

УДК 531.32

О РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИЯХ, НАЗЫВАЕМЫХ ЭНТРОПИЕЙ, ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

© 2025 г. А. М. Шматков^{а, *}

^аИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

*E-mail: shmatkov@ipmnet.ru

Поступила в редакцию 08.10.2024 г.

После доработки 14.10.2024 г.

Принята к публикации 15.10.2024 г.

Рассмотрена термодинамическая энтропия и четыре разные функции, с помощью которых ее описывают в рамках механических моделей. Показано, что все четыре варианта обладают свойствами, существенно отличающимися от свойств энтропии, введенной в термодинамике на основании экспериментальных данных. Установлено, что для соответствия подходам, используемым в термодинамике, широко применяемая механическая модель разреженного газа должна рассматривать почти исключительно процессы, предполагающие наличие внешних сил, действующих на систему. Отмечено, что такое требование позволяет по-новому подойти к применению механических моделей для исследования необратимых физических явлений.

Ключевые слова: механическая модель газа, условный максимум, энтропия, конечная вероятностная схема

DOI: 10.31857/S1026351925020057, EDN: ANCHTH

1. Введение. Слово “энтропия” было использовано для создания многих терминов. В тех случаях, когда связь этих терминов с реальными физическими системами ясна, проблем не возникает; примерами могут служить метрическая энтропия, топологическая энтропия, алгебраическая энтропия [1]. Так бывает не всегда. Еще Пуанкаре указывал на то, что энтропия, применяемая математиками в механических моделях термодинамических систем, и энтропия, используемая физиками в термодинамике, имеют существенно отличающиеся свойства [2]. Более того, в одной и той же механической модели, описывающей одни и те же физические явления, в качестве энтропии можно ввести разные функции на разных стадиях изучения, например в рамках метода Боголюбова [3]. В результате иногда возникают недоразумения. В частности, свойства гиббсовской энтропии [4] значительно отличаются от свойств энтропии, использованной Больцманом при доказательстве *H*-теоремы [3], однако правильный вывод о росте с течением времени энтропии Больцмана в гамильтоновой системе необоснованно распространяют на гиббсовскую энтропию [4].

Основная цель данной работы – показать некоторые существенные отличия ряда разных функций, которые применяют в механических моделях термодинамических систем и называют энтропией, от той энтропии, которую используют в термодинамике.

Сначала рассмотрим определение термодинамической энтропии, а также некоторые ее особенности. Потом опишем широко известную механическую модель реального разреженного газа. Далее рассмотрим четыре функции, также называемых энтропией, и укажем на разницу между их свойствами и свойствами термодинамической энтропии. Особое внимание будет обращено на проблему обратимости механических и термодинамических процессов.

Определения всех пяти видов энтропии, как и описание идеального газа, заимствованы из классических курсов физики [5] и [6]. Если бы проблема в целом носила сугубо математический характер, то можно было бы полностью избежать упоминания ряда особенностей математических моделей, связанных с этими пятью видами энтропии. Однако соответствующие сведения добавлены, поскольку цель введения данных определений в научные исследования состояла в создании описания реальных систем. Исключение сделано только для термодинамической энтропии в силу ее широкой известности. Для первых двух из оставшихся четырех видов энтропии пояснения, предшествующие определениям, взяты из тех же книг [5] и [6], что и сами определения.

В случае дискретного варианта гиббсовской энтропии известен набор аксиом, из которого вид этой функции определяется однозначно с точностью до выбора единиц измерения, что позволяет по-новому посмотреть на ее свойства. Набор был обнаружен позже введения данной энтропии в информатику, произошедшего под влиянием идей статистической физики, а потому по историческим причинам не используется в научной и учебной литературе при описании механических моделей термодинамических систем. Поэтому пояснения к двум последним видам энтропии основаны на аксиоматическом подходе, а не на традиционных соображениях качественного характера из области физики, которые можно найти в учебных пособиях [5] и [6].

Указанные особенности изложения материала никак не повлияли ни на сами определения, следующие за пояснениями, ни на анализ этих определений.

2. Термодинамическая энтропия. Энтропия S – функция состояния системы, определенная с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Разность значений S_1 и S_2 этой функции в двух равновесных состояниях выражается формулой

$$S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.1)$$

где T – температура системы, δQ – квазистатически полученное системой элементарное количество теплоты, а интеграл берется для произвольного квазистатического процесса, переводящего систему из первого состояния во второе [5].

