Л. Е. Абрамов

КРИТЕРИИ НАРУШЕНИЯ ВЫВОДОВ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Введено аксиоматическое определение распределения вероятностей как совокупности значений аргументов энтропии, доставляющих максимум этой функции случайных аргументов. С использованием этого определения доказана теорема, задающая критерий того, когда распределение величин, зависящих от времени, нельзя рассматривать как распределение вероятностей.

L. Abramov

CRITERIA OF INFRINGEMENT OF THE PROBABILITY THEORY CONCLUSIONS AND THEIR APPLICATION IN CHEMICAL KINETICS

An axiomatical definition of probability distribution is introduced, it is described as a set meanings of arguments of entropy, yielding the maximum to this function of chance arguments. On using this definition, a theorem is proven, the theorem giving the criterion of when the distribution of values depending of time cannot be considered as a probability distribution.

Нарушение выводов теории вероятностей, имеющее место при больших флуктуациях вблизи неустойчивостей, когда не существует непротиворечивого макроскопического описания системы, впервые было отмечено И. Пригожиным [1].

Ниже показано, что выводы теории вероятностей могут нарушаться и в случае достаточно быстрого изменения во времени величин, рассматриваемых как вероятности. Приведена теорема, определяющая условия, при которых распределение величин, зависящих от времени, нормированного на единицу, теряет смысл распределения вероятностей.

Рассмотрим макроскопическую статистическую систему из Q элементов, каждый из которых может случайным образом и независимо от других элементов замещать состояния $E_1, E_2, ..., E_n$ с вероятностями $\theta_1, \theta_2, ..., \theta_n$.

Вероятность $P(\bar{y})$ макросостояния системы с $y_1, y_2, ..., y_n$ элементами в состояниях $E_1, E_2, ..., E_n$ соответственно задается, как известно, полиномиальным распределением

$$P(\bar{y}) = \frac{\mathrm{Q}!}{y_1! y_2! ... y_n!} \theta_1^{y_1} \theta_2^{y_2} ... \theta_n^{y_n},$$

где $\bar{y} = (y_1, y_2, ..., y_n)$ — случайный вектор.

Справедливо асимптотически выполняющееся соотношение

$$Y_I^* = \theta_i \mathrm{Q} \; (\mathrm{Q} \to \infty),$$

доказанное в работе [2] (где $Y_1^*, Y_2^*, ..., Y_n^*$ — наиболее вероятные значения компонент случайного вектора $\bar{y} = (y_1, y_2, ..., y_n)$), и следующее утверждение, доказательство которого полностью аналогично доказательству утверждения 2, приведённому в работе [2].

Утверждение 1. Наиболее вероятному макросостоянию статистической системы (то есть её равновесному состоянию) соответствует асимптотически, при $\mathrm{Q} \to \infty$, наибольшее значение полиномиального коэффициента $W(\bar{y}) = \dfrac{\mathrm{Q}!}{y_1! y_2! ... y_n!}$.

Наибольшему значению $\ln \mathrm{W}(y)$ (если $\mathrm{Q} \to \infty$) соответствует наибольшее значение функции (энтропии системы) $H = -\sum_i p_i \ln p_i$ от компонент случайного вектора $\bar{p} = \dfrac{\bar{y}}{\mathrm{Q}}$. Наибольшее значение энтропии достигается [2] при значении $\bar{P} = (\theta_1, \theta_2, ..., \theta_n)$ вектора $\bar{p} = (p_1, p_2, ..., p_n)$.

Очевидно, с любым дискретным распределением вероятностей можно *формально* сопоставить какую-либо статистическую систему, для которой оно задаёт распределение вероятностей состояний, замещаемых элементами системы и, следовательно, соответствует максимуму энтропии в наиболее вероятном, равновесном макросостоянии системы.

В связи с изложенным выше представляется возможным дать следующий критерий того, в каком случае заданное дискретное распределение величин, зависящих от времени, может рассматриваться как распределение вероятностей.

