

Энтропия в статистической механике: Назад к Больцману

Е. Б. Рудный, 2026, evgenii@rudnyi.ru

Препринт, PREPRINTS.RU.

Аннотация. Статистическая энтропия в методе ячеек Больцмана сыграла важную роль в становлении современной физики, но ее использование ограничено идеальным одноатомным газом. Гиббс разработал статистическую механику произвольных систем на базе метода ансамблей и на этом пути получены важные практические результаты. К сожалению, статистическая энтропия Гиббса остается постоянной в ходе необратимого процесса в изолированной системе. В результате сложилось представление о субъективности энтропии - энтропия системы связана с незнанием или информацией, получаемой внешним наблюдателем в ходе измерения. В настоящее время аргументы за объективность энтропии связаны с обобщением метода Больцмана на произвольную систему при переходе к фазовому Γ -пространству. В статье обсуждаются достоинства и недостатки обобщенной энтропии Больцмана. Также в рассмотрение включен принцип физической величины Карнапа.

Ключевые слова: статистическая механика, энтропия Больцмана, энтропия Гиббса, стрела времени

Содержание

Введение.....	1
Статистическая энтропия Больцмана.....	2
Статистическая энтропия Гиббса.....	4
Перемешивание в фазовом пространстве.....	5
От энтропии Гиббса к субъективности энтропии.....	6
Карнап за объективность энтропии.....	7
Назад к Больцману.....	9
Энтропия макросостояния.....	11
Неравновесные макросостояния и микросостояния.....	12
Энтропия неравновесных состояний и кинетика.....	14
Обсуждение.....	14
Список литературы.....	16

Введение

Людвиг Больцман внес важный вклад в развитие молекулярно-кинетической теории [1, 2]. Введение статистической энтропии и статистического обоснования второго закона сыграло большую роль в дальнейшем развитии физики. Например, теория Планка для теплового излучения черного тела, в которой впервые введена дискретизация энергии, основана на использовании идей Больцмана [3]. Историк Стивен Браш [4] также отмечает важность обсуждения вероятности на уровне детерминированной молекулярно-кинетической теории во второй половине 19-го века на последующее введение вероятностей в квантовой механике.

Рассмотрение Больцмана было ограничено одноатомным идеальным газом и рассмотрение общего случая стало возможным после появления метода ансамблей Гиббса [5]. Использование метода Гиббса привело к важным результатам в ходе развития статистической механики. Тем не менее, формально статистическая энтропия Гиббса в неравновесной процессе в изолированной системе остается постоянной, то есть, появляется противоречие со вторым законом термодинамики. Это обстоятельство заметил сам Гиббс и

он предложил возможные решения, которые более формально были выражены в статье супругов Эренфестов в 1912 году [6].

Такая ситуация со статистической энтропией Гиббса дала повод для субъективной трактовки статистической энтропии. Эта ситуация усугубилась после появления информационной энтропии Шеннона, которая формально выглядит как статистическая энтропия Гиббса. В результате трактовка статистической энтропии как меры незнания или как меры информации о системе со стороны внешнего наблюдателя приобрела достаточно широкое распространение.

В статье кратко рассматривается неудачная попытка Рудольфа Карнапа убедить физиков в середине 50-х годов в объективности энтропии, а затем основное внимание уделено современному движению за объективность энтропии, которое можно охарактеризовать слоганом 'Назад к Больцману'.

В первом разделе '*Статистическая энтропия Больцмана*' кратко рассмотрен метод ячеек Больцмана и его ограничения. В силу наглядности рассмотрения этот метод широко используется в преподавании как объяснение, что такое энтропия. К сожалению, нередко упускается из виду ограниченность этого метода, поскольку он применим только при рассмотрении одноатомного идеального газа. Другими словами, свойства одноатомного идеального газа невольно переносятся на все объекты.

Далее в разделе '*Статистическая энтропия Гиббса*' кратко характеризуется подход Гиббса, успехи его использования для решения практических задач, а также описаны исследования математиков, связанные с исходной гипотезой Гиббса о перемешиваемости в фазовом пространстве. Также кратко перечислены причины, приведшие к появлению субъективной интерпретации статистической энтропии.

Раздел '*Карнап за объективность энтропии*' знакомит с аргументами Карнапа, основанными на введении принципа физической величины. Далее идет основной раздел '*Назад к Больцману*', в котором обсуждаются достоинства и недостатки такого подхода. В заключении будут рассмотрены практические исследования в неравновесной статистической механике и предложен взгляд на проблемы статистической энтропии с этой стороны.

Статистическая энтропия Больцмана

В 1877 году в статье '*О связи между вторым началом механической теории теплоты и теорией вероятностей в теоремах о тепловом равновесии*' Больцман предложил статистическую трактовку энтропии [7]:

'Если применить эти рассуждения ко второму началу, то величину, которую мы привыкли обозначать как энтропию, можно отождествить с вероятностью соответствующего состояния. ... Система тел, о которой мы говорим, в начальный момент времени находится в некотором определенном состоянии; благодаря взаимодействию между телами это состояние изменяется; согласно второму началу это изменение всегда должно осуществляться так, что полная энтропия всех тел возрастает; в соответствии с нашей теперешней интерпретацией это означает не что иное, как то, что вероятность общего состояния этих двух тел становится все большей; наша система тел всегда переходит от некоторого менее вероятного к некоторому более вероятному состоянию.'

Вероятность состояния в свою очередь связывалась с числом микросостояний, соответствующих данному макросостоянию. Рассмотрим кратко метод ячеек Больцмана. Больцман разбил шестимерное фазовое μ -пространство идеального одноатомного газа,

содержащего N атомов, на отдельные ячейки с выбранной дискретизацией по значениям координат и импульсов. В отдельной ячейке состояние всех атомов считается одинаковым — берутся средние значения энергии, координат и импульсов. Число ячеек равно p , при этом требуется, что число ячеек много меньше числа атомов N .

