РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АВТОМЕТРИЯ

№ 5 1999

## НАУЧНЫЕ ДИСКУССИИ

УДК 530. 1

**К. Г. Фолин**

*(Новосибирск)*

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА И ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Проведен анализ распределения Гиббса, показывающий, что оно не характеризует состояние статистического равновесия идеального газа как целого. Аргументируется утверждение, что многочастичная функция распределения для любого макроскопического тела должна зависеть от координат и импульсов его частиц не только посредством энергии. Предлагается эксперимент.

**Введение.** Распределение Гиббса является основой современной статистической физики, оно описывает состояние статистического равновесия любого макроскопического тела [1]. «Один из важнейших объектов изучения статистической физики» – идеальный газ [1], который сыграл весьма существенную роль в формировании основных ее положений. В настоящем сообщении обращается внимание на парадоксальный факт: равновесное состояние идеального газа как целого не описывается распределением Гиббса, т. е. важнейшая модель классической статистической физики не «подчиняется» основному ее закону.

**Идеальный газ.** В дальнейшем идеальным газом называется «статистическая система, частицы которой взаимодействуют друг с другом только в процессе столкновений, а все остальное время движутся как свободные» [2].

**Распределение Гиббса.** В классической статистике энергия системы всегда может быть представлена как сумма кинетической $E(p)$ и потенциальной $U(q)$ энергий и каноническое распределение Гиббса имеет вид

$$dW(p,q) = A\exp\left(-\frac{U(q)+E(p)}{kT}\right)dpdq. \qquad (1)$$

Здесь $dpdq = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i$; $p_i$, $q_i$ – декартовы составляющие импульсов и координат частиц системы; $T$ – температура термостата.

Считается (см., например, [1]), что распределение по импульсам не зависит от рода взаимодействия частиц и может быть выражено в виде, пригодном для любых тел. Вероятности импульсов частиц $p_i(t)$ также считаются независимыми, и с учетом того, что $E(p)=\sum_{i=1}^{3N} E_i(p_i)=\sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m$ и $U(q)\cong 0$ для идеального газа, каноническое распределение Гиббса для идеального газа как целого в пространстве импульсов записывается в виде

$$dW(p_i)=\prod_{i=1}^{3N} \frac{\exp(-p_i^2/2mkT)dp_i}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp(-p_i^2/2mkT)dp_i}. \tag{2}$$

Известно, что $E(p)\cong \mathrm{const}=\langle E(p)\rangle$ (для достаточно больших $N$, см., например, [1]), и поэтому дальнейшее рассмотрение будет справедливым и для микроканонического распределения, для которого (2) переходит в отношение элементарного импульсного объема к полному объему гиперслоя, определяемому величиной энергии системы.

Уже на этом начальном этапе можно отметить некоторую странность. Если отвлечься от весьма маловероятных и незначительных при достаточно больших $N$ флуктуаций энергии, то (2), равно как и (1), означает, что все возможные при заданной энергии микросостояния многочастичной системы равновероятны и относятся к его равновесному макросостоянию, характеризуемому температурой $T$.

В то же время известно, что газ, в частности, может находиться в неравновесных состояниях, из которых он в соответствии с $H$-теоремой и кинетическим уравнением Больцмана релаксирует к равновесному состоянию. Возникает естественный вопрос: как это согласуется с тем, что распределение Гиббса не оставляет в доступном газу фазовом пространстве места для неравновесных состояний и со следующей из этого распределения равновероятностью всех возможных микросостояний?

Для ответа на этот вопрос сопоставим два подхода к характеристике равновесного состояния газа: на основе $N$-частичной функции распределения Гиббса (2) и на основе функции распределения Максвелла $f_m(\mathrm{v})$, являющейся, как известно, единственным стационарным решением кинетического уравнения Больцмана:

$$\frac{df(\mathrm{v},t)}{dt}=\int[f(\mathrm{v}',t)f(\mathrm{v}_1',t)-f(\mathrm{v},t)f(\mathrm{v}_1,t)]g\sigma(\Theta,g)d^3\mathrm{v}d\Omega, \tag{3}$$

где $g$ – модуль относительной скорости сталкивающихся молекул; $\Theta$ – угол рассеяния; $d\Omega$ – элемент телесного угла; $\sigma(\Theta,g)$ – сечение рассеяния; $\mathrm{v}=p/m$.