Утверждение 2. Для того чтобы совокупность n величин $\theta_1(t), \theta_2(t), .., \theta_n(t) \quad (\sum_i \theta_i(t) = 1)$, зависящих от времени, являлась распределением вероятностей (событий или состояний некоторого объекта), необходимо, чтобы в каждый момент времени t ей можно было формально поставить в соответствие равновесное макросостояние какой-либо статистической системы с вероятностями $\theta_1(t), \theta_2(t), .., .\theta_n(t)$ $(\sum_i \theta_i(t) = 1)$ замещения состояний $E_1, E_2, ..., E_n$, то есть такое макросостояние, чтобы ему соответствовал максимум энтропии $H = -\sum_i p_i \ln p_i$ при значениях P_i случайных величин $p_i = \frac{y_i}{Q}$ $(i = \overline{1, n})$, равных $P_i = \theta_i(t)$.

Доказательство приведённой ниже теоремы основывается на справедливости утверждения 2, рассматриваемого как аксиома.

Пусть элементы статистической системы могут находиться только в двух состояниях — E_1 и E_2 — вероятности замещения которых являются функциями времени: $\theta_1 = \theta(t), \quad \theta_2 = 1 - \theta(t)$.

Теорема. Если функция $\theta(t)$ изменяется во времени так, что выполняется неравенство

$$\left| \frac{d}{dt}(\theta_1 \ln \theta_1 + \theta_2 \ln \theta_2) \right| \geq -\alpha(\theta_1 \ln \theta_1 + \theta_2 \ln \theta_2), \, (\theta_1 = \theta(t), \theta_2 = 1 - \theta(t)) \tag{1}$$

при каком-либо конечном значении $\alpha > 0$, то совокупность величин θ_1, θ_2 не является распределением вероятностей.

Доказательство теоремы. Пусть $\tau = 1/\alpha$ — время релаксации, формально поставленной в соответствие распределению вероятностей статистической системы, и пусть функция $\theta(t)$ меняется во времени таким образом, что рассматриваемая статистическая система, находящаяся в момент времени t в неравновесном состоянии, успевает перейти к моменту времени $t + \tau$ в макросостояние, соответствующее наиболее вероятному распределению элементов по состояниям для запаздывающего момента времени t. Тогда справедливо равенство

$$H(t + \tau) = S(t), \tag{2}$$

где через $H(t)$ и $S(t) = -\theta_1 \ln \theta_1 - \theta_2 \ln \theta_2$ обозначены неравновесное и равновесное значения энтропии соответственно в момент времени t.

Из равенства (2) получим

$$S(t) \approx H(t) + \tau \left\langle \frac{dH}{dt} \right\rangle,$$

где $\left\langle \frac{dH}{dt} \right\rangle$ — среднее по времени релаксации τ значение производной $\frac{dH}{dt}$.

Отсюда следует, что величина

$$\left\langle \frac{dH}{dt} \right\rangle = \alpha(S(t) - H(t)), \quad \alpha = 1/\tau \tag{3}$$

характеризует скорость устремления энтропии к равновесному значению (скорость релаксации статистической системы).

Очевидно, для того чтобы статистическая система успевала переходить в равновесное состояние вслед за изменением вероятностей $\theta_1 = \theta(t), \theta_2 = 1-\theta(t)$ замещения состояний a_1 и a_2, скорость изменения равновесного значения энтропии $\frac{dS(t)}{dt}$ должна быть по модулю меньше скорости релаксации (3):

$$\left|\frac{dS(t)}{dt}\right| < \left\langle \frac{dH}{dt} \right\rangle \tag{4}$$

Если же величины $\theta_1 = \theta(t), \theta_2 = 1-\theta(t)$, удовлетворяющие неравенству (4) до некоторого момента времени t_0, при $t > t_0$ удовлетворяют неравенству

$$\left|\frac{dS(t)}{dt}\right| \geq \left\langle \frac{dH}{dt} \right\rangle , \tag{5}$$

то, очевидно, при $t > t_0$ система не может находиться в равновесном состоянии.