N атомов размещаются по p ячейкам, что дает набор чисел заполнения ячеек атомами: $\{n_1, n_2, n_3, \dots, n_p\}$; сумма всех чисел заполнения равна числу атомов N . Такое состояние газа называется макросостоянием — оно говорит, сколько молекул обладает определенными значениями энергии, координат и импульсов. Переход к микросостоянию осуществляется введением нумерации атомов; говорится о заполнении ячеек атомами с присписанными им номерами. Замена двух атомов в разных ячейках меняет микросостояние, но не меняет макросостояние. Таким образом, число микросостояний, соответствующее макросостоянию определяется числом возможных комбинаций $W(E, V)$, которое является функцией энергии и объема рассматриваемой системы:

$$W = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

Равновесное состояние соответствует максимальному значению W , а поиск максимума при заданных значениях общей энергии и объема приводит к распределению Максвелла-Больцмана по энергиям. С остальными макросостояниями связано меньшее число микросостояний и поэтому они менее вероятны.

Число возможных комбинаций в свою очередь используется в уравнении Больцмана для энтропии системы, в современной записи:

$$S = k \ln W(E, V)$$

где k — это константа Больцмана.

Как уже говорилось, статистическое обоснование второго закона сыграло большую роль в развитии статистической и квантовой механики, но в настоящее время оно нередко позиционируется как окончательный ответ на вопрос, что такое энтропия. Это в свою очередь привело к возникновению устойчивых, но неправильных метафор об энтропии — энтропия как число перестановок и энтропия как беспорядок (см. например [8]). Ниже идет список ограничений при использовании метода ячеек Больцмана.

В настоящее время необходимо не забывать о неразличимости атомов. Это было осознано уже Гиббсом из требования аддитивности энтропии и получило дальнейшее обоснование в квантовой статистике. В квазиклассическом приближении это достигается путем деления на $N!$, что однако крайне затрудняет интерпретацию метода ячеек Больцмана как число перестановок микросостояний.

Метод ячеек Больцмана является уходом от рассмотрения кинетики. Получаемые неравновесные энтропии макросостояний по статусу аналогичны энтропиям неравновесных состояний в классической термодинамике. Однако в классической термодинамике время отсутствует, а статистическая механика позиционируется как полное решение, которое в том числе включает рассмотрение задач неравновесной термодинамики. Таким образом, связь статистического обоснования с кинетикой и с уравнениями переноса механики сплошных сред остается открытым вопросом.

Макросостояние в методе ячеек еще не является макросостоянием в классической термодинамике. Для нахождения поля температур и давлений во введенных Больцманом макросостояниях требуются дополнительные усилия. Самое главное, метод ячеек Больцмана ограничен рассмотрением идеального одноатомного газа и его невозможно использовать при

наличии взаимодействий между атомами и молекулами. Таким образом, данное рассмотрение в принципе не дает универсального ответа на вопрос, что такое энтропия.

Статистическая энтропия Гиббса

Гиббс предложил общий метод статистической механики для рассмотрения произвольных систем с взаимодействующими атомами и молекулами. Людвиг Больцман высоко оценил книгу Гиббса; в лекции Больцмана в 1904 году *‘О статистической механике’* подчеркивалась роль Гиббса [7]:

‘Заслуга приведения этой науки в единую систему, изложения ее в одной объемистой монографии и придания ей характерного имени принадлежит одному из величайших американских мыслителей, а в области чистого абстрактного мышления и чисто теоретических исследований, может быть, величайшему из всех — Уилларду Гиббсу, недавно скончавшемуся профессору Йельского колледжа. Он назвал эту науку статистической механикой.’

Гиббс ввел ансамбль систем для наглядного представления плотности распределения вероятности в многомерном фазовом Г-пространстве. Детерминированная траектория механической системы отображается в виде линии, а отдельная точка представляет текущее состояние системы (координаты и импульсы всех частиц). Таким образом ансамбль Гиббса позволяет ввести частотную интерпретацию плотности распределения вероятности. В дальнейшем развитии статистической механики использовался именно метод Гиббса. Он был обобщен на случай квантовой механики и было формально обосновано использование квазиклассического приближения.

Использование метода ансамблей Гиббса в равновесной статистической механике привело к уравнению, связывающую энергию Гельмгольца со статистической суммой [9, 10], что дало возможность в ряде случаев рассчитать термодинамические свойства вещества из молекулярных постоянных. Отмечу статью 2023 года *‘Расчет из первых принципов свойств газов для прецизионной метрологии’* [11], в которой результаты расчетов свойств гелия из первых принципов по точности превосходят имеющиеся экспериментальные результаты.

Однако в методе Гиббса остается проблема стрелы времени. Изменение плотности распределения вероятности во времени подчиняется уравнению Лиувилля, которое получается из уравнений движения Гамильтона; как результат, уравнение Лиувилля также симметрично относительно времени. Гиббс ввел энтропию системы как средний логарифм плотности вероятности в ходе обобщения H -функции Больцмана для одночастичного распределения вероятности [5, 6]. Статистическая энтропия Гиббса в дискретном случае выглядит следующим образом:

$$S = -k \sum_i p_i(E_i) \ln p_i(E_i)$$

В уравнении берется сумма по всем энергетическим уровням системы; средний логарифм вероятности нахождения системы в энергетическом уровне пересчитывается к энтропии путем умножения на константу Больцмана и путем смены знака, как и в случае H -функции Больцмана.

В случае равновесного состояния система подчиняется распределению Гиббса по энергиям и уравнение выше приводит к правильной энтропии, связанной со статистической суммой. Таким образом в случае равновесных систем не возникает проблем с уравнением Гиббса для энтропии, наоборот, оно используется при выводе связи статистической суммы и энергии Гельмгольца системы.

Однако, в силу особенностей уравнения Лиувилля (теорема Лиувилля) при изменении

плотности вероятности в изолированной системе средний логарифм плотности вероятности остается постоянным [5, 6]. В результате статистическая энтропия Гиббса при протекании необратимого процесса в изолированной системе формально остается постоянной, что вступает в противоречие со вторым законом термодинамики.

Гиббс понимал ограничение введенной им энтропии системы. В его книге в качестве возможного решения предлагались идеи о перемешивании фазового объема при приближении к равновесному состоянию и о необходимости смены порядка усреднения при вычислении энтропии. Эти идеи были переведены на язык уравнений в статье супругов Эренфестов *‘Принципиальные основы статистического подхода в механике’* в 1912 году [6], где были введены понятия грубой и точной плотности вероятности, а также грубой и точной энтропии по Гиббсу. Грубая энтропия Гиббса с использованием грубой плотности вероятности в изолированной системе должна возрастать.

