

С. Д. Хайтун

ИСТОРИЯ парадокса ГИББСА

Термодинамический этап

Классический статистический этап

Квантостатистический этап

Информационный этап

Операциональный этап

С. Д. Хайтун

История парадокса Гиббса



URSS



URSS

С. Д. Хайтун

ИСТОРИЯ ПАРАДОКСА ГИББСА

Издание третье



**URSS
МОСКВА**

Хайтун Сергей Давыдович

История парадокса Гиббса. Изд. 3-е. — М.: КомКнига, 2010. — 168 с.

Книга посвящена исследованию парадокса Гиббса, связанного со скачкообразным возрастанием энтропии газов при их смешении. Хотя этот парадокс был сформулирован уже более 100 лет назад, он до сих пор не получил общепринятого решения. Историко-научный и физический анализ, проведенный в книге, вносит определенную стройность в понимание как самого парадокса Гиббса, так и различных точек зрения на его решение.

Книга предназначена для читателей, интересующихся историей науки и общими проблемами физики.

Ответственный редактор И. С. Алексеев

Рецензенты:

В. П. Визгин, В. Б. Сандомирский

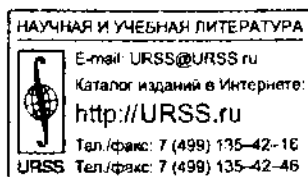
Издательство «КомКнига». 117312, Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, 9.
Формат 60×90/16. Печ. л. 10,5. Звк. № 2831.

Отпечатано в ООО «ЛЕНАНД».

117312, Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, 11А, стр. 11.

ISBN 978-5-484-01077-6

© КомКнига, 2005, 2009



7607 ID 104329



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельца.

Разумеется, необходимо вносить в историю порядок ... всякая наука — это прежде всего систематизация, упорядочение и в то же время упрощение... Историческое исследование означает: погрузиться в хаос и все же сохранить в себе веру в порядок и смысл.

Герман Гессе. "Игра в бисер"

ПРЕДИСЛОВИЕ

В науке особую роль играют так называемые великие задачи. Различаясь по своему содержанию, они имеют общие черты: их ставят, как правило, выдающиеся ученые; формулировка такой задачи, как правило, проста; все они длительное время не поддаются решению, привлекая внимание самых первоклассных ученых. И чем дольше задача не имеет решения, тем вернее с ее решением связана ломка целого пласта научных представлений, тем важнее оказывается в конечном счете ее решение для развития науки.

Задача, вошедшая в физику под названием "парадокс Гиббса", по всем своим параметрам является великой задачей. Она была поставлена выдающимся физиком, одним из создателей современной статистической механики Джозайя Виллардом Гиббсом в работе "О равновесии гетерогенных веществ", опубликованной частями в 1876—1879 гг.

Парадокс Гиббса прост по формулировке. Он возникает при рассмотрении смешения идеальных газов: энтропия смеси разных идеальных газов больше суммы энтропий этих же газов до смешения на величину

$$\Delta S = kN \ln 2 \quad (1)$$

(N — число молекул в смеси, k — постоянная Больцмана). Эта величина, называемая энтропией смешения¹, не зависит от рода газов², и поэтому, если брать все более подобные газы, энтропия системы в результате смешения газов будет возрастать на величину (1). В пределе при смешении одинаковых газов энтропия системы увеличивается на ту же величину (1). Но, с другой стороны, при смешении одинаковых газов ровным счетом ничего не происходит, в частности не должна возрастать и энтропия системы. Таким образом, два верных рассуждения приводят к противоположным выводам: с одной стороны, энтропия смешения одинаковых

¹ Строго говоря, одна и та же величина $kN \ln 2$ имеет два названия. Когда речь идет о приращении энтропии, происходящем в результате смешения двух разных газов, эта величина называется энтропией смешения. Когда же речь идет о скачке энтропии смешения при переходе от смешения разных газов к "смешению" одинаковых, то эта же величина называется парадоксальным скачком энтропии смешений.