Очевидно также, что для справедливости неравенства (5) достаточно, как следует из выражения (3), выполнения условия

$$\left|\frac{dS(t)}{dt}\right| \geq \alpha S(t) . \tag{6}$$

При выполнении неравенства (6) величины $\theta_1 = \theta(t), \theta_2 = 1-\theta(t)$ более нельзя рассматривать как вероятности. Докажем это от противного, используя утверждение 2.

Предположим, что совокупность величин $\theta_1 = \theta(t), \theta_2 = 1-\theta(t)$ при $t > t_0$ является распределением вероятностей. Тогда, если величины $\theta_1 = \theta(t), \theta_2 = 1-\theta(t)$ при $t > t_0$ меняются со временем так, что выполняется неравенство (6), то поставленная выше в соответствие этим величинам статистическая система не может находиться в равновесном состоянии. Таким образом, при выполнении неравенства (1), эквивалентного неравенству (6), совокупность величин θ_1, θ_2 изменяется во времени так, что в любой момент времени изменения ей невозможно формально поставить в соответствие наиболее вероятное макросостояние какой-либо статистической системы, и, как следует из утверждения 2, эта совокупность не является распределением вероятностей. Пришли к противоречию с утверждением 2, доказывающему теорему. *Теорема доказана.*

Следствие из теоремы. Если функция $\theta(t)$, $(\theta < 1/2)$ убывает во времени так, что выполняется неравенство

$$\frac{d\theta(t)}{dt} \le -\alpha\theta(t), \qquad (7)$$

то через промежуток времени $t >> 1/\alpha$ от начала такого убывания, она не может соответствовать вероятности какого-либо состояния или события.

Доказательство следствия

Пусть функция $\theta(t)$ убывает во времени, удовлетворяя неравенству (1), и одновременно выполняется неравенство

$$\theta(t) < 1/2. \qquad (8)$$

Преобразуем неравенство (1) с учётом неравенства (8) к виду

$$\left|\frac{d\theta(t)}{dt}\right| \ge \alpha(\theta(t) - \frac{\ln(1-\theta(t))}{\ln((1-\theta(t))/\theta(t))}). \qquad (9)$$

Если промежуток времени убывания функции $\theta(t)$ достаточно велик ($t >> 1/\alpha$), то слагаемое $\frac{\ln(1-\theta(t))}{\ln((1-\theta(t))/\theta(t))}$ в правой части неравенства (9) стремится к нулю быстрее, чем функция $\theta(t)$. Тогда соотношение (9) с учётом убывания функции $\theta(t)$ преобразуется к виду (7).

Таким образом, неравенство (7) следует из условия (1) приведённой выше теоремы. Следовательно, совокупность величин $\theta_1 = \theta(t), \theta_2 = 1-\theta(t)$ не является распределением вероятностей и функция $\theta_1 = \theta(t)$ не может соответствовать вероятности какого-либо состояния или события. *Следствие доказано.*

Представляет интерес проследить связь между доказанным выше следствием и следствием из теоремы 3 работы [2]. В последнем ось времени рассматривается разделённой на интервалы длительности τ, пронумерованные, начиная с некоторого интервала, порядковыми номерами i=1,2, 3,… . Каждому из интервалов сопоставляем два дискретных распределения вероятностей p_{i1}, p_{i2} и q_{i1}, q_{i2}, где $p_{i1} = p_i(r_1)$ и $q_{i1} = q_i(r_2)$— вероятности того, что в течение интервала τ_i с порядковым номером i произойдут некоторые события r_1 и r_2 соответственно; $p_{i2} = p_i(\bar{r}_1)$ и $q_{i2} = q_i(\bar{r}_2)$ — вероятности событий, противоположных событиям r_1 и r_2 соответственно.