**Распределение Максвелла.** Для дальнейшего рассмотрения весьма существенно, что $f(\mathrm{v},t)$ в (3) означает плотность числа частиц в данный момент времени, а не среднюю плотность числа частиц, что не имело бы смысла для нестационарного неравновесного распределения. Как отмечается, например, в [3], уравнение (3) «занимает промежуточное значение между феноменологической стохастической теорией и строго динамической теорией» и «функции распределения в кинетических уравнениях являются детерминированными (неслучайными) функциями».

Действительно, физический смысл вероятности нахождения частицы в элементе скоростного объема может быть истолкован единственным образом (см., например, [1]):

$$W(\mathrm{v})d\mathrm{v}_x d\mathrm{v}_y d\mathrm{v}_z = \lim_{t\to\infty}(\Delta t/t), \tag{4}$$

где $t$ – текущее время; $\Delta t$ – время нахождения частицы в элементе скоростного объема. Отсюда следует, что зависящей от времени вероятностью приближенно можно характеризовать лишь квазистатический процесс, когда система в достаточном приближении может считаться постоянно находящейся в равновесном состоянии. В этом случае можно полагать, что при «выключении» в какой-то момент времени $t_0$ внешнего воздействия, под влиянием которого происходит квазистатическое изменение состояния системы, она на все последующее время останется в том состоянии, в котором находилась к этому моменту, т. е. практически в равновесном состоянии. И в некотором роде условный физический смысл вероятности нахождения частицы в элементе скоростного объема в данный момент времени в таком процессе можно характеризовать выражением (4), отсчитывая $t$ в мысленном эксперименте от этого момента.

Уравнение (3) определяет процесс самопроизвольной релаксации газа к состоянию локального равновесия из неравновесного состояния, т. е. явно не квазистатический процесс. Очевидно, что его описание вероятностной функцией распределения невозможно.

Естественно, что и $f(\mathrm{v})$, являющаяся стационарным решением уравнения (3), также характеризует распределение в пространстве скоростей не средней по времени плотности числа частиц, а их «мгновенной» плотности, но в отличие от нестационарной $f(\mathrm{v}, t)$, уже не зависящей от времени, разумеется, с точностью до все более незначительных с ростом $N$ флуктуаций. При достаточно большом $N$, во-первых, должно выполняться условие

$$Z_w \ll Z_n \tag{5}$$

($Z_w$ – среднее число столкновений частицы со стенками сосуда в единицу времени, $Z_n$ – то же с другими частицами), необходимое для достижения определяющего влияния интеграла столкновений в (3). Известно, что условие (5) реализуется в широком диапазоне изменения макроскопических параметров газа. Во-вторых, реализуется возможность оперировать понятием не зависящей от времени локальной плотности в элементе скоростного объема $\Delta\mathrm{v}_x\Delta\mathrm{v}_y\Delta\mathrm{v}_z$.

Стационарным решением уравнения (3) является, как известно, функция распределения Максвелла:

$$f_m(\mathrm{v}) = B\exp(-\beta\mathrm{v}^2), \tag{6}$$

которая получается из условия детального баланса:

$$f(\mathrm{v})f(\mathrm{v}_1) = f(\mathrm{v}')f(\mathrm{v}_1'), \tag{7}$$

налагающего некоторые нетривиальные ограничения на поведение частиц, не позволяющие считать газ в состоянии статистического равновесия ансамблем независимых элементов.

Фактически (7) означает отсутствие нескомпенсированных потоков частиц между элементами скоростного объема, т. е. постоянство во времени скоростного, а следовательно, и энергетического спектра частиц. Последнее, разумеется, не означает, что в газе постоянно представлены одни и те же скорости частиц. Имеется в виду постоянство во времени числа частиц в элементарных скоростных объемах.

