

Неравенство Клаузиуса в философии и истории физики

Е. Б. Рудный, 2025, evgenii@rudnyi.ru

Аннотация. Йос Уффинк отверг наличие стрелы времени в классической термодинамике и его взгляды оказались влиятельными в философии физики. Однако в этой позиции пропущена связь между классической термодинамикой и механикой сплошных сред и дается слишком упрощенный взгляд на равновесные состояния. В настоящей статье этот вопрос разбирается на примере температурного поля; рассмотрены взаимоотношения между уравнением теплопроводности Фурье и классической термодинамикой в 19-ом веке. На этом примере показана связь неравенства Клаузиуса со временем и с уравнениями переноса механики сплошных сред. Ставится вопрос, имеет ли смысл проведение аксиоматизации классической термодинамики без механики сплошных сред.

Ключевые слова. История физики, нулевой закон термодинамики, локальное равновесие, глобальное равновесие, стрела времени, неравенство Клаузиуса, философия термодинамики, аксиоматизация термодинамики

Содержание

Введение.....	1
Температура и температурное поле в физике 19-ого века.....	3
Простой пример установления теплового равновесия.....	5
Механика сплошных сред и неравенство Клаузиуса.....	7
Физика и математика в термодинамике.....	9
Заключение.....	11
Приложение.....	12
Список литературы.....	13

Введение

Эта статья посвящена классической термодинамике, поэтому ниже термин термодинамика без дополнительных уточнений означает классическую термодинамику.

Второй закон термодинамики для замкнутой системы связан с уравнением и неравенством Клаузиуса. В современной записи:

$$\begin{array}{ll} \text{Обратимый процесс} & dS = \frac{dQ}{T} \\ \text{Необратимый процесс} & dS > \frac{dQ}{T_{\text{ex}}} \end{array}$$

где S — энтропия, Q — теплота, T - абсолютная температура.

Нередко оба соотношения записывается как одно неравенство со знаком больше-равно, но полезно отделить равенство от неравенства; нельзя забывать, что в неравенстве стоит температура окружения, а в равенстве температура системы. Также вывод равенства и неравенства отличается друг от друга. Вывод неравенства Клаузиуса проведен с использованием физических аргументов, которые нельзя полностью переложить на язык математики. Трудности изучения термодинамики связаны именно с неравенством.

Уравнения выше не содержат времени в явном виде, но именно знак неравенства отождествляется со стрелой времени — неравенство запрещает протекание процессов в обратном направлении. Второй закон термодинамики выведен при изучении реальных систем и реальных процессов, которые протекают во времени. Неравенство Клаузиуса обобщает эти наблюдения и связывает их с функцией состояния, энтропией системы.

Вопрос обоснования статистической механики упирается в проблему симметричных во времени законов физики. Неравенство Клаузиуса задает асимметрию прошлых и будущих состояний. Таким образом, обсуждение обоснования статистической механики связано с вопросом, каким образом можно получить асимметрию состояний в рамках симметричных во времени законов физики.

Йос Уффинк хорошо известен работами в области статистической механики. Ему, однако, показалось, что можно упростить обоснование статистической механики, если убрать связь неравенства Клаузиуса со стрелой времени. Такая точка зрения изложена в статье с ярким названием ‘*Блефуйте по-своему во втором законе термодинамики*’ в 2001 году [1]. По-видимому, статья понравилась философам физики. Например, в книге 2022 года [2] философ Брайан Робертс с удовольствием ссылается на статью Уффинка и в главе с другим выразительным названием ‘*Нет никакой термодинамической стрелы*’ выдвигает даже более радикальную позицию.

В статье Уффинка рассмотрено неравенство Клаузиуса в контексте истории термодинамики, рассмотрены работы Карно, Клаузиуса, Томсона (Кельвина), Планка и Гиббса. Помимо этого рассмотрена аксиоматизация термодинамики математиками (Каратеодори и Либ&Ингвасон). Основной вывод статьи заключается в ошибочности связи стрелы времени с неравенством Клаузиуса, что в неявной форме приводит к отрицанию неравенства Клаузиуса.

Приведу цитату из заключения статьи, которая показывает исходную проблему с пониманием термодинамики:

‘Часто говорят, что такое поведение термодинамических систем (т.е. приближение к равновесию) сопровождается увеличением энтропии и является следствием второго закона. Но на самом деле этой идеи не хватает теоретического обоснования: для неравновесного состояния в целом не существует термодинамической энтропии — или температуры — напрочь.’

