Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. Власов, Как возникает хаос. Законы равновесного хаоса
идеального газа, *Квант*, 2021, номер 4, 30–35

DOI: <https://doi.org/10.4213/kvant20210403>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 35.174.16.151

26 апреля 2023 г., 14:34:35

Как возникает хаос. Законы равновесного хаоса идеального газа

А.ВЛАСОВ

В СЕНТЯБРЕ 1859 ГОДА НА ЗАСЕДАНИИ Британской научной ассоциации Дж.Максвелл доложил о своих исследованиях в области молекулярной кинетической теории газов. В этом докладе впервые был приведен статистический закон распределения скоростей молекул. С этой работы в кинетической теории газов появляется *вероятность*, начинается становление статистической физики. Здесь уместно привести цитату из книги Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшица «Статическая физика»:

«Предмет статистической физики... составляет изучение особого типа закономерностей, которым подчиняются поведение и свойства макроскопических тел, т.е. тел, состоящих из колоссального количества отдельных частиц – атомов и молекул ...На первый взгляд отсюда можно было бы заключить, что с увеличением числа частиц должны невообразимо возрастать сложность и запутанность свойств механической системы и что в поведении макроскопического тела мы не сможем найти и следов какой-либо закономерности. Однако это не так, и мы увидим в дальнейшем, что при весьма большом числе частиц появляются новые своеобразные закономерности. Эти – так называемые *статистические закономерности*... – ни в какой степени не могут быть сведены к чисто механическим закономерностям».

Сразу отметим, что мы ограничимся исследованием простейших классических идеальных систем. Попытаемся проследить, как с ростом числа частиц, составляющих систему, в ней возникает предельный статистический порядок. Естественно, здесь не будет красивой (но для школьника непонятной)

математики, однако и без формул, в которых воплощен порядок хаоса, нам не обойтись. Отвечать на поставленные вопросы будет компьютер (естественно, мы предоставим ему соответствующую программу). Начнем с уточнения модели идеального газа.

Модель идеального газа

Из школьного учебника известно, что идеальный газ – это система невзаимодействующих материальных точек. Но в такой модели нет главного – отсутствует возможность возникновения хаоса и, соответственно, нет возможности возникновения вероятностного порядка. Очевидно, что хаос в замкнутой (изолированной) системе невзаимодействующих частиц может возникать только в результате их столкновений. Столкновения возможны только между частицами, имеющими размер. Если считать молекулы газа упругими шариками, то возникает проблема «исключенного» объема. Газ твердых шариков – это уже не идеальный газ, и его равновесное состояние уже не подчиняется уравнению Клапейрона–Менделеева. Но можно исправить положение, предложив особый – виртуальный – механизм столкновений. В момент виртуального столкновения определяются (вычисляются) изменения скоростей, но эти изменения временно «откладываются». Шарик продолжает движение, и только в момент кратчайшего расстояния между их центрами «включается» отложенное изменение скоростей.

Распределение Максвелла и закон равномерного распределения

Здесь нам не обойтись без понятия *вероятности*. Сделаем небольшое отступление в область элементарной теории вероятности.

Физические процессы бывают детерминированными и случайными. Соответственно, параметры (физические величины), характеризующие эти процессы, являются детерминированными или случайными. Характер процессов и их параметров определяется в ходе повторных измерений. Для детерминированных величин повторные измерения дают неизменные результаты (в пределах погрешности измерения). Для случайных величин повторные измерения приводят к множеству (спектру) значений.

Вероятность – характеристика случайного процесса. Ее «математика» строится на идее

многократных измерений. Для дискретной случайной величины многократные измерения приводят к дискретному спектру возможных значений. При большом числе измерений результаты (значения физической величины) начинают повторяться. Накапливаются числа повторений n_i . Но при этом стабилизируются величины отношений чисел повторений к общему числу измерений N . Пределы этих отношений и определяют *дискретную функцию вероятности* физической величины случайного процесса:

$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N}$. Для непрерывной случайной величины математика вероятности оказывается сложнее. В этом случае многократные измерения приводят к непрерывному интервалу значений. При этом повторений измеренных значений уже не будет. Но, очевидно, что такой вариант можно свести к дискретному варианту. Для этого весь интервал значений можно разбить на M ячеек (рис.1). Теперь каждая ячейка содержит некоторое