Согласно рассматриваемому следствию существует конечное значение T для промежутка времени t такое, что при $t > T$ события r_1 и r_2 не могут произойти за один и тот же временной интервал τ, если выполняются следующие условия:

$$\lim_{N\to\infty} P_1(N) = 0\,;\ \lim_{N\to\infty} P_2(N) = 0\,;\ \lim_{N\to\infty}(P_1(N)P_2(N)N) \neq \infty\,, \qquad (10)$$

где

$$P_1(N) = \frac{\sum_{i=1}^{N} p_i(r_1)}{N}, \quad P_2(N) = \frac{\sum_{i=1}^{N} q_i(r_2)}{N}.$$

Заметим, что выводы следствия противоречат теории вероятностей. Действительно, в случае, когда события r_1 и r_2 — независимые (с асимптотически стремящимися к нулю, согласно условиям следствия, вероятностями этих событий), вероятность того, что они произойдут за один и тот же интервал времени τ_i, должна быть равна произведению вероятностей указанных событий. Очевидно, эта вероятность должна оставаться отличной от нуля для любого конечного промежутка времени t. Таким образом, выводы следствия противоречат закону произведения вероятностей для независимых событий.

Условия (10) следствия удовлетворяются, в частности, когда величины p_{i1} и q_{i1} экспоненциально убывают во времени: $p_{i1} \sim \exp(-\beta_1 t),\ \ q_{i1} \sim \exp(-\beta_2 t)$, то есть когда выполняется соотношение (7), и указанные величины нельзя рассматривать как вероятности.

Действительно, заменив в соотношениях (10) суммирование интегрированием по времени с учётом малости интервалов времени τ, получим

$$\lim_{N\to\infty}(P_1(N)P_2(N)N) \sim \lim_{t\to\infty}(1/t) = 0\,.$$

Поэтому естественно предположить, что соотношения (10) являются условиями нарушения закона о произведении вероятностей независимых событий для величин p_{i1}, q_{i1}, утративших смысл вероятностей при достаточно больших значениях t, из-за достаточно быстрого убывания их во времени.

Заметим, что в основе рассмотренного выше нарушения выводов теории вероятностей лежит, как и в работе [1] И. Пригожина, утрата смысла, в определенных условиях, понятия наиболее вероятного макроскопического состояния статистической системы. В работе [1] показано, что такая утрата смысла имеет место в точках неустойчивостей, когда система может «перескакивать» от одного макросостояния к другому, то есть когда «вероятность макросостояния» является двугорбой функцией, понятие наиболее вероятного макросостояния утрачивает смысл. Теряет смысл и соотношение $\theta_i = \frac{Y_i^*}{Q}$, определяющее вероятность нахождения частицы в состоянии E_i.

Остановимся на одном интересном результате, к которому приводит следствие из теоремы 3 работы [2]. Рассмотрим химическую реакцию $A + B \leftrightarrow AB$, которой соответствует кинетическое уравнение

$$\frac{dn_{AB}}{dt} = \alpha n_A n_B - \beta n_{AB},$$

где $\alpha n_A n_B$ и βn_{AB} — скорости прямой и обратной реакции соответственно; n_A, n_B, n_{AB} — концентрации молекул A, B, AB соответственно. Скорость прямой реакции пропорциональна вероятности того, что молекулы A и B окажутся одновременно в некотором малом объёме, размер которого — порядка диаметра молекулы. Эта вероятность равна произведению вероятностей $p_A p_B$, где $p_A \sim n_A$ ($p_B \sim n_B$) — вероятность оказаться в указанном объёме для молекулы A (B) соответственно. Концентрации молекул n_A, n_B и, следовательно, вероятности $p_A \sim n_A$ и $p_B \sim n_B$ могут зависеть от внешних условий, в которых протекает химическая реакция, например, от объёма V системы.

Если объём V системы увеличивается во времени достаточно быстро и, следовательно, достаточно быстро убывают концентрации n_A и n_B, а вместе сними — и величины $p_A \sim n_A$ и $p_B \sim n_B$, то, согласно приведённой выше теореме (и следствию из неё), может оказаться, что эти величины нельзя рассматривать как вероятности. Согласно следствию из теоремы 3 работы [2], вероятность прямой реакции $A + B \to AB$ может оказаться равной нулю через некоторый конечный промежуток времени после её начала. В этих условиях равновесная реакция становится недостижимой.