К сожалению, это утверждение сделано слишком спешно. Начну с простого примера, который наглядно показывает относительность понятий равновесное и неравновесное состояние. Возьмем алмаз при нормальных условиях в атмосфере воздуха. Находится ли алмаз в равновесном или неравновесном состоянии? Дело в том, что есть механическое и термическое равновесие, но отсутствует химическое равновесие, поскольку с точки зрения термодинамики равновесным состоянием в данном случае является углекислый газ. Согласно термодинамическим свойствам реакция сгорания алмаза должна была бы происходить самопроизвольно, но, к счастью, такая реакция не начинается в силу высокой энергии активации; поэтому несмотря на термодинамическую неустойчивость алмаз остается хорошим вложением капитала.

В этой статья я не буду рассматривать химические реакции, а ограничусь температурой и температурным полем, исходной областью применимости неравенства Клаузиуса. К сожалению, исторический анализ в статье [1] неполон - в рассмотрение не включено взаимодействие термодинамики и механики сплошных сред; в случае температуры речь идет про уравнение теплопроводности.

Я начну с рассмотрения температуры и температурного поля в физике 19-ого века. Уже Максвелл [3] дал определение температуры, которое включает как нулевой закон

термодинамики, так и часть предложенного в следующей статье Уффинка [4] минус первого закона термодинамики. Главное отличие заключается в том, что Максвелл считал, что введенная таким образом температура обобщается на температурное поле, в то время как в статьях [1, 4] температурное поле не упоминается.

Будет рассмотрен простой пример использования неравенства Клаузиуса для установления теплового равновесия, который далее обобщается на температурное поле. Тепловое поле относится к неравновесному состоянию, но в этом случае существует как температура, так и энтропия. На этом примере будет рассмотрены понятия локального и глобального равновесия. Отличие между ними пропущено в статье [1], что является одной из причин неверных выводов.

На этом примере будет также рассмотрено взаимодействие между уравнением теплопроводности и термодинамикой. Это раскроет логику появления утверждения о стреле времени по ходу становления термодинамики. Термодинамика не содержит время в явном виде, но неравенство Клаузиуса является мостиком между термодинамикой и механикой сплошных сред. В статье [1] механика сплошных сред не рассматривается и это является второй причиной неверных выводов.

В заключение будут рассмотрены вопросы аксиоматизации термодинамики. Я занимался химической термодинамикой длительное время и рассмотрю аксиоматизацию с такой позиции. К этому добавляется тесная связь механики сплошных сред и термодинамики, что подразумевает невозможность обоснования термодинамики путем аксиоматизации, в которую не включена механика сплошных сред.

Температура и температурное поле в физике 19-ого века

В последующей статье Браун и Уффинк [4] отталкиваются от нулевого закона термодинамики из книги Фаулера и Гугенгейма '*Статистическая термодинамика*' 1939 года [5]. Фаулер и Гугенгейм в разделе '*§23. Законы термодинамики*' исходят из аксиоматизации Карагеодори и для краткости опускают определение понятий 'тепловой контакт' и 'тепловое равновесие', но замечают, что их можно определить 'без какой-либо ссылки на температуру'. После этого:

'Первый шаг состоит во введении понятия температуры. Для этого в качестве естественного обобщения эксперимента введем следующий постулат: Если два ансамбля находятся в тепловом равновесии с третьим ансамблем, то они находятся в тепловом равновесии и друг с другом. Отсюда, как может быть легко показано, что условие теплового равновесия между некоторыми ансамблями будет состоять в равенстве некоторой, вполне определенной однозначной функции термодинамических состояний ансамблей. Эта функция называется температурой t Только что введенный постулат о существовании температуры мог бы с большой пользой быть назван "нулевым законом термодинамики".'

В статье [4] делается следующий шаг и предлагается ввести еще один закон, который должен был бы стоять в основе нулевого закона по Фаулеру и Гугенгейму. Поскольку новый закон стоит перед нулевым законом, то предлагается назвать его минус первым законом термодинамики:

'Изолированная система, находящаяся в произвольном начальном состоянии и в фиксированном объеме, самопроизвольно достигнет уникального состояния равновесия.'