В практической работе для получения правильных результатов используются дополнительные предположения. Например, в цепочке уравнений ББГКИ (Боголюбов — Борн — Грин — Кирквурд — Ивон) предложен путь для вывода кинетических уравнений, когда на конечном этапе вводится асимметрия во времени. Также асимметрия во времени сознательно вводилась в другом успешном применении метода Гиббса при разработке метода теории линейного отклика для оценки транспортных свойств веществ. Приведу по этому поводу выразительную цитату из лекций Р. Пайерлса по теории процессов переноса (цитата взята из книги Зубарева [12]):

‘В каждом теоретическом исследовании процессов переноса нужно ясно понимать, в каком месте введена необратимость. Если она не введена, теория неверна. Подход, в котором сохранена симметрия относительно обращения времени, неизбежно дает нулевые или бесконечные значения для коэффициентов переноса. Если мы не видим, где была введена необратимость, то мы не понимаем, что мы делаем.’

В то же время у физиков остается желание найти общее решение стрелы времени в статистической механике без введения дополнительных гипотез. Фундаментальные законы физики симметричны во времени, но поскольку эти законы фундаментальны, то общее решение должно быть найдено на этом уровне. Введение дополнительных гипотез означает, что фундаментальные законы физики неполны — для настоящих физиков такое предположение неприемлемо.

Перемешивание в фазовом пространстве

Одна линия доказательств стрелы времени в общем виде связана с идеей Гиббса о перемешивании объема неравновесного состояния в фазовом пространстве. Математики ввели формальное определение этого процесса (Хопф, 1937 год) и нашли отличие перемешиваемости от эргодичности (представления о равенстве между средним по времени и средним по плотности вероятности). Был доказан ряд теорем, а также идеи перемешивания были совмещены с разработкой формализма детерминированного хаоса. Приведу цитаты из диссертации Мухина *‘Развитие концепции динамического хаоса в СССР’* [13]:

‘Системы с перемешиванием легли в основу пионерских работ по обоснованию статистической механики Николая Сергеевича Крылова, очень талантливого и рано умершего ученика В. А. Фока. ... По словам Крылова, «... законы статистики и термодинамики существуют потому, что для статистических систем (являющихся системами размешивающегося типа) справедлив равномерный закон распределения начальных микроскопических состояний внутри выделенной опытом области фазового пространства $\Delta\Gamma_0$ В настоящей работе понятие эргодичности остается в

стороне. Мы отказываемся от принятия эргодической гипотезы. Мы исходим из понятия движений размешивающегося типа. ... Такое размешивание связано с тем, что в n -мерном конфигурационном пространстве близкие в начале траектории расходятся очень быстро, так, что их нормальное расстояние возрастает по экспоненциальному закону.»

‘Мысль Крылова выражена совершенно четко. Во главу угла кладется понятие перемешивания, посредством которого можно описать физический процесс релаксации — переход системы в стационарное состояние, независимо от того, в каком состоянии находилась система. Начиная с Гиббса, неоднократно выдвигалась идея о необходимости перемешивания в системах статистической механики, но, наверное, к Крылову восходит идея о связи перемешивания с локальной характеристикой движения в таких системах — экспоненциальной неустойчивостью.’

К сожалению, невозможно провести общее доказательство наличия перемешиваемости для всех систем, рассматриваемых в физике, а ссылки на огромное количество частиц в системе недостаточно:

‘В физике были распространены представления, что в системах с большим числом степеней свободы, таких как системы статистической механики, преимущественное значение имеют транзитивный случай и перемешивание, а системы с малым числом степеней свободы демонстрируют регулярное поведение. Колмогоров отмечает, что эта идея, видимо, основана на преимущественном внимании к линейным системам и к небольшому набору интегрируемых классических задач, и указанные представления имеют ограниченное значение. Ключевая идея Колмогорова состоит в том, что между двумя типами поведения — регулярным и сложным, нерегулярным — не существует пропасти, многомерные системы могут демонстрировать регулярное движение, а системы с небольшим числом степеней свободы могут быть хаотическими.’

Таким образом использование перемешиваемости в рамках детерминированного хаоса для объяснения стрелы времени осталось на уровне общей гипотезы без строгого обоснования.

От энтропии Гиббса к субъективности энтропии

По многим причинам метод ансамблей Гиббса привел ряд физиков к заключению о субъективности энтропии. Так, объяснение супругов Эренфестов о необходимости введения грубой энтропии было воспринято как необходимость вмешательства человека и тем самым свидетельство в пользу субъективности энтропии. На это наложились появление в 1948 году теории информации Шеннона, в которой выражение для информационной энтропии аналогично таковому для статистической энтропии Гиббса.

Также вероятности в методе ансамбля Гиббса стали интерпретироваться как мера незнания. В молекулярно-кинетической теории рассмотрение ограничивалось разреженными газами и вводимые вероятности можно трактовать как статистики по всем молекулам. Например, рассмотрим распределение Максвелла по скоростям. В заданный момент времени требуется подсчитать количество атомов, движущихся в заданном интервале скоростей независимо от местонахождения, и построить гистограмму. Вероятность атома обладания скоростью $v \pm dv$ равна отношению числа атомов со скоростями в этом интервале к общему числу атомов. Таким образом вероятность на кривой распределения Максвелла по скоростям или распределения Максвелла-Больцмана по энергиям имеет простую и наглядную

частотную интерпретацию.

При переходе к методу ансамбля Гиббса ситуация существенно усложняется. Начну с описания Гиббса во введении книги *‘Статистическая механика’* [5], в котором осуществляется переход к ансамблю систем:

‘Можно представить себе большое число систем одинаковой природы, отличающихся друг от друга конфигурациями и скоростями, которыми они обладают в данный момент, и отличающихся не только бесконечно мало, но может быть и так, что охватывается каждая возможная комбинация конфигураций и скоростей. При этом мы можем поставить задачу не так, чтобы следить за отдельной системой во всех последовательно проходимых ею конфигурациях, а чтобы определить, как будет распределено полное число систем по различным возможным конфигурациям и скоростям в любой требуемый момент, если такое распределение было задано для какого-либо момента времени.’