² О парадоксальном скачке энтропии смешения $kN \ln 2$ имеет смысл говорить, как будет показано далее, только при рассмотрении смешения идеальных бозе-газов. При рассмотрении смешения иных идеальных газов, например квантовых ферми-и бозе-газов, энтропия смешения ΔS распадается на два слагаемых:

$$\Delta S = \Delta S' + \Delta S'',$$

из которых только первое, $\Delta S'$, равное $kN \ln 2$, является собственно парадоксальным. Второе же слагаемое $\Delta S''$ зависит в общем случае от рода газов.

газов равна величине (1), с другой — энтропия смешения таких газов равна нулю. Эта ситуация действительно парадоксальна.

Парадокс Гиббса по сей день не имеет общепринятого решения, хотя им занимались такие известные ученые, как сам Дж. Гиббс, А. Пуанкаре, Г. Лоренц, Я. Ван-дер-Ваальс, В. Нернст, М. Планк, Э. Ферми, А. Эйнштейн, Дж. фон Нейман, Э. Шредингер, И.Е. Тамм, П.В. Бриджмен, Л. Бриллюэн, А. Ланде и др., среди которых девять нобелевских лауреатов.

Принадлежа, таким образом, к числу великих задач науки, парадокс Гиббса, по-видимому, является одной из самых загадочных из них. В самом деле, если спросить современного физика о парадоксе Гиббса, то он почти наверное скажет, что такой задачи для физики не существует, что парадокс Гиббса давным-давно решен. И он будет по-своему прав. Все физики когда-то изучали физику по учебникам. Парадокс Гиббса излагается во многих курсах термодинамики и статистической физики. Но всегда он излагается в них как решенный, нам не встретилось ни одного курса физики, в котором парадокс Гиббса давался бы как физическая проблема, не имеющая пока решения. В одних учебниках приводятся давно известные решения парадокса Гиббса, в других — оригинальное решение парадокса автором данного учебника. Однако, странное дело, если мы сравним решения парадокса Гиббса, приводящиеся в разных учебниках, то увидим, что общепринятого решения нет, в разных учебниках зачастую даются разные решения парадокса Гиббса.

Понятно, что учебники только отражают общую ситуацию, сложившуюся в науке. *На сегодняшний день насчитывается около пятидесяти различных оригинальных решений парадокса Гиббса* и целый ряд его неоригинальных трактовок. Причем каждый анализирующий парадокс Гиббса ученый почему-то считает своим долгом "закрыть" парадокс, полагая именно изложенное им решение окончательным. Однако появление все новых и новых решений парадокса, в том числе и в самые последние годы, говорит об отсутствии общепринятого решения.

Таким образом, *помимо физического парадокса Гиббса, существует историко-научный парадокс парадокса Гиббса*. Непонятно, во-первых, почему эта, казалось бы периферийная, физическая задача привлекает постоянное внимание самых выдающихся умов. Непонятно, во-вторых, почему такая, казалось бы, простая задача вот уже более ста лет не имеет общепринятого решения. И непонятно, в-третьих, почему парадокс Гиббса, в отношении которого существует необычайно широкий спектр мнений, вновь и вновь объявляется "закрытым", хотя разные ученые и "закрывают" его на разных основаниях. Парадоксальная история парадокса Гиббса нуждается в объяснении не меньше, чем сам парадокс.

Очевидно, что в сложившейся ситуации *решение физического парадокса Гиббса оказывается тесно связанным с решением историко-научного парадокса парадокса Гиббса*. В самом деле, если сейчас сформулировать "окончательное" решение парадокса Гиббса (а, может быть, оно уже было сформулировано?), то никто "просто так" не поверит, что именно это решение и есть истинное. Это верное решение затеряется (а может быть, уже затерялось?) среди многих других решений парадокса. Сейчас существует один выход: решение утвердит себя как истинное решение парадокса только тогда, когда оно даст ключ к пониманию и упорядочению всех остальных

ных решений и объяснит все парадоксальные особенности истории парадокса Гиббса, когда, таким образом, это решение продемонстрирует свои историко-научные преимущества перед остальными. *Анализ физического парадокса Гиббса должен быть сегодня и историко-научным.*