Вопрос о появлении асимметрии в структуре классической термодинамики правильный, но

следует рассмотреть его в контексте исторического развития термодинамики. Джеймс Максвелл первым дал формальное определение температуры в 1871 году в книге 'Теория теплоты' [3]; до Максвеля, по-видимому, это считалось очевидным. Приведу цитату из русского издания книги 1888 года (она соответствует английскому тексту в первом издании):

'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, на основе которого можно провести формальное рассмотрение практической температурной шкалы. Похожее формальное введение температуры является составляющей частью последующих книг по термодинамике в 19-ом веке.

Таким образом в 19-ом веке было понятно, что температура является пререквизитом термодинамики и поэтому она должна быть формально введена до рассмотрения первого и второго закона термодинамики. В рассмотрении Максвеля понятие температуры совмещено с установлением теплового равновесия. В противном случае невозможно представить себе работу термометра и тем самым ввести практическую температурную шкалу.

При рассмотрении первого закона также требуется установление механического равновесия (давление в системе становится равным давлению над поршнем). Возникает вопрос, нужно ли в построение термодинамики включить определение давления, аналогичного таковому для температуры. Термодинамика развивалась в тесной связи с другими областями физики. Давление принадлежало механике жидкостей и газов, в которой рассматривалось механическое равновесие и процессы его установления. Поэтому при построении термодинамики считалось, что за давление отвечает механика; следовательно при построении термодинамики достаточно лишь ссылки на механику - достижение механического равновесия принадлежало механике.

Более того, температура требовалась при изучении уравнений переноса и механики твёрдого деформируемого тела; современное название - механика сплошных сред, которая включает в себя механику твердых тел, жидкости и газа. Таким образом, определение температуры Максвеля использовалось не только при построении термодинамики, но являлось неотъемлемой частью развития механики сплошных сред. Возможно, это было одной из причин, почему в 19-ом веке не был введен термин нулевой закон термодинамики - практическая температурная шкала принадлежала не только термодинамике. Фаулер и Гугенгейм [5] позабыли про это обстоятельство.

Сказанное выше поднимает вопрос о соотношении термодинамики с другими теориями механики сплошных сред. В первую очередь это относится к предложенному в статье [4] минус первому закону термодинамики - это закон термодинамики или закон для всех теорий механики сплошных сред? Другими словами, должно ли обоснование термодинамики включать в себя обоснование механики. К сожалению, в статьях [1, 4] нет ответа на этот

вопрос, поскольку авторы позабыли про существование механики сплошных сред.

В механике сплошных сред вводятся градиенты температур (поля температур); например, уравнение теплопроводности Фурье и уравнение Навье-Стокса содержат температурное поле. Максвелл в своей книге [3] рассматривал температурное поле и он не видел проблемы с переходом от определения температуры к температурному полю; это относится также к другим физикам 19-ого века. Асимметрия прошлых и будущих состояний принадлежит механике сплошных сред, уравнения которой несимметричны во времени, а неравенство Клаузиуса является выражением этого обстоятельства. Ниже это взаимодействие рассмотрено на примере термодинамики и уравнения теплопроводности.

Простой пример установления теплового равновесия

Для изолированной системы второй закон сводится к утверждению, что энтропия изолированной системы (внутренняя энергия U и объем V остаются постоянными) в самопроизвольном процессе возрастает, а при достижении равновесия энтропия достигает максимума:

$$(dS)_{U,V} \geq 0$$

Рассмотрим простой пример достижения теплового равновесия в изолированной системе, который послужит основой для последующего обсуждения. Мы увидим, каким образом неравенство используется на практике и тем самым это раскроет смысл и связь неравенства со стрелой времени.

Внутренняя энергия и энтропия простых веществ без изменения массы $U(T, V)$ и $S(T, V)$ согласно законам термодинамики связаны с теплоемкостью и термическим уравнением состояния:

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

Рассмотрим использование этих уравнения и критерия равновесия на простейшем примере, когда изолированная система состоит из двух подсистем с одинаковой теплоемкостью ($C_{V,1} = C_{V,2}$) и отделенных друг от друга неподвижной перегородкой — индекс 0 характеризует начальные значения температур подсистем:

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

Объемы подсистем таким образом не меняются и единственная возможность изменений связана с температурой — перегородка пропускает теплоту. Таким образом в уравнениях выше остается только зависимость от температуры ($dV=0$). Будем считать, что каждая подсистема находится в состоянии локального равновесия, то есть, в каждой из подсистем не возникает градиентов температур. В последующем обсуждении перейдем к более общему случаю.