В итоге можно сказать, что газ в равновесном состоянии находится на дне статистической потенциальной ямы, испытывая флуктуации скоростного спектра частиц, все более незначительные с ростом $N$, поскольку при этом возрастает эффективность своего рода столкновительной отрицательной обратной связи. Такая обратная связь определяется тем, что из всех возможных вариантов энергетического спектра частиц, которые можно характеризовать, перейдя в (2) к сферической системе для пространства импульсов, распределением

$$dW(p_s) = \prod_{s=1}^{N} \frac{\exp(-p_s^2/2mkT)p_s^2\,dp_s}{\int_0^\infty \exp(-p_s^2/2mkT)p_s^2\,dp_s}, \tag{8}$$

только для одного, характеризуемого распределением (6), выполняется условие равновесия (7). Следовательно, любое отклонение от этого распределения приведет к нарушению условия (7), и столкновения будут возвращать газ в равновесное состояние.

Именно этот механизм позволяет использовать термин «равновесие» для характеристики стационарного состояния газа и определять это состояние как состояние устойчивого равновесия.

Из изложенного следует, что стационарное решение уравнения (3) – функция распределения (6) – не является вероятностным. Оно характеризует распределение частиц в пространстве скоростей, где выполняется условие стационарности (7), т. е. реализуется равновесное состояние газа. Это состояние возникает в результате столкновительного взаимодействия частиц, которое и обеспечивает его устойчивость.

Проследим возникновение вероятностного описания поведения отдельных частиц. Очевидно выполнение условия $\int f_m(\mathrm{v})d\mathrm{v}_x d\mathrm{v}_y d\mathrm{v}_z = N$. Отсюда, переходя для удобства дальнейшего обсуждения к сферической системе в пространстве импульсов, для (6) получаем

$$df(p) = \frac{N\exp(-p^2/2mkT)p^2\,dp}{\int_0^\infty \exp(-p^2/2mkT)p^2\,dp} = NdW_m(p). \tag{9}$$

В процессе релаксации столкновения приводят к перераспределению частиц между различными областями $p$-пространства и к обмену частицами между ними. Естественно, в стационарном равновесном состоянии с точностью до флуктуаций остается только последнее. Следовательно, в этом состоянии каждая частица постоянно «блуждает» во всем доступном при заданных внешних параметрах газа фазовом пространстве, не нарушая распределения (6). Вероятность ее нахождения в том или ином элементарном объеме пропорциональна определяемому распределением (6) постоянному во времени числу частиц в этом элементе пространства.

С учетом этого структура распределения (9) позволяет характеризовать вероятность пребывания любой частицы в импульсном интервале $4\pi p^2 dp$ распределением $dW_m(p)$.

В результате приходим к вероятностному описанию поведения каждой частицы равновесного газа одночастичной функцией распределения Максвелла $W_m(p)$, исходя из определяемого кинетическим уравнением Больцмана стационарного распределения частиц, которое не носит вероятностного характера.

Следовательно, наряду с условием

$$\lim_{l \to \infty} (l_p/l) = dW_m(p), \tag{10}$$

где $l_p$ – число последовательных измерений импульса одной частицы, в которых его значение оказалось в заданном элементе $4\pi p^2 dp$; $l$ – общее число измерений при достаточно большом $N$, будет выполняться и условие

$$N_p/N \approx dW_m(p), \tag{11}$$

где $N_p$ – число частиц, импульсы которых при одновременном их измерении оказались в этом элементе $p$-пространства.

В итоге можно утверждать, что равновесное состояние идеального газа как целого не характеризуется распределением Гиббса, поскольку это распределение не согласуется с физическим процессом, описываемым кинетическим уравнением Больцмана.