Верно и обратное: исследование истории парадокса Гиббса может быть выполнено лишь с определенной точки зрения на физический парадокс Гиббса. Рассмотрение истории какой бы то ни было проблемы, тем более не имеющей до сих пор общепринятого решения, каковой является парадокс Гиббса, с позиции человека, находящегося "над схваткой" и "беспристрастно" судящего о различных точках зрения на проблему, оказывается миражом. Всегда обнаруживается, что "беспристрастный" автор с самого начала придерживался какой-то определенной точки зрения, и его маскировка под беспристрастность оборачивается субъективизмом в оценке различных позиций, субъективизмом, тем в большей степени наносящим ущерб рассмотрению, чем в большей степени он скрыт под маской объективности. Задача историка науки заключается, таким образом, не в том, чтобы уклониться от какой бы то ни было точки зрения на проблему, но в том, чтобы выбрать наиболее продуктивную из них. *Точка зрения, наиболее продуктивная с историко-научной точки зрения, почти наверняка окажется и наиболее верной относительно самой проблемы.* Таково, во всяком случае, кредо автора настоящего исследования.

Целью настоящего исследования является анализ физического парадокса Гиббса через анализ историко-научного парадокса парадокса Гиббса. Разумеется, решение обоих этих парадоксов не может быть самоцелью историко-научного исследования. Представляется, что одной из основных функций истории науки является указание "болевых точек" науки и возможных направлений ее развития. Именно поэтому изучение истории парадокса Гиббса должно быть направлено на исследование того, в развитии каких физических представлений он важен и какую роль он играет. Изучение парадокса с этой точки зрения обязывает проанализировать эволюцию решений парадокса Гиббса в связи с эволюцией основных физических представлений и попытаться установить возможно конкретнее, *какие новые физические идеи проявляются в форме этого парадокса.*

В нашей работе мы опирались на работы общего историко-физического характера [31, 51, 59, 73, 81, 121, 131], историко-физические исследования, посвященные Гиббсу и его работам [34, 93, 117, 173] и понятию энтропии [102, 115, 120, 122], и курсы физики и оригинальные работы, содержащие решения парадокса Гиббса. Проводящееся здесь разделение, разумеется, условно. Некоторые историко-физические работы отражают определенную позицию их авторов по данному вопросу, и наоборот, некоторые оригинальные исследования, посвященные парадоксу, содержат историко-научный материал.

Краткие очерки истории парадокса Гиббса содержатся в монографиях [31, 32, 93], кандидатской диссертации [34] и некоторых других работах. Специально парадоксу Гиббса посвящена книга Б.М. Кедрова [42]. В ней собран богатый историко-научный материал, а также изложена оригинальная позиция автора. Она построена на основе работ Кедрова, опубликованных в 1929–1935 гг. Естественно поэтому, что приведенный в ней фактический материал охватывает период лишь до середины 30-х годов

и не содержит более половины предложенных на сегодня оригинальных решений парадокса Гиббса. Зная же только половину истории развивающейся проблемы, в принципе невозможно, конечно, адекватно выявить исторические перспективы и расставить акценты. В связи с этим речь должна идти не только о необходимости написания истории второй половины жизни парадокса, но и о необходимости историко-научной реконструкции первой ее половины.

Вторая из существующих сегодня монографий, посвященных парадоксу Гиббса [32], представляет собой завершение серии статей В.Л. Любошица и М.И. Подгорецкого на данную тему, содержащих оригинальное решение парадокса. Я.М. Гельфер как историк физики был привлечен к написанию первой главы монографии — историко-научного обзора. Этот материал более современен по сравнению с монографией Кедрова. Конечно, и в этой работе не освещаются многие решения парадокса, но для нас здесь важнее другое обстоятельство: в этом оригинальном исследовании авторы не формулируют и не рассматривают указанный выше историко-научный парадокс Гиббса, будучи заняты главным образом детальной аргументацией собственной точки зрения.

Что же касается других оригинальных исследований парадокса Гиббса, то в них историко-научные данные приводятся в определенной мере случайно, отражая степень осведомленности авторов этих решений, не интересующихся специально историко-физическими вопросами, об истории парадокса.