Полная система 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:

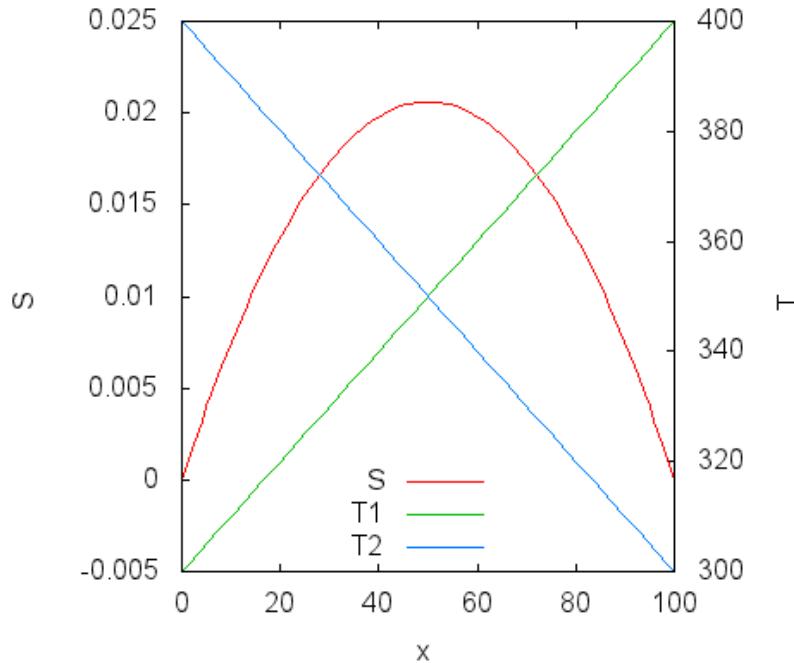
$$\begin{aligned} dU_1 &= -dU_2 \\ C_V dT_1 &= -C_V dT_2 \\ T_1 &= T_{1,0} + x \quad | \quad T_2 = T_{2,0} - x \end{aligned}$$

Переменная x показывает возможные изменения температур, повышение температуры в одной подсистеме равно понижению температуры в другой. 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:

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 = S_0 + C_V \ln \frac{T_1}{T_{1,0}} + C_V \ln \frac{T_2}{T_{2,0}} \\ S &= S_0 + C_V \ln \frac{T_{1,0} + x}{T_{1,0}} + C_V \ln \frac{T_{2,0} - x}{T_{2,0}} \end{aligned}$$

Рассмотрим график функции зависимости суммарной энтропии от x . Он построен для случая начальных температур 300 К и 400 К, при этом $S_0=0$, $C_V=1$ при использовании Gnuplot (сценарий приведен в приложении).



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:

$$\begin{aligned} dS/dx &= 0, \quad x = (T_{2,0} - T_{1,0})/2 \\ T_{2,eq} &= T_{1,eq} = (T_{2,0} + T_{1,0})/2 \end{aligned}$$

Пример выше показывает использование энтропии изолированной системы для расчета равновесного состояния. Красная кривая на рисунке соответствует всем возможных неравновесным состояниям системы, а максимальное значение на этой кривой - глобальному равновесию. Неравенство Клаузиуса также задает направление самопроизвольного процесса - энтропия изолированной системы может только возрастать. Это объясняет связь изменения энтропии в изолированной системе со стрелой времени.

На языке тепловых машин неравенство отражает несимметричность работы и теплоты. Всю работу можно превратить в теплоту, но в изолированной системе только часть теплоты можно превратить в работу. Изолированная система включает в себя как тепловую машину, так и окружающие тела, и в ней постепенно теряется возможность совершения работы - происходит диссиляция энергии. Полная энергия сохраняется, но при достижении полного равновесия в изолированной системе теряется возможность совершения работы.

Концепция локального равновесия является ключевой для использования термодинамики. Это хорошо показывает статья ‘Что, если бы энергия перетекала из холодного состояния в горячее?’ [6]. Авторы предлагают контрафактальный мысленный эксперимент, озвученный в названии; авторы считают, что отрицание формулировки второго закона по Клаузиусу ‘теплота сама собой не может переходить от тела холодного к телу горячему’ ведет к отрицанию существования теплового равновесия. Это в свою очередь делает невозможным введение температуры и теплоты, и, как следствие, первого закона термодинамики.