Во-первых, уравнение Больцмана описывает определяемый столкновительным взаимодействием процесс релаксации газа из неравновесного в равновесное состояние, тогда как распределение Гиббса относит все возможные при заданной энергии состояния системы к равновесному макросостоянию.

Во-вторых, стационарное решение кинетического уравнения с точностью до сколь угодно малых с ростом $N$ флуктуаций определяет неизменное во времени распределение частиц, тогда как следующая из распределения Гиббса равновероятность микросостояний означает постоянную смену во времени всех возможных при заданных внешних параметрах газа распределений частиц вне зависимости от их числа $N$.

Такое несоответствие является результатом взаимодействия частиц, определяемого интегралом столкновений в (3) и приводящего к корреляции их импульсов, тогда как равновероятность микросостояний в (2) возможна только при условии их полной независимости.

**Безразличное «равновесие».** При выполнении условия

$$Z_w \gg Z_n \tag{12}$$

или при полном отсутствии межчастичных столкновений поведение каждой частицы определяется только ее взаимодействием с термостатом. Следовательно, все случайные величины $p_i(t)$ можно считать независимыми и характеризовать состояние газа произведением одночастичных функций распределения (2), т. е. распределением Гиббса. Разумеется, это возможно только в предположении, что столкновения со стенками формируют одночастичную функцию распределения $W_m(t)$. Для такого газа условие (11) в общем случае не выполняется вследствие постоянной смены состояний, различающихся распределением частиц в $p$-пространстве. Следовательно, в отличие от столкновительного газа здесь

$$df_m(p) = NdW_m(p) \tag{13}$$

может означать лишь среднее по времени число частиц в элементе скоростного объема.

Каким термином можно обозначить это состояние, если предположить возможность его реализации при достаточно больших $N$ в некотором объеме $V$?

Если считать макросостояниями состояния, соответствующие различным вариантам энергетического спектра частиц (8), то они будут характеризоваться числом микросостояний:

$$\gamma = \Delta\Gamma_s/\Delta\Gamma_i = \left[(4\pi\Delta p)^N \prod_{s=1}^{N} p_s^2\right] \Big/ \left[\prod_{i=1}^{3N} \Delta p_{ix}\Delta p_{iy}\Delta p_{iz}\right]. \tag{14}$$

Однако выделять, следуя методу Больцмана, в качестве равновесного макросостояние, соответствующее максимуму величины $S = k\ln\gamma$, мы не можем, поскольку в (8), характеризующем все возможные состояния, фигурирует температура $T$. В методе Больцмана, хотя и вводится понятие энтропии неравновесного состояния, температурой, естественно, характеризуется только равновесное.

Но даже если пренебречь этим обстоятельством, то за равновесное мы должны принять макросостояние с энергетическим спектром частиц, существенно отличающимся от максвелловского. Из (14) следует, что максимальное число микросостояний будет соответствовать области фазового объема в окрестности равных $p_s$. Приблизительная оценка для $N = 126$ и $E = 340$ (в условных единицах) дает различие $d\Gamma_s = (4\pi dp)^N \prod p_s^2$ в десять порядков для варианта равных $p_s$ и $p_s$, соответствующих гистограммному представлению распределения Максвелла с шагом $\Delta E = 0{,}25$. С ростом $N$ и для меньших $\Delta E$ это различие возрастает.

Строго говоря, для энергетического спектра частиц с неравными $p_s$ $d\Gamma_{\text{eff}} = d\Gamma_s N!$, а для равных $p_s$ $d\Gamma_{\text{eff}} = d\Gamma_s$, поскольку все частицы находятся в одном слое $4\pi p_s^2 dp_s$, и (14) в этом случае включает и микросостояния, отличающиеся перестановками частиц. Однако в классических условиях непрерывного изменения энергии можно говорить лишь о различиях в энергиях частиц, ибо даже для двух частиц вероятность иметь равные энергии равна нулю. Поэтому приведенная оценка позволяет судить о различии $d\Gamma_s$ для частиц с близкими к равным энергиями и частиц с распределением, близким к максвелловскому. Оно не будет зависеть от того, учитываются ли микросостояния, различающиеся перестановками частиц, или считаются одним и тем же микросостоянием.

Таким образом, следующая из распределения Гиббса равновероятность микросостояний означает, что поведение газа во времени характеризуется своего рода «безразличным» равновесием. Его фазовая точка в среднем одинаковое время пребывает в каждом элементе $d\Gamma_i = \prod dp_i$ объема шарового гиперслоя, прилегающего к гиперповерхности средней энергии. При этом максимум времени пребывания соответствует состояниям в окрестности равных энергий частиц, где это время на много порядков превышает таковое для состояния, характеризуемого стационарным решением кинетического уравнения Больцмана.

Состояние такого газа является лишь своего рода индикатором состояния термостата. Действительно, как не имеет смысла говорить о равновесном состоянии одной частицы, так бессмысленно говорить и о равновесном (а следовательно, и о неравновесном) состоянии $N$ таких невзаимодействующих частиц, поскольку они фактически не образуют единой макроскопической системы, а представляют набор независимых частиц в потенциальном ящике. Для них не имеет смысла понятие релаксации к равновесному макросостоянию: какое бы начальное состояние мы не взяли, оно будет соответствовать одному из микросостояний, определяемых распределением (2). Ни кинетическое уравнение Больцмана, ни его $H$-теорема неприменимы для анализа поведения такого ансамбля. Строго говоря, такой газ не может рассматриваться как целое. В отличие от столкновительного газа, в котором поведение каждой частицы определяется ансамблем, здесь *поведение ансамбля определяется независимым поведением его частиц*. Строго говоря, такую группу частиц нельзя называть ансамблем.

**Заключение.** Таким образом, распределение Гиббса характеризует статистическое состояние набора невзаимодействующих частиц, поведение каждой из которых определяется только воздействием термостата. Это состояние не обладает признаками равновесного, к такой группе частиц неприменимо кинетическое уравнение Больцмана и его $H$-теорема.

Идеальный газ, кинетика которого описывается уравнением Больцмана, в стационарном состоянии как целое не может характеризоваться распределением Гиббса, поскольку это распределение не согласуется с физическим смыслом процесса, описываемого кинетическим уравнением, и с физическим смыслом его стационарного решения.

Если, как показывает проведенный выше анализ, даже столкновительное взаимодействие, порождая корреляцию случайных величин $p_s(t)$, нарушает равновероятность микросостояний, то тем более этого следует ожидать при постоянном взаимодействии частиц системы. Это согласуется с известными результатами компьютерных экспериментов по исследованию стохастизации систем постоянно взаимодействующих частиц (задача Ферми – Паста – Улама). В результате можно утверждать, что распределение Гиббса в общем случае не описывает состояния статистического равновесия многочастичных динамических систем. Многочастичная функция распределения для любого макроскопического тела, как и в рассмотренном случае идеального газа, должна зависеть от координат и импульсов не только посредством энергии.

**Об экспериментальном подтверждении.** Возможным вариантом может быть исследование поглощения монохроматического излучения в пределах доплеровской линии поглощения газа в случае, когда $Z_n \gg Z_w$, и в обратном ему случае. В обоих случаях световой пучок должен взаимодействовать с одним и тем же количеством атомов, что может быть достигнуто изменением $V$. Количество это должно быть достаточно велико во избежание больших флуктуаций полной энергии.

При $Z_n \gg Z_w$ флуктуации излучения на выходе газовой кюветы должны быть существенно менее выражены, чем в обратном случае, вследствие стабильности энергетического спектра частиц.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. **Ландау Л. Д., Лившиц Е. М.** Статистическая физика. М.: Наука, 1995. Ч. 1.
2. **Левич В. Г.** Курс теоретической физики. М.: Физматгиз, 1962. Т. 1.
3. **Балеску Р.** Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Т. 2. (Balescu R. Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics. N. Y.: Wiley-Interscience Publ., 1975).



*Поступила в редакцию 21 июня 1999 г.*