Во всех существующих сегодня попытках изложения истории парадокса Гиббса упускается из виду такой основной, на наш взгляд, момент во всяком историко-научном исследовании, как *преemptивность* различных точек зрения. Статичное рассмотрение существующих решений парадокса необходимо приводит к невозможности усмотреть какую-либо связь между этими решениями, когда историко-научная *преemptивность* различных решений заслоняется возникшими в литературе по парадоксу многоголосьем и путаницей, отмечаемой разными авторами. Типичным в этом плане представляется такое, например, высказывание Любошица и Подгорецкого: "По ряду исторических и, возможно, психологических причин в довольно обширной литературе, посвященной парадоксу Гиббса, возникла путаница как в понимании его смысла, так и в связи с попытками решения. Эта путаница в какой-то мере явилась отражением тех сложностей, которые скрывались за простой на первый взгляд формулировкой парадокса Гиббса" [32, с. 11].

Неудивительно, что при таком статичном рассмотрении вопроса история парадокса Гиббса предстает как калейдоскоп ошибочных решений, которые автор данной конкретной работы критикует, отстаивая какое-то одно из них как единственно верное. Так поступает, например, Кедров. "В самом деле, — говорит он, — в течение почти целого века в физике и химии существует парадокс, связанный с фундаментальным свойством физических систем — энтропией, и до сих пор никто из ученых не смог объяснить этот парадокс или хотя бы выяснить, откуда он происходит" [42, с. 17]. И далее он излагает свое решение.

Общий подход, характеризующий настоящее исследование, определяется, таким образом, намерением представить парадокс Гиббса *в развитии*.

В связи с этим речь идет о необходимости акцента не на том, что *различает* решения парадокса разных авторов (хотя и эта сторона вопроса, разумеется, должна быть освещена), но на том, что их *объединяет*. Это означает, в частности, что здесь рассматриваются в первую очередь *позитивные* стороны отдельных решений парадокса.

Задача исследования истории парадокса Гиббса как физической проблемы существенно облегчается, если принять во внимание, что парадокс возникает при рассмотрении *энтропии* смеси газов. Ученые, рассматривающие парадокс, исследуют прежде всего природу понятия энтропии. Фундаментальным значением этого понятия для физики и других наук объясняется отчасти повышенный интерес к этой, казалось бы, частной задаче (см. [31, т. 2, с. 27; 42, с. 17—18]). Таким образом, при изучении парадокса Гиббса имеет определенный смысл отталкиваться от истории понятия энтропии. Такой подход помогает и в чисто формальном отношении: мы получаем основу для построения исторической периодизации решений парадокса Гиббса.

Отметим также такую особенность парадокса Гиббса, как меньшую, чем это обычно бывает, осведомленность ученых, занимавшихся в разное время и в разных точках земного шара этой задачей, о решениях коллег. Эта особенность представляется еще одним проявлением сформулированного выше историко-научного парадокса парадокса Гиббса — иллюзия "закрытости" парадокса порождает иллюзию отсутствия специально посвященной ему литературы. Эта особенность парадокса Гиббса приводит к необходимости опираться при построении логически цельной истории парадокса не столько на прямые свидетельства преемственности его решений, содержащиеся в немногочисленных высказываниях такого рода, сколько на предметно-логическую сторону вопроса.

Все эти соображения определяют структуру монографии. В гл. 1 дается краткий очерк истории понятия энтропии, на основе которого разрабатывается периодизация решений парадокса Гиббса с выделением пяти этапов. Исследование решений пяти этапов проводится в следующих пяти главах. Этот анализ выявил новые физические представления, на основе которых, как нам кажется, только и можно преодолеть парадокс и осмыслить должным образом множество различных его решений. В гл. 7 дается краткий очерк отдельных направлений развития этих представлений в физике, в гл. 8 делаются некоторые методологические замечания относительно этих представлений, а в гл. 9 даются некоторые физические приложения связанных с ними идей и оцениваются перспективы их дальнейшего развития.