Энтропия S адиабатически изолированной системы либо возрастает, либо остается постоянной. Следовательно, при отсутствии теплообмена с внешней средой в равновесном состоянии величина S достигает максимума.

Если с течением времени изменение параметров находящейся в равновесном состоянии изолированной системы привело к уменьшению энтропии S , то такое событие следует трактовать как флуктуацию, после окончания которой эти параметры вернутся обратно к значениям, обеспечивающим максимум энтропии S .

Определение (2.1) никак не опирается на существование молекул. Утверждение о достижении энтропией S максимума при указанных выше условиях от существования молекул тоже не зависит. Однако из опыта известно, что в равновесном состоянии при отсутствии теплообмена со стенками сосуда, содержащего разреженный газ, распределение молекул последнего по абсолютным скоростям представляет собой распределение Максвелла [5]. По этой причине можно утверждать, что энтропия S разреженного газа имеет максимально возможное значение тогда и только тогда, когда в равновесном состоянии распределение молекул по абсолютным скоростям является максвелловским.

3. Идеальный газ. Идеальным будем называть газ, молекулы которого почти всегда находятся на таких расстояниях друг от друга, что силами взаимодействия (и, следовательно, энергией взаимодействия) можно пренебречь [6].

В рамках классической механики математической моделью идеального газа служит совокупность редко сталкивающихся шаров [5], число которых равно числу рассматриваемых молекул газа. Шары полагают абсолютно упругими, а их поверхности — абсолютно гладкими [7]. Если при сделанных предположениях шары не вращались в начальный момент времени, то они не будут вращаться и во все последующие моменты [7]. В дальнейшем будем полагать, что вращение шаров отсутствует. Процессу, происходящему без подвода, а также отвода теплоты и называемому адиабатическим [5], в механической модели соответствует процесс, происходящий при неподвижных абсолютно гладких стенках содержащего газ сосуда и абсолютно упругих ударах шаров об эти стенки. Тогда механическая система является гамильтоновой [4]. Заметим, что конкретный вид уравнения состояния газа, зависящий в общем случае от наличия столкновений [4], для дальнейших рассуждений роли не играет. Необходимость рассмотрения сталкивающихся шаров, а не материальных точек, вытекает из необходимости учесть перераспределение энергии между частицами газа, что в механической системе возможно лишь при наличии косых ударов [7].

Для простоты в этой работе ограничимся рассмотрением идеального газа в количестве одного моля, выбрав тем самым число молекул постоянным и равным числу Авогадро N_A .

4. Статистическая энтропия в непрерывном случае. Обозначим посредством χ характерную длительность неравновесных процессов, которые мы намерены исследовать. Введем время $\tau \ll \chi$ и, ограничиваясь рамками классической механики, мысленно разделим динамическую систему, состоящую из всех моделирующихся молекул газа шаров, на столь малые подсистемы, чтобы они приходили в состояние статистического равновесия за время τ . Для какой-либо из этих подсистем рассмотрим пространство всех фазовых координат центров масс всех входящих в нее шаров, состоящее из пространственных координат

и импульсов этих центров. Тогда ее энтропия s_τ с точностью до произвольной аддитивной постоянной будет равна логарифму фазового объема той области этого пространства, в которой данная подсистема находится в течение почти всего интервала времени ζ , если $\tau \ll \zeta \ll \chi$. Энтропия S_τ всей рассматриваемой системы будет равна сумме указанных энтропий [6] всех подсистем и определяться формулой

$$S_\tau = \ln v + \text{const}, \quad (4.1)$$

где $v = v(t)$ – фазовый объем в пространстве размерности $6N_A$, численно равный произведению величин описанных выше объемов подсистем. В равновесном состоянии система проводит в объеме v почти все время. Из определения энтропии S_τ вытекает, что она зависит от времени непрерывно.

Возьмем сосуд, разделенный перегородкой на две половины. Пусть в одной из них находится разреженный газ в равновесном состоянии, а во второй – вакуум. Уберем перегородку, дождемся перехода газа в новое равновесное состояние и вычислим приращение энтропии.

В рамках математической модели, использующей определение (4.1) энтропии S_τ , внешние силы отсутствуют [4], а потому, согласно теореме Лиувилля для гамильтоновых систем [7], фазовый объем не изменится. Тогда не изменится и энтропия S_τ .