В учебниках системы, входящие в ансамбль Гиббса, называются мысленными или воображаемыми копиями. Это задает наглядную модель и позволяет далее перейти к рассмотрению использованию формализма на практике. Концептуальная модель ансамбля Гиббса задает частотную интерпретацию распределения плотности вероятности в фазовом пространстве и она объясняет появление объективных вероятностей (частотная интерпретация) при нахождении связей между микро- и макромиром.

Тем не менее, перенос такого представления на реальный мир вызывает серьезные затруднения. В особенности это обстоятельство вызывает споры между философами физики, пытающимися перекинуть мостик от статистической механики к картине мира. Хорошим примером является недавняя статья философов на эту тему с выразительным названием *‘Кто-нибудь может, пожалуйста, рассказать, что сообщает статистическая механика Гиббса?’* [14].

Дело в том, что при переходе к миру ансамбль Гиббса должен соответствовать единственной изучаемой системе, поскольку только так осуществляется переход к рассмотрению экспериментов. В результате требуется найти интерпретацию вероятности для единичной системы. В этом случае трудно сохранить вероятность как объективную величину и это дало дополнительные аргументы в пользу интерпретации вероятности как меры незнания. Таким образом, энтропия и вероятности в статистической механике стали нередко связываться с незнанием человека о реальном положении дел на микроскопическом уровне.

Карнап за объективность энтропии

Рудольф Карнап написал работу об энтропии в период с 1952 по 1954 год во время нахождения в Институте перспективных исследований в Принстоне, но эта работа была опубликована только посмертно в 1977 году [15]. Интерес Карнапа к энтропии в статистической механике был связан с его разработками в области индуктивной логики. Карнап считал, что интерпретация вероятности в рамках логики поможет найти путь к частичной верифицируемости. В настоящее время отмечается сходство идей Карнапа с более поздним развитием байесовского статистического вывода.

Карнап заметил сходство математического формализма при статистической интерпретации термодинамической энтропии и при решении задач индуктивной логики в рамках частичной верифицируемости. Карнап сравнивает задачу распределения молекул газа по ячейкам μ -пространства в методе Больцмана с задачей классификации объектов по категориям, возникающей в индуктивной логике. Число возможных размещений объектов по категориям совпадает с числом распределений молекул газа по ячейкам, что приводит к

появлению двух энтропий, которые формально выглядят одинаково.

В то же время Карнап подчеркивал принципиальное отличие этих задач; он считал, что сходство математического аппарата не должно приводить к отождествлению одной задачи с другой и тем самым к отождествлению энтропий. В автобиографии, написанной в 1963 году, Карнап охарактеризовал атмосферу написания эссе об энтропии таким образом:

'Я провел несколько разных бесед с Джоном фон Нейманом, Вольфгангом Паули и некоторыми специалистами в области статистической механики по некоторым интересовавшим меня вопросам теоретической физики. Я, безусловно, многому научился из этих бесед, но в решении моих задач по логическому и методологическому анализу физики я получил меньше помощи, чем рассчитывал... Моей главной задачей была не физическая концепция, а использование абстрактной концепции для целей индуктивной логики. Тем не менее, я также исследовал природу физической концепции энтропии в ее классической статистической форме, разработанной Больцманом и Гиббсом, и пришел к некоторым возражениям против общепринятых определений не с фактической и экспериментальной, а с логической точки зрения. Мне показалось, что обычный способ определения или интерпретации статистической концепции энтропии делает ее, возможно, вопреки намерениям физиков, чисто логической, а не физической концепцией; если это так, то она больше не может быть, как предполагалось, аналогом классической концепции энтропии макросистемы, введенной Клаузиусом, которая, очевидно, является физическим, а не логическим понятием. То же самое, на мой взгляд, относится и к распространенному в последнее время мнению о том, что энтропию можно отождествлять с отрицательным количеством информации. Я ожидал, что в беседах с физиками по этим проблемам мы придем если не к соглашению, то, по крайней мере, к ясному взаимопониманию. Однако в этом мы не преуспели, несмотря на наши серьезные усилия, главным образом, как мне казалось, из-за больших различий во взглядах и в языке.'

Карнап исходит из объективности энтропии в классической термодинамике [15]:

'Понятие энтропии в термодинамике (S_{th}) имеет тот же общий характер, что и другие понятия в той же области, например, температура, теплота, энергия, давление и т.д. Оно служило, как и другие понятия, для количественной характеристики некоторого объективного свойства состояния физической системы, скажем, газа g в баллоне в лаборатории на момент исследования.'

С точки зрения Карнапа отсюда следует объективность энтропии в статистической механике; как обоснование этого утверждения Карнап ввел принцип физической величины (Principle of physical magnitudes), который утверждает, что физические описания этой величины на микро- и макроуровне должны приводить к одинаковым результатам в рамках экспериментальной погрешности.

Главное отличие двух энтропий, в статистической механике и в индуктивном выводе, связано с выражением энтропии для микросостояния. В задаче классификации при рассмотрении конкретного микросостояния все неопределенности пропадают и информационная энтропия становится равной нулю. Карнап назвал такое решение вторым методом для определения энтропии микросостояния (метод II). Карнап считает, что такое решение подходит в случае логических задач - в этом случае нет противоречий между ненулевой энтропией макросостояния и нулевой энтропией микросостояния.

Однако такой подход не согласуется с принципом физической величины и поэтому Карнап считал, что такое решение нельзя использовать в статистической механике.

Микросостояние относится к физической системе и поэтому его свойства также объективны, как и свойства макросостояния. Для Карнапа экспериментальные измерения соответствуют траектории одной системы во времени, а усреднение по фазовому пространству является всего лишь техническим приемом для нахождения средних по времени.

Микросостояние задает определенную траекторию во времени, поэтому физические свойства изучаемой системы должны быть на уровне отдельного микросостояния. Отсюда следует вывод Карнапа, что энтропия микросостояния должна быть равна энтропии макросостояния; в противном случае становится непонятно, как может получиться ненулевая энтропия макросостояния в ходе движения системы по траектории. Карнап называет такое решение первым методом вычисления энтропии микросостояния (метод I).