Рис. 1

число Δn_i измерений, и при увеличении общего числа измерений N должны стабилизироваться величины их отношений:

$\Delta P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta n_i}{N}$. Эта формула определяет вероятность (при однократном измерении)

получить значение величины в интервале Δx_i . Она зависит как от величины интервала (от числа ячеек M), так и от положения интервала на оси x . Очевидно, что независимой величиной теперь должен быть предел $\rho(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta P_i}{\Delta x_i}$, который, определяет *функцию плотности вероятности* данной случайной непрерывной физической величины. Если эта функция определена, то вероятность в непрерывном случае можно определять в виде интеграла

$$\Delta P(x_1, x_2) = P(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} \rho(x) \cdot dx.$$

Рис. 2

В качестве примера на рисунке 2 представлен график функции плотности вероятности

распада атомного ядра $\rho(t) = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$. Здесь

случайной величиной является время распада t . Параметр τ равен среднему времени жизни ядра. В нашем примере τ равно 1 (условно 1 секунде). Интеграл от этой функции определяет вероятность распада в некоторый интервал времени:

$$P(t_1, t_2) = \frac{1}{\tau} \int_{t_1}^{t_2} e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot dt.$$

Расчеты показывают, что вероятность распада за первую секунду равна 0,632 (площадь под графиком от 0 до 1). Вероятность распада за третью секунду уже существенно меньше и равна 0,086. Очевидно, что полная площадь под графиком равна 1 (что соответствует вероятности распада за неограниченный промежуток времени).

Итак, будем считать, что вы усвоили понятие функции плотности вероятности — функции, которая определяет математический порядок в «хаосе» непрерывной случайной величины. Теперь можно вернуться в хаотический мир скоростей молекул идеального газа. В статистической физике доказывается (и это впервые показал Максвелл), что в идеальном газе, состоящем из большого числа частиц, бесконечный и непрерывный спектр скоростей молекул подчиняется функции плотности вероятности, которая для систем разной размерности записывается так:

$$\rho_1(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}},$$

$$\rho_2(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right) \cdot 2\pi v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}},$$

$$\rho_3(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Здесь m – масса молекулы, k – постоянная Больцмана, T – температура газа по шкале Кельвина. Структура этих формул – произведение трех множителей. Первый – нормировочная константа. Второй – функция плотности числа состояний. Третий множитель (экспонента) – основной, он является произведением функций плотности вероятности проекций скорости. Для трехмерного случая

$$e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \cdot e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \cdot e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}.$$

Для одномерного случая функция плотности числа состояний – это просто двойка. Она учитывает равенство (симметрию) вероятностей для положительной и отрицательной проекций скорости. Для двумерного газа плотность числа состояний с одним и тем же модулем скорости определяется длиной окружности на двумерной плоскости скоростей, а для трехмерного газа – площадью поверхности сферы в трехмерном пространстве скоростей.

Графики функций Максвелла для моделей газа различной размерности показаны на рисунке 3. Для приближения к реальности (величины скоростей молекул даны в м/с) графики построены для газа с молярной массой $M = 29$ г/моль, соответствующей средней молярной массе воздуха, при температуре 300 К. Интересно, что для одномерной модели наиболее вероятна область малых скоростей. Для двумерного газа эта вероятность резко снижается, но все же остается

Рис. 3

значимой. Для трехмерной модели область нулевых (близких к нулю) скоростей является запрещенной.

Теперь – немного о законе равномерного распределения энергии по степеням свободы. В статистической физике очень красиво доказывается, что если энергия термодинамической системы представима «квадратичной формой»: $E = \alpha_{i,j} \cdot \dot{x}_i \dot{x}_j + \beta_{j,j} \cdot x_i x_j$, то каждая энергетическая степень свободы будет иметь среднюю энергию, равную $kT/2$. Для идеального газа это можно доказать на языке школьной математики, но можно и просто поверить в эту замечательную симметрию распределения. Если мы принимаем этот результат, то легко понять, что для смеси идеальных газов средние энергии молекул разной массы должны быть равны.