В рамках термодинамики при расширении газа в пустоту энтропию S с помощью формулы (2.1) вычислять нельзя [5], поскольку оно не является квазистатическим процессом. Рассмотрим процесс, при котором перегородка представляет собой поршень. Тогда можно, медленно перемещая этот поршень до положения, при котором газ займет весь сосуд целиком, и одновременно нагревая газ так, чтобы температура последнего оставалась постоянной [5], применить формулу (2.1) и получить величину приращения энтропии S .

Следовательно, энтропия S_τ , в отличие от энтропии S , не является функцией состояния, а зависит от свойств переходного процесса.

Заметим, что если рассмотреть математическую модель указанного квазистатического процесса в рамках классической механики, то энтропия S_τ вырастет [8] из-за наличия внешних сил, действующих на систему, которая уже не будет гамильтоновой.

Если же забыть о том, что расширение газа в пустоту не может быть квазистатическим и применить к нему определение (2.1), то энтропия S в результате не изменится [8], что считается типичной ошибкой учащихся [5].

5. Обратимость механических процессов и термодинамика. Для полного описания равновесного состояния фиксированного количества идеального газа достаточно указать значения двух функций состояния [5]. В частности, пара функций, состоящая из энтропии S и объема V , может быть заменена парой, состоящей из энергии E и объема V . В равновесном состоянии энтропия S газа, занимающего фиксированный объем V , всегда может быть найдена по его энергии E . Если не изменяется энергия, то не изменяется и энтропия S .

Рассмотрим две идентичные системы с равными количествами идеального газа. Пусть в начальный момент времени газ в каждой из систем находился в равновесном состоянии, занимая один и тот же объем и обладая одной и той

же энергией. Направим скорости движения молекул в первой системе в противоположную сторону. В результате энергия газа не изменится и распределение молекул газа по абсолютным скоростям останется максвелловским. Скорости же движения молекул во второй системе оставим прежними. Тогда начальный объем и начальная энергия газа в каждой из систем также останутся прежними и, следовательно, энтропия S в каждой из систем также не изменится. Тогда газ в обеих системах по-прежнему будет находиться в одном и том же равновесном состоянии. Если затем подвергнуть обе системы одним и тем же внешним воздействиям с целью перевода в новое состояние, то, поскольку равновесное состояние газа полностью определяется его объемом и энергией, никакой разницы в поведении указанных двух систем не будет.

Напротив, математическая модель газа, в которой молекулы представлены поступательно движущимися шарами, при условии замкнутости данной механической системы после замены в текущий момент времени скоростей шаров на противоположные будет последовательно проходить в обратном порядке через серию состояний, предшествовавших текущему. Такое различие объясняется [8] тем, что в термодинамике при исследовании переходов из одного равновесного состояния в другое рассматривают все возможные квазистатистические процессы [5], а в механической модели — только процесс без участия внешних сил. Кроме того, для предсказания будущего поведения принятой механической модели невозможно ограничиться знанием текущей суммарной энергии шаров и объема сосуда, в котором они движутся. Если же в ней учесть внешние силы, то обращение векторов скоростей не приведет к возврату системы в предшествующие состояния.

Следовательно, проблемы, связанные с попытками объяснить необратимость термодинамических процессов в рамках существующих механических моделей [4], вызваны несоответствием этих моделей свойствам систем, используемых в термодинамике.

6. Статистическая энтропия в дискретном случае. Введем понятие микросостояния в рамках принятой механической модели. Как было задано ранее, шары, представляющие молекулы газа, не вращаются. Тогда соответствующее каждому из шаров фазовое пространство шестимерно и состоит из трех координат и трех компонентов импульса центра масс шара. Ввиду того, что объем и полная энергия системы ограничены и постоянны, можно мысленно разделить это пространство на конечное число одинаковых фазовых ячеек так, чтобы каждый из центров масс, переходя в процессе движения из одной ячейки в другую, в любой момент времени находился внутри какой-либо единственной. Эти ячейки и представляют собой микросостояния [5].

Тогда можно определить функцию [5]

$$S_m = \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!}, \quad (6.1)$$

где N — суммарное количество частиц, M — общее число микросостояний, а натуральные числа N_1, N_2, \dots, N_M — количества частиц, находящихся в соответствующих микросостояниях [5]. Заметим, что согласно сказанному

выше $N = N_A$. Из определения энтропии S_m вытекает, что она не является непрерывной функцией времени.