Таким образом, приведённая выше теорема, следствие из неё, следствие из теоремы 3 работы [2] могут найти применение в химической кинетике.

В качестве примера применения следствия из теоремы 3 о последовательностях приведём гипотезу возникновения грозовых зарядов.

Гипотеза возникновения грозовых электрических зарядов

Удовлетворительного механизма возникновения грозового электричества до сих пор не существует. Один из самых остроумных механизмов этого явления заключается в следующем [3] (теория Вильсона).

У капли, падающей на землю, в электрическом поле земли напряженностью 100 В/м, появляется наведённый дипольный момент: положительный заряд — внизу, отрицательный — наверху. Когда крупные медленные отрицательные ионы входят в соприкосновение с каплей, она их притягивает к себе и захватывает. На капле накапливается отрицательный заряд. Отрицательный заряд будет перенесён каплями в нижнюю часть тучи, а положительные ионы будут сдуты к её верхушке различными восходящими потоками. Теория даёт правильное распределение заряда в туче по знаку.

Однако суммарный заряд грозы очень велик, и довольно быстро весь запас больших ионов израсходуется. Должны существовать добавочные источники больших ионов.

Рассмотрим механизм образования избыточных ионов с использованием полученных выше результатов.

В обычных условиях в воздухе существует равновесие между процессом ионизации (под действием космического излучения и других факторов) и обратным процессом рекомбинации. В результате такого равновесия в воздухе имеется некоторое (очень небольшое) число ионов.

При образовании грозовой ячейки большая порция поднимающегося вверх тёплого воздуха адиабатически расширяется из-за уменьшения атмосферного давления с высотой. Так как атмосферное давление P уменьшается с высотой h по закону

$$P = P_0 \exp(-\beta h),$$

то, с учётом уравнения адиабаты

$$PV^{\gamma} = const,$$

объём поднимающейся вверх порции воздуха должен увеличиваться с высотой по закону

$$V = V_0 \exp(\alpha h),$$

где $\alpha = \dfrac{\beta}{\gamma}$.

Для процесса рекомбинации необходимо, чтобы в течение некоторого малого промежутка времени оба иона оказались в каком-либо малом объёме, размер которого — порядка диаметра атома. Тогда, если v — скорость подъёма порции воздуха, то концентрации разноименных ионов и, согласно рассмотренному выше, их вероятности появления за единицу времени в данном малом объёме должны уменьшаться с течением времени из-за адиабатического расширения воздуха пропорционально экспоненте $\exp(-\alpha v t)$.

Выше было показано, что при экспоненциальном уменьшении вероятностей двух событий условия следствия из теоремы 3 о последовательностях выполняются. Такие события не смогут произойти за один и тот же малый временной интервал через некоторый конечный промежуток времени от начального момента времени убывания вероятностей. Следовательно, процесс рекомбинации ионов в восходящей вверх порции воздуха происходить не будет по прошествии некоторого конечного промежутка времени от начала восхождения. Тогда равновесие между прямым и обратным процессами нарушится, что соответствует появлению дополнительного источника ионов.

Таким образом, источником ионов в теории Вильсона может служить неравновесность процесса образования грозового облака, нарушающая выводы из традиционных уравнений химической кинетики.

Рассмотренный механизм образования избыточных ионов не поддается интерпретации в рамках какой-либо наглядной физической модели. Он основывается на рассмотренных выше ограничениях в применении теории вероятностей, когда вероятности зависят от времени. Эти ограничения представляют, по существу, ранее не известные законы природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пригожин И.* От существующего к возникающему. М., 1985.

2. *Абрамов Л. Е.* Теоремы о бесконечных последовательностях с определёнными свойствами. Проблемы нелинейного анализа в инженерных системах: Международный сборник. Казань, 2003. Вып. 1 (17). Т. 9.

3. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. М., 1966. Вып. 5.