требуют потребления большей свободной энергии, что при переработке выделяет БОльшую энтропию.’

‘МЕРР позволяет взглянуть на вопросы, связанные с прогрессом и будущим человечества, с новой, несколько неожиданной стороны. Так, в настоящее время из-за потепления климата планируются или уже принимаются меры, связанные с тем или иным ограничением тепловыделения и выброса парниковых газов. При этом планировании в настоящее время МЕРР не принимают во внимание. Вместе с тем без должного учёта этого принципа принимаемые меры по борьбе с изменением климата могут быть недостаточными или даже опасными для будущего человечества. Действительно, природа руководствуется лежащими в её основе принципами, в том числе МЕРР. Логика человека, заботящегося о сохранении своей среды обитания, очевидно, другая. Если мы будем ограничивать себя в переработке доступной энергии, то не вступим ли мы в конфликт с природой, которая нас создала? Не выберет ли природа в этом случае системы, более эволюционно прогрессивные с её точки зрения, сместив нас с вершины, на которую сама же поместила? Эти новые системы будут производить больше тепла, используя всю доступную энергию. Мы привыкли смотреть на мир, ставя себя и свои потребности в его центр, но если взглянуть с точки зрения природы, Вселенной... [многоточие стоит в цитате] В результате, заботясь о своей среде обитания, «сохраняя» её для будущих поколений, не попадаем ли мы в западню, ведущую к гибели человечества?’

‘Интеллектуальная деятельность рассматривается с точки зрения неравновесной термодинамики как некоторый сложный диссипативный процесс, который производит энтропию при взаимодействии с окружающей средой. Наибольшее производство энтропии является необходимым условием этого процесса. Эволюционирующий диссипативный процесс (мышление) может обладать множеством состояний, между которыми при взаимодействии с окружением совершаются переходы согласно МЕРР, который гарантирует устойчивость каждого нового состояния. Это и является «физическим» основанием для «психологических» понятий: восприятия и действия. Функции интеллекта в таком подходе рассматриваются в рамках так называемой экологической психологии, т.е. как крайне сложный эмерджентный процесс взаимодействия диссипативной системы с окружением. Таким образом, очевидно, что представленный подход к описанию интеллекта противостоит подходу, в котором мозг пытаются представить как программу, содержащую перечень алгоритмов действий в ответ на все возможные стимулы.’

С моей точки зрения это хороший пример экстраполяционизма, который вышел далеко за уровень экспериментальной науки. Без математических очков утверждения о мире на уровне сплошных сред крайне ограничены, но использование математических очков может увести нас далеко за пределы экспериментальной науки. Я бы сказал, что исследовательская программа в этом случае превращается в одну из философских позиций.

Информация

Л. М. Мартюшев, *Принцип максимума производства энтропии: история возникновения и современное состояние*. Успехи физических наук 191, по. 6 (2021): 586-613.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/407434.html>

Глава 3.3. Математика и мир в статистической механике

Молекулярно-кинетическая теория позволила унифицировать процессы на уровне сплошных сред. Приведу часть цитаты Эйнштейна (см. раздел Эйнштейн о феноменологических и фундаментальных теориях физики):

‘Первая [кинетическая теория газов] объединила уравнение состояния идеальных газов, вязкость, диффузию газов и установила логическую связь между явлениями, которые, с точки зрения прямого опыта, не имели абсолютно ничего общего. ... Кинетическая теория ... намного обогнала феноменологическую физику [подразумевается механика сплошных сред] в том, что касается логического единства своих основ.’

Я начну обсуждение с философии физики Людвиг Больцмана. В ней можно увидеть вариант нейтрального рассмотрения использования математики в физике, когда молекулярно-кинетическая теория рассматривается как наглядный образ для объяснения механики сплошных сред. В то же время проекция такой мысленной модели на мир крайне затруднена; даже на уровне атомизма 19-ого века практически невозможно сказать, что такое материя без математических очков.

Далее будет рассмотрена связь мысленных моделей статистической механики с экспериментами. В этом большую роль играет спектроскопия, появившаяся уже в 19-ом веке, а также экспериментальное определение фундаментальных постоянных; именно эти эксперименты смогли убедить физиков в реальности существования атомов в начале 20-ого века. Квантовая механика смогла объяснить спектры и тем самым открыла путь к использованию суммы по состояниям в статистической механике (см. Глава 2.2. Равновесная статистическая механика).

Успех развития физики привел к появлению разных уровней аппроксимации (см. Глава 2.1. Мысленные модели статистической механики). Будут рассмотрено два примера: колебательное движение двухатомных молекул как пример объяснения теплоемкости газа и ансамбль Гиббса как путь введения частотной интерпретации вероятности. Оба случая соответствуют духу философии Больцмана: создается наглядная модель, способствующая пониманию. В то же время вопрос переноса этих представлений на мир остается открытым.

- Философия физики Людвиг Больцмана
- Мысленная модель молекулярно-кинетической теории
- Спектроскопия
- Фундаментальные постоянные
- Квантовая механика и расчет из первых принципов
- Колебательное движение в двухатомных молекулах
- Ансамбль Гиббса и вероятности

Философия физики Людвиг Больцмана

Людвиг Больцман предлагал философию физики под названием Bildtheorie (картина-представление). Несколько выразительных цитат ниже передают основные взгляды Больцмана:

‘Я держусь мнения, что задача теории заключается в конструировании существующего исключительно в нас отражения внешнего мира, которое должно служить путеводной звездой во всех наших мыслях и экспериментах, т.е. заключается, так сказать, в завершении мысленного процесса и выполнении в большем масштабе того, что в малом совершается в нас при образовании каждого представления.’

‘Конечно, наши молекулярно-теоретические понятия существуют только внутри нас; однако явления, соответствующие им, существуют независимо от нас, вне нас, и если сегодня, вместо того, чтобы сказать «молекулы существуют», мы предпочитаем говорить «наши соответствующие представления являются простой и целесообразной картиной наблюдаемых явлений», то новый способ выражения может иметь известное преимущество, но по существу и при старом способе имели в виду совершенно то же самое.’

‘В то время как феноменология для изложения механики движений центра тяжести и движения твердых тел, для теории упругости, гидродинамики и т. д. нуждается в отдельных, мало между собой связанных образах, современная атомистика представляет собой совершенно точную картину всех механических явлений. При замкнутости этой области едва ли можно ожидать, что в ней будут открыты какие-либо новые явления, не вмещающиеся в рамках этой картины.’

‘Я и не думаю отрицать, что эта область содержит много гипотетического; напротив, картина, ею рисуемая, смело выходит за рамки опыта. И тем не менее она заслуживает обсуждения с этой кафедры; так далеко, идет мое доверие к гипотезам, когда они представляют в новом свете известные особенности наблюдаемые явлений и дают столь наглядную картину взаимоотношений между ними, какая недостижима другими средствами.’

Больцман подчеркивает преимущество атомно-молекулярных представлений в единообразном описании самых разных явлений; в идеале все феномены механики сплошных сред должны получить объяснение в этих рамках — это хорошо перекликается с высказыванием Эйнштейна. В то же время Больцман подчеркивает гипотетичность такой картины, что однако не следует рассматривать как уступку противникам молекулярно-кинетической теории.

Как отмечают, философия физики Больцмана восходит к философии Герца, которая в свою очередь явилась отражением ‘кризиса силы’ в классической механике в конце 19-ого века. Отмечу, что в ходе обсуждения вопроса, что такое сила, Герц создал бессильную механику, в которой вместо сил были введены скрытые массы. В любом случае подход Больцмана предлагает нейтральное рассмотрение современных мысленных моделей в физике и он содержит трактовку объяснения на уровне математических моделей.

Мысленная модель молекулярно-кинетической теории

Мысленная модель классической статистической физики соответствует молекулярно-кинетической теории, но наглядность этой модели не снимает трудности при попытке ее проекции на мир. В этой связи интересна лекция Эмиля Дюбуа-Реймона ‘О пределах

познания природы', прочитанная в 1872 году, поскольку в ней обсуждалась невозможность познания материи. При этом Дюбуа-Реймон исходил из идеала молекулярно-кинетической теории:

‘Представим себе, что все изменения в мире тел были сведены на движения атомов, происходящих от действия их постоянных центральных сил, тогда вселенная была бы познана в естественно-научном отношении. Состояние вселенной в продолжении одного бесконечно малого пространства времени являлось бы нам непосредственным результатом состояния ее в продолжении предыдущего и непосредственной причиной ее состояния в продолжении следующего бесконечно малого пространства времени. Закон и случай были бы тогда лишь другими названиями для механической необходимости.’

Дюбуа-Реймон признает ограниченность человеческого разума, но далее он предлагает перейти на уровень демона Лапласа и рассмотреть, что демон Лапласа может сказать о материи и сознании; ниже я остановлюсь только на материи — рассмотрение сознания выходит за рамки этой книги. В рассмотрении Дюбуа-Реймона вопрос роли математики в теории физики не обсуждался в явном виде, но сам ход обсуждения показывал трудности перехода к миру из идеального знания теории физики.

Демон Лапласа оперирует материальными точками и силами взаимодействия. Это полностью соответствует мысленной модели классической статистической механики и не требует ничего другого для определения перехода мира из предыдущего состояния в последующее. Однако попытки представить себе реальный атом в этой картине упирается в неразрешимые противоречия.

В варианте атома в виде математической точки атом не занимает пространства. Попытка придать атому определенный размер требует решения вопроса, является ли атом упругим или абсолютно твердым. В первом случае требуется введение сил внутри атома, а в конце концов получается исходный вариант с точечной массой и некоторым потенциалом взаимодействия, который плавно переходит из области атома в область пустого пространства. Более того, в этом случае непонятен процесс выделения точки перехода, то есть, решения вопроса, где заканчивается атом и начинается пустое пространство.

Вариант с абсолютно твердым атомом также проблематичен, поскольку, с одной стороны, остается непонятно, почему такой шарик нельзя разделить на части, а, с другой, столкновение абсолютно твердых шаров приводит к трудностям на уровне классической механики. Расчет траекторий становится возможным только при использовании законов сохранения, а расчет непосредственного изменения силы в ходе столкновения становится невозможным — возникает парадокс бесконечной силы, действующей на абсолютно твердое тело.