Как возникает хаос? Одномерная модель газа

Теперь рассмотрим механизм возникновения хаоса и «Максвелловского порядка» на примере простейшей одномерной модели идеального газа. В этой модели молекулы заключены в одномерный ящик, они движутся только вдоль одной прямой, сталкиваются между собой и со стенками отрезка. Очевидно, что если газ будет однородным, то в такой системе хаос и Максвелловское распределение возникнуть не могут. Первоначально «приготовленное» распределение скоростей молекул не будет меняться во времени. Абсолютно упругие столкновения одинаковых по массе молекул (шариков) не приводят к изменению спектра скоростей, при столкновении молекулы просто обмениваются скоростями. «Спасти» положение может следующая идея – рассмотреть идеальный газ, состоящий из молекул различной массы. Тогда симметрия системы снижается и спектр скоростей должен расширяться. При этом следует отметить принципиальную дискретность спектра скоростей данной одномерной системы, которая должна сохраняться при любом количестве частиц.

Рассмотрим, как изменяется спектр скоростей с увеличением числа частиц. Начнем с одной пары частиц, для которой отношение масс равно 2. Поставленную задачу будет решать компьютер методом молекулярной динамики. Этот метод моделирует движение частиц дискретно. На каждом микрошаге

координаты частиц рассчитываются по формулам $x_i = x_i + v_i \cdot dt$, где dt – очень малый промежуток времени. При перекрытии сфер шариков возникает фаза удара. Рассчитываются новые скорости встретившихся молекул, и движение продолжается. На протяжении всего компьютерного эксперимента собирается необходимая информация о физическом состоянии системы. В нашем случае это статистика скорости и энергии молекул.

На рисунке 4 показан вероятностный спектр скоростей молекул газа. Компьютер эту кар-

Рис. 4

тинку получает следующим образом. Весь возможный интервал скоростей молекул делится на малые ячейки. После каждого шага движения в соответствующие ячейки (в те ячейки, в которые попадает скорость молекулы) добавляется по 1. По завершении достаточно продолжительного эксперимента содержимое ячеек делится на число шагов (число испытаний). Понятно, что таким делением мы определяем вероятность скорости молекул в данном интервале. Полученный график доказывает дискретность спектра скоростей молекул. Всего состояний 36. Можно отметить наличие достаточно четкой симметрии в спектре. И, что самое важное, этот спектр зависит от начальных условий. Тому подтверждение повторный график системы с другими начальными условиями (рис. 5). Интересно, что число состояний остается прежним, но картинка спектра существенно меняется. И наблюдается совсем неожиданное (для такой малой системы, всего 2 частицы) равенство средних энергий легкой и тяжелой частиц. В двух реализациях отношение средних энергий достаточно близко к единице (0,988 и 1,139).

Рис. 5

Рис. 6

При увеличении числа частиц до 4 (две пары частиц легкая – тяжелая) функция вероятности резко меняется (рис. 6). Она становится практически непрерывной. Число состояний превышает 400 (число ячеек скорости). На графике видно, что уже все ячейки скорости заполнены, а точность вычислений уже не позволяет выявить дискретность. Смена начальных состояний практически уже не меняет спектр и поэтому при дальнейшем увеличении числа частиц можно перейти к функциям плотности вероятности. Для этого интервальную вероятность следует поделить на величину интервала. На графике на рисунке 7 представлена функция плотности вероятности проекции скорости для 3 пар частиц. Точки (крестики) – компьютерный эксперимент, синяя непрерывная линия соответствует теоретической функции Максвелла для случая одномерного идеального газа

$$\rho(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Рис. 7

Рис. 8

Рис. 9

На графике видно, что уже для 3 пар (6 частиц) проявляется достаточно четкая корреляция с функцией Максвелла. Следующий график (рис 8) соответствует системе из 10 пар (20 частиц). Здесь теоретическая кривая практически совпадает с экспериментальной, различия видны (небольшие флуктуации) только в области нулевых скоростей. И наконец, график на рисунке 9 для 50 пар (100 частиц) иллюстрирует, что эксперимент и теория идеально совпадают.