Максимум $S_m^{\max} = \ln N_A!$ функции достигается при знаменателе, равном единице. Соответствующие решения не имеют ничего общего с максвелловским распределением шаров по абсолютным скоростям и не могут быть им аппроксимированы [9].

Следовательно, энтропия S_m достигает максимума не на распределении Максвелла.

7. Энтропия конечной вероятностной схемы. В рамках теории вероятностей зададим такую группу из n событий вместе с вероятностями p_1, p_2, \dots, p_n их наступления, что в каждом испытании обязательно происходит одно и только одно из указанных событий. Эта совокупность называется конечной схемой [10]. Введем три аксиомы [11], определяющие энтропию S_i .

- $S_i(p, 1-p)$ непрерывна при $0 \leq p \leq 1$ и положительна хотя бы в одной точке.
- $S_i(p_1, p_2, \dots, p_n)$ симметрична относительно p_1, p_2, \dots, p_n .
- При $n \geq 2$ и $p_n = q_1 + q_2$

$$S_i(p_1, \dots, p_{n-1}; q_1, q_2) = S_i(p_1, \dots, p_{n-1}, p_n) + p_n S_i\left(\frac{q_1}{p_n}, \frac{q_2}{p_n}\right).$$

Требования, предъявляемые к энтропии S_i в рамках первой аксиомы, вполне понятны без подробных пояснений. Вторая аксиома обеспечивает инвариантность определяемой функции относительно изменения нумерации событий в конечной схеме.

Несколько менее очевидная третья аксиома показывает, как растет энтропия S_i при увеличении количества событий в конечной схеме [11]. Эта аксиома предполагает, что значение энтропии конечной схемы, состоящей из событий $A_1, \dots, A_{n-1}; B_1, B_2$ с соответствующими вероятностями $p_1, \dots, p_{n-1}; q_1, q_2$, отличается от значения энтропии конечной схемы, состоящей из событий A_1, \dots, A_{n-1}, A_n с соответствующими вероятностями p_1, \dots, p_{n-1}, p_n , на величину, возникшую от разделения события A_n на два события B_1 и B_2 с условными вероятностями q_1/p_n и q_2/p_n . Данные вероятности названы условными, поскольку указанную величину следует учитывать только в случае реализации события A_n , вероятность чего равна p_n .

Рассмотрим процесс формирования энтропии S_i на основании данных аксиом в описанной выше механической модели газа. В начале вся совокупность шаров, не разделенная на группы, имеет нулевую энтропию $S_i(1, 0) = 0$, как и в случае любой конечной схемы с одним событием [11]. Мысленно выделим группу шаров, имеющих близкие значения кинетической энергии, и обозначим долю этой группы в общем множестве шаров через p_1 . Тогда энтропия всей совокупности шаров увеличится и будет равна $S_i(p_1, 1-p_1)$. Теперь выделим из оставшегося множества еще одну группу шаров и обозначим долю этой группы в общем числе шаров через p_2 . Энтропия S_i всей совокупности шаров опять вырастет и, согласно третьей аксиоме, станет равна сумме

$$S_i(p_1, 1-p_1) + (1-p_1)S_i\left(\frac{p_2}{1-p_1}, \frac{1-p_1-p_2}{1-p_1}\right).$$

Продолжая мысленно выделять группы шаров одну за другой, мы будем последовательно увеличивать энтропию S_i рассматриваемой механической модели. Заметим, что конечный результат зависит только от итогового количества групп и доли каждой в общей совокупности шаров, а не от порядка, в котором выделяют группы.

Доказано [11], что в общем случае функция

$$S_i(p_1, \dots, p_n) = c \sum_{j=1}^n p_j \ln \frac{1}{p_j} = -c \sum_{j=1}^n p_j \ln p_j \quad (7.1)$$

указанными тремя аксиомами определена однозначно с точностью до произвольного постоянного множителя $c > 0$. Значение этой константы зависит от выбора единиц измерения энтропии S_i и в дальнейшем будем полагать $c = 1$.

Заметим, что формула (7.1) может быть получена из соотношения (6.1), если предположить, что количество шаров в каждом из микросостояний велико [5]. Это допущение ничем не обосновано с точки зрения физики, поскольку в рамках классической механики микросостояния представляют собой воображаемые объекты [6], и объясняется только желанием исключить операции вычисления факториала [9].