Следующая проблема связана с силами взаимодействия между атомами. Непросто сказать, чем являются эти силы в реальном мире, при этом нельзя забывать, что силы в классической механики являются дальнodelствующими. Обычно в этом случае переходят к потенциальной энергии взаимодействия — сила возникает как ее производная. Это ведет к мягкой форме

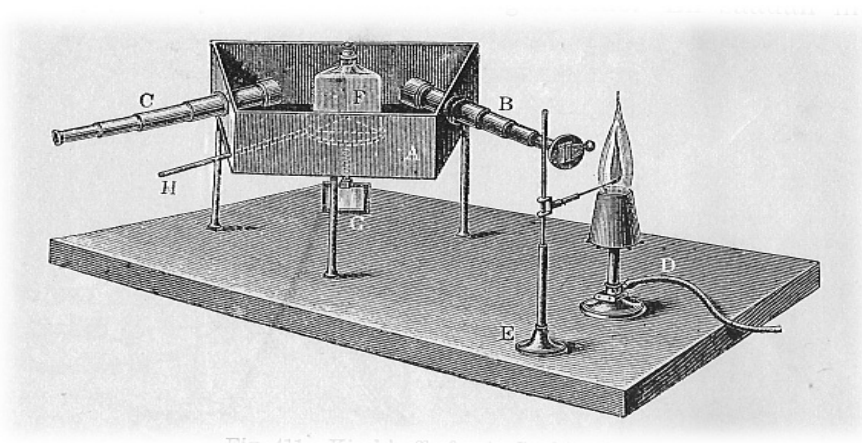
энергетизма (существует материя и энергия), но мало что меняет по существу, поскольку силы остаются дальнедействующими.

Философия физики Больцмана позволяет избежать этих проблем, поскольку объяснение остается на уровне математических моделей теории физики.

Спектроскопия

В этой книге рассматривалось только вещество, но при обсуждении связи статистической механики с экспериментами потребуется представление о спектроскопии, то есть, о взаимодействии электромагнитного поля с веществом. Формально спектроскопия восходит к опыту Ньютона по разложению луча солнечного света на составляющие цвета с использованием призмы. В начале 19-ого века было обнаружено, что такой спектр содержит линии, как бы разделяющие соседние цвета.

Более систематическое изучение спектральных линий и установление их связи с химическими элементами было проведено Кирхгофом и Бунзеном в 1860-х годах. Рассмотрим конструкцию прибора — это даст необходимое представление о спектрометре (рисунок взят из Вики [History of spectroscopy](#)).



В пламя свечи горелки Бунзена вводится исследуемое вещество с использованием штатива E. Система линз B фокусирует эту часть пламени на призму F, в которой происходит разложение спектра на составляющие. Наблюдение за спектром ведется через увеличительные линзы C. Призма может вращаться с использованием рычага H, при этом зеркальце G позволяет проводить измерение угла вращения.

Прибор Кирхгофа и Бунзена дает представление о идеальном спектрометре — об устройстве, которое пропускает только определенные длины волн и регистрирует их интенсивность. Спектром является график интенсивности от функции длины волн. Для понимания устройства спектрометра требуется знание о взаимодействия электромагнитного поля с веществом, но для дальнейшего будет достаточно понимания о спектроскопии на этом уровне.

При введении вещества в пламя горелки в опытах Кирхгофа и Бунзена появлялся спектр линий, который измерялся при вращении призмы. Было найдено, что появляющийся спектр зависит от введения определенного химического элемента в пламя свечи; спектроскопия в

первую очередь стала использоваться для химического анализа. Помимо прочего это открыло возможность к изучению химического состава Солнца и звезд.

Для дальнейшего более важно появление количественных измерений спектральных линий и что наблюдательные физики и математики заметили простые закономерности при описании спектров атомарного водорода с использованием натуральных чисел (серии Бальмера и Ридберга). В 19-ом веке отсутствовали объяснения появления спектров, но их существование оказалось одним из мостиков для формирования квантовой механики.

Фундаментальные постоянные

Макромир и микромир связаны между собой также значениями фундаментальных постоянных. Их надежные численные значения появились в первом десятилетии 20-ого века и это обстоятельство существенно поменяло отношение физиков к реальности атомов и молекул. Анализ изменений взглядов физиков проведен в книге Смита и Сета *‘Броуновское движение и действительность молекул’*. Книга посвящена анализу экспериментов Перрена по определению числа Авогадро при изучении броуновского движения, но в книге также есть необходимая информация общего характера.

В конце 19-ого — в самом начале 20-ого века статус молекулярно-кинетической теории оставался на уровне полезной гипотезы. Одна из причин была связана с числом Авогадро, которое входило в формализм теории, но в 19-ом не было экспериментов для определения надежного численного значения этой величины. Были попытки оценки числа Авогадро, но разница между полученными значениями составляла несколько порядков величины.

Ситуация существенно изменилась за первое десятилетие 20-ого века. Отличие в численном значении числа Авогадро, определенного разными методами, перед первой Сольвеевской конференцией в 1911 году составляло менее 10%:

- Использование заряда электрона и числа Фарадея;
- Излучение черного тела — теория Планка;
- Эксперименты с альфа-частицами;
- Эксперименты Перрена по броуновскому движению — три разных метода.

Таким образом, после первого Сольвеевского конгресса сомнения в реальности атомов стали признаком альтернативной науки. В книге есть немало цитат ученых, обсуждающих значимость определения надежных значений фундаментальных постоянных. Я приведу только выразительное высказывание Анри Пуанкаре, сделанное в 1912 году:

‘Многочисленные согласия между результатами, полученными совершенно различными способами, упрочивают наше убеждение [подтверждение атомистических идей]. Еще очень недавно считали себя счастливыми, видя, что найденные числа [Авогадро] имеют одинаковое число цифр; тогда даже не требовали, чтобы первая значащая цифра была та же; сейчас эта первая цифра найдена, и что особенно замечательно, так это то, что пользовались самыми разнообразными свойствами атома.’

Квантовая механика и расчет из первых принципов

Модель атома Бора объяснила спектральные закономерности, найденные Бальмером и Ридбергом. В теории считалось, что электрон в атоме находится в состояниях с определенной энергией, а появление спектральной линии вызывается переходом с одного энергетического уровня на другой. Использование значений фундаментальных постоянных, определенных к тому времени (заряд и масса электрона, постоянная Планка), воспроизводило известное значение постоянной Ридберга для атома водорода.

Дальнейшее развитие квантовой механики позволило провести классификацию спектров на электронные, колебательные и вращательные. Это в свою очередь дало ясную связь спектров с суммой по состояниям и в том числе дало объяснение поведению теплоемкостей газов. Таким образом статистическая механика смогла связать спектральные измерения с термодинамическими свойствами газов и тем самым найти связь между совершенно разными экспериментами — спектроскопией и калориметрией.

Квантовая механика позволяет рассчитать спектры путем решения уравнения Шрёдингера. Появление компьютеров и рост вычислительной мощности положило начало новой исследовательской программе расчета из первых принципов (*ab initio*). Результаты используются далее в уравнениях статистической механики, что приводит к численным значениям термодинамических и других свойств веществ. В статье 2023 года *‘Расчет из первых принципов свойств газов для прецизионной метрологии’* говорится, что результаты расчетов свойств гелия из первых принципов по точности превосходят имеющиеся экспериментальные результаты. Правда, при переходе к неону и аргону точность экспериментальных измерений догнать не удастся.

В любом случае уравнение Шрёдингера и статистическая механика в некоторых случаях позволяет провести расчеты свойств вещества на основе фундаментальных постоянных, что свидетельствует о правильности представления о ядрах и электронах. Правда, остается открытым вопрос, что такое электрон и что такое ядро без использования математических очков.

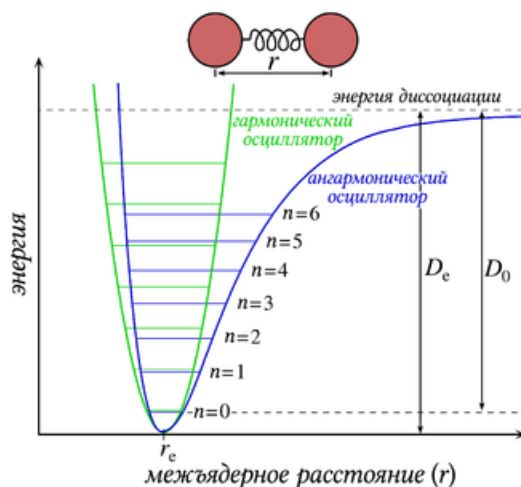
Колебательное движение в двухатомных молекулах

Теперь я вернусь к философии физики Больцмана. В иерархии аппроксимаций можно увидеть немало наглядных объяснений происходящего. В качестве примера рассмотрим современное объяснение теплоемкостей двухатомных молекул. Как уже говорилось (см. Глава 2.2. Равновесная статистическая механика), несовпадение экспериментальных теплоемкостей двухатомных молекул с предсказаниями молекулярно-кинетической теории было одним из первых звонков о неприменимости классической механики для описания движения молекул.

Включение в рассмотрение колебательного движения приводило к завышенным предсказаниям теплоемкости двухатомного газа — экспериментальные теплоемкости при нормальных температурах свидетельствовали в пользу отсутствия колебательного движения. Правда, дальнейшие эксперименты показали, что теплоемкость зависит от температуры. При повышении температуры колебательное движение как бы включалось, а при понижении

происходило отключение вращательного движения. В этой связи иногда употребляют термин ‘замороженная степень свободы’.

Рассмотрим картиночку из Википедии ([Спектроскопия в ближней инфракрасной области](#)):



На ней представлена потенциальная энергия в зависимости от расстояния между атомами. Зеленой линией изображено приближение гармонического осциллятора, а синей — реальная кривая, когда увеличение расстояния приводит к диссоциации молекулы. Такую потенциальную кривую можно рассчитать при решении электронного уравнения Шрёдингера (Раздел Приближение Борна-Оппенгеймера).

Замораживание колебательной степени свободы объясняется квантованием колебательной энергии. Колебательная энергия может принимать только определенные значения энергии, что подтверждается существованием колебательных спектров. При обычных температурах заселен только нулевой уровень и тем самым колебательная сумма по состояниям ниже граничной температуры остается практически равной единице. При повышении температуры выше граничной начинается заселение более высоких колебательных уровней и появляется вклад в теплоемкость.

Такое объяснение обладает наглядностью и вписывается в философию картинки-представления Больцмана. В то же время на нулевом колебательном уровне расстояние между атомами не фиксировано, поскольку вероятность нахождения двух атомов на определенном расстоянии задается волновой функцией из решения ядерного уравнения Шрёдингера. Таким образом переход от такого объяснения к миру по-прежнему проблематичен — появляется вопрос смысла волновой функции. Более того, такое объяснение возможно только на уровне приближения Борна-Оппенгеймера, при переходе на уровень точного уравнения Шрёдингера пропадает даже такой уровень наглядности.