Логика авторов связана с требованием теплового равновесия при определении температуры. Использование локального и глобального равновесия позволяет легко разрешить такую проблему, определение температуры следует рассматривать как локальное (подсистема в изолированной системе), а не глобальное равновесие (однородная температура во всей изолированной системе). Именно такая логика использовалась при рассмотрении термодинамики в 19-ом веке. Клаузиус был сильно удивлен, когда бы узнал, что отрицание его формулировки не позволяет ввести температуру.

Рассмотренный пример раскрывает логику рассмотрения первого и второго закона в 19-ом веке. Существует четкое отделение первого закона от второго. Согласно первому закону энергия может переходить от одной подсистемы к другой в любом направлении при сохранении понятия температуры подсистемы (локальное равновесие). На уровне первого закона существует набор возможных неравновесных состояний, показанных красной линией на рисунке выше. Неравенство Клаузиуса позволяет найти состояние глобального равновесия, которое в изолированной системе соответствует максимуму энтропии системы.

Механика сплошных сред и неравенство Клаузиуса

В рассмотренном примере отсутствует время. Это является отличительной чертой термодинамики, из неравенства Клаузиуса ничего нельзя сказать о времени установления равновесия. В изолированной системе термодинамика ранжирует состояния по величине энтропии и из этого следует вывод о возможности или невозможности перехода системы из одного состояния в другое, а также о состоянии глобального равновесия.

Скорость процесса следует из уравнению теплопроводности, которое однако совместимо с неравенством Клаузиуса. Пример в предыдущем разделе соответствует большой теплопроводности вещества в подсистемах и большому термическому сопротивлению между ними. В одномерном случае направление протекающего процесса однозначно задано и поэтому можно показать, что расчет по уравнению теплопроводности согласуется как с достижением равновесного состояния, так и с направлением процесса.

Для рассмотрения более общего случая необходимо ввести большее количество подсистем. В каждой из них температура будет считаться однородной (локальное равновесие), но во всей системе будет отсутствовать глобальное равновесие. При переходе к многомерному случаю термодинамика не позволяет предсказать ни время достижения равновесия, ни путь протекания процесса. Неравенство Клаузиуса в изолированной системе ранжирует возможные состояния по величине энтропии, показывает возможные переходы из предыдущего в последующее состояние и задает состояние глобального равновесия. Однако в многомерном случае для одного состояния существует несколько состояний с более высокой энтропией, поэтому на уровне термодинамики нельзя выбрать реальный путь протекания процесса, он в данном случае задается уравнением теплопроводности.

Разбиение исходной системы на бесконечно малые подсистемы приводит к появлению поля температур. Это открывает путь к использованию энтропии при рассмотрении неравновесного состояния с температурным полем. Например, Пуанкаре в книге по термодинамике [7] обобщил таким образом неравенство Клаузиуса на поле температур без введения времени в явном виде, то есть, в рамках термодинамики.

Уравнение теплопроводности было получено независимо от термодинамики; в изолированной системе оно приводит к глобальному равновесному состоянию при устремлении времени к бесконечности без введения энтропии в явном виде. Доказательство совместности уравнения теплопроводности и неравенства Клаузиуса в общем случае представляет собой более сложную задачу, но она была решена. Возникает общий вопрос, почему в таком случае термодинамика не была объединена с уравнением теплопроводности.

Причина связана с тем, что термодинамика возникла при рассмотрении работы тепловых машин во время становления механики сплошных сред (уравнения Навье-Стокса, механика деформируемого тела и т.д.) и их интеграция представляла слишком сложную задачу. Более того, попытки такой интеграции продолжаются вплоть до настоящего времени — см. например [8, 9]. Таким образом, отделение термодинамики от механики сплошных сред явилось своеобразным компромиссом в ходе развития физики в 19-ом веке. С другой стороны, отделение термодинамики открыло путь к быстрому решению многих практических задач, связанных с расчетом равновесного состава и поиска максимально возможной эффективности.