Двумерная модель идеального газа

Здесь все значительно интереснее. Модели газа второй и третьей размерности должны иметь непрерывный спектр скоростей (при малом числе частиц дискретного спектра уже не будет). Это определяется непрерывностью углового параметра, определяющего изменение скоростей при столкновениях. Теперь посмотрим, как меняется спектр скоростей при увеличении числа частиц. На рисунке 10 представлен график для 2 частиц. Очень неожиданный и красивый результат — линейная функция плотности вероятности (для системы двух частиц наиболее вероятным является наличие максимальной скорости). Это очень далеко от функции Максвелла. Но стоит добавить одну частицу, и система начинает «исправляться» (рис. 11). С дальнейшим ростом числа частиц система очень быстро по спектру скоростей «сходится» к функции Максвелла (рис. 12 для 16 частиц).

Здесь уместно привести (для любителей программирования) дополнительную инфор-

Рис. 10

Рис. 11

Рис. 12

мацию по компьютерной модели двумерного газа. При изменении числа частиц двумерная плотность частиц оставалась постоянной. Диаметр частицы принимался равным $d = L/4$, где L – линейный размер квадратной ячейки, приходящийся на одну частицу. Временной шаг равен $dt = L/v_0/1000$, где

$$v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}} - \text{начальная скорость частиц,}$$

$m = 1$, $kT = 1$. Усреднение проводилось по результату 10^8 шагов.

Система: шарик + пружинный маятник

При моделировании одномерного двухкомпонентного идеального газа не было сомнений, что закон равномерного распределения энергии по степеням свободы не будет нарушен. Результаты эксперимента показали равенство средних энергий молекул с различной массой. Но интересно было проверить эту симметрию на какой-либо простейшей механической модели, далекой от газовой. Для проверки была придумана одномерная система, состоящая из двух элементов с различным числом энергетических степеней свободы (рис. 13). Система состоит из свободной частицы – шарика и пружинного маятника. Шарик обладает одной энергетической степенью свободы – кинетической энергией, пружинный маятник наряду с кинетической обладает еще и энергией дефор-

Рис. 13

мации пружины. Энергия системы записывается в квадратичном виде

$$E = m \frac{\dot{y}^2}{2} + M \frac{\dot{x}^2}{2} + k \frac{x^2}{2},$$

где x – смещение груза маятника от положения равновесия, y – координата свободного шарика. При столкновении шарик и маятник обмениваются энергией. Если эти столкновения случайны, то отношение средних энергий маятника и шарика должно стремиться к 2. Метод молекулярной динамики показывает результат, достаточно близкий к этому значению. Результат становится уже очень хорошим, если дополнительно в систему ввести случайность в явном виде. Мы это сделали следующим образом: в момент столкновения правая стенка случайным образом смещается в небольшом интервале. Параметры машинного эксперимента (расчеты проводились в системе Mathcad 15) были такими: временной шаг выбран по периоду колебаний маятника T ($T = 2\pi\sqrt{\frac{M}{k}}$), $dt = \frac{T}{N}$,

$N = 1000$, время реализации $t = 20000 \cdot T$; в начальный момент маятник покоится, шарик движется. Результаты эксперимента: при $\frac{M}{m} = 1,1$ отношение энергий $\alpha = 2,051$; при $\frac{M}{m} = 2 \rightarrow \alpha = 1,963$; при $\frac{M}{m} = 3 \rightarrow \alpha = 2,051$; при $\frac{M}{m} = 0,5 \rightarrow \alpha = 1,986$. Прекрасная иллюстрация справедливости закона равномерного распределения энергии по степеням свободы.

Подводим итоги

Итак, немного молекулярной динамики (незаменимой помощи компьютера), и мы теперь понимаем, что статистические свойства присущи даже малым системам. Но в предельно малых системах эти статистические свойства существенно зависят от параметров системы и начальных условий. С ростом числа степеней свободы системы (с ростом числа частиц газа) статистика хаоса неизбежно релаксирует к предельным функциям распределения Максвелла. Неожиданным является то, что предельные функции появляются уже при достаточно малом числе частиц – несколько десятков.