Итак, основной вывод Карнапа - в статистической механике как разделе теоретической физики следует использовать первый метод вычисления энтропии микросостояния, а второй метод следует рассматривать только в ходе решения эпистемологических задач. Именно это привело к серьезным разногласиям с физиками. Джон фон Нейман и Вольфганг Паули считали, что второй метод является правильным при рассмотрении энтропии в статистической механике (энтропия микросостояния равна нулю) и что статья Карнапа поэтому нежелательна. Так, Паули после просмотра черновика эссе Карнапа написал [16]:

'Уважаемый мистер Карнап! Я несколько ознакомился с вашей рукописью, однако, к сожалению, должен сообщить, что я решительно против занимаемой вами позиции. Я бы скорее счел физически наиболее прозрачным то, что вы называете "Методом II". В этой связи я не нахожусь под полным влиянием современной теории информации (...), поскольку я действительно обеспокоен тем, чтобы путаница в области основ статистической механики не усугубилась бы еще больше (и я очень опасюсь, что публикация вашей работы в таком виде имела бы такой эффект).'

Аналогичные аргументы были со стороны фон Неймана. В результате Карнап отказался от идеи опубликования эссе; возможно он не хотел, чтобы его работы в области индуктивной логики из-за этих разногласий попали под атаку со стороны физиков.

Назад к Больцману

Технически статистическая энтропия Гиббса связана с интегралом по всем фазовому Г-пространству, в то время как энтропия Больцмана связана с числом микросостояний. Это обстоятельство придает энтропии Больцмана более четкий физический смысл, поскольку в такой трактовке связь с вероятностями появляется только после введения энтропии. Это отмечалось уже в статье супругов Эренфестов [6]:

'очевидно, что гиббсовы меры энтропии не в состоянии заменить больцмановскую меру энтропии при рассмотрении необратимых процессов в изолированных системах, так как они объединяют все без различия начальные состояния неравновесия с конечными равновесиями.'

В настоящее время эта идея продвигается в работах ряда физиков при использовании обобщенного метода Больцмана. Таким образом, обобщенный метод Больцмана становится основным при обосновании стрелы времени, а статистической энтропии Гиббса отводится служебная роль. Приведу вначале высказывание из заключения статьи теоретических физиков '*Энтропия Гиббса и Больцмана в классической и квантовой механике*' [17]:

'Энтропия Гиббса является эффективным инструментом для вычисления значений энтропии в тепловом равновесии применительно к гиббсовским равновесным ансамблям, но фундаментальным определением энтропии является энтропия

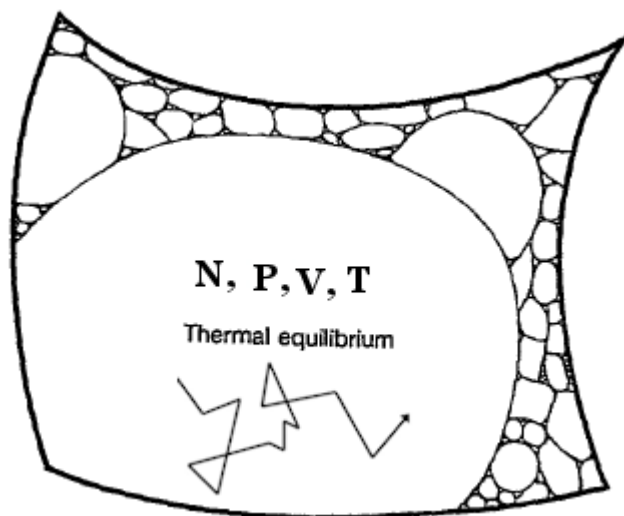
Больцмана. Мы обсудили статус двух понятий энтропии и соответствующих им двух понятий теплового равновесия - точек зрения "ансамбля" и "индивидуальной системы". Ансамбли Гиббса очень полезны, в частности, поскольку они позволяют эффективно вычислять термодинамические функции, но их роль может быть понята только в рамках программы Больцмана рассмотрения индивидуальной системы.'

В большей степени эта точка зрения драматизируется в работах современных философов физики, которые стремятся найти идеальное обоснование статистической механики. Приведу цитаты из статьи '*Философия статистической механики*' [18] (BSM и GSM - статистическая механика Больцмана и Гиббса соответственно):

'философское обсуждение в области статистической механики сталкиваются с непосредственными трудностями, поскольку, в отличие от других теорий, статистическая механика еще не нашла общепринятой теоретической основы или канонического формализма.'

'нельзя не признать, что BSM в основном используется в обсуждении оснований, но именно GSM является рабочей лошадкой практиков. Когда физикам приходится проводить расчеты и решать проблемы, они обычно обращаются к GSM, который предлагает удобные стратегии, отсутствующие в BSM. Таким образом, либо BSM необходимо дополнить практическими рекомендациями, либо ее необходимо подключить к GSM, чтобы она смогла использовать преимущества вычислительных методов.'

Рассмотрим основную идею обобщенной энтропии Больцмана при использовании рисунка с сайта universe-review.ca - Thermodynamics [19] и цитат из книги Пенроуза [20]:



На рисунке изображена поверхность фазового Γ -пространства с заданной энергией. В действительности такая поверхность имеет очень большую размерность, но для наглядности использована обычная плоскость. Каждая ячейка характеризует одно макросостояние, которому соответствует много микросостояний, а площадь ячейки пропорциональна числу микросостояний. Самая большая ячейка показывает равновесное состояние с однородной температурой, а остальные ячейки характеризуют неравновесные состояния. Отличие от уравнения Больцмана заключается в переходе от μ -пространства к Γ -пространству и в замене числа перестановок на площадь поверхности в Γ -пространстве. Переход в Γ -пространство позволяет говорить об универсальности предлагаемого объяснения.

Приведу несколько цитат из книги Роджера Пенроуза '*Мода, вера, фантазия и новая физика Вселенной*' [20], в которых более подробно излагается идея, изображенная на

картинке:

'Что же в таком случае представляет собой эта «мера энтропии»? Грубо говоря, мы подсчитываем все возможные различные субмикроскопические состояния, которые могли бы образовать конкретное макроскопическое состояние, и их число N является мерой энтропии макроскопического состояния. Чем больше оказывается N , тем больше энтропия.'