Вывод неравенства Клаузиуса основан на хороших физических аргументах. Также неравенство Клаузиуса согласуется как с уравнением теплопроводности, так и с рядом других уравнений переноса. Все вместе это привело к обобщению асимметрии во времени в уравнениях механики сплошных сред в рамках неравенства Клаузиуса. Было предположено, что все уравнения механики сплошных сред в конечном итоге должны удовлетворять неравенству Клаузиуса, которое стало рассматриваться как мостик между термодинамикой и механикой сплошных сред.

Несколько слов об обосновании неравенства Клаузиуса в современной термодинамике. Как уже говорилось, в его основе лежит утверждение о невозможности вечного двигателя второго рода. В случае тепловых машин из этого доказывается неравенство Клаузиуса, а далее оно распространяется на все процессы на уровне механики сплошных сред. Таким образом, 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 был создан, что дает основания полагать, что неравенство Клаузиуса правильно. Приведу цитату из книги 2005 года с выразительным названием '*Вызовы второму началу термодинамики*' [10]; в ней разбирается много разработок вечного двигателя второго рода:

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

В 20-ом веке физики хотели объединить термодинамику с механикой сплошных сред путем создания неравновесной термодинамики. Тем не менее, в статье [1] принято решение проигнорировать это развитие:

'В данном случае может возникнуть более интересная связь со стрелой времени. Результатом этой работы, похоже, стало большое количество школ, и поэтому я мало что могу сказать о ней. Для этого типа работ характерно то, что они сосредоточены на приложениях и уделяют сравнительно мало внимания основам и логической формулировке теории. Обычно утверждение о асимметричном по времени производстве энтропии постулируется. Вопрос о том, как следует определять энтропию неравновесного состояния, и доказательство того, что она существует и уникальна для всех неравновесных состояний, все еще по-видимому в значительной степени не исследованы.'

В какой-то степени это утверждение справедливо, поскольку в механике сплошных сред существует много разных случаев, которые требуют расширения имеющихся теорий. В то же время стрела времени (асимметрия прошлых и будущих состояний) появляется в механике сплошных сред, поэтому обсуждение стрелы времени без механики сплошных сред будет неполным. В статье [1] использовано немало цитат Трудов Трудов с критикой термодинамики, однако Трудов не отвергал неравенство Клаузиуса, Трудов считал, что оно должно быть связано с неравновесной термодинамикой. Трудов был бы разочарован утверждением выше.

Физика и математика в термодинамике

Рассмотрение аксиоматизации термодинамики приводит к обсуждению взаимоотношений между физикой и математикой. Термодинамика основана на математическом формализме Гиббса, разработанном в 1870-х годах. Потребовалось время для вхождения этого формализма в практику научных исследований, но в целом формализм Гиббса сохранился без особых изменений до настоящего времени. Формализм основан на фундаментальном уравнении:

$$dU = T dS - p dV + \sum \mu_i d n_i$$

которое объединяет законы термодинамики, а также на неравенстве Клаузиуса, которое служит критерием самопроизвольности процесса и критерием равновесия. В уравнении выше при рассмотрении дополнительных эффектов, например, в электрохимии, появляются дополнительные слагаемые.

Термодинамика нашла успешное применение во многих областях. Я работал в области химической термодинамики и поэтому приведу в пример создание таблиц термодинамических свойств [11, 12], которые объединили огромное количество результатов экспериментов, проведенных химиками и физиками. В таблицах табулирована в том числе энтропия веществ; при обсуждении вопроса, что такое энтропия, необходимо понимать, какие эксперименты и каким образом привели к колонке энтропии в этих таблицах.

История создания таблиц связана с запуском ракет - это красноречиво показывает название американского справочника: Joint-Army-Navy-Air Force Thermochemical Tables. Название советского справочника более мирное, но цели при его создании были такими же. Термодинамика позволяет рассчитать адиабатическую температуру пламени при сгорании ракетного топлива, что в свою очередь приводит к быстрой оценке тяги ракеты. Этот пример

хорошо характеризует одну из областей применения термодинамики - расчет равновесного состава без знания конкретного механизма и кинетики протекающих процессов. Это еще раз подчеркивает пользу отделения термодинамики от механики сплошных сред. Есть задачи, в которых необходимо использовать механику сплошных сред, но есть задачи, которые можно более быстро решить на уровне термодинамики.