Работа выполнена в Институте истории естествознания и техники АН СССР при содействии сотрудников сектора истории физики и его руководителей Я.Г. Дорфмана, Г.М. Иддиса и А.Т. Григорьяна. В обсуждении затрагиваемых в монографии вопросов принимало участие большое число людей. Особенно полезными были замечания Б.М. Кедрова, Ю.С. Варшавского, А.Б. Шейнина и М.И. Подгорецкого, специально занимавшихся парадоксом Гиббса. Контакты с Ю.С. Варшавским и А.Б. Шейниным, в частности, послужили автору стимулом для написания разд. 2 и 4 гл. 9. М.И. Подгорецкий сделал по рукописи много конкретных замечаний, которые в силу их критической направленности относительно проводимой в

монографии концепции дополнительно стимулировали автора на поиски аргументов в ее защиту. Обсуждение рукописи Б.М. Кедровым привело в конечном счете к появлению гл. 8, посвященной методологическому анализу парадокса Гиббса. При разработке методологической концепции чрезвычайно продуктивным было обсуждение этих вопросов с И.С. Алексеевым.

Большое значение для автора на разных стадиях работы имели также замечания И.А. Акчурина, А.В. Ахутина, К.Г. Борескова, В.П. и Вл. П. Визгиных, В.И. Когана, П.С. Кудрявцева, В.А. Лекторского, Л.С. Полака, В.Л. Рабиновича, В.И. Рогова, Я.Г. Синая, Я.А. Смородинского, Б.И. Спаского.

В.С. Кухарчуку, Б.С. Вайнштейну и всем, кто в той или иной форме оказывал автору содействие, он выражает свою глубокую признательность.

Глава 1

ОЧЕРК ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ПОНЯТИЯ ЭНТРОПИИ И ПЕРИОДИЗАЦИЯ РЕШЕНИЙ ПАРАДОКСА ГИББСА

В этой главе будет построена историческая периодизация решений парадокса Гиббса. При этом мы будем исходить, как было указано в предисловии, из представления о том, что история парадокса Гиббса может быть дана в контексте истории понятия энтропии. В истории энтропии можно выделить четыре этапа — термодинамический, классический статистический, квантово-статистический и информационный. Следуя главным образом логике развития парадокса Гиббса, мы выделяем здесь и пятый этап в истории энтропии — операциональный. Этим термином мы обозначаем здесь идеи, связанные с представлениями о необходимости учета при рассмотрении некоторых физических вопросов не только свойств исследуемого объекта, но и свойств экспериментальной установки, с помощью которой этот объект исследуется. В рамках операционального подхода учитывается, что объектом исследования является, строго говоря, не "сам по себе" физический объект, но объект во взаимодействии с прибором.

Подробнее об операциональных представлениях будет говориться в главах 6–9. Здесь же укажем только, что не следует смешивать наш операциональный подход с операционализмом Бриджмена: во взаимодействии прибора и объекта Бриджмен сводит до минимума роль объекта, выдвигая на первое место представления об "универсуме операций" [110].

Все этапы освещаются в соответствующих разделах, причем освещение каждого из них не претендует на полноту, историко-научный материал затрагивается лишь в той мере, в какой он необходим для изложения истории парадокса Гиббса.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ЭНТРОПИЯ

Энтропия впервые была введена Клаузиусом в работе 1865 г. [114]:

$$S = S_0 + \int \frac{dQ_{обр}}{T}, \quad (1.1)$$

где интеграл определяет изменение энтропии системы при переходе ее из одного состояния в другое обратимым образом ($dQ_{обр}$ — количество тепла, получаемого системой; T — абсолютная температура). Последнее обстоятельство дало основание М. Планку утверждать несколько позже,

что понятие необратимости сводится к понятию энтропии, так как процесс является необратимым в том случае, если он связан с возрастанием энтропии [70]. Таким образом, в термодинамике энтропия функционирует в основном как мера необратимости происходящих в данной системе процессов.

Характерно, что уже на этом этапе некоторые ученые понимали "операциональный" характер энтропии, но полагали, что это ее свойство является чуждым подлинной физике элементом, от которого необходимо всеми средствами избавляться. Планк, например, писал в связи с этим: "Определение необратимости, а также энтропии основано на осуществимости известных изменений в природе. Это означает в сущности то, что разделение физических явлений ставится в зависимость от совершенства экспериментального искусства человека. Но последнее не остается все время на одной ступени, а развивается все больше и больше. Поэтому если различие между обратимыми и необратимыми процессами может сохранить свое значение для всех времен, то оно должно быть значительно углублено и сделано совершенно независимым от вопроса о человеческих способностях" (там же, с. 35–36).