Теперь зададим произвольную величину суммарной энергии E всех $N = N_A$ шаров. Выберем $K > 2$ занумерованных в порядке возрастания различных значений энергии $E_j, j = 1, \dots, K$ таким образом, чтобы

$$\frac{1}{K} \sum_{j=1}^K E_j = \frac{E}{N}. \quad (7.2)$$

Зададим начальную энергию каждого шара так, чтобы можно было распределить все шары по K группам, причем в группе с номером j находились бы шары, каждый из которых имел бы энергию, близкую к величине E_j . Найдем количества шаров в группах $N_j, j = 1, \dots, K$, доставляющие максимум энтропии (7.1), где $p_j = N_j/N_A$.

Получаем математическую задачу о поиске максимума функции

$$f(N_1, \dots, N_K) = - \sum_{j=1}^K N_j \ln N_j \quad (7.3)$$

при наличии уравнения связи

$$f_1(N_1, \dots, N_K) = \sum_{j=1}^K N_j - N = 0, \quad (7.4)$$

обеспечивающего сохранение заданного общего количества шаров, и уравнения связи

$$f_2(N_1, \dots, N_K) = \sum_{j=1}^K N_j E_j - E = 0, \quad (7.5)$$

обеспечивающего сохранение заданной суммарной энергии шаров.

Напомним некоторые утверждения, относящиеся к задаче поиска условного экстремума методом множителей Лагранжа. Для определенности будем следовать [12].

Рассмотрим функцию $K+2$ переменных

$$L(N_1, \dots, N_K, \alpha, \beta) = f + \alpha f_1 + \beta f_2. \quad (7.6)$$

Пусть набор величин $N_j^*, j = 1, \dots, K$ доставляет условный экстремум функции (7.3) при наличии связей (7.4) и (7.5). Поскольку функции (7.4) и (7.5) непрерывно дифференцируемы при любых значениях $N_j^*, j = 1, \dots, K$ и ранг матрицы Якоби

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial N_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial N_K} \\ \frac{\partial f_2}{\partial N_1} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial N_K} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \dots & 1 \\ E_1 & \dots & E_K \end{pmatrix} \quad (7.7)$$

равен двум при условии, что найдется хотя бы две группы частиц с разными энергиями, то найдутся такие множители Лагранжа α^* и β^* , что набор величин $\alpha^*, \beta^*, N_j^*, j = 1, \dots, K$ обеспечивает равенство нулю частных производных функции (7.6) по всем ее аргументам.

Значения множителей Лагранжа α^* и β^* при этом определяются однозначно. Другими словами, если соответствующие величины были просто угаданы, то они и решают задачу, а других не существует.

Обозначим второй дифференциал функции (7.6), вычисленный при фиксированных α^* и β^* по переменным $N_j, j = 1, \dots, K$ в точке $N_j^*, j = 1, \dots, K$, через $d_{NN}^2 L(N_1^*, \dots, N_K^*, \alpha^*, \beta^*)$. Так как функции (7.4) и (7.5) имеют непрерывные частные производные второго порядка при любых значениях $N_j, j = 1, \dots, K$ и ранг функциональной матрицы (7.7) равен двум при указанном выше условии, то, поскольку $d_{NN}^2 L(N_1^*, \dots, N_K^*, \alpha^*, \beta^*)$ есть отрицательно определенная квадратичная форма при любых допустимых $N_j, j = 1, \dots, K$, набор $N_j^*, j = 1, \dots, K$ доставляет функции (7.3) условный строгий максимум.

С помощью прямой подстановки можно убедиться, что при справедливости соотношения (7.2) решение задачи о поиске максимума функции (7.3) при условиях (7.4) и (7.5) дает

$$N_j^* = \frac{N}{K}, \quad j = 1, \dots, K, \quad \alpha^* = 1 + \ln \frac{N}{K}, \quad \beta^* = 0. \quad (7.8)$$

В силу приведенных выше утверждений о задаче поиска условного экстремума методом множителей Лагранжа решение (7.8) единственно и доставляет функции (7.3) условный строгий максимум. Полученное решение соответствует равномерному распределению, а формулы (7.8) можно рассматривать как результат поиска максимума функции (7.3) только при условии (7.4), без учета (7.5). Заметим, что равномерное распределение как решение задачи нахождения максимума энтропии S_j хорошо известно в теории информации [10], где не учитывают закон сохранения энергии. Поэтому максимум,

который оно доставляет, всегда не меньше того, который доставляет максвелловское распределение.