Возникает вопрос, что аксиоматизация термодинамики может добавить к формализму Гиббса. Начну рассмотрение позиций математиков с замечательной цитаты В. И. Арнольда [13]. В статье [1] приводится первое предложение, чтобы показать, как плохо устроена термодинамика. Я же приведу два предложения, поскольку второе объясняет первое:

‘Каждый математик знает, что невозможно понять ни один элементарный курс термодинамики. Причина в том, что термодинамика основана — как недвусмысленно провозгласил Гиббс — на довольно сложной математической теории, на контактной геометрии.’

Без второго предложения первое выглядит двусмысленно, но в таком виде все становится понятнее. Существует математический формализм анализа дифференциальных форм, который хорошо подходит к анализу фундаментального уравнения термодинамики. Должен признаться, что я впервые увидел термин контактная геометрия в работе Арнольда. Мое поверхностное ознакомление с темой показало, что все остается на своих местах - математический формализм Гиббса остается без изменения. Изменения касаются использования нового математического ‘птичьего’ языка для работы с дифференциалами функции нескольких переменных, что, тем не менее, делает это рассмотрение более строгим. Конечно, в контактной геометрии невозможно найти доказательство неравенства Клаузиуса - его рассмотрение по-прежнему остается на уровне физических аргументов.

В статье [1] разбиралась в том числе аксиоматизация термодинамики Либа&Ингвасона [14], которая появилась в 1999 году. Меня удивило, что после успешного использования формализма Гиббса на практике в течение более ста лет математики решили построить новый формализм. Ради интереса я открыл эту работу - она написана сухим математическим языком и начинается с пятнадцати аксиом.

Я уважительно отношусь к работе математиков; моя работа была неразрывно связана с использованием математических результатов. Должен признаться, что я только бегло пролистал статью [14], поэтому возможно, что я пропустил что-то важное. Тем не менее, мне осталось неясным отношение новой разработки к формализму Гиббса. С точки зрения практики возникает следующий вопрос. Следует ли продолжить использовать формализм Гиббса или же авторы [14] считают, что все должны перейти на использование нового формализма. Во введении к статье говорилось о достижении большей строгости и я не увидел ответа на мой вопрос.

Возникает вопрос, о какой строгости идет речь - математической или физической. С точки зрения математики осталось непонятным отношение нового формализма к контактной геометрии. С точки зрения физики термодинамика неразрывно связана с механикой сплошной сред, я повторю - неравенство Клаузиуса является мостиком между термодинамикой и механикой сплошных сред. Поэтому невозможно строго математически доказать неравенство Клаузиуса без аксиоматизации механики сплошных сред, а без неравенства Клаузиуса использование термодинамики на практике невозможно. Рассмотренный пример выше показывает, что как минимум для понимания неравенства Клаузиуса аксиоматизация должна включать температурное поле, а в статье [14] температурное поле не упоминается.

В заключение взгляд со стороны человека, который использовал термодинамику для решения практических задач. Можно выделить три группы людей, взаимодействие между

которыми требуется для проведения конкретного исследования: математики (математический формализм), физики-теоретики (теории физики) и практики — инженеры, химики, физики-экспериментаторы (конкретное исследование). В случае термодинамики есть сложившийся формализм Гиббса на основе неравенства Клаузиуса, при этом на практике термодинамика используется совместно с механикой сплошных сред. Есть ученые, изучающие кинетические явления и явления переноса, есть ученые изучающие равновесное состояние. Они работают вместе, поскольку они изучают одни и те же физические системы. Неравенство Клаузиуса подчеркивает единство физики — разные ученые изучают одну систему, но они исследуют разные аспекты этой системы.

Между учеными существуют разногласия. Математики критикуют отсутствие строгости при переходах между используемыми математическими уравнениями, физики-теоретики хотели бы создать единую теорию физики, физики-экспериментаторы жалуются на несовершенство измерительных приборов и невозможность измерить необходимое свойство, химики и инженеры на отсутствие в существующих теориях возможности рассмотрения новой появившейся проблемы. При этом идут свои внутренние споры, что такое строгость, что такое единая теория, какое уравнение следует использовать в конкретном случае.

Я не вижу, чем аксиоматизация термодинамики может помочь в этом случае. Еще раз отмечу, что я уважаю работу математиков и всегда старался использовать новые доступные математические средства для решения задач. Однако изменение существующей традиции в использовании формализма Гиббса представляется мне неподъемной, а самое главное, ненужной задачей. В данном случае было бы необходимо начать с демонстрации проблем в формализме Гиббса, только в этом случае можно вызвать интерес к новым предложениям. Также нельзя забывать про тесную связь термодинамики и механики сплошных сред. Аксиоматизация термодинамики в отрыве от механики сплошных сред не приведет к появлению строгости на уровне физики.