Ансамбль Гиббса и вероятности

В заключение рассмотрим ансамбль Гиббса — это представление сыграло ключевую роль в появлении связи статистической суммы с термодинамическими свойствами вещества. Начну с описания Гиббса во введении книги ‘Статистическая механика’, в котором осуществляется переход к ансамблю систем:

‘Можно представить себе большое число систем одинаковой природы, отличающихся друг от друга конфигурациями и скоростями, которыми они обладают в данный момент, и отличающихся не только бесконечно мало, но может быть и так, что охватывается каждая возможная комбинация конфигураций и скоростей. При этом мы можем поставить задачу не так, чтобы следить за отдельной системой во всех последовательно проходимых ею конфигурациях, а чтобы определить, как будет распределено полное число систем по различным возможным конфигурациям и скоростям в любой требуемый момент, если такое распределение было задано для какого-либо момента времени.’

Вопрос, какова связь ансамбля Гиббса и мира, остается открытым вплоть до настоящего времени. В особенности это обстоятельство вызывает споры между философами, пытающимися перекинуть мостик от статистической механики как части физики к картине мира. Хорошим примером является недавняя статья философов на эту тему с выразительным названием *‘Кто-нибудь может, пожалуйста, рассказать, что сообщает статистическая механика Гиббса?’*.

В учебниках системы в ансамбле Гиббса называются мысленными или воображаемыми копиями. Это задает наглядную модель и позволяет далее перейти к рассмотрению использованию формализма на практике. С точки зрения математической статистики ансамбль Гиббса задает частотную интерпретацию распределения плотности вероятности в фазовом пространстве, то есть, плотность вероятности интерпретируется как объективная вероятность. Это опять хорошо соответствует философии физики Больцмана — ансамбль Гиббса является наглядной картинкой, которая объясняет появление объективных вероятностей при нахождении связей между микро- и макромиром. Тем не менее, проекция такого представления на реальный мир вызывает серьезные затруднения.

При переходе к миру ансамбль Гиббса должен соответствовать единственной изучаемой системе, поскольку только так можно обеспечить переход к рассмотрению экспериментов. Таким образом, требуется найти интерпретацию вероятности для единичной системы. При рассмотрении этого вопроса можно увидеть определенное сходство с квантовой механикой; историки правильно указывают на роль статистической механики в привыкании физиков к вероятностным представлениям еще до появления квантовой механики.

Правда, в статистической механике есть намечки перехода к частотной интерпретации в случае единственной системы. Статистическая механика построена на сопоставлении макросостояния с микросостоянием и вероятности в ансамбле Гиббса относятся к микросостоянию в момент времени в виде идеальной точки на числовой оси времени. Момент времени макросостояния формально является такой же точкой, но связь макросостояния с экспериментом вводит погрешность измерения времени.

Поэтому момент времени макросостояния скорее связан с небольшим интервалом времени, в течение которого макросостояние мало меняется. Такому интервалу времени будет соответствовать огромное количество микросостояний, что вводит статистику для единственной системы. В случае изучения индивидуальных событий на уровне квантовой механики даже такой уровень статистики ввести не удается.

Конечно, нельзя забывать, что доказать равенство среднего по времени среднему по ансамблю в общем случае в статистической механике не удалось. Также такой подход вводит в рассмотрение незнание человека и, как следствие, снова поднимается вечный вопрос о статусе вероятности, связана ли она с незнанием человека или вероятность относится к свойству мира. В данном случае можно только отметить успешность исследовательской программы статистической механики в рамках объективных вероятностей и безуспешность исследовательской программы с использованием субъективных вероятностей.

Информация

При написании использованы заметки ниже; они содержат дополнительную информацию и ссылки на первичные источники.

[Bildtheorie Людвиг Больцмана](#)

[Эмиль Дюбуа-Реймон: Не знаем и не будем знать](#)

[Признание реальности молекул в начале 20-ого века](#)

Giovanni Garberoglio, Christof Gaiser, Roberto M. Gavioso et al. *Ab initio calculation of fluid properties for precision metrology*. Journal of Physical and Chemical Reference Data 52, no. 3 (2023).

Roman Frigg and Charlotte Werndl. *Can somebody please say what Gibbsian statistical mechanics says?* The British Journal for the Philosophy of Science, 2021, 72:1, 105-129.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/407823.html>

Глава 3.4. Горение свечи и уровни организации

В этой главе горение свечи будет рассмотрено в свете двух уровней организации: сплошная среда по сравнению с движением атомов. В предыдущих двух главах разбирались проблемы проекции математических уравнений механики сплошных сред и статистической механики на мир. Поэтому в этой главе основное внимание будет уделено сравнению двух теорий между собой на уровне математических формализмов.

В предыдущих главах также было обращено внимание на связь теорий физики с экспериментами и измерениями, которые подтверждают правильность имеющихся теорий. В этой главе при обсуждении уровней организации будут использованы предложенные ранее термины ‘экспериментальная наука’ и ‘экстраполяционизм’; это позволит отличить разумный экстраполяционизм — успешно развивающуюся исследовательскую программу — от радикального экстраполяционизма, когда связь с экспериментальной наукой уже практически потеряна.

Вначале будет рассмотрена исследовательская программа расчета свойств вещества из молекулярных постоянных. Это направление оказалось наиболее успешным и в ряде случаев оказалось возможным получить численные значения свойств вещества. Разумный экстраполяционизм на этом этапе включает в себя краткосрочные прогнозы развития направления, а к радикальному экстраполяционизму будут отнесены заявления, что проблема ‘в принципе’ уже решена.

На следующем этапе будет рассмотрено представление всего процесса горения свечи как движения атомов. Буквальная постановка вопроса сразу же выводит рассмотрение на уровень радикального экстраполяционизма, поскольку речь идет про системы математических уравнений, которые уже ‘в принципе’ невозможно решить. Тем не менее, можно рассмотреть вопрос вывода уравнений механики сплошных сред из уравнений статистической механики в рамках квазиклассического приближения — где проходит граница такой исследовательской программы.

- Два стола Артура Эддингтона
- Расчет свойств вещества из молекулярных постоянных
- Горение свечи на уровне статистической механики
- Вывод уравнений механики сплошных сред из статистической механики
- Стрелы объяснений и возникаемость

Два стола Артура Эддингтона

Артур Эддингтон во введении к книге *‘Природа физического мира’* рассмотрел два стола:

‘Я уселся за написание этих лекций и подвинул мои стулья к двум столам. Двум столам! Да, каждый объект вокруг меня имеет свои дубликаты: два стола, два стула, два пера.’

Один стол принадлежит обыденной жизни, а второй — теории физики:

‘Стол №2 – это мой научный стол. ... Мой научный стол состоит по большей части из пустоты. В этой пустоте с большой скоростью мечутся многочисленные электрические

заряды, но их совокупный объем составляет лишь миллиардную часть от объема самого стола.’

Эддингтон отмечает символичность научного мира и вводит неплохую метафору ‘внешний мир физики превратился в мир теней’. По-моему, это хорошо соответствует переходу к мысленным моделям на базе математических уравнений теории физики. Отмечу, что в конце введения Эддингтон призывает не бояться такого перехода, поскольку с ним связан успех современной физики.

Я перенесу рассмотрение Эддингтона на сравнение двух уровней организации при горении свечи. Правда, как было упомянуто, потребуется одно важное изменение — необходимо сказать, что в качестве первого стола рассматривается не стол из обыденной жизни, а стол на уровне механики сплошных сред. Для физика отождествление реального стола с мысленными моделями механики сплошных сред выглядит вполне естественным, но для целей этой главы следует провести четкое отличие между ними.

Стивен Вайнберг в книге *‘Мечты об окончательной теории’* ввел метафору стрел объяснения:

‘Мы ищем универсальные истины о природе и, когда мы их находим, пытаемся объяснить их, показав, каким образом они выводятся из еще более глубоких истин. Представьте себе пространство научных принципов, заполненное стрелками, указывающими на каждый принцип и исходящими из тех принципов, которыми объясняются последующие. Эти стрелы объяснений уже сегодня выявляют любопытную структуру: они не образуют отдельных, не связанных с другими, скоплений, соответствующих независимым наукам, и они не направлены хаотично и бесцельно. Наоборот, все они связаны, так что если двигаться к началу стрелок, то кажется, что все они выходят из общей точки. Эта начальная точка, к которой можно свести все объяснения, и есть то, что я подразумеваю под окончательной теорией.’

В нашем случае это соответствует поиску стрел объяснения между теориями механики сплошных сред и статистической механики в квазиклассическом приближении. Согласно классификации из введения стрелы объяснения можно разделить на разумный и радикальный экстраполяционизм.

Расчет свойств вещества из молекулярных постоянных

Одна из стрел объяснения связана с расчетом свойств вещества из молекулярных свойств — статистическая механика объясняет связь свойств вещества с молекулярными постоянными. В механике сплошных сред для каждого вещества требуется набор свойств, которые должны быть определены экспериментально. Сама теория содержит дифференциальные уравнения, которые служат определением конкретного свойства путем формирования идеального эксперимента для его измерения. Однако решение практических задач при использовании этих уравнений предполагает знание численных значений этих свойств.

В молекулярно-кинетической теории появилась стрела объяснения свойств вещества из потенциала взаимодействия между атомами. Именно это обстоятельство отмечали Больцман и Эйнштейн (см. Глава 3.3. Математика и мир в статистической механике) — появилась

возможность унификации разных свойств вещества при использовании потенциалов взаимодействия.

Тем не менее, в самой молекулярно-кинетической теории не было возможности расчета потенциалов взаимодействия. Предполагалось, что они должны были быть определены экспериментально, но теория была не в состоянии предложить соответствующие эксперименты. На практике потенциалы взаимодействия могли быть найдены только из значений свойств на макроуровне в ходе обратной задачи. Следовало параметризовать потенциалы взаимодействия и найти неизвестные параметры в ходе подгонки экспериментальных значений макросвойств. Критика молекулярно-кинетической теории в 19-ом веке была во многом связана с этим обстоятельством.

Появление квантовой механики существенно поменяло ситуацию, поскольку теперь потенциал взаимодействия задается решением электронного уравнения Шрёдингера на уровне аппроксимации Борна-Оппенгеймера. Это вызвало волну энтузиазма физиков; например, в 1929 году Поль Дирак сказал:

‘Общая теория квантовой механики закончена. Решающие физические законы, необходимые для математической теории большей части физики и всей химии, известны полностью, и трудности заключаются в том, что точное приложение этих законов ведет к слишком сложным для решения уравнений.’