'В сущности, это и есть знаменитое определение энтропии, которое дал в 1872 году великий австрийский физик Людвиг Больцман.'

'лучше всего вновь обратиться к формализму фазового пространства ... фазовое пространство P некоторой физической системы концептуально представляет собой пространство, обычно содержащее огромное число измерений, и каждая точка такого пространства соответствует полному описанию субмикроскопического состояния (допустим, классической) физической системы, которую мы рассматриваем.'

'Теперь, чтобы определить энтропию, нам потребуется собрать вместе — в единую область, именуемую регион крупнозернистого разбиения, — все те точки в P , в которых мы полагаем значения всех макроскопических параметров одинаковыми. Таким образом, все P будет разделено на такие крупнозернистые области. ... Следовательно, фазовое пространство P будет делиться на такие регионы, и можно сказать, что объем V подобного региона позволяет оценить, сколько существует вариантов заполнения данного макроскопического состояния различными субмикроскопическими состояниями в границах данного региона крупнозернистого разбиения.'

Важно отметить неправильный масштаб изображения на рисунке, на нем для наглядности площадь неравновесных состояний сильно преувеличена. В равновесном микроканоническом распределении статистический вес соответствует всей площади на представленном рисунке, включая неравновесные состояния. Априорная равновероятность в этом случае включает все состояния, равновесные и неравновесные, что подчеркивает, что площадь, соответствующая ячейке равновесного макросостояния существенно больше площадей ячеек неравновесных состояний - в правильном масштабе их практически не было бы видно.

Энтропия макросостояния

Вычисление энтропии макросостояния в обобщенном методе Больцмана заключается в использовании статистического веса, принадлежащего отдельной ячейке W_v в Γ -пространстве:

$$S = k \ln W_v$$

Статистический вес равновесного состояния с использованием W_v практически равен статистическому весу с использованием всей площади, поэтому энтропия равновесного макросостояния неотличима от энтропии в равновесном микроканоническом ансамбле. В то же время такой подход задает энтропии неравновесных состояний, которые можно использовать для обоснования стрелы времени. Продолжение из книги Пенроуза [20] показывает заключительный вывод:

'Для того чтобы оценить, как это помогает понять второй закон, важно прочувствовать, сколь колоссально могут различаться по размеру различные области крупнозернистого разбиения, по меньшей мере в ситуациях, которые встречаются на практике. Логарифм в формуле Больцмана вкупе с чрезвычайной малостью k

[константы Больцмана] в обыденных масштабах несколько маскирует всю беспредельность таких различий объема. Поэтому легко упустить тот факт, что крошечная разница в энтропии по факту соответствует просто огромной разнице объемов пространств с крупнозернистым разбиением. ... Поскольку несравнимо более крупному объему соответствует обычно лишь чуть более высокая энтропия, мы уже примерно представляем себе, почему энтропия будет неудержимо возрастать с течением времени. Именно этого и следует ожидать согласно второму закону.'

Сторонники нового подхода утверждают, что связь микросостояний с макросостоянием исключает субъективность при рассмотрении энтропии неравновесных состояний. Параллельно вводится понятие типичного поведения (typicality) для изменения состояния системы во времени и считается, что это является решением парадоксов Лошмидта и Цермело. Так, рисунок выше показывает, что обращение скоростей для абсолютного большинства микросостояний в ячейке равновесного состояния оставляет траекторию системы в этой ячейке. Направление траектории играет роль только для пренебрежимо малого количества микросостояний, находящихся на границе макросостояния; в этом смысле траектории в равновесном состоянии представляют собой типичное поведение системы.

Рисунок выше также позволяет лучше понять логику Карнапа, связанную с энтропией микросостояния. Макросостояние соответствует изучаемой системе и у макросостояния есть энтропия. С другой стороны, изучаемое макросостояние принадлежит определенной траектории системы, то есть, последовательности микросостояний, связанных решением уравнения движения Гамильтона. Принцип физической величины Карнапа требует, чтобы в обоих случаях энтропия совпадала в рамках погрешностей, что требует наличия энтропии системы при рассмотрении конкретной траектории движения.

В таком объяснении, которое более формально излагается в статье [17] (в ней есть ссылки на другие работы), мера энтропии действительно более объективна. Энтропия связывается со свойствами фазового Γ -пространства, а вероятности входят в рассмотрение уже после определенной таким образом энтропии. В то же время остается непонятным, можно ли перевести эту качественную идею на уровень количественных расчетов. Основная трудность связана с вопросом, что считается макросостоянием и каким образом можно определить принадлежность микросостояния к заданному макросостоянию. Также остается проблема исходного статистического обоснования Больцмана - предложенное решение нельзя использовать для рассмотрения кинетики и уравнений переноса механики сплошных сред. Эти проблемы рассмотрены в следующих двух разделах.

Неравновесные макросостояния и микросостояния

Для нахождения связи между макросостоянием и микросостоянием Больцман использовал дискретизацию ячеек по значению координат и импульсов в μ -пространстве. Однако, при переходе к ячейкам в Γ -пространстве такое решение становится невозможным. Более того, как уже было отмечено, такое решение не дает макросостояния в классической термодинамике даже в методе ячеек Больцмана. В то же время принцип физической величины Карнапа относится именно к сопоставлению макросостояния на уровне сплошных сред с описанием на уровне статистической механики, поскольку речь идет в первую очередь про интерпретацию экспериментов, проводимых на уровне сплошных сред. В этом состоит основная проблема обобщенного уравнения Больцмана для энтропии неравновесных состояний. Приведенное уравнение выражает идею, но статус ее практического осуществления остается открытым.

Общая идея в [17, 19] сводится к введению свойств макросостояния, а затем к перебору микросостояний. Для каждого микросостояния вычисляются свойства макросостояния и

таким способом микросостояния распределяются по макросостояниям. Такая процедура не выполнима на практике, но предполагается, что такое возможно в принципе. Рассмотрение в книге Пенроуза сразу же переходит к вселенной и к проблеме так называемой гипотезы о прошлом - откуда взялось низкоэнтропийное состояние в большом взрыве. Я же ограничусь более прозаическим примером горения свечи и рассмотрю вопрос, можно ли осуществить такую идею даже в принципе.