С этой точки зрения Планк рассматривает и переход к статистическому рассмотрению энтропии: "Этот шаг, то есть освобождение понятия энтропии от экспериментального искусства человека и вместе с тем возвышение второго начала термодинамики до степени реального принципа, является главным результатом научной деятельности Людвига Больцмана. Он состоит в том, что понятие энтропии полностью приводится к понятию вероятности" (с. 38). И далее: "Антропоморфный элемент целиком вычеркнут из этого определения (т. е. из определения энтропии формулой Больцмана. — С.Х.)" (с. 40).

Употребляемый Планком в применении к энтропии термин "антропоморфный" эквивалентен в настоящем контексте используемому нами термину "операциональный". Статистическое толкование энтропии будет рассмотрено в следующем разделе. Сейчас же заметим, что и переход к статистической физике не уничтожил, а скорее углубил операционализм (антропоморфизм по Планку) энтропии, и идея об относительности количественного определения энтропии (см. подробнее [94]), о зависимости этого определения от эксперимента является сквозной, характеризующей развитие понятия энтропии на протяжении всего ее существования.

На основании выражения (1.1) получается выражение для энтропии 1 моля газа вида

$$S = kN \ln V + \text{const}, \quad (1.2)$$

где k — постоянная Больцмана; V — объем; N — число Авогадро. Требование аддитивности энтропии, т. е. представимости энтропии в виде $S = N\varphi(V/N)$ (φ — произвольная функция), приводит к формуле

$$S = kN \ln(V/N) + \text{const}. \quad (1.3)$$

2. КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ЭНТРОПИЯ

В истории статистической энтропии можно выделить два этапа — этап статистики различных частиц и этап статистики неразличимых частиц. Первый из этих этапов отмечен в основном работами Л. Больцмана, и прежде всего работой 1877 г. [108, с. 121]. В современном написании статистическая энтропия

$$S = k \ln P, \quad (1.4)$$

где P — вероятность макросостояния системы, определяемая числом возможных микросостояний,

В предположении справедливости статистики различных частиц для вероятности состояния P Больцман дает выражение

$$P = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}, \quad (1.5)$$

где N — число молекул; n_i — число молекул, находящихся в i -й ячейке фазового пространства одной молекулы, называемого обычно μ -пространством. Как стало понятно с появлением квантовой механики, соотношение (1.5) опирается не только на статистику различных частиц, но и на предположение малости числа молекул газа по сравнению с числом ячеек z (см. [53, с. 136]):

$$N \ll z, \quad (1.6)$$

Из (1.5) с помощью формулы Стирлинга получаем

$$\ln \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \approx N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i, \quad (1.7)$$

а из (1.4)–(1.6) следует

$$S_{\text{разл}} = -k \int f^\mu(p, q) \ln f^\mu(p, q) d\mu + k N \ln N, \quad (1.8)$$

где $f^\mu(p, q)$ — плотность вероятности распределения системы в μ -пространстве; p — импульс и q — координата молекулы.

Сам Больцман в выражении для энтропии газа

$$S_{\text{неразл}} = -k \int f^\mu(p, q) \ln f^\mu(p, q) d\mu \quad (1.9)$$

опускал слагаемое $k N \ln N$, относя его к аддитивной постоянной. Это соответствует делению (1.5) на $N!$, т. е. означает фактическое использование Больцманом статистики неразличимых частиц¹.

Второй этап в истории статистической энтропии открывается работой Гиббса "Основные принципы статистической механики" (см. [33]). Гиббс, помимо статистики различных частиц (фаз вида по Гиббсу), для которой справедливо выражение (1.5), вводит и статистику неразличимых

¹ Больцман величину $\int f^\mu \ln f^\mu d\mu$ обозначал буквой H , отождествляя с термодинамической энтропией величину $(-H)$. Множитель k (постоянную Больцмана) он не выписывал.

