С. Б. Московский

Распределение Максвелла и парадоксы классической статистики

В обосновании статистической физики для систем, подчиняющихся законам классической механики, имеется много неясностей и противоречий [1, 2]. Несмотря на это, основные результаты классической статистики (статистической механики) в настоящее время не могут считаться недостоверными, поскольку имеют многочисленные экспериментальные подтверждения и логическую взаимосвязь с другими разделами физики (термодинамикой, физикой твердого тела и т.д.). Противоречия с опытом возникают лишь тогда, когда перестают работать законы классической механики и на первый план выступают специфические квантовые эффекты, но в этом случае, соответственно, уже нельзя говорить о классической статистике.

Вопрос о противоречиях классической статистической физики, таким образом, на сегодняшний день не является проблемой фундаментальной науки, но сохраняет исключительно важное методической значение. Он не может быть обойден при изучении физики в вузе, поскольку без определенного взгляда на правомерность использования статистических методов и границы их применимости невозможно формирование целостной физической картины мира.

Целью настоящей работы является обобщение опыта в подходе автора к означенной проблеме при изложении курса статистической физики и термодинамики, читаемого на физико-математическом факультете ЯГПУ (см. также [3]), и демонстрация данного подхода на примере вывода и анализа физического смысла распределения Максвелла.

Анализ трудностей в обосновании классической статистики следует начать с *эргодической гипотезы* Л. Больцмана [4], заключающейся в том, что замкнутая механическая система с большим числом степеней свободы в процессе своей временной эволюции проходит через *все* микросостояния, допустимые начальными условиями. Это означает, что динамические переменные системы (обобщенные координаты q_i и обобщенные импульсы p_i) с течением времени принимают все возможные значения на эргодической поверхности

$$H(q, p) = E, \qquad (1)$$

где $H(q, p)$ — функция Гамильтона системы, E — полная энергия, соответствующая заданным начальным условиям.

В случае если эргодическая гипотеза справедлива, становится возможным введение непрерывного статистического ансамбля (бесконечного множества тождественных систем, для которых начальные условия пробегают все возможные значения), и непрерывной функции распределения вероятностей $\rho(q,p)$. Это, в свою очередь, позволяет доказать теорему Лиувилля, получить равновесные функции распределения конкретного вида и обосновать основные законы статистической механики и статистической термодинамики.

Однако в 1913 году А. Розенталем и М. Планчерелем было доказано, что для систем, подчиняющихся уравнениям движения классической механики (уравнениям Гамильтона), *эргодическая гипотеза неверна.* Иными словами, обоснование статистического метода при помощи представления о непрерывном ансамбле с точки зрения классической механики неправомерно.

Если постулировать эргодическую гипотезу, игнорируя ее противоречие с классической механикой, то мы сохраняем строгое обоснование статистической механики и термодинамики, сохраняем наглядность механических моделей материи, но изначально теряем надежду на *полное* соответствие между предсказаниями статистической теории и классической механики. Следовательно, мы должны быть готовы к возникновению теоретических парадоксов — явных несоответствий в выводах собственно классической механики и строящейся на ее основе классической статистики.

Прежде чем перейти к перечислению наиболее известных парадоксов, заметим, что описанная ситуация вовсе не является уникальной в теоретической физике. Приведем лишь один широко известный пример. Постулаты Бора о существовании в атоме стационарных электронных орбит в совокупности с законами классической механики позволяют построить теорию атома водорода, предсказания которой соответствуют экспериментальным данным. В то же время сами постулаты Бора не только не вытекают из классической механики и электродинамики, но и входят в явное противоречие с ними. Развитие квантовой механики сняло данное противоречие, но вместе с тем привело к отказу от наглядной «планетарной» модели атома и представления о микрочастицах как локализованных в пространстве корпускулах.

Для классических систем справедлива *теорема возврата Пуанкаре*, которая утверждает, что замкнутая система, начинающая движение из произвольного микросостояния, окажется в области состояний, сколь угодно близких к начальному, в течение конечного времени (тем большего, чем точнее степень приближения) [2]. Для введения непрерывного статистического ансамбля П. и Т. Эренфесты использовали так называемую *квазиэргодическую гипотезу* [5], согласно которой замкнутая система с течением времени проходит через состояния, сколь угодно близкие к любому состоянию на эргодической поверхности (1). Легко видеть, что данное условие является менее жестким по сравнению с эргодической гипотезой и выполнимым для классических систем, что следует непосредственно из теоремы Пуанкаре.

Однако время возврата Пуанкаре, вычисленное для реальных физических систем с разумной степенью точности воспроизведения начальных координат и скоростей [2], настолько велико, что несопоставимо не только с наблюдающимися на опыте временами релаксации, но и с временем существования Вселенной! Поэтому сделанный выше вывод о неправомерности обоснования статистической физики в рамках классической механики остается в силе.

На теореме возврата Пуанкаре основывается известный *парадокс возврата Цермело (1896 г.)*. Рассмотрим сильно неравновесную замкнутую механическую систему (например, молекулярный газ с неравномерной по объему концентрацией). В соответствии с законами статистической механики такая система должна стремиться к равновесному состоянию, при этом ее энтропия должна монотонно (с точностью до флуктуаций) возрастать до достижения максимального значения в равновесии. Однако, в соответствии с теоремой Пуанкаре, по истечении конечного промежутка времени система окажется в состоянии, близком к начальному, то есть энтропия должна периодически возвращаться к начальному значению. Вероятность возврата по порядку величины может быть оценена как отношение времени релаксации к времени возврата Пуанкаре, то есть является настолько малой величиной, что ее учет не имеет физического смысла. Тем не менее, противоречие между предсказанием классической механики (теорема возврата) и возрастанием энтропии принципиально неустранимо.

Другим ярким примером противоречия статистической необратимости и классической механики является *парадокс обратимости Лошмидта (1876 г.)*.

Известно, что уравнения движения классической механики инвариантны относительно изменения знака времени ($t \to -t$). Это означает, в частности, что если в произвольный момент времени изменить направления скоростей всех частиц системы на противоположные: $\vec{v} \to -\vec{v}$, то система, начиная с этого момента, будет в обратном направлении проходить через те же состояния, через которые она проходила до момента t, то есть возрастание энтропии должно смениться убыванием, что с точки зрения статистической механики (кинетического уравнения и H — теоремы Больцмана) невозможно. Здесь мы также сталкиваемся с неразрешимым в рамках классической статистики парадоксом, хотя реальная вероятность даже не абсолютно точного, а достаточно приближенного случайного обращения скоростей сравнима с вероятностью возврата Пуанкаре.

Рассмотрим более подробно противоречие между классической механикой и статистической теорией на примере *распределения Максвелла по скоростям*.

Простейший вывод распределения Максвелла основывается на следующих предположениях и рассуждениях.

1. В системе, содержащей чрезвычайно большое количество молекул, их движение в результате множества столкновений столь сложно и запутано, что состояние отдельной частицы можно считать статистически независимым от состояний остальных частиц. Это, в частности, означает, что в равновесии распределение вероятности по скоростям для одной молекулы не зависит от скоростей других молекул и характеризует состояние системы в целом, так как вероятность иметь компоненты скорости в декартовой системе координат в любых заданных интервалах $v_x \div v_x + dv_x$, $v_y \div v_y$, $v_z \div v_z + dv_z$ для всех частиц должна быть одинаковой (если рассматривать систему, состоящую из одинаковых частиц). Таким образом, можно ввести функцию распределения по скоростям

$$f(\vec{v}) = \frac{dN(\vec{v})}{Nd\vec{v}}, \qquad (2)$$

выражающую отношение количества частиц $dN(\vec{v})$ с компонентами скорости в интервалах $v_x \div v_x + dv_x$, $v_y \div v_y$, $v_z \div v_z + dv_z$ к полному количеству частиц N и элементу объема в пространстве скоростей, построенному на приращениях d_x, d_y, d_z:

$$d\vec{v} \equiv dv_x dv_y dv_z.$$

Величина

$$f(\vec{v})d\vec{v} = \frac{dN(\vec{v})}{N}$$

выражает вероятность для произвольной молекулы иметь скорость с компонентами в заданных интервалах.

2. Значения отдельных компонент скорости молекулы независимы друг от друга, поэтому функцию распределения (2) можно представить в виде произведения

$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z)\,. \qquad (3)$$

3. В силу изотропности пространства все функции φ в (3) одинаковы и должны обладать свойством

$$\varphi(v_x) = \varphi(-v_x)$$

(плотность вероятности одинакова для равных по величине и противоположных по направлению скоростей). Последнее равносильно тому, что в качестве аргумента функций φ и f можно использовать квадрат скорости:

$$\varphi = \varphi(v_x^2)\,; \qquad f = f(v^2)\,.$$

С учетом этого (3) принимает вид

$$f(v^2) = \varphi(v_x^2)\varphi(v_y^2)\varphi(v_z^2)\,. \qquad (4)$$

Простейшей функцией, удовлетворяющей (4), а также очевидному равенству

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\,,$$

является функция

$$\varphi(v_x) = A\,e^{-\alpha v_x^2}\,, \qquad (5)$$

или для f:

$$f(\vec{v}) = A^3\,e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}\,, \qquad (6)$$

где A и α — положительные величины, не зависящие от скорости (знак «-» в показателе экспоненты необходим для того, чтобы функция распределения не возрастала неограниченно при увеличении скорости). Это и есть равновесное распределение по скоростям для классической системы с большим числом частиц.

Для того чтобы придать (5-6) окончательный вид распределения Максвелла, нужно выразить A и α через макроскопические (термодинамические) параметры системы. Вычислим среднюю энергию поступательного движения молекулы при помощи распределения (6):

$$\bar{\varepsilon} = \frac{m}{2}\iiint_{-\infty}^{\infty}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\,e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}\,d\vec{v} = \frac{3mA^3\pi^{3/2}}{4\alpha^{5/2}} \qquad (7)$$

(m — масса молекулы).

В соответствии с условием нормировки

$$A^3\iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}\,d\vec{v} = A^3\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2} = 1\,, \qquad (8)$$

что позволяет переписать (7) в виде

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3m}{4\alpha}\,.$$

Сравнивая данное выражение с известным значением средней энергии одноатомной молекулы: $\bar{\varepsilon} = 3kT/2$, находим

$$\alpha = \frac{m}{2kT}\,,$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура системы. Зная α, из условия нормировки (8) получаем

$$A = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\,.$$

Таким образом, классическое распределение Максвелла по скоростям (6) после подстановки α и A принимает вид

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}}\,. \qquad (9)$$

Поскольку функция $f(\vec{v})$ зависит только от величины скорости $(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ и не зависит от направления, можно перейти от вероятности для молекулы иметь скорость в элементе объема $d\vec{v}$, прилегающем к точке пространства скоростей, заданной вектором $\vec{v}(v_x v_y v_z)$, к вероятности значения скорости из объема шарового слоя радиуса v толщиной dv $(4\pi v^2 dv)$:

$$f(\vec{v})\,d\vec{v} \rightarrow 4\pi v^2 f(v)\,dv\,,$$

то есть к вероятности значений модуля скорости в интервале $v \div v + dv$:

$$\tilde{f}(v)\,dv = 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,dv\,. \qquad (10)$$

Зададимся вопросом, соответствует ли проведенный нами вывод распределений (9-10) законам классической механики? Вернемся к сделанным в начале вывода предположениям. Третье из них (об изотропности пространства) вполне соответствует классической механике. Первые два предположения (о независимости скоростей молекул друг от друга и независимости компонент скорости отдельной молекулы) можно объединить и кратко сформулировать следующим образом: движение в системе, состоящей из большого количества молекул, носит случайный характер.

Это утверждение противоречит классическому детерминизму, заключающемуся в единственности решения системы уравнений движения при задании полного набора начальных условий. Однако прежде чем подвергнуть сомнению законность предположения о статистическом характере движения больших систем, заметим, что классический (лапласовский) детерминизм, в свою очередь, противоречит здравому смыслу.

Предположение о случайном характере изменения скалярной величины в большом ансамбле, элементы которого независимы друг от друга, в теории вероятностей немедледленно приводит к распределению (5), которое совпадает с нормальным распределением Гаусса.

В чем же проявляется противоречие между распределением Максвелла и классическими законами движения? На занятиях по теме «Распределение Максвелла» студенты часто задают вопрос: как объяснить, что распределение Максвелла предсказывает сколь угодно большие значения скоростей молекул с отличной от нуля вероятностью? Действительно, согласно (5-6, 9-10), вероятность быстро убывает с увеличением значения скорости, но не обращается в нуль вплоть до бесконечности, в том числе при таких скоростях, для которых энергия одной молекулы может во сколько угодно раз превышать среднюю энергию всей системы. С точки зрения механики (и здравого смысла) это невозможно.

Однако статистический (вероятностный) подход допускает такие состояния, пусть и с чрезвычайно малой вероятностью.

В [6] из отмеченного обстоятельства делается вывод о том, что распределение Максвелла не имеет смысла при больших скоростях.

Мы склонны высказаться иначе. Данное противоречие стоит в одном ряду с рассмотренными выше парадоксами классической статистики, так как является прямым следствием произвольности синтеза статистического подхода с моделью системы, описываемой классической механикой. Иными словами, если мы принимаем предположение о случайном характере движения молекул, то распределение Максвелла имеет смысл во всей области значений скоростей, но при этом нужно иметь в виду, что статистическая трактовка законов движения изначально противоречит основам классической механики.

Из всего изложенного выше можно заключить, что построение статистической теории на основе классической механики возможно только при условии принятия дополнительного предположения, не являющегося следствием самой механики, более того — противоречащего некоторым ее основополагающим принципам.

Насколько глубоко это противоречие? Не следует ли вообще отказаться от какой-то из двух теорий? Известно, что как классическая механика — для макроскопических систем, так и статистическая механика и вытекающая из нее термодинамика — для систем с большим числом частиц — имеют надежные экспериментальные подтверждения, то есть каждая из теорий имеет свои границы применимости. Для более точного определения этих границ важно сослаться на другой вывод распределения Максвелла, проделанный Больцманом (приведенные выше рассуждения практически воспроизводят первоначальный вывод Максвелла). Больцман учитывал (см. [6, С. 74]), что механизмом установления равновесного распределения по скоростям являются столкновения молекул. Рассматривая парные столкновения молекул со скоростями из элементов объема $d\vec{v}$ и $d\vec{v}_1$, прилегающих соответственно к точкам, задаваемым векторами $\vec{v}$ и $\vec{v}_1$, он исходил из принципа детального равновесия, который требует равенства числа соударений $(\vec{v},\vec{v}_1) \to (\vec{v}',\vec{v}_1')$ (прямых) и числа соударений $(\vec{v}',\vec{v}_1') \to (\vec{v},\vec{v}_1)$ (обратных), причем соответствующие элементы объема пространства скоростей должны быть связаны равенством, вытекающим из теоремы Лиувилля:

$$d\vec{v}\,d\vec{v}_1 = d\vec{v}'d\vec{v}_1'\,,$$

а для скоростей до и после столкновения должны быть выполнены законы сохранения энергии и импульса:

$$v^2 + v_1^2 = (v')^2 + (v_1')^2\,,$$
$$\vec{v} + \vec{v}_1 = \vec{v}\,' + \vec{v}_1\,'.$$

Из принципа детального равновесия Больцман вывел распределение Максвелла (9). Этот результат позволяет заключить, что *распределение Максвелла по скоростям совместимо с выполнением законов сохранения энергии и импульса.*

Последнее обстоятельство является решающим аргументом в пользу совместного использования механической модели и статистического метода для молекулярных систем.

В заключение остановимся еще на одном, пожалуй, наиболее известном, парадоксе классической статастики — *на проблеме тепловой смерти Вселенной.*

Наблюдаемую нами Вселенную мы должны считать системой замкнутой (любой мыслимый внешний объект по определению может быть включен в состав самой системы) и неравновесной. Необратимое возрастание энтропии в замкнутой системе по законам статистической физики и термодинамики должно привести в конце концов к полному равновесию, то есть к состоянию максимального хаоса при заданной энергии (тепловая смерть). Парадокс заключается в том, что начальное состояние Вселенной, естественным следствием которого являлось бы наблюдаемое ныне состояние, не могло возникнуть в результате внутренних процессов, так как они должны сопровождаться только возрастанием энтропии.

Парадокс тепловой смерти замечателен тем, что представляет собой первую научную постановку вопроса о происхождении Вселенной. В настоящее время данный вопрос остается открытым, но, во всяком случае, можно уверенно утверждать, что на начальном этапе эволюции Вселенной не действовали законы классической механики, то есть проблема происхождения Вселенной выходит за рамки классической статистики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
2. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973.
3. Московский С.Б. Курс статистической физики и термодинамики. Ярославль: Изд-во ЯГПУ, 1998.
4. Boltzmann L. Akad. Wien Sitz., B. 63, S. 679, 1871.
5. Ehrenfest P., Ehrenfest T. Enzyklopadie der mathematischen Wissenschaften, Bd. IV, Art. 32, 1912.
6. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. II: Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1990.

М. З. Федорова, О. В. Устюкова, О. Н. Прохоркова

Высказывания и афоризмы как средство экологического воспитания

Неотъемлемой частью общественной и индивидуальной нравственности является внутреннее побуждение «помогать любой жизни» и жить сообразно с природой. Формирование природоохранных навыков — как одна из сторон экологического воспитания — важная задача в работе школьного учителя. Жизнь показывает: знание того, «что такое хорошо и что такое плохо», не всегда руководит человеческими поступками и действиями. Необходимо единство и целостность чувства и рассудка, мотива и поступка. Эта мысль выражена в словах Д. Рескина: «Все усилия при воспитании окажутся тщетны, пока вы не научите ваших воспитанников любить поле, птиц и цветы». Хорошими помощниками педагогу, позволяющими пробудить «разум сердца», являются изречения народной и «книжной» мудрости. Они имеют не только познавательное, но и воспитательное значение. В пословицах, поговорках и высказываниях собран воедино многовековой опыт, думы народа о различных природных явлениях. Спектр экологических проблем достаточно широк, мы разбили выбранные нами выражения на две группы: 1) охрана природных богатств, 2) природные явления, взаимосвязи в природе. Их можно использовать для иллюстрации отдельных положений изучаемого на уроках материала, в качестве тезисов, которым школьники должны дать пояснение, как эпиграфы к творческим работам и материал для стенгазет, листовок, бюллетеней, при непосредственном общении учителя и учеников.