Заключение

Если бросить мячик на пол, то после нескольких прыжков мячик остановится. Пуанкаре [7] в связи с этим отмечает, что в механике начала 19-ого века действовал принцип невозможности вечного двигателя, но энергия не сохранялась. Силы сопротивления и трения приводят к исчезновению энергии, это было всем понятно, и, возможно, это было причиной того, что понятие энергии в то время отсутствовало.

Введение закона сохранения энергии в термодинамике изменило ситуацию. Потребовалось сказать, что энергия при падении и остановке мячика сохраняется. Сопротивление и трение приводят к выделению теплоты и нагреванию мячика и окружающей среды. Неравенство Клаузиуса служит универсальным объяснением. Происходит диссипация энергии; энергия сохраняется, но она переходит в форму, которую нельзя более использовать для получения работы.

Вряд ли среди физиков можно найти тех, кто будет сомневаться в увеличении энтропия изолированной системы, в которой происходит падение и остановка мячика. Однако запись соответствующих уравнений является крайне нетривиальной задачей. Более того, доказательство в конечном итоге невозможно без использования механики сплошных сред. Аксиоматизации термодинамики без механики сплошных сред при рассмотрении этого процесса ничего не даст.

Уравнения механики сплошных сред содержат сами по себе асимметричные во времени уравнения. В этом смысле обсуждение стрелы времени было бы более разумно начать с механики сплошных сред, а не с термодинамики. Проводимое философами обоснование

статистической механики должно было бы заключаться в обсуждении возможности вывода уравнений механики сплошных сред из статистической механики.

Приложение

Сценарий Gnuplot для построения графика:

```
set terminal png enhanced size 500,400
set output 'fig1.png'
set xlabel 'x'
set ylabel 'S'
set y2label 'T'
set y2tics
set ytics nomirror
set key center bottom
plot [x=0:100] log((300+x)/300)+log((400-x)/400) title 'S', 300+x axis x1y2
title 'T1', 400-x axis x1y2 title 'T2'
```

Список литературы

1. Jos Uffink, *Bluff your way in the second law of thermodynamics*. Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics 32, no. 3 (2001): 305-394.
2. Bryan W. Roberts, *Reversing the arrow of time*. Cambridge University Press, 2022.
3. Клерк Максуэль, *Теория теплоты*, Перевод с 7-ого английского издания, 1888. Maxwell, *Theory of Heat*, 1871 (first edition).
4. Harvey R. Brown, Jos Uffink. *The origins of time-asymmetry in thermodynamics: The minus first law*. Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics 32, no. 4 (2001): 525-538.
5. Р. Фаулер, Э. Гугенгейм, *Статистическая термодинамика*, 1949.
R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, 1939.
6. Harvey S. Leff, Richard Kaufman. *What if energy flowed from cold to hot? Counterfactual thought experiments*. The Physics Teacher 58, no. 7 (2020): 491-493.
7. Анри Пуанкаре, *Термодинамика*, 2005. H. Poincaré, *Termodynamique*, 1908, первое издание - 1892 г.
8. Georgy Lebon, D. Jou. *Early history of extended irreversible thermodynamics (1953–1983): An exploration beyond local equilibrium and classical transport theory*. The European Physical Journal H 40, no. 2 (2015): 205-240.
9. Ingo Müller, Wolf Weiss. *Thermodynamics of irreversible processes—past and present*. The European Physical Journal H 37, no. 2 (2012): 139-236.
10. Vladislav Capek and Daniel P. Sheehan. *Challenges to the second law of thermodynamics*, 2005.
11. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Справочное издание в четырех томах, третье издание, 1978 - 1982.
12. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, Fourth Edition, Monograph No. 9, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1998.
13. V. I. Arnold, *Contact geometry: The geometrical method of Gibbs's thermodynamics*, in Proc. Gibbs Symp (New Haven, CT,), pp. 163-179, 1990.
14. Elliott H. Lieb and Jakob Yngvason. *The physics and mathematics of the second law of thermodynamics*. Physics Reports 310, no. 1 (1999): 1-96.