Начнем с неравновесного макросостояния сплошных сред, которое характеризуется полем температур, давлений и концентраций. Из принципа физической величины Карнапа следует, что рассмотрение макросостояния должно быть связано с таким представлением - требуется связать микросостояния в статистической механике с проводимыми экспериментами в механике сплошных сред.

Таким образом, требуется из заданного микросостояния определить поля температур, давлений и концентраций для сравнения с одним из макросостояний при горении свечи. С моей точки зрения эта задача неразрешима даже в принципе. Рассмотрим этот вопрос на примере температурного поля - требуется пересчитать координаты и импульсы всех частиц в заданном микросостоянии на температурное поле. В молекулярно-кинетической теории существует связь температуры со средней кинетической энергией атомов, но это уравнение справедливо только для равновесного состояния системы. Более правильный взгляд на температуру в статистической механике связан с достижением распределения Максвелла-Больцмана и с отождествлением термодинамической температуры с параметром распределения Максвелла-Больцмана.

Таким образом, правильный путь нахождения температурного поля в микросостоянии связан с введением локального распределения Максвелла-Больцмана, что является аналогом принципа локального равновесия. Остается непонятно, как можно практически выполнить эту задачу для заданного микросостояния, поскольку на уровне микросостояний появляется гораздо более богатый выбор неравновесных состояний по сравнению с таковыми в механике сплошных сред.

Для перераспределения энергии по разным степеням свободы требуется время и поэтому существуют макросостояния, в которых для разных степеней свободы существуют распределения Максвелла-Больцмана с разным значением параметра температуры. В таких макросостояниях поступательная, вращательная и колебательные температуры отличаются друг от друга. Следует отметить, что важная роль статистической механики в развитии физики заключалась в том числе в демонстрации возможности новых состояний, которые было невозможно представить в механике сплошных сред.

Другие неравновесные макросостояния в статистической механике связаны со случаем, когда локальное равновесие не достигнуто для всех степеней свободы - случай отсутствия термодинамической температуры. Таким образом, в статистической механике существуют макросостояния, для которых еще должны пройти процессы релаксации для установлению локального распределения Максвелла-Больцмана. Понятие энтропии в таких состояниях выходит за рамки энтропии классической и неравновесной термодинамики. В данном случае можно только сказать, что из опыта ожидается достаточно быстрое достижение локального равновесия в ходе релаксации.

Возникает вопрос, можно ли в обобщенном методе Больцмана однозначно решить, к какому макросостоянию принадлежит заданное макросостояние. Постулат о такой возможности лежит в основе обобщенного метода Больцмана, но остается непонятным можно ли решить эту проблему даже в принципе.

Энтропия неравновесных состояний и кинетика

В модифицированном методе Больцмана при переходе к Γ -пространству остается та же самая проблема, что и в исходном методе Больцмана. Предлагается ранжирование макросостояний по величине энтропии, но в этом процессе из рассмотрения полностью пропадает время.

Отсутствие времени является отличительной чертой классической термодинамики. В термодинамике можно предсказать направление самопроизвольного процесса, но нет возможности сделать утверждение о скорости протекания этого процесса. В ходе развития термодинамики и механики сплошных сред это обстоятельство являлось разграничением между термодинамикой и процессами переноса в механике сплошных сред (см. например, [21]). Неравенство Клаузиуса принадлежало классической термодинамике, а вопрос о скорости протекания кинетике и механике сплошных сред.

Статистическая механика с другой стороны содержит время и предполагает объяснение всех процессов, включая кинетику и механику сплошных сред. Исчезновение времени в явном виде в обобщенном методе Больцмана приводит к невозможности его использования в общем случае при рассмотрении процессов во времени. Это в свою очередь неоправданно ограничивает область применения статистической механики.

Например, обсуждение типичного поведения системы без учета реальной кинетики явно недостаточно. Рассмотрим снова пример со свечой. Возьмем свечу в атмосфере воздуха в изолированной системе. Конечным глобальным равновесным состоянием являются продукты сгорания, но реакция горения не начинается сама по себе. Таким образом, нахождение свечи в атмосфере воздуха также относится к типичному поведению системы. В этом случае статистическая интерпретация энтропии не может объяснить, почему такая система не переходит самопроизвольно из состояния с меньшей энтропией в состояние с большей энтропией.

С другой стороны, включение времени в явном виде необходимо при рассмотрении процесса горения свечи. Этот процесс продолжается заметное время и его также можно отнести к типичному поведению системы. Горение свечи относится к квазистационарным процессам, поскольку в ходе протекания процесса идет поступление новых реагентов реакции, но само состояние пламени остается практически тем же самым. Для достижения такого состояния требуются вполне определенные скорости протекания всех процессов. Непонятно, каким образом обобщенное уравнение Больцмана можно использовать при рассмотрении процесса горения свечи.

Обсуждение

Вернемся к методу Гиббса в неравновесной статистической механике. Проблема со статистической энтропией Гиббса возникает на уровне теоремы Лиувилля; согласно ей статистическая энтропия Гиббса в необратимом процессе в изолированной системе остается постоянной. В то же время речь идет об уравнениях, по которым ничего нельзя посчитать. Записывается сокращенная форма невообразимо длинных математических уравнений; этого достаточно только для доказательства математических теорем, но результаты нельзя использовать на практике при рассмотрении конкретных случаев.

При переходе к решению практических задач в неравновесной статистической механике возникает иерархия аппроксимаций. Главной задачей становится рассмотрение кинетических экспериментов, например, процессов релаксации, поэтому главным приоритетом является переход к кинетике, а не поиск энтропии неравновесных состояний. В результате теорема Лиувилля о постоянстве статистической энтропии Гиббса не мешает использованию

неравновесной статистической механики при рассмотрении практических проблем.

В книге Зубарева, Морозова и Рёпке '*Статистическая механика неравновесных процессов*' [12] обсуждается проблемы статистической энтропии Гиббса и обсуждаются возможные решения, при этом главное внимание уделяется порядку усреднения. Однако при нахождении практических решений грубая и точная энтропия Гиббса не используются.