частиц (фаз рода по Гиббсу), для которой уже

$$P = \frac{1}{n_1! n_2! \dots} \quad (1.10)$$

Работая в фазовом пространстве координат и импульсов всех молекул, т. е. в Γ -пространстве, Гиббс дает для энтропии такие выражения:

$$S_{\text{разл}} = -k \int f^{\Gamma}(p, q) \ln f^{\Gamma}(p, q) d\Gamma, \quad (1.11)$$

$$S_{\text{неразл}} = -k \int f^{\Gamma}(p, q) \ln f^{\Gamma}(p, q) d\Gamma - kN \ln N, \quad (1.12)$$

где $f^{\Gamma}(p, q)$ — функция распределения системы в Γ -пространстве; N — число молекул.

Выражения (1.8) и (1.11) соответствуют (1.2), выражения (1.9) и (1.12) — выражению (1.3).

Соотношения (1.8) и (1.9) соответственно отличаются от (1.11) и (1.12) на слагаемое $kN \ln N$. Легко видеть, что этой величине, которая непосредственно связана с переходом от μ -пространства к Γ -пространству, можно придать информационный смысл. Действительно, написав ее в виде

$$\ln N! \approx N \ln N = -N \underbrace{[(1/N) \ln(1/N) + \dots + (1/N) \ln(1/N)]}_N, \quad (1.13)$$

констатируем, что это выражение имеет структуру информации Шеннона

$$I = -\sum p_i \ln p_i, \quad (1.14)$$

где p_i — вероятность i -го исхода. Естественно трактовать поэтому выражение

$$-\underbrace{[(1/N) \ln(1/N) + \dots + (1/N) \ln(1/N)]}_N \quad (1.15)$$

как количество информации, необходимой для идентификации одной молекулы из N имеющихся. Соответственно все выражение (1.13) следует трактовать как количество информации, необходимой для того, чтобы различить все N молекул газа.

Существенно, что на классическом статистическом этапе переход к статистике неразличимых частиц не имел под собой физического основания, которое дала впоследствии квантовая физика.

Вопрос о соотношении термодинамической и статистической Больцмановской и гиббсовской энтропий — это сложный вопрос, и обсуждение его выходит за рамки настоящей работы. Укажем только, что еще Планк считал необходимым выйти с Больцмановским определением энтропии за пределы обратимых процессов. Он писал, что "все определения Гиббса вполне применимы и полезны для всех обратимых процессов, как и многие другие определения еще более формальной природы. Наоборот, для необратимых процессов, дающих, по существу, понятию энтропии ее собственный смысл и служащих ключом к полному пониманию теплового равновесия, из всех до сего времени разработанных определений определение Больцмана оказывается самым адекватным и самым полезным" (цит. по [23, с. 264]). Работы, в которых анализируется соотношение энтропий Больцмана и Гиббса и связь статистической и термодинамической энтропий, продолжают появляться и в настоящее время (см., например, [48, 137–140]).

3. КВАНТОВАЯ ЭНТРОПИЯ

История квантовой энтропии начинается с работ О. Саккура [169], Г. Тетроде [175, 176] и М. Планка (см. [51, т. 2, с. 177–178]). Мы остановимся здесь на работе Планка, поскольку это необходимо для дальнейшего.

Планк в 1912 г. сделал в Геттингенском университете доклад на тему: "Современное значение квантовой гипотезы для кинетической теории газов". Основная цепь его рассуждений такова. При вычислении энтропии на основе известных выражений

$$S = - \partial F / \partial T, \quad (1.16)$$

$$F = T \ln \sum_n \exp(-E_n/T) \quad (1.17)$$

(F — свободная энергия системы, E_n — возможные значения ее энергии, T — температура), получаемых из распределения Гиббса, основное значение имеет статистическая сумма

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/T). \quad (1.18)$$

Впоследствии, когда ситуация с проблемой различимости частиц прояснится в рамках квантовой статистики (1924–1926 гг.), станет ясно, что эту сумму нужно делить на $N!$, где N — число молекул. Пока же Планк представляет ее логарифм в виде

$$\ln \sum_n \exp(-E_n/T) = \ln [\sum_k \exp(-\epsilon_k/T)]^N = N \ln \sum_k \exp(-\epsilon_k/T), \quad (1.19)$$

где

$$\sum_k \exp(-\epsilon_k/T) = z. \quad (1.20)$$

Вот эту статистическую сумму для одной молекулы Планк и делит на G , понимая под G "элементарный участок состояния".