Экстраполяционизм в данном контексте означает переход к универсальности после первых успехов. Такой оптимизм привел к появлению успешной исследовательской программы по развитию алгоритмов численного расчета соответствующих уравнений. В любом случае в настоящее время полезно понимать границу возможного, которая характеризует это направление — требуется найти позиции разумного экстраполяционизма в исследовательской программе расчета из первых принципов. Я не буду обсуждать химию как таковую и ограничусь только свойствами вещества; так, в примере горения свечи к химическим свойствам относятся константы скоростей элементарных реакций.

В расчете свойств вещества есть два уровня. Первый соответствует решению уравнения Шрёдингера — уровень спектров и потенциала взаимодействия. Второй уровень связан с переходом от спектров и потенциала взаимодействия к свойствам веществ. В случае многоатомного идеального газа (см. Глава 2.2. Равновесная статистическая механика), было достаточно только первого уровня, но в общем случае требуется вычисление конфигурационного интеграла.

Для сравнительно простых систем удастся довести расчеты из первых принципов до точности, превышающей экспериментальную, но при переходе к более сложным веществам начинается широкий спектр разных аппроксимаций. Расчеты из первых принципов заменяются полуэмпирическими методами, в которых в схему расчетов вносятся упрощения; как следствие появляются некоторые константы, связанные с экспериментами. Далее идет уровень расчетов молекулярной механики с эмпирическим силовым полем, когда, условно говоря, по мере усложнения рассматриваемой системы приближение подгоняется приближением. Таким образом успехи вычислительной химии по-прежнему связаны с

развитием экспериментальных методов, которые дают возможность оценить оправданность сделанных приближений.

Для сложных систем вычисление конфигурационного интеграла возможно только на основе молекулярной динамики и метода Монте-Карло. В данном случае показательна статья 2019 года *‘Теплофизические свойства флюида Леннарда-Джонса: база данных и анализ данных’*. Речь идет про гипотетическое вещество из точечных масс, между которыми действуют силы взаимодействия, описываемые потенциалом Леннарда-Джонса. Эта мысленная модель полностью выражена математическими уравнения классической механики; тем самым ей должно соответствовать вполне определенное уравнение состояния газа и жидкости. В статье сравнены результаты многих расчетов для определения уравнения состояния и других термодинамических свойств:

‘Взаимное согласие среди разных данных составляет приблизительно $\pm 1\%$ для давления пара, $\pm 0,2\%$ для плотности насыщенной жидкости, $\pm 1\%$ для плотности насыщенного пара и $\pm 0,75\%$ для энтальпии испарения – за исключением области, близкой к критической точке.’

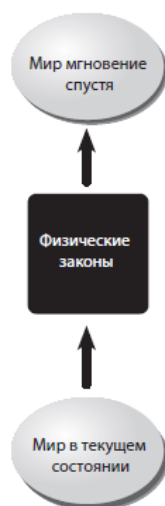
Следует обратить внимание, что речь идет не о сравнении результатов проводимых экспериментов, а это сравнение между результатами расчетов разных групп. Таким образом это свидетельствует о точности имеющихся численных алгоритмов для сравнительно простой системы.

Таким образом, разумный экстраполяционизм заключается в проведении реальной границы возможностей расчета свойств вещества из молекулярных постоянных и реалистичных прогнозов развития. Без всякого сомнения со времени высказывания Дирака виден значительный прогресс в разработке алгоритмов численного решения и в развитии компьютерных мощностей, но на достигнутом уровне остается много открытых проблем. Так, расчет констант скоростей из первых принципов находится в зачаточном состоянии.

В целом вопрос завершенности теории для всех химических систем относится к уровню радикального экстраполяционизма. Для проверки этого утверждения требуется проведение расчетов и сравнения результатов с экспериментами. Без этого невозможно утверждать, что все проблемы связаны только с решением уравнений и недостатком вычислительных мощностей.

Горение свечи на уровне статистической механики

Успехи в расчетах свойств вещества из молекулярных постоянных приводят к высказываниям, что весь процесс горения свечи можно описать непосредственно на уровне фундаментальных теорий физики. В качестве примера приведу рисунок 7.3 из книги Шона Кэрролла *‘Вечность. В поисках окончательной теории времени’*, а также пару цитат.



‘Рис. 7.3. Физические законы можно представлять себе как машину, которая исходя из текущего состояния мира дает предсказание, каким мир станет мгновением позже’

‘Это традиционный способ применения законов физики к реальному миру, как показано на рис. 7.3. Расскажите о состоянии всего мира (скажем, о положении и скорости каждой частицы во Вселенной) в определенный момент времени, и законы физики услужливо сообщат, каким мир станет мгновение спустя.’

Кэрролл говорит о мире, но я ограничусь процессом горения свечи, для определенности в изолированной системе. Возникает вопрос, какие законы физики в этом случае следует использовать. Начнем с уравнений механики сплошных сред с заданными свойствами веществ; пусть некоторые из этих свойств получены из атомно-молекулярных представлений. В таком варианте картинка Кэрролла правильно передает суть дела и на этом уровне она вполне соответствует реальным расчетам при использовании современного программного обеспечения.

Однако переход на уровень фундаментальных законов вызывает проблемы на понятийном уровне, поскольку становится непонятно, какие законы следует использовать для расчета перехода изолированной системы с горящей свечой из предыдущего состояния в последующее. Картинка Кэрролла соответствует представлениям классической статистической механики (см. раздел Мысленная модель молекулярно-кинетической теории), но этот уровень аппроксимации слишком грубый. В случае горения свечи требуется описание протекания химических реакций, но проблему можно показать даже на более простой задаче — учете колебательных движений в многоатомных молекулах.

Непонятно, какие законы следует использовать, чтобы правильно учесть колебательные движения молекул при переходе из предыдущего состояния в последующее. Переход к квантовой механике вводит в рассмотрение волновую функцию, но неясно как можно сочетать рассмотрение волновой функции с использованием классической механики в духе картинки Кэрролла. Переход на уровень эволюции волновой функции всей системы с горящей свечой делает ситуацию еще хуже. Так, непонятно как в этом случае увидеть процесс горения как таковой.

Одна из проблем квантовой механики связана с отсутствием плавного перехода от квантовомеханических явлений к классическим. Например, при повышении температуры сумму по состояниям можно заменить на интеграл. Это однако не означает, что соответствующее движение атомов становится классическим, поскольку этот переход не отменяет квантование энергии. Такой переход только означает, что расчеты распределения вероятности при классическом и квантовом движении близки друг к другу.

Общая проблема с картинкой из книги Кэрролла также в том, что мы в любом случае приходим к системе уравнений, которые ‘в принципе’ нельзя решить, поскольку включение в рассмотрение такого числа частиц немыслимо. Даже полная запись такой системы уравнений становится невозможной; в качестве упражнения полезно оценить необходимый объем памяти для расчетов с одним молекул вещества.

Вывод уравнений механики сплошных сред из статистической механики

Как уже говорилось, математика позволяет доказать общие теоремы даже в тех случаях, когда решение уравнений невозможно. Это позволяет рассмотреть другую исследовательскую программу, целью которой является вывод уравнений сплошных сред из статистической механики. Таким образом появляются другие стрелы объяснений. В этом разделе я кратко суммирую результаты рассмотрения этого вопроса во второй части книги (см. Часть 2. Статистическая механика).

Интересно отметить, что подобная программа составляет суть шестой проблемы Гильберта:

‘С исследованиями по основаниям геометрии близко связана задача об аксиоматическом построении по этому же образцу тех физических дисциплин, в которых уже теперь математика играет выдающуюся роль: это в первую очередь теория вероятностей и механика.’

‘Что касается аксиом теории вероятностей, то мне казалось бы желательным, чтобы параллельно с логическим обоснованием этой теории шло рука об руку строгое и удовлетворительное развитие метода средних значений в математической физике, в частности в кинетической теории газов.’

‘Об основах механики имеются значительные исследования с точки зрения физической. Укажу на сочинения Маха, Герца, Больцмана и Фолькмана. При этом было бы очень желательно, чтобы и математики взялись за исследование основ механики. На эту мысль наводит, например, книга Больцмана о принципах механики, в которой следовало бы строго математически обосновать и провести те изложенные в ней процессы предельного перехода, которые ведут от атомистического понимания к теории движения твердого тела.’

В равновесной статистической механике существует вывод основного уравнения классической термодинамики; он использовался далее при доказательстве связи изменения энергии Гельмгольца со статистической суммой. Тем не менее, этот вывод лежит за пределами идеалов Гильберта, поскольку он основан на использовании ряда дополнительных предположений, не содержащихся в исходных уравнениях статистической механики. Также этот вывод похож на рассмотрение цикла Карно, когда в расчет принимаются не только

математические уравнения, а дополнительно используется представление о мире, которое в явном виде не следует из исходных математических уравнений.

На уровне доказательств в физике можно говорить об определенной стреле объяснения. Я ограничусь только комментарием из статьи Нестеренко, что в таком доказательстве остается одна эмпирическая константа, константа Больцмана, вывести численное значение которой из принципов статистической механики невозможно. При этом попытка списать численное значение константы Больцмана на выбор системы измерений является выходом за границы экспериментальной науки, поскольку так или иначе при практической работе аналог константы Больцмана потребуется для связи с результатами экспериментальных измерений.

Ситуация существенно хуже в случае неравенства Клаузиуса и рассмотрения энтропии в неравновесной статистической механике. Стрела объяснения на приемлемом уровне существует только при рассмотрении одноатомного идеального газа в статистическом обосновании Больцмана. Обобщение Гиббсом энтропии системы в общем случае сталкивается с особенностями теоремы Лиувилля, когда энтропия системы формально остается постоянной в ходе необратимого процесса. Попытка переноса идей Больцмана в Γ -пространство остается на уровне качественного рассмотрения, поскольку в этом случае пропадают математические доказательства.

Как отмечалось (см. Глава 2.6. Неравновесные состояния в статистической механике), более интересным был бы вывод уравнений механики сплошных сред, поскольку они содержат время в явном виде и они несимметричны относительно времени. Практические выкладки в неравновесной статистической механике в этом направлении всегда содержат дополнительные постулаты, которые и вводят стрелу времени. Таким образом, говорить о наличии стрел объяснения в случае неравновесной статистической механики не приходится.

Стрелы объяснений и возникаемость

Рассмотрим возникаемость (emergence) — про нее нередко идет речь при обсуждении разных уровней организации. Обычно разговор про возникаемость возникает при обсуждении в духе рисунка Кэрролла, поскольку при представлении горения свечи на уровне атомов требуется найти привычные нам свойства вещества; говорится, что они возникают.