Обсуждение неравновесных состояний в статистической механике проводится путем введения разных характерных времен и разных подходов к кинетике протекания процессов на разных стадиях. В книге говорится о сокращенном описании неравновесных систем и вводится три режима с разными характерными временами: динамический, кинетический и гидродинамический. Перед переходом к кинетике, близкой к уравнениям Навье-Стокса, проходит более быстрая кинетика релаксации. Рассмотрение энтропии проводится только после нахождения кинетических уравнений.

При решении практических задач требуется нахождение распределений вероятности, относящихся к делу (*relevant ensemble*). В книге Зубарева предлагается метод неравновесного статистического оператора. Для поиска необходимых распределений вероятности также существуют другие методы, например, метод проекционных операторов Цванцига – Мори. В целом физики понимают особенности требуемых решений и поэтому особых проблем с использованием метода Гиббса при решении практических задач не возникает. Использование аппроксимаций при нахождении распределений неравновесных состояний приводит к желаемому результату - в полученных кинетических уравнениях энтропия системы возрастает.

Теперь вспомним про исходную проблему. Фундаментальные уравнения классической и квантовой механики симметричны во времени. В то же время в изолированной макроскопической системе устанавливается равновесное состояние и поэтому поведение изолированной системы несимметрично во времени. С точки зрения практических приложений статистической механики для описания такого поведения системы всегда вводятся тем или иным способом дополнительные предположения.

Целью обобщенного метода Больцмана ставится обоснование стрелы времени в общем виде без рассмотрения практических приложений. Следует признать, что на уровне качественного рассмотрения получается неплохая картина происходящего. В то же время не видно способа перехода от качественного обсуждения стрелы времени к практическим приложениям. В этом смысле существует разрыв между этим объяснением и практической работой в неравновесной статистической механике; непонятно, как можно его преодолеть.

В любом случае было бы полезно перед переходом к рассмотрению космологии и гипотезы о прошлом обсудить применение обобщенного метода Больцмана к горению свечи. Со времен Больцмана поиск обоснования статистической механики традиционно связан с задачей сведения классической термодинамики к статистической. Следует однако вспомнить, что классическая термодинамика не содержит времени в явном виде и что неравенство Клаузиуса является мостиком между классической термодинамикой и механикой сплошных сред [21].

Время в явном виде содержится в уравнениях механики сплошных сред, при этом эти уравнения асимметричны во времени. Например, в настоящее время вполне можно провести расчет горения свечи на хорошем уровне численными методами. Таким образом, поиск стрелы времени в статистической механике было бы разумно проводить путем поиска возможности вывода асимметричных во времени уравнений механики сплошных сред. Другими словами, требуется рассмотрение вопроса, можно ли свести механику сплошных сред к статистической механике.

Список литературы

1. C. Cercignani, *Ludwig Boltzmann : the man who trusted atoms*, 1998.
2. J. Uffink, [*Boltzmann's Work in Statistical Physics*](#), The Stanford Encyclopedia of Philosophy, Edward N. Zalta (ed.) First published 2004; substantive revision 2014.
3. М. Д. Клейн, *Макс Планк и начало квантовой теории*. Успехи физических наук, 1967, 92(8), pp. 679-700.
4. S. Brush, *The Kind of Motion We Call Heat*, 1976.
5. Дж. В. Гиббс, *Термодинамика. Статистическая механика*. М. 1982.
6. П. Эренфест и Т. Эренфест. *Принципиальные основы статистического подхода в механике*, в книге *Работы по статистической механике: А. Пуанкаре, П. и Т. Эренфесты, Дж. фон Нейман*, 2011.
7. Л. Больцман, *Избранные труды*, 1984. *О связи между вторым началом механической теории теплоты и теорией вероятностей в теоремах о тепловом равновесии* (1877, с. 190-235). *О статистической механике* (1904, с. 378-391).
8. Е. Б. Рудный, *Эрвин Шрёдингер и отрицательная энтропия*, 2025, PREPRINTS.RU. [doi:10.24108/preprints-3113815](https://doi.org/10.24108/preprints-3113815)
9. П. Эткинс, Дж. де Паула, *Физическая химия*, т. 1. *Равновесная термодинамика*, 2007.
10. А. Я. Борщевский, *Физическая химия*, Том 2, *Статистическая термодинамика*, 2023.
11. G. Garberoglio, C. Gaiser, R. M. Gaviolo et al. *Ab initio calculation of fluid properties for precision metrology*. Journal of Physical and Chemical Reference Data 52, no. 3 (2023).
12. Д. Н. Зубарев, В. Г. Морозов, Г. Рёпке, *Статистическая механика неравновесных процессов*, 2002.
13. Р. Р. Мухин, *Развитие концепции динамического хаоса в СССР. 1950-1980-е годы*, 2010.
14. R. Frigg, C. Werndl. *Can somebody please say what Gibbsian statistical mechanics says?* The British Journal for the Philosophy of Science, 2021, 72:1, 105-129.
15. R. Carnap, *Two essays on entropy*, Univ of California Press, 1977.
16. J. Anta Pulido, *Historical and Conceptual Foundations of Information Physics*, PhD Thesis, 2021.
17. S. Goldstein, J. L. Lebowitz, R. Tumulka, N. Zanghì. *Gibbs and Boltzmann entropy in classical and quantum mechanics*. In *Statistical mechanics and scientific explanation: Determinism, indeterminism and laws of nature*, pp. 519-581. 2020.
18. R. Frigg, C. Werndl, [*Philosophy of Statistical Mechanics*](#), The Stanford Encyclopedia of Philosophy, 2023.
19. *Review of the Universe, Thermodynamics, Entropy*, universe-review.ca, доступ 16.11.2025.
20. Р. Пенроуз, *Мода, вера, фантазия и новая физика Вселенной*. СПб.: Питер, 2020. Глава 3. *Фантазия*. Раздел 3.3. *Второй закон термодинамики*.
21. Е. Б. Рудный, *Неравенство Клаузиуса в философии и истории физики*, 2025, PREPRINTS.RU. [doi:10.24108/preprints-3113884](https://doi.org/10.24108/preprints-3113884)