Планк получает в итоге выражение для энтропии одноатомного идеального газа (в переменных V и T):

$$S = kN \left[3/2 + \ln \frac{VT^{3/2}(2\pi m)^{3/2}}{Ng} \right], \quad (1.21)$$

где

$$g = G/N. \quad (1.22)$$

Эйнштейн в статье "Квантовая теория одноатомного идеального газа" в 1924–1925 гг. [105, с. 481–502] применяет статистику индийского физика Бозе, использованную последним при выводе формулы излучения Планка, к одноатомному идеальному газу. Работу Эйнштейна отличает от работы Гиббса 1902 г. последовательность в трактовке статистики неразличимых частиц как единственно верной и отказ от допущения малости числа молекул по сравнению с числом ячеек (1.6), которое, как мы видели, характеризует классическую статистику. Отказ от этого предположения приводит к замене классических выражений (1.5) и (1.10) для вероятности макросостояния системы выражением

$$P = \frac{(N+z+1)!}{(z-1)!N!}. \quad (1.23)$$

Э. Ферми в работах "О квантовании систем, содержащих тождественные элементы" (1924) и "О квантовании идеального одноатомного газа" (1926) (см. [91, с. 154–159, с. 203–213]) и независимо от него П. Дирак (1926) развили статистику, построенную на принципе неразличимости частиц, в которой снято ограничение малости числа частиц по сравнению с числом ячеек фазового пространства (1.6), но в отличие от Бозе и Эйнштейна они помещали в одну ячейку не более одной частицы. Согласно статистике Ферми–Дирака,

$$P = \frac{z!}{N!(z - N)!} \quad (1.24)$$

М. Планк в работе 1925 г. "Новое статистическое определение энтропии" [160], исходя из идеи неразличимости частиц, почерпнутой им в работах Бозе и Эйнштейна, проводит корректные вычисления энтропии одноатомного идеального газа при сохранении условия (1.6), т.е. вычисляет квантовую больцмановскую энтропию.

Таким образом, для квантовой энтропии, всегда строящейся на основе статистики неразличимых частиц, существуют выражения трех типов. Во-первых, для больцмановского идеального газа, т.е. в предположении справедливости (1.6)²,

$$S = kN \ln(V/N) + kNf(T). \quad (1.25)$$

Здесь T — температура и $f(T)$ — функция, зависящая от температуры, в которую в качестве параметров входят характеристики газа. Для квантового спинового газа энтропия равна

$$S = kN \ln(V/N) - kN \text{Sp} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} + kNf(T), \quad (1.26)$$

где $\hat{\rho}$ — спиновая матрица плотности.

Во-вторых, выражения для квантовой энтропии могут быть построены на статистике Ферми. Для фермионного слабовырожденного, т.е. "почти больцмановского" газа энтропия равна

$$S = S_B \pm \frac{k^{-1/2} \pi^{3/2} N^2 \hbar^3}{4g V m^{3/2} T^{3/2}} \quad (1.27)$$

(верхний знак). Здесь S_B — квантовая больцмановская энтропия; $g = 2s + 1$, s — спин частицы, m — ее масса.

Для фермионного вырожденного газа

$$S = \left(\frac{g\pi}{6} \right)^{2/3} \frac{m}{\hbar^2} NT \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3}. \quad (1.28)$$

В-третьих, выражение для квантовой энтропии может быть построено на основе статистики Бозе. Для бозонного слабовырожденного газа энтропия равна (1.27) (нижний знак), для бозонного вырожденного газа

$$S = 0,64 g k^{5/2} T^{3/2} V / 3 \hbar^3. \quad (1.29)$$

Соотношение квантовой и классической энтропий продолжает обсуждаться в литературе (см., например, [179, 181, 182]).

² Больцмановский идеальный газ может быть описан статистикой как различных, так и неразличимых частиц. