УДК 531.01

Кинетика бесстолкновительного газа: выравнивание температуры, возрастание грубой энтропии и парадокс Гиббса

В. В. Козлов
Математический институт им. В. А. Стеклова РАН
119991, Россия, г. Москва, ул. Губкина, 8
kozlov@pran.ru

Получено 2 июня 2009 г.

В работе рассматривается модель Пуанкаре о динамике бесстолкновительного газа в прямоугольном параллелепипеде с зеркальными стенками. Обсуждается вопрос о выравнивании плотности и температуры такого газа, а также условия монотонного возрастания грубой энтропии. Все эти эффекты позволяют по-новому взглянуть на классический парадокс Гиббса о смешении газов.

Ключевые слова: бесстолкновительный газ, грубая энтропия, парадокс Гиббса

V. V. Kozlov

Kinetics of collisionless gas: equalization of temperature, growth of the coarse-grained entropy and the Gibbs paradox

The Poincaré model for dynamics of a collisionless gas in a rectangular parallelepiped with mirror walls is considered. The question on smoothing of the density and the temperature of this gas and conditions for the monotone growth of the coarse-grained entropy are discussed. All these effects provide a new insight of the classical paradox of mixing of gases.

Keywords: collisionless gas, coarse-grained entropy, Gibbs paradox
Mathematical Subject Classifications: 37A60, 60K35, 70H05, 82B30, 40A99

1. Выравнивание плотности. Хорошо известно, что бесстолкновительный газ в прямоугольном параллелепипеде Π с зеркальными стенками *необратимо* стремится его равномерно заполнить. Единственное условие состоит в том, что начальная плотность распределения ρ_0 есть функция, суммируемая во всем фазовом пространстве $\Gamma = \Pi \times \mathbb{R}^n$ ($n = \dim \Pi$).

Эволюцией плотности $\rho_t(x, p)$ управляет обычное уравнение Лиувилля с учетом закона упругого отражения от границы Π. Свойство равномерного заполнения является частным случаем утверждения о *слабой сходимости*: для любой «пробной» функции $\varphi\colon \Gamma \to \mathbb{R}$

$$\lim_{t\to\pm\infty} \int\limits_{\Gamma} \rho_t \varphi \, d^n x \, d^n p = \int\limits_{\Gamma} \overline{\rho} \varphi \, d^n x \, d^n p. \tag{1}$$

Неотрицательная функция $\overline{\rho}$ — первый интеграл уравнений движения частиц в ящике — четная функция от импульсов $p_1, \ldots, p_n$. Ее естественно интерпретировать как плотность вероятностного распределения в состоянии *статистического* (*теплового*) равновесия. Формула (1) доказана для вполне интегрируемых систем самого общего вида [1]. Конечно, если $\rho_0 \in L_\alpha$, то пробные функции φ в (1) следует брать из L_β, $\alpha^{-1} + \beta^{-1} = 1$; если $\alpha = 1$, то $\beta = \infty$.

Положим

$$u_t(x) = \int\limits_{\mathbb{R}^n} \rho_t(x, p) d^n p; \tag{2}$$

это — плотность частиц газа в сосуде в момент времени t. Ясно, что $u_t \geqslant 0$ и

$$\int\limits_{\Pi} u_t(x) d^n x = 1.$$

Каждому вероятностному распределению можно сопоставить его энтропию (возможно, бесконечную). Хорошо известно, что *тонкая* энтропия

$$-\int\limits_{\Gamma} \rho_t \ln \rho_t \, d^n x \, d^n p$$

не меняется со временем. Формула (2) задает один из естественных способов *огрубления* плотности. В частности, *грубая энтропия* (в конфигурационном пространстве)

$$s_t = -\int u_t \ln u_t \, d^n x, \tag{3}$$

вообще говоря, непостоянная функция времени. Формула (3) задает *удельную* энтропию. Часто интеграл (3) умножают на N — число частиц в сосуде. Для континуума частиц число частиц N имеет, конечно, условный характер; оно пропорционально массе газа.

Известно, что при $t \to \pm\infty$ плотность газа в конфигурационном пространстве u_t слабо сходится к

$$\overline{u} = (\operatorname{vol} \Pi)^{-1}.$$

При некоторых дополнительных условиях, указанных в [2], можно утверждать наличие равномерной сходимости

$$u_t(x) \to \overline{u}.$$

Таким образом,

$$\lim_{t\to\pm\infty} s_t = \overline{s} = \ln(\operatorname{vol}\Pi). \tag{4}$$

С одной стороны, эта формула вполне отвечает равновесной феноменологической термодинамике. Действительно, термодинамическая энтропия идеального газа есть сумма двух слагаемых: одно из них совпадает с (4), а второе пропорционально логарифму от абсолютной температуры. Однако в ряде важных случаев (например, при адиабатическом расширении газа после снятия перегородки) средняя кинетическая энергия (а следовательно, и температура) не меняется.

С другой стороны, соотношение (4) противоречит традиционным (и неточным) представлениям об однонаправленности эволюции («стреле времени»). Кроме этого, энтропия (3) не всегда монотонно возрастает при увеличении $t \geqslant 0$. Противоречащий пример указан в [3].

2. Выравнивание температуры. Предположим теперь, что

$$E = \int\limits_{\Gamma} H\rho_0\, d^n x\, d^n p < \infty, \tag{5}$$

где $H = p^2/(2m)$ — кинетическая энергия частицы. Этот интеграл — средняя кинетическая (внутренняя) энергия газа в начальный момент времени. Поскольку частицы не покидают Π и при отражении от стенки величина скорости не меняется, то внутренняя энергия газа не меняется со временем.

Пусть D — измеримая область внутри Π. Положим

$$K_D(t) = \int\limits_{D\times\mathbb{R}^n} H\rho_t\, d^n x\, d^n p. \tag{6}$$

Это — внутренняя энергия газа, частицы которого в момент времени t лежат в области D. Ясно, что $K_\Pi = E$.

Теорема 1. *Пусть выполнено условие* (5). *Тогда*

$$\lim_{t\to\pm\infty} K_D(t) = \frac{\operatorname{vol} D}{\operatorname{vol}\Pi} E.$$

Это означает, что с возрастанием времени количество тепла в области D становится пропорциональным объему области. Попросту говоря, происходит *необратимое* выравнивание температуры газа по всему объему сосуда.

Последнее высказывание имеет точный смысл для канонического распределения Гиббса

$$\rho = \frac{e^{-H/(kT)}}{\int\limits_{\Gamma} e^{-H/(kT)}\, d^n x\, d^n p},$$

где T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. Для этого распределения справедлива формула

$$\frac{K_D}{\operatorname{vol} D} = nkT.$$

Теорема 1 выводится из следующих соображений. Запишем интеграл (6) в следующем виде:

$$\int\limits_{\Gamma} H\rho_t\varphi\, d^n x\, d^n p,$$

где φ — характеристическая функция области D. Поскольку H — первый интеграл уравнений движения, то функция $H\rho_t$ удовлетворяет уравнению Лиувилля. Ясно, что $\varphi \in L_\infty$, а $H\rho_0 \in L_1$ (согласно условию (5)). Следовательно, согласно общей теореме о слабой сходимости решений уравнения Лиувилля для вполне интегрируемых систем [1],

$$K_D(t) \to \int\limits_{\Gamma} H\overline{\rho}\varphi\, d^n x\, d^n p = \int\limits_{D\times\mathbb{R}^n} H\overline{\rho}\, d^n x\, d^n p \tag{7}$$

при $t \to \pm\infty$. Так как $\overline{\rho}$ не зависит от x, то интеграл справа в (7) равен

$$\operatorname{vol} D \int\limits_{\mathbb{R}^n} H\overline{\rho}\, d^n p. \tag{8}$$

С другой стороны, поскольку внутренняя энергия не зависит от времени, то

$$E = \int\limits_{\Gamma} H\overline{\rho}\, d^n x\, d^n p = \operatorname{vol}\Pi \int\limits_{\mathbb{R}^n} H\overline{\rho}\, d^n p. \tag{9}$$

Сопоставляя (8) и (9), получим заключение теоремы 1.

3. Возрастание грубой энтропии. Рассмотрим частный случай, когда $\rho_0 = hg$, где h — четная неотрицательная суммируемая функция в $\mathbb{R}^n = \{p\}$, причем

$$\int h\, d^n p = 1,$$

а g — интегрируемая функция, заданная в Π. Ясно, что в ходе эволюции бесстолкновительного ансамбля распределение частиц по импульсам не меняется и по сути дела все сводится к задаче о выравнивании плотности в Π.

Особое значение имеет случай, когда h — плотность *нормального* распределения с дисперсией $\sigma^2 \neq 0$. Другими словами, мы предполагаем, что частицы распределены по скоростям в соответствии с законом Максвелла; здесь $\sigma^2 = kT$, где T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. Как показано в [4], плотность газа в конфигурационном пространстве удовлетворяет обратимому по времени уравнению теплопроводности

$$u'_t = t\sigma^2 \Delta u \tag{10}$$

с граничным условием Неймана

$$\left.\frac{\partial u}{\partial n}\right|_{\partial\Pi} = 0. \tag{11}$$

Смысл условия (11) вполне понятен: нет потока частиц через границу сосуда.

Покажем, что в этом случае грубая энтропия (3) возрастает (убывает) при $t \geqslant 0$ ($t \leqslant 0$). Действительно, при $t \neq 0$ решение уравнения (10) будет аналитическим. Далее,

$$\dot{s} = -\int u'_t \ln u_t\, d^n x - \int u'_t\, d^n x.$$

Ввиду уравнения (10) и граничного условия (11), второй интеграл справа, очевидно, равен нулю. С другой стороны, по формуле Грина с учетом условия (11),

$$\int (\Delta u) \ln u \, d^n x = -\int \frac{1}{n} \sum \left(\frac{\partial u}{\partial x_j} \right)^2 d^n x.$$

Следовательно, $\dot{s} \geqslant 0$ ($\leqslant 0$) при $t > 0$ ($t < 0$).

Конечно, во всех случаях имеет место строгое неравенство, за исключением равновесного состояния, когда $u \equiv \overline{u} = \mathrm{const}$. Что и требовалось.

Это наблюдение является частным случаем следующего общего результата.

Теорема 2. *Пусть $f(\cdot)$ — дважды непрерывно дифференцируемая функция, заданная на неотрицательной вещественной полуоси. Если*

$$f'' > 0 \quad (< 0),$$

то

$$\frac{d}{dt} \int\limits_{\Pi} f\left(u_t(x)\right) d^n x \leqslant 0 \quad (\geqslant 0)$$

при $t > 0$ ($t < 0$). Если $u_t \not\equiv \mathrm{const}$, то эти неравенства строгие.

Действительно, эта производная равна

$$\int u_t' f'(u) d^n x = \sigma^2 t \int (\Delta u) f'(u) d^n x = -\sigma^2 t \int f''(u_t) \sum \left(\frac{\partial u_t}{\partial x_j} \right)^2 d^n x.$$

В частности, грубая «энстрофия»

$$\frac{1}{2} \int\limits_{\Pi} u_t^2 \, d^n x$$

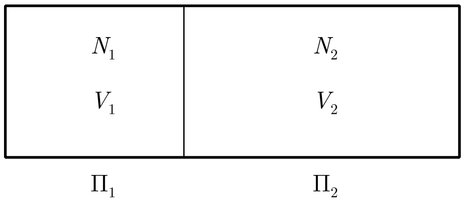
убывает при $t > 0$.

Как уже отмечалось, грубая энтропия не всегда монотонно возрастает. В книге [3] приведен пример факторизуемого распределения с кусочно-постоянной функцией h, когда грубая энтропия стремится к своему максимальному значению, периодически его достигая.

4. Парадокс Гиббса. В заключение покажем, как в рамках теории слабых пределов вероятностных распределений разрешается известный парадокс Гибсса об энтропии смешения двух одинаковых идеальных газов.

Вначале напомним суть парадокса. Рассмотрим бесстолкновительный (идеальный) газ в сосуде с объемом V, разделенный перегородкой на две части с объемами V_1 и V_2 ($V = V_1 + V_2$). Пусть температуры и давления газов с разных сторон от перегородки совпадают. Энтропии этих частей (с учетом их массы) равны $N_1 \ln V_1$ и $N_2 \ln V_2$ соответственно, где N_1 и N_2 — количества частиц в обеих частях сосуда. Далее, после быстрого снятия перегородки энтропия смеси будет, очевидно, равна $N \ln V$, где $N = N_1 + N_2$. Таким образом, получаем положительный скачок энтропии

$$N \ln V - N_1 \ln V_1 - N_2 \ln V_2. \tag{12}$$



В частности, если $V_1 = V_2$ и $N_1 = N_2$, то этот скачок равен

$$N \ln 2.$$

С другой стороны, после снятия перегородки газ по-прежнему будет в термодинамическом равновесии. Следовательно, ничего не изменилось и энтропия смеси должна остаться прежней. Однако это противоречит формуле скачка (12).

Парадоксу Гиббса посвящено большое число работ. Их систематический анализ можно найти в двух монографиях на русском языке [5, 6]. Среди недавних публикаций на эту тему упомянем работы [7, 8].

Считается, что парадокс Гиббса можно объяснить только в рамках квантовой статистики, вычисляя аддитивную постоянную, с точностью до которой определяется энтропия. Наша точка зрения состоит в том, что энтропия смеси одинаковых газов, действительно, возрастает, а формула (12) имеет простое и прозрачное объяснение с точки зрения слабой сходимости решений уравнения Лиувилля.

При анализе парадокса Гиббса упускают из виду следующую *ключевую* деталь. До снятия перегородки мы имеем *две* различные динамические системы с конфигурационными пространствами Π_1 и Π_2. То обстоятельство, что они разделены непроницаемой перегородкой, не имеет никакого значения: динамика бесстолкновительных газов в Π_1 и Π_2 не изменится, если их разнести на существенное расстояние друг от друга. После снятия перегородки мы получаем уже *одну* динамическую систему со связным конфигурационным пространством $\Pi = \Pi_1 \cup \Pi_2$ и частицы могут двигаться (и действительно движутся) во всем параллелепипеде Π. С точки зрения кинетики утверждение о неизменности состояния газа после снятия перегородки совершенно некорректно.

В соответствии с формулой (4) при адиабатическом расширении (без притока и оттока энергии) N_1 частиц бесстолкновительного газа из Π_1 в Π его энтропия увеличивается на

$$N_1 \ln V - N_1 \ln V_1 = N_1 \ln \frac{V}{V_1}.$$

При расширении другой части газа из Π_2 в Π энтропия увеличивается на

$$N_2 \ln \frac{V}{V_2}.$$

Сумма этих чисел дает как раз (12).

При анализе статистического (теплового) равновесия полезно иметь в виду следующую конструкцию. Пусть бесстолкновительный газ в параллелепипеде Π распределен с плотностью

$$\frac{1}{V} h(p), \tag{13}$$

где $V = \operatorname{vol} \Pi$, а h — плотность нормального распределения с дисперсией $\sigma^2 = kT$. Такой газ со всех точек зрения находится в состоянии теплового равновесия с температурой T. Выделим в Π измеримую подобласть D положительной меры и рассмотрим динамику частиц газа, которые в момент времени $t = 0$ находятся в области D. *Нормированная* (удельная) плотность распределения этих частиц в начальный момент времени равна

$$\frac{\varphi h}{\operatorname{vol} D},$$

где $\varphi\colon \Pi \to \mathbb{R}$ — характеристическая функция области D. Если $\operatorname{vol} D \neq V$, то φ — существенно не постоянная функция. Следовательно, согласно п. 1, выделенная доля газа не находится в статистическом равновесии и его плотность как функция времени слабо сходится к функции (13). Таким образом, частицы газа, первоначально находящиеся в D, необратимо стремятся равномерно заполнить весь объем Π, а их грубая энтропия (3) монотонно возрастает до своего максимального значения. Полное изменение грубой энтропии, очевидно, равно

$$\ln \frac{V}{\operatorname{vol} D}.$$

Поскольку h — плотность нормального распределения, то (согласно [4]) выравнивание плотности происходит сверхэкспоненциально быстро (как $e^{-\lambda t^2}$, $\lambda = \text{const} > 0$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (коды проектов 09-01-12151, 09-01-00791).

Список литературы

[1] Kozlov V. V. Kinetics of Collisionless Continuous Medium // Regul. Chaotic Dyn., 2001, vol. 6, № 23, pp. 235–251.

[2] Kozlov V. V. Notes of Diffusion in Collisionless Medium // Regul. Chaotic Dyn., 2004, vol. 9, № 1, pp. 29–34.

[3] Козлов В. В. Ансамбли Гиббса и неравновесная статистическая механика. М.–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2008.

[4] Козлов В. В. Статистические свойства биллиардов в многогранниках // Докл. РАН, 2007, т. 416, № 3, с. 302–305.

[5] Гельфер Я. М., Любошиц В. Л., Подгородецкий М. И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. Москва: Наука, 1975.

[6] Хайтун С. Д. История парадокса Гиббса. Москва: КомКнига, 2005.

[7] Маслов В. П. О новых формулах распределения для классического газа, кластеров и фазовых переходов // ТМФ, 2008, т. 157, № 2, с. 250–272.

[8] Jaynes E. T. The Gibbs Paradox // Maximum Entropy and Bayesian Methods / C. R. Smith, G. J. Erickson, P. O. Neudorfer (Eds). Dordrecht: Kluwer, 1992. P. 1–22.