Теперь предположим, что с течением времени при условии замкнутости механической системы значительное количество шаров в результате столкновений получили энергии, заметно ниже величины E_0 или заметно выше величины E_K . Если в результате равномерное распределение исчезло, то энтропия S_i существенно уменьшилась. Такое явление следует трактовать как кратковременную флуктуацию и ожидать, что система с высокой вероятностью быстро вернется к состоянию с большей энтропией S_i , которое в данном случае соответствует равномерному распределению.

Получаем, что для любой суммарной энергии E можно задать начальные энергии шаров так, чтобы энтропия S_i достигала максимума на равномерном распределении. Следовательно, энтропия S_i достигает максимума не только на распределении Максвелла.

8. Гиббсовская энтропия. Формулу (7.1) можно расширить на непрерывные случайные величины [5]. С этой целью заменим в ней вероятности p_j случайных событий на элементы вероятности [13], имеющие в рассматриваемой механической модели вид $\rho_s(E_j)d\varepsilon$, где ε – энергия шара, E_j по-прежнему обозначает энергию, соответствующую группе шаров с номером j , а функция $\rho_s = \rho_s(\varepsilon)$ – плотность распределения шаров по величине их энергии. Другими словами [13], вероятность того, что шар имеет энергию, принадлежащую диапазону $d\varepsilon$, примыкающему к значению E_j , равна $\rho_s(E_j)d\varepsilon$. Получаем функцию

$$f_s = - \sum_{j=1}^n (\rho_s(E_j)d\varepsilon) \ln(\rho_s(E_j)d\varepsilon). \quad (8.1)$$

Преобразуем определение (8.1). Имеем

$$f_s = - \sum_{j=1}^n \rho_s(E_j) \ln \rho_s(E_j) - \ln(d\varepsilon) \sum_{j=1}^n \rho_s(E_j) d\varepsilon. \quad (8.2)$$

Пусть минимально возможная энергия шара равна E_{\min} , а максимально возможная равна E_{\max} . При фиксированных значениях E_{\min} и E_{\max} будем увеличивать количество групп n , одновременно уменьшая величину $d\varepsilon$, которую можно выбрать равной $(E_{\max} - E_{\min})/n$. Тогда сумма во втором слагаемом правой части выражения (8.2) будет стремиться к интегралу от плотности распределения, взятому по всей области определения последней. Данный интеграл равен единице в силу свойств плотности распределения. Коэффициент $\ln(d\varepsilon)$ перед указанной суммой при этом будет стремиться к $-\infty$. Для снятия данного затруднения обратим внимание на то, что в реальной физической системе интервал энергии $d\varepsilon$ не может быть сделан сколь угодно малым в силу ограничений, накладываемых в рамках квантовой механики [6], а потому коэффициент $\ln(d\varepsilon)$ останется конечным. Однако эти ограничения позволяют сделать значение $d\varepsilon$ настолько малым, что величины сумм в выражении (8.2) будут крайне незначительно отличаться от величин соответствующих интегралов. Тогда можно заменить определение (8.2) на

$$f_s = - \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \rho_s(\epsilon) \ln \rho_s(\epsilon) d\epsilon + \text{const.} \quad (8.3)$$

Теперь заметим, что все приведенные выше рассуждения, относящиеся к определению функции (8.3), можно повторить, заменив энергию на фазовый объем в пространстве размерности $6N$, состоящем из пространственных координат и компонентов импульсов всех шаров.

Тогда можно ввести гиббсовскую энтропию [6]

$$S_g = - \int_M \rho(p, q) \ln \rho(p, q) dpdq + \text{const}, \quad (8.4)$$

где p и q представляют собой $3N$ -мерные векторы обобщенных импульсов и обобщенных координат соответственно, а $\rho(p, q)$ — соответствующая плотность вероятности. Заметим, что если не полагать коэффициент c в формуле (7.2) равным единице, то в выражении (8.4) можно выбрать его равным постоянной Больцмана.