Рассмотрим возникаемость при сравнении теорий механики сплошных сред и статистической механики на уровне математического формализма. Так, формализм классической термодинамики автономен и содержит много математических соотношений, например, определение энергии Гиббса или соотношения Максвелла. Не думаю, что имеет смысл говорить про возникаемость таких математических конструкций из движения атомов. Более правильно сказать, что в равновесной статистической механике существует вывод основного уравнения классической термодинамики, и таким образом математические соотношения из классической термодинамики выполняются в равновесной статистической механике.

Проблематичным в этом случае, как отмечено выше, остается направленность времени — неравенства Клаузиуса или уравнения механики сплошных сред. Однако также нельзя сказать, что направленность времени возникает, можно только указать, что определенные

элементы механики сплошных сред нельзя найти в статистической механике без введения дополнительных предположений.

Аналогичным образом следует рассматривать появление температуры. В равновесной статистической механике есть эквивалент термодинамической температуры в виде параметра распределения канонического ансамбля Гиббса. В неравновесной статистической механике есть состояния, в которых температура отсутствует, но в этом случае следует говорить о процессах релаксации, которые приводят к установлению температуры и локального равновесия, а не о возникновении температуры. Правда, на уровне неравновесной статистической механики не удастся доказать справедливость этого утверждения в общем случае.

Интересно отметить, что в настоящее время в философии химии идет обсуждение возникаемости химии на уровне приближения Борна-Оппенгеймера (см. такой раздел, Глава 2.1. Мысленные модели статистической механики). Дело в том, что химия основана на представлении о структуре молекул, а без приближения Борна-Оппенгеймера структуры молекулы не найти. Я скептически отношусь к такой возможности введения возникаемости, поскольку не могу представить, что приближенное решение уравнения Шрёдингера возникает само по себе.

В заключение еще раз подчеркну, что использование понятий ‘экстраполяционизм’ и ‘экспериментальная наука’ позволяет более четко охарактеризовать статус обсуждений разных уровней организации. Если обсуждение в конечном итоге приводит к развитию и расширению экспериментальных или расчетных возможностей, то мы находимся в рамках определенной исследовательской программы и разумного экстраполяционизма. В противном случае осуществляется переход к радикальному экстраполяционизму, что выводит обсуждение на ту или иную философскую позицию. Такие обсуждения также интересны и полезны, но в этом случае следует признать разрыв с экспериментальной наукой.

Информация

При написании использованы заметки ниже; они содержат дополнительную информацию и ссылки на первичные источники

Два стола Артура Эддингтона: Перевод из введения к книге ‘*Природа физического мира*’. Эддингтон сопоставляет стол из повседневной жизни со столом в физике. Физика изучает мир теней или мир символов, но это не должно нас останавливать.

Шон Кэрролл об энтропии и обратимых законах физики: О книге ‘*Вечность. В поисках окончательной теории времени*’. Гипотеза о прошлом как принцип согласования обратимых законов физики со стрелой времени. Разные значения термина информация в физике.

Шестая проблема Гильберта: Аксиоматизация физики: О позиции Гильберта согласно статье Лео Корри ‘*Шестая проблема Гильберта: между основами геометрии и аксиоматизацией физики*’. Гильберт считал геометрию естественной экспериментальной наукой.

Simon Stephan, Monika Thol, Jadran Vrabec, and Hans Hasse. *Thermophysical properties of the Lennard-Jones fluid: Database and data assessment*. Journal of chemical information and modeling 59, no. 10 (2019): 4248-4265.

В. В. Нестеренко. *О роли ансамблей Гиббса в статистической термодинамике*. Объединенный институт ядерных исследований. Дубна (2008).

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/408768.html>

Глава 3.5. Критика термодинамики информации

Во второй части (Глава 2.4. Энтропия, незнание и информация и Глава 2.5. Демон Максвелла и информация) были рассмотрены причины, по которым ряд физиков пришел к выводу об эквивалентности термодинамической и информационной энтропии: неудачные попытки найти энтропию в неравновесной статистической механике, появление теории информации Шеннона и возникновение кибернетики, обсуждение возможности вечного двигателя второго рода при использовании флуктуаций, поиск минимальных затрат энергии при вычислении.

В этой главе основное внимание будет уделено информационному демону Максвелла, который был назван мною демоном Сциларда в честь мысленного эксперимента, сыгравшего основную роль при обсуждении информации и энтропии во второй половине 20-ого века. Нельзя не отметить роль идеи Сциларда как источника вдохновения для ряда поколений физиков, но рассмотрим аргументы против использования демона Сциларда для отождествления информационной и термодинамической энтропии.

В своем рассмотрении я использовал анализ информационного демона Максвелла в статьях Эрмана и Нортон. Аргументы из этих статей были расширены путем включения в обсуждение уровней организации. Утверждение, что для передачи информации и для выполнения вычислений необходимо физическое устройство, тривиально. Тем не менее, остается вопрос, можно ли совместить информационный уровень организации с физическим.

Следует также обратить внимание на многозначность терминов информация и измерение. Рассмотрим снова термодинамические таблицы: [‘Термодинамические свойства индивидуальных веществ’](#). Полезно по приведенной ссылке посмотреть на несколько таблиц термодинамических свойств разных веществ. Без сомнения это информация, полученная в ходе обработки результатов измерений огромного количества экспериментов. Значение терминов информация и измерение в предыдущем предложении однако не совпадает с таковыми при рассмотрении демона Сциларда.

- Введение
- Что доказывает рассмотрение демона Сциларда?
- Принцип Ландауэра, обратимые вычисления и флуктуации
- Неадекватность мысленного эксперимента Сциларда
- Информация и физическое как уровни организации
- Заключение

Введение

Мариан Смолуховский считал, что для решения проблемы демона Максвелла достаточно его натурализовать, то есть, сказать, что демон Максвелла является физическим устройством. В этом случае следует только ослабить версию второго закона — в силу флуктуаций в самом демоне такое устройство не сможет производить работу в течении длительного времени. Лео Сцилард предложил мысленный эксперимент с информационным демоном Максвелла, а физики решили, что слабой версии второго закона в этом случае недостаточно.

Леон Бриллюэн предложил связать требуемое изменение энтропии с измерением, а в последующем Чарльз Беннет при использовании принципа Ландауэра связал требуемое изменение энтропии со стиранием ячейки памяти. Таким образом, изменение энтропии оказалось в представлении физиков связанным с одной из вычислительных операций, стиранием памяти, или с получением информации посредством измерения.

Начну с более точной формулировки рассматриваемой проблемы. В рассмотрении физиков демон Сциларда считается кибернетическим устройством (измерение, переработка информации, действие) на уровне протекания физических процессов. В последующем рассмотрении информация отождествляется с одним из физических процессов и в этом заключается цель термодинамики информации — превратить информацию в физическую величину.

Для простоты будет считаться, что демон Сциларда представляет из себя механическую систему. В качестве примера обратимых вычислений нередко приводят бильярдный компьютер Фредкина-Тоффли (баллистические обратимые вычисления), поэтому представление о механическом демоне вполне укладывается в стиль рассмотрения обратимых вычислений.

Таким образом, демон Сциларда и управляемую им систему можно рассмотреть на уровне статистической механики в виде единого гамильтониана, динамика которого включает в себя как переработку информации и вычисления внутри демона, так и управляемую демоном систему. Важно отметить, что вся система является изолированной, а целью рассмотрения является доказательство верности второго закона — энтропия изолированной системы не может уменьшаться или вечный двигатель второго рода невозможен.

Что доказывает рассмотрение демона Сциларда?

Демон Максвелла возник в 19-ом веке в молекулярно-кинетической теории при обосновании второго закона в рамках симметричных по времени законов механики. Максвелл хотел показать, что такая задача на строгом математическом уровне невозможна. Поэтому ответ связан со статистической интерпретацией второго закона, которая не запрещает существование демона Максвелла. Слабая формулировка невозможности двигателя второго рода Смолуховского отражает статистическую интерпретацию. Таким образом, возникает вопрос, что нового по сравнению с выводом Смолуховского появляется в анализе демона Сциларда в термодинамике информации.

В информационном анализе демона Сциларда второй закон рассматривается как исходный постулат, при этом считается, что второй закон должен выполняться в одном цикле двигателя. Вместо слабой формулировки Смолуховского используется сильная формулировка из классической термодинамики; в противном случае невозможно получить равенство между информационной и термодинамической энтропией. Таким образом, второй закон считается верным априори, а последующий анализ сводится к эвристическому поиску недостающей части в балансе энтропии. Непонятно, можно ли такое рассмотрение назвать доказательством невозможности существования демона Максвелла.

В анализе Бриллюэна внутренняя структура демона игнорируется, а недостающая часть в балансе энтропии связывается с взаимодействием демона и управляемой им системы; это взаимодействие отождествляется с измерением. Далее энтропия разбивается на две части и постулируется, что увеличение в одной части компенсируется уменьшением другой; обоснование сводится к отождествлению уменьшения энтропии с увеличением знания о системе. Такой вывод является следствием априорного использования второго закона в сильной формулировке классической термодинамики.

Введение принципа Ландауэра в целом улучшает структуру анализа, поскольку вводится независимый принцип о необходимости диссипации энергии и тем самым повышения энтропии. Тем не менее, логика рассмотрения остается без изменений. Верность второго закона в сильной формулировке принимается априори, а отличие с рассмотрением Бриллюэна сводится к обсуждению ситуации, когда все процессы в демоне, а также взаимодействие демона с управляемым устройством проходят без диссипации и тем самым без увеличения энтропии. Таким образом, в конце концов необходимое возрастание энтропии связывается только с процессами в ячейке памяти демона.

Возникает дополнительный вопрос. Что на уровне статистической механики определяет динамику подсистемы, связанной с демоном Сциларда? В качестве возможного ответа в рассмотрении Беннета есть две возможности — есть законы физики, а есть вычислительный алгоритм, который должен выполняться в ходе движения частиц демона Сциларда. Вопрос разделения ответственности между ними будет рассмотрен в последующих разделах.

Принцип Ландауэра, обратимые вычисления и флуктуации

При рассмотрении принципа Ландауэра и обратимых вычислений требуется обратить внимание на два разных значения термина обратимый. С одной стороны, под этим понимаются законы механики, которые симметричны во времени. В механических устройствах типа бильярдного компьютера Фредкина-Тоффли это значение используется при представлении идеального механического механизма без трения. Законы механики без трения содержат время в явном виде, поэтому мысленная модель содержит движение во времени.

С другой стороны, в классической термодинамике вводятся обратимые процессы при рассмотрении цикла Карно. Они предусматривают возможность превращения теплоты в работу без диссипации, то есть, без увеличения энтропии. В обратимых процессах классической термодинамики время в явном виде отсутствует — движение в идеальном цикле Карно осуществляется силой мысли.

Вернемся к рассмотрению в статистической механике совместной системы — демон Сциларда плюс управляемое им устройство. Исходные законы механики симметричны во времени — движение молекул происходит без трения и без диссипации энергии на уровне отдельных частиц. В то же время совместное движение всех частиц приводит к диссипации энергии и тем самым к возрастанию энтропии (статистическая интерпретация энтропии). Поэтому важно проследить в каком значении используется термин обратимый в ходе анализа демона Сциларда.

Обсуждение миниатюризация вычислений, которое привело к принципу Ландауэра, неявно предполагает, что мы выходим на уровень движения частиц, подчиняющихся законам механики, симметричным во времени. Поэтому требуется более точно сказать, каким образом принцип Ландауэра предполагает возникновение диссипации энергии.

Невозможно утверждать, что в принципе Ландауэра частицы перестают подчиняться законам механики. Поэтому следует предположить, что принцип Ландауэра опирается на статистическую трактовку второго закона. В свою очередь переход к статистической трактовке второго закона поднимает вопрос о флуктуациях — именно изучение флуктуаций при рассмотрении броуновского движения было толчком для серьезного рассмотрения демона Максвелла. В то же время при анализе демона Сциларда в рамках обратимых вычислений и принципа Ландауэра флуктуации в самом демоне игнорируются.

Особенно важным вопрос флуктуаций является при использовании принципа Ландауэра. Диссипация энергии в виде теплоты с необходимостью связана со статистическим характером второго закона, но введение в рассмотрение флуктуаций в минимальной ячейке памяти ($kT \ln 2$) приведет к ее неработоспособности.

Неадекватность мысленного эксперимента Сциларда

Целью мысленного эксперимента в физике является выделение определенных особенностей физической системы, которые позволяют сформулировать общие выводы за пределами рассмотренной системы. Например, цикл Карно с обратимыми термодинамическими процессами следует рассматривать как мысленный эксперимент с целью поиска максимального коэффициента полезного действия тепловой машины. Для этого были исключены все потери и в результате остался только идеальный процесс использования теплоты для получения работы (см. раздел про цикл Карно, Глава 1.2. От теории теплорода к термодинамике).

Эта идеализация легла в основу формализма классической термодинамики, который в дальнейшем был обобщен на другие процессы — химические, электромагнитные, электрохимические и т.д. Тем не менее, обратимые термодинамические процессы являются идеализацией и их протекание в реальности невозможно. Отсюда следует вывод, что все реальные процессы необратимы и что они с необходимостью сопровождаются диссипацией энергии; энтропия изолированной системы в самопроизвольном процессе возрастает (см. Глава 1.4. Неравенство Клаузиуса как критерий равновесия).

Цель демона Сциларда, по всей видимости, заключалась в создании идеализированной модели для изучения информационных процессов. Требовалось продемонстрировать связь между изменением термодинамической энтропии $k \ln 2$ и информационной энтропией, связанной с выбором из двух возможностей $\log_2 2$. Другими словами, целью мысленного эксперимента являлось демонстрация связи одного бита информации с изменением термодинамической энтропии; тем самым информация превращалась в физическую величину. Рассмотрим, оправдано ли такое ожидание.

В идеализации Сциларда единственная молекула является аналогом огромной флуктуации в системе, однако возможные флуктуации в корпусе, в поршне и в источнике тепла

проигнорированы. Более того, в процесс включены элементы идеализации из обратимого цикла Карно — введение перегородки без совершения работы, движение без трения, рассмотрение процесса расширения после флуктуации как обратимого. Такой уровень анализа управляемой системы позволяет утверждать, что оценка количества полезной работы в представленном варианте мысленного эксперимента является завышенной.

Далее в мысленном эксперименте предполагается, что при рассмотрении демона и процесса взаимодействия между демоном и управляемой системой большинство процессов можно выполнить на уровне обратимых термодинамических процессов без диссипации энергии. После этого выбирается критическая часть (измерение у Бриллюэна или принцип Ландауэра для памяти у Беннета), которой приписывается недостающий баланс энтропии.

Вспомним, что вся совместная система (демон плюс управляемый объект) должна была бы рассматриваться на уровне статистической механики, поскольку связь между информационной и термодинамической энтропией вводится на этом уровне рассмотрения. Однако на уровне статистической механики представить введение обратимых термодинамических процессов в изолированной системе вряд ли возможно. Поэтому непонятно, как такая идеализация согласуется со статистической интерпретацией энтропии, которая лежит в основе всего рассмотрения.

Более реалистичный вариант предложенного мысленного эксперимента был бы связан с уменьшением размеров системы. Это потребовало бы рассмотрения всех компонентов системы (сама система, корпус, поршень) на одном уровне рассмотрения. В ходе такого рассмотрения невозможно пренебречь флуктуациями во всех частях, поскольку сама идея связана с использованием флуктуации для совершения полезной работы. Введение обратимых термодинамических процессов для отдельных частей общей системы в такой ситуации ничем не оправдано.

Информация и физическое как уровни организации

Рассмотрим сказанное выше с более общей точки зрения. Во введении уже отмечалось тривиальность утверждения, что для передачи информации и для выполнения вычислений требуется физическое устройство. В программе термодинамики информации однако предполагается достичь большего, а именно, считается возможным отождествить информацию или логическую операцию с термодинамической энтропией физической системы или с ее изменением.

Посмотрим на динамику общей системы со стороны статистической механики. Общий гамильтониан соответствует законам физики, отсюда следует, что динамика полностью определяется законами физики. Таким образом, информационные процессы связаны с динамикой, но, строго говоря, они не могут рассматриваться как каузальное объяснение наблюдаемой динамики. Для рассмотрения этого обстоятельства следует взглянуть на постулируемую связь между информацией, вычислениями и энтропией с другой стороны.

Так, мы знаем, что эта часть системы представляет собой минимальную ячейку памяти и поэтому сопоставляем диссипацию энергии величиной в $kT \ln 2$ с записью бита в этой ячейку. Другой пример — мы знаем, что движение шаров в бильярдном компьютере

представляет собой вычисление. Поэтому конечное положение шаров трактуется как результат вычислений и оно может быть переведено в соответствующее численное значение. Другими словами, мы имеем динамику физической системы, мы знаем, что эта динамика связана с информацией или логическими операциями и это служит основанием для отождествления термодинамической и информационной энтропии.

Теперь представим себе обратную задачу. Начнем с механических демонов Максвелла, рассмотренных в работах Смолуховского. У них есть своя динамика на уровне статистической механики, но при анализе их работы информационные процессы не привлекаются. Это предполагает какое-то отличие в динамике физических процессов при переходе к информационному демону Сциларда. Таким образом, обратная задача формулируется следующим образом. Наблюдается динамика произвольной системы без знания о наличии в ней возможных информационных процессов. Требуется предложить общую процедуру для распознавания процессов с динамикой, в которой есть информационные процессы и/или вычисления.

Однако такой процедуры не существует. В качестве примера рассмотрим бильярдный компьютер. Можно ли узнать из динамики движения шаров, проводится ли в данный момент вычисление? Проводимое вычисление связано с соглашениями, которые не входят в динамику как таковую, и без знания этих соглашений невозможно корректно интерпретировать динамику шаров. В общем случае ситуация становится еще сложнее и в конечном итоге при желании можно при рассмотрении любого физического процесса придумать соглашение, в рамках которых результат будет трактоваться как то или иное вычисление. Более подробное рассмотрение этого вопроса проведено в статье Стэнфордской философской энциклопедии *‘Вычисления в физических системах’*. Также см. заметку *‘Физические процессы как вычисления’* в разделе *Дополнительная информация*.

Аналогичная проблема происходит при попытке выяснить, есть ли информация в произвольно выбранном состоянии физической системы. Например, можно взять лист чистой бумаги и посмотреть на него через лупу. Будут видны неровности — чем не информация? Таким образом отождествление термодинамической и информационной энтропии связано с дополнительным знанием о физической системе, которое невозможно непосредственно получить из поведения этой системы на уровне законов физики.

Более того, термодинамическая энтропия является свойством вещества, ее значение зависит от внешних параметров, а через производные она связана с другими термодинамическими свойствами. Приведу пример с запоминающим устройством Millipede, которое в свое время разрабатывалось IBM — оно хорошо подходит в случае рассмотрения механической системы в статистической механике. В этом устройстве ячейка памяти соответствует дырочке в полимерной пленке (наличие дырочки — единица, отсутствие — ноль).

Рассмотрим термодинамическую энтропию такой полимерной пленки с нанесенной информацией. Изменение термодинамической энтропии связано с перераспределением вещества в процессе образования дырочки и поверхностной энергией. Если пренебречь изменением термодинамической энтропии в объеме пленки в силу деформации (масса пленки остается постоянной), то изменение термодинамической энтропии будет пропорционально площади поверхности дырочек.

Таким образом в этом случае нельзя сопоставить термодинамическую энтропию с информационной или алгоритмической, поскольку их значение определяется расположением дырочек, которое никак не учитывается при вычислении термодинамической энтропии. Также термодинамическая энтропия является функцией температуры и давления — их изменение ведет к изменению термодинамической энтропии. В то же время при условии, что в интервале изменений дырочки сохраняются, информационная или алгоритмическая энтропия не меняется.

Заключение

В основе программы термодинамики информации лежит слишком упрощенное восприятие термодинамической энтропии в рамках статистической механики. Энтропия представляется единственной странной и непонятной характеристикой вещества, но при этом забывается связь энтропии с другими физическими характеристиками; информационные свойства, приписываемые энтропии, должны были бы распространяться через производные на все остальные термодинамические свойства системы.

С другой стороны, при обсуждении миниатюризации вычислительных устройств упускают из виду важное требование, связанное с надежностью работы устройства. На уровне слогана — требование надежности разделяет физическое и информационное как уровни организации. Надежность не относится к физике как таковой; надежность принадлежит инженерным наукам. Например, минимальная ячейка памяти должна сохранять информацию в течение заданного времени. Это требование в свою очередь предполагает, что в течение этого времени состояние ячейки устойчиво по отношению к флуктуациям; без этого обсуждение минимальной ячейки памяти теряет смысл.

Инженер опирается на законы физики при поиске необходимого решения, но конечное решение представляет собой компромисс, включающий много факторов. Именно это обстоятельство не позволяет рассматривать информацию или логическую операцию в работающем устройстве как физическую величину. В данном случае полезно рассмотреть V-модель (VEE модель) разработки информационных устройств, в которой хорошо видны разные уровни организации. Попытка связи термодинамической и информационной энтропии с этой точки зрения закончится созданием неработающих устройств.

В заключение укажу на последние работы Ландауэра (см. заметку *‘Рольф Ландауэр: Физическая природа информации’* в разделе *Дополнительная информация*), в которых он от физической природы информации переходит к физической природе математики. Это хороший пример, когда стремление избежать идеализма на одном уровне (информация как физическое) приводит к идеализму на другом (мир как последовательность вычислений).

Информация

John Earman and John D. Norton. *EXORCIST XIV: the wrath of Maxwell's demon. Part I. From Maxwell to Szilard*. Studies In History and Philosophy of Science Part B: Studies In History and Philosophy of Modern Physics 29, no. 4 (1998): 435-471.

John Earman and John D. Norton. *EXORCIST XIV: the wrath of Maxwell's demon. Part II. From Szilard to Landauer and Beyond*. Studies In History and Philosophy of Science Part B: Studies In History and Philosophy of Modern Physics 30, no. 1 (1999): 1 — 40.

Owen Maroney, [*Information processing and thermodynamic entropy*](#), The Stanford Encyclopedia of Philosophy, 2009.

Gualtiero Piccinini and Corey Maley, [*Computation in Physical Systems*](#), The Stanford Encyclopedia of Philosophy, 2021.

Дополнительная информация

[Физические процессы как вычисления](#): Как найти вычисления среди физических процессов? Ответ понятен, когда человек проводит вычисления, но без человека вопрос остается открытым. Что такое эпифеномен. Кибернетический режим вычислений.

[Рольф Ландауэр: Физическая природа информации](#): Ландауэр о природе информации и вычислений. Отказ от платонизма и переход к физическому состоянию. Математика в основе физики.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/409192.html>

Глава 3.6. Объективность в физике

В этой части книги обсуждение математики, физики и мира было проведено на уровне анализа работы физиков. Было показано, что без использования математических очков обсуждение классической термодинамики и статистической механики невозможно, а также рассмотрен процесс использования математических очков при обсуждении связи теории с экспериментами и измерениями.

В заключительной главе я коснусь вечных философских проблем, которые возникают при рассмотрении простого на первый взгляд вопроса — объективна ли физика. Начну с описания двух разных смыслов объективности из диссертации Л. В. Шиповаловой *‘Научная объективность в исторической перспективе’*:

‘В качестве позитивного определения объективности как значимой характеристики научного знания может быть названо следующее: во-первых, то, что оно содержательно имеет отношение к реальности существующей самой по себе (искомой в качестве объективной) и, во-вторых, то, что необходимой чертой его является беспристрастность, справедливость, непредвзятость и убежденность в общезначимости суждений.’

В то время как второе значение объективности не вызывает проблем, переход к первому значению приводит к неразрешимым противоречиям. При рассмотрении философской реальности самой по себе цвет пламени свечи относится к субъективным свойствам. Однако, это невинное утверждение соответствует переходу на позиции косвенного реализма в философии восприятия; в ней мир восприятий противопоставляется внешнему миру. В свою очередь попытка использования теории физики для преодоления субъективности восприятий сталкивается с неразрешимой проблемой статуса математических очков — принадлежат ли они внешнему миру или человеческому мышлению.

- Объективность как беспристрастность
- Опыт как чувственное восприятие
- Реальность сама по себе и математические очки

Объективность как беспристрастность

Второй смысл объективности включает в себя общезначимость, беспристрастность и честность. Предполагается, что можно исключить из рассмотрения личные интересы, и таким образом достичь согласия. На этом уровне проблемы с математическими очками не возникает, наоборот, они необходимы для введения в рассмотрение измерений, которые исключают субъективность наблюдений отдельных людей.

Физическая величина при таком рассмотрении является объективной, несмотря на то что ее понимание невозможно без использования математических очков. Энтропия как физическая величина является лучшим примером для демонстрации этого обстоятельства, поскольку все попытки представить себе энтропию без использования математических уравнений теории физики ничего не дают.

Это обстоятельство не представляет проблем с точки зрения экспериментальной физики. Было рассмотрено, как математические уравнения теории физики связываются с экспериментальными измерениями путем использования понятия идеального эксперимента; это является основой введения метрологии. С другой стороны, создание успешной метрологии и ее использование в практических работах служит подтверждением правильности теории физики.

Еще раз приведу пример создания термодинамических свойств веществ. Это результат совместной работы многих коллективов ученых. Создана успешная метрология и проведено огромное количество экспериментальных измерений; параллельно проведено много расчетов, связанных с решением уравнения Шрёдингера и вычислением статистической суммы; в ходе совместной обработки разнородных данных получены наиболее надежные оценки термодинамических величин и их погрешностей. В результате термодинамические таблицы позволяют эффективно решать практические задачи.

Тем не менее, с точки зрения философии описание работы ученых на таком уровне представляется социальным феноменом. Несмотря на то что проведение экспериментов уже включает в себя мир, в рассмотрении выше проигнорирован вопрос восприятий. Введение в рассмотрение утверждения о субъективности цвета пламени свечи приводит к разделению между миром восприятий и внешним миром. В таком ракурсе предполагается, что физика как естественная наука должна содержать знания о внешнем мире за пределами восприятий.

Опыт как чувственное восприятие

Согласно Шиповаловой в первом значении объективное противопоставляется субъективному, то есть, под реальностью самой по себе понимается то, что существует независимо от человеческого сознания. Восприятия принадлежат сознанию, поэтому возникает философская проблема о свойствах мира за пределами восприятий. Этот вопрос был разобран в моей предыдущей книге *‘Теория виртуального мира’*, а в этом разделе я лишь кратко опишу возникающие на этом пути проблемы.

Напомню, предложенную мной исходную ситуацию во введении к этой части. Несколько физиков сидят за столом, на котором стоит горящая свечка. Физики объясняют происходящие процессы; физики записывают математические уравнения, находят решения этих уравнений и параллельно проводят необходимые измерения. Теперь, рассмотрим диалог при обсуждении процессов горения в пламени свечи, стоящей на столе перед физиками:

А. Как ты думаешь, реакция сгорания происходит именно там, где мы видим пламя свечи?

Б. Конечно, какие могут быть в этом сомнения?

Ответ выше дан в рамках пространственных отношений обыденной жизни, поэтому можно представить себе такое продолжение обсуждения со стороны третьего физика:

С. Разве вы не знаете, что цвет, который мы видим, является субъективным? Я вижу один цвет, а вы другие цвета, про которые я ничего не могу знать.

Переход к такой позиции был охарактеризован в предыдущей книге как ‘теория виртуального мира’; это более наглядный термин для позиции косвенного реализма в философии восприятия. Предполагается, что каждый из физиков находится в мире своих восприятий, а разные миры восприятий связаны между собой так называемым внешним миром. В предыдущей книге подчеркивалась, что такое объяснение, взятое в буквальном смысле слова, приводит к потере пространственных отношений обыденной жизни и тем самым к неразрешимым противоречиям при попытке ответа на исходный вопрос о пространственном местоположении протекания химических реакций в процессе горения.

В четвертой главе предыдущей книги ‘*Что говорит наука?*’ были затронуты взаимоотношения физики, математики и мира. Настоящая книга является развернутым рассмотрением этого вопроса на примере классической термодинамики и статистической механики. Отличие с предыдущим рассмотрением связано с изменением терминологии. В предыдущей книге предлагаемая позиция была названа расширенным наивным реализмом, но такой термин уделяет слишком много внимания философии восприятия. Поэтому в этой книге я использовал выражение ‘позиция обыденной жизни’ и исключил рассмотрение восприятий.

Другое отличие связано с отказом от дихотомии ‘научный реализм’ и ‘научный антиреализм’. Введенная метафора ‘математических очков’ и термины ‘мысленная модель’, ‘экспериментальная физика’ и ‘экстраполяционизм’ более точно передают особенности использования математических уравнений в практической работе физиков. Это позволяет провести обсуждение связей между экспериментами и математическими уравнениями термодинамики и статистической механики на уровне анализа работы физиков.

В новой терминологии переход к косвенному реализму характеризуется как радикальный экстраполяционизм — происходит разрыв с экспериментальной наукой. Еще раз подчеркну, что из такого рассмотрения не следует вывод о ненужности философии. Это всего лишь попытка проведения нечеткой границы между естественной наукой и философией. С моей точки зрения рассмотрение результатов естественных наук периодически завершается переходом к той или иной философской позиции. Поэтому полезно задаться вопросом, где мы находимся — в рамках развивающейся исследовательской научной программы или далеко за границами экспериментальной науки.

Сказанное несколько не исключает нейрофизиологические исследования. Можно представить, что нейрофизиологи изучают своими методами работу физиков во время исследования горения свечи. В данном случае я считаю, что обсуждение возбуждения нейронов в головах физиков ничего не прибавит к рассмотрению, проведенному в настоящей книге. Подобная ситуация рассмотрена в заметке ‘*Эпистемология и онтология научной теории*’ (см. раздел *Дополнительная информация*). В ней обсуждается ситуация изучения моего мозга нейрофизиологами в ходе проведения экспериментов на масс-спектрометре.

Реальность сама по себе и математические очки

Использование математики в физике как решение проблемы перехода от мира восприятий к внешнему миру началось во время научной революции 17-ого века. Были введены понятия ‘первичные и вторичные качества’, когда человеческие качества (цвет, вкус, запах и др.) были

отделены от свойств мира (протяженность, движение). Таким образом в физике остались только свойства, которые можно было описать математически.

Этот переход получил теологическое обоснование; кратко идею можно передать двумя слоганами: 'Бог математик' и 'Бог не обманщик'. То есть, Бог создал мир при использовании законов, выраженных математическими уравнениями, а также Бог является гарантом того, что наши чувственные восприятия, передаваемые вторичными качествами, соответствуют внешнему миру.

Обзор '*Неумолимые законы физики*' (см. раздел *Дополнительная информация*) начинается с рассмотрения этого вопроса. Я вынесу сюда только цитату физика Пола Дэвиса, которая хорошо подчеркивает теологический характер законов физики, унаследованный современной физикой из тех времен:

‘Ортодоксальный взгляд на законы физики содержит длинный список свойств, принимаемых по умолчанию. Законы рассматриваются как вечные, неизменные, действующие с бесконечной математической точностью. Физические законы выходят за пределы вселенной и были напечатаны на вселенной снаружи в момент ее создания. Физический мир подвержен влиянию законов, но сами законы не зависят от того, что происходит во вселенной. Нетрудно увидеть, что данная картина произошла от монотеизма, где рациональное создание создало вселенную согласно набору идеальных законов. Асимметрия между неизменными законами и зависящими состояниями вселенной соответствует асимметрии между Богом и природой. Вселенная в ее существовании зависит от Бога, в то же время как Бог не зависит от вселенной.

Без всякого сомнения ортодоксальная концепция законов физики произошла напрямую из теологии. Самое удивительное, что данная точка зрения осталась без изменения даже после трехсотлетнего развития светской науки. «Теологическая модель» законов физики так укоренилась в сознании ученых, что она рассматривается просто как сама собой разумеющаяся.’

Со временем рассмотрение физики перешло на светские позиции, но в настоящая время тесная связь теории физики с математикой поднимает вопрос об объективности математики. Необходимо обсуждение статуса математики в мире самом по себе, то есть, речь идет о статусе математических очков — принадлежат ли они мышлению или самому миру. В другом варианте этого вопроса — является ли математика изобретением или открытием.

Отнесение математических очков к миру приводит к разным вариантам математического платонизма и к обсуждению в философии математики проблемы онтологии математики. Альтернативное решение, отнесение математических очков к изобретениям человечества, в силу невозможности рассмотрения физики без математических уравнений ведет к заключению о теории физики как изобретении человечества.

С моей точки зрения рассмотрение этих альтернатив является обсуждением перехода на одну из философских позиций и тем самым переходом на позицию радикального экстраполяционизма. Так, переход на ту или иную позицию не изменяет рассмотрение математики, физики и мира, проведенное в этой части книги.

Итак, несколько слов об основных выводах этой части книги. Основной проблемой остается переход от мысленных моделей на уровне математических уравнений к реальности. В моем рассмотрении констатируется разрыв между математическими структурами теории физики и миром, а также обсуждена возможность проведения границы между экспериментальной физикой и той или иной философской позицией. Конечно, эта граница нечеткая, но тем не менее, с моей точки зрения ее обсуждение вполне возможно.

Это рассмотрение не направлено против философии, в первую очередь потому, что оно принадлежит философии физики. Просто рассмотрение взаимоотношения математики и физики упирается в отношения между физикой и философией. Однако, прогресс в развитии физики оказывается возможным без нахождения решения вечных философских проблем, а также непонятно, может ли развитие физики помочь в решении этих проблем.

Связь философии и физики многогранна и история науки дает немало примеров влияния философских позиций на прогресс в научных исследованиях. В то же время при рассмотрении результатов конкретных исследовательских программ в настоящее время неплохо понимать уровень экспериментальной науки. Это позволит более точно классифицировать озвучиваемые результаты по степени близости или отдаленности от собственно экспериментальных исследований и тем самым попробовать получить новый взгляд на взаимоотношение между физикой и философией.

Поставленные вопросы в этой главе напрямую связаны с обсуждением картины мира, а дебаты на эту тему без всякого сомнения полезны и интересны. С моей стороны могу только предложить два обзора: *‘Мысли о математике’* и *‘Физики о математике’* (см. раздел *Дополнительная информация*). В первом рассмотрена история математики, история связи математики с физикой, а также отделение математики от физики; во втором собраны высказывания известных физиков о математике.

В заключение скажу, что вопрос о рассмотрении объективности, поднятый в диссертации Шиповаловой, следует дополнить обсуждением, что такое понимание, объяснение и описание. В конечном итоге представление о внешнем мире будет выражено нарративом, который включает обсуждение закономерностей с использованием элементов математики. Было бы неплохо рассмотреть критерии отнесения этого изложения к объяснению или описанию, а также рассмотреть, что обеспечивает понимание такого изложения.

Информация

Лада Владимировна Шиповалова, *Научная объективность в исторической перспективе*, 2014.

Евгений Рудный, [Теория виртуального мира](#), 2024.

Дополнительная информация

[Эпистемология и онтология научной теории](#): Наука в рамках обыденной жизни. Научный реализм и антиреализм. Экспериментальная наука и экстраполяционизм. Философская позиция косвенного реализма и эксперимент в нейрофизиологии.

[Неумолимые законы физики](#): История появления законов физики. Физики о законах физики. Физики о проблеме тонкой настройки вселенной. Физики о коэволюции законов физики и вселенной.

[Мысли о математике](#): Подход Успенского и чистая математика. История математики: возникновение чистой математики. Математические структуры в чистой математике. Математическое доказательство и интуиция. Математика и мир.

[Физики о математике](#): Подборка высказываний физиков о математике. Фейнман, Смолин, Хоссенфельдер, Грин, Вайнберг, Кэрролл, Дойч, Попов, Вонсовский, Гейзенберг, Эйнштейн, Тегмарк, российские физики о метафизике.

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/410227.html>

Заключение. Что такое энтропия?

В заключение краткое повторение, что такое энтропия. Физическая величина энтропия появляется как свойство вещества, а далее энтропия является критерием равновесия и критерием самопроизвольного процесса в изолированной системе. В данном случае речь идет о неравновесных состояниях системы и следует рассмотреть каким образом осуществляется переход к энтропии системы из энтропий веществ. Требуется не забывать про свойства изолированной системы, поскольку обычная ошибка связана с переносом возрастания энтропии на все возможные системы.

Использование энтропии как критерия самопроизвольного процесса в изолированной системе дает связь энтропии и стрелы времени. Ранжирование состояний изолированной системы по величине энтропии позволяет утверждать, что по ходу времени состояния с меньшей энтропией сменяются состояниями с больше энтропией. В то же время термодинамика ничего не говорит про скорость такого перехода, поэтому связь возрастания энтропии со временем протекания процессов в изолированной системе является опосредованной. Для ответа на вопрос, как быстро произойдет изменение, требуется знание кинетики процесса.

- Энтропия как свойство вещества
- Энтропия неравновесного состояния системы
- Изолированная система
- Энтропия как критерий равновесия
- Энтропия как стрела времени

Энтропия как свойство вещества

Этот уровень рассмотрения связан со значениями энтропии в термодинамических таблицах. Термодинамическая энтропия есть свойство вещества, изменение которого не зависит от пути перехода из одного состояния вещества в другое. Включение энтропии в основное уравнение термодинамики позволяет определить энтропию вещества из проводимых экспериментов. При переходе к растворам требуется определить энтропию смешения как функцию состава раствора, хотя этот вопрос не рассматривался в этой книге. Равновесная статистическая механика дает возможность в некоторых случаях получить термодинамические свойства вещества путем расчета статистической суммы.

На этом уровне достигается понимание, каким образом значений энтропии веществ в термодинамических таблицах получается из проводимых экспериментов. На этом уровне рассмотрения энтропия не отличается от других термодинамических свойств вещества.

См.

Глава 1.3. Термодинамические свойства веществ

Глава 2.2. Равновесная статистическая механика

Энтропия неравновесного состояния системы

При использовании критерия равновесия и самопроизвольного процесса сравниваются энтропии системы, находящейся в неравновесных состояниях. Это оказывается возможным при использовании локального равновесия. Система разбивается на подсистемы, каждая из которых находится в состоянии локального равновесия. Энтропия системы находится как сумма энтропий всех подсистем. В одной подсистеме может находиться несколько термодинамических фаз. Энтропия в этом случае находится как сумма энтропий всех фаз в этой подсистеме.

В статистической механике есть состояния, в которых локальное равновесие еще не достигнуто. Вычисление энтропии таких состояний остается открытым вопросом, но из опыта можно сказать, что процессы релаксации, обеспечивающие достижение локального равновесия, проходят достаточно быстро.

См.

Глава 1.6. Энтропия неравновесных состояний

Изолированная система

Важно запомнить, что возрастание энтропии относится исключительно к изолированной системе. В особенности это относится к рассмотрению энтропии в биологии, поскольку рассматриваемые биологические объекты обычно не находятся в изолированной системе.

К изолированной системе лучше всего подходит метафора бункера. Для получения настоящей изолированной системы требуется исключить теплообмен между бункером и окружением. Рассмотрение вселенной в качестве изолированной системы выходит за границы классической термодинамики и статистической механики, поскольку обе теории не содержат силу гравитации.

В случае необходимости использования других внешних условий следует использовать другие критерии равновесия. Например, при постоянном внешнем давлении и температуре следует использовать минимум энергии Гиббса как критерий равновесия.

Энтропия как критерий равновесия

Как уже отмечалось, следует различать глобальное равновесие всей системы от состояния, в котором каждая из подсистем находится в локальном равновесии. Энтропия как критерий равновесия в изолированной системе сводится к утверждению, что в состоянии глобального равновесия достигается максимально возможное значение энтропии для этой системы. Его величина связана с составом системы и внешними условиями — объемом и энергией.

Использование энтропии как критерия равновесия в изолированной системе предлагает простую интерпретацию значения текущей величины энтропии системы: разница этой величины с энтропией изолированной системы в состоянии глобального равновесия показывает близость текущего состояния к состоянию глобального равновесия. Чем меньше эта разница, тем остается меньше возможностей для совершения работы.

Статистическая механика вводит флуктуации — в состоянии глобального равновесия изолированной системы возможны флуктуации.

См.

Глава 1.4. Неравенство Клаузиуса как критерий равновесия

Энтропия как стрела времени

Неравенство Клаузиуса преобразуется в критерий самопроизвольного процесса в изолированной системе. Неравновесные состояния ранжируются по величине энтропии, но поскольку неравенство Клаузиуса не содержит времени в явном виде, ничего нельзя сказать о скорости перехода от состояния с более низкой энтропии в состояние с более высокой энтропией. Точно также это не задает путь перехода от одного неравновесного состояния к другому, поскольку увеличение энтропии возможно разными путями. Таким образом для определения пути и скорости перехода требуются дополнительные уравнения переноса из механики сплошных сред.

Статистическое обоснование Больцмана возрастание энтропии в изолированной системе ограничено случаем идеального одноатомного газа. Существуют попытки обобщения метода Больцмана, но в конце концов получается ранжирование неравновесных состояний по величине энтропии. Точно также, как в случае неравенства Клаузиуса, это не позволяет сделать заключение о скорости и пути перехода из одного неравновесного состояния в другое. При обсуждении стрелы времени в неравновесной статистической механике следует помнить про это обстоятельство.

См.

Глава 2.3. Стрела времени в статистической механике

Глава 2.6. Неравновесные состояния в статистической механике

Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/410538.html>