В определении (8.4) множество, через точки которого проходит рассматриваемая система в процессе движения в фазовом пространстве, состоящем из компонентов векторов p и q , обозначено через M . Множество M для реального газа всегда ограничено, так как он находится в сосуде конечного размера и его частицы не могут обладать бесконечно большой энергией. Однако непосредственно из определения (8.4) эти ограничения не следуют, и если использовать его математически корректно, но сугубо формально, то множество M может включать в себя бесконечно большие величины координат и импульсов. Интеграл в этом случае превращается в несобственный, что не вызывает математических проблем, если плотность вероятности $\rho(p, q)$ достаточно быстро убывает с ростом значений фазовых координат. Такое свойство плотности вероятности в равновесном состоянии может следовать из условия достижения энтропией S_g максимума. Однако до нахождения функции, доставляющей экстремум функционалу, нет оснований при поиске этого экстремума полагаться на ее свойства. Поэтому необходимо заранее задать ограниченное множество M и только затем, после получения ответа, исследовать возможность распространения последнего на иные множества в фазовом пространстве. Сам же ответ в математической задаче поиска плотности распределения, доставляющей экстремум энтропии S_g , может быть просто угадан. И если окажется, что выход системы из множества M приводит к уменьшению энтропии S_g , то такое событие следует трактовать лишь как временную флуктуацию.

Зададим произвольную величину суммарной энергии E механической системы с гамильтонианом $H(p, q)$, состоящей из N шаров, находящихся в сосуде с фиксированным объемом V . Выберем множество M так, чтобы система занимала фазовый объем Φ и было выполнено условие

$$\int_M H(p, q) dpdq = E\Phi, \quad E = \int_M H(p, q) \rho(p, q) dpdq, \quad \Phi = \int_M dpdq. \quad (8.5)$$

Обратим особое внимание на то, что без выбора множества M , адекватного реальной механической системе, равенство энергии E величине второго интеграла в формулах само по себе никак не препятствует тому, чтобы функция $\rho(p, q)$ была определена для величин импульсов, при которых нарушается закон сохранения энергии. Аналогично равенство фазового объема Φ величине третьего интеграла в формулах (8.5) не гарантирует от использования геометрически недопустимых значений пространственных переменных.

Показано [14], что при выполнении условия (8.5) энтропия S_g имеет единственный максимум, который достигается на равномерном распределении. Тогда при любом значении энергии E и одном и том же объеме V можно путем выбора множества M задать импульсы шаров в начале движения так, чтобы энтропия S_g достигала максимума на равномерном распределении. Следовательно, энтропия S_g достигает максимума не только на распределении Максвелла. Заметим, что свойство гиббсовской энтропии S_g достигать максимума на равномерном распределении при выполнении условия (8.5) доказано в [14] для общего случая.

Также отметим, что энтропия S_g не является функцией состояния, а зависит от свойств переходного процесса, приведшего рассматриваемую механическую систему в это состояние. Как показал Пуанкаре [2], энтропия S_g при адиабатическом переходе сохраняется. Если же, как и в описанном выше случае с энтропией S_v , использовать некоторые из допустимых квазистатических процессов [8], то действующие на систему во время перехода внешние силы приведут к изменению энтропии S_g .

9. Заключение. Все четыре рассмотренные функции, которые называют энтропией в рамках механических моделей физических систем, существенным образом отличаются от термодинамической энтропии. В свою очередь, последняя определена при допущениях, носящих неочевидный характер применительно к механической системе. Например, возможность найти для любого равновесного состояния величину энтропии разреженного газа по энергии последнего и объему содержащего газ сосуда нельзя включить в механическую модель без использования внешних сил. Введение же этой возможности почти полностью устраняет из рассмотрения в рамках механической модели процессы, происходящие в гамильтоновых системах.

Наконец обратим внимание на то, что второе начало термодинамики сформулировано [5] в рамках предположений, принятых в термодинамике, а не в какой-либо из используемых ныне механических моделей.

Работа поддержана средствами государственного бюджета по теме государственного задания (госрегистрация 124012500443-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каток А.Б., Хассельблат Б. Введение в современную теорию динамических систем. М.: Факториал, 1999. 768 с.
2. Пуанкаре А. Избранные труды, том III. М.: Наука, 1974. 772 с.
3. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Физматлит, 2002. 536 с.
4. Козлов В.В. Тепловое равновесие по Гиббсу и Пуанкаре. М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. 320 с.

5. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Физматлит, 2005. 544 с.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. В 10 т. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1995. 608 с.
7. *Маркеев А.П.* Теоретическая механика. М.: ЧеРо, 1999. 572 с.
8. *Шматков А.М.* Термодинамическая необратимость механической системы, обладающей свойством возвращаемости // ПММ. 2014. Т. 78. Вып. 3. С. 378–381.
9. *Шматков А.М.* О достижении максимума энтропии в механических системах // Инженерно-физический журнал. 2023. Т. 96. № 2. С. 540–544.
10. *Хинчин А.Я.* Понятие энтропии в теории вероятностей // УМН. 1953. Т. 8. Вып. 3 (55). С. 3–20.
11. *Фаддеев Д.К.* К понятию энтропии конечной вероятностной схемы // УМН. 1956. Т. 11. Вып. 1(67). С. 227–231.
12. *Тер-Крикоров А.М., Шабунин М.И.* Курс математического анализа. М.: Наука, 1988. 816 с.
13. *Вентцель Е.С., Овчаров Л.А.* Теория случайных процессов и ее инженерные приложения. М.: Высш. шк., 2000. 480 с.
14. *Шматков А.М.* Об одной особенности при выводе распределения Гиббса из принципа максимума энтропии // Вестник Московского университета. Серия 1. Математика. Механика. 2017. Т. 72. № 5. С. 67–69.

ON VARIOUS FUNCTIONS CALLED ENTROPY WHEN USING CLASSICAL MECHANICS

A. M. Shmatkov^{a,*}

^a*Institute for Problems in Mechanics, RAS, Moscow, Russia*

^{*}*E-mail: shmatkov@ipmnet.ru*

Thermodynamic entropy and four different functions used to describe it within mechanical models are considered. It is shown that all four variants have properties that differ significantly from the properties of entropy introduced in thermodynamics based on experimental data. It is established that, in order to comply with the approaches used in thermodynamics, the widely used mechanical model of a rarefied gas should consider almost exclusively processes that assume the presence of external forces acting on the system. It is noted that such a requirement allows a new approach to the use of mechanical models for studying irreversible physical phenomena.

Keywords: mechanical model of gas, constrained maximum, entropy, finite probabilistic scheme

REFERENCES

1. *Katok A., Hasselblatt B.* Introduction to the Modern Theory of Dynamical Systems. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 824 p.

2. *Poincaré A.* Réflexions sur la théorie cinétique des gaz // Journal de Physique Théorique et Appliquée. 1906. V. 5. № 1. P. 369–403.
3. *Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P.* Physical Kinetics. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1981. 452 p.
4. *Kozlov V.V.* Thermal equilibrium according to Gibbs and Poincaré. Moscow-Izhevsk: Izhevsk Institute of Computer Science, 2002. 320 p. (in Russian)
5. *Sivukhin D.V.* A General Course in Physics. Thermodynamics and Molecular Physics. M.: Fizmatlit, 2005. 544 p. (in Russian)
6. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Statistical Physics, 3rd Edition, Part 1. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1980. 564 p.
7. *Markeev A.P.* Theoretical mechanics. M.: CHeRo, 1999. 572 p. (in Russian)
8. *Shmatkov A.M.* The thermodynamic irreversibility of a mechanical system possessing the property of recurrence // JAMM. 2014. V. 78. № 3. P. 264–266.
9. *Shmatkov A.M.* On reaching the maximum entropy in mechanical systems // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2023. V. 96. № 2. P. 542–545.
10. *Khinchin A.Ya.* The concept of entropy in the theory of probability // Uspekhi Mat. Nauk. 1953. V. 8. № 3 (55). P. 3–20. (in Russian)
11. *Faddeev D.K.* On the concept of entropy of a finite probabilistic scheme // Uspekhi Mat. Nauk. 1956. V. 11. № 1 (67). P. 227–231. (in Russian)
12. *Ter-Krikorov A.M., Shabunin M.I.* A course of mathematical analysis. M.: Nauka, 1988. 816 p. (in Russian)
13. *Ventzel E.S., Ovcharov L.A.* Probability theory and its engineering applications. M.: Higher School, 2000. 480 p. (in Russian)
14. *Shmatkov A.M.* A Feature in Deriving the Gibbs Distribution from the Entropy Maximum Principle // Moscow University Mechanics Bulletin. 2017. V. 72. № 5. P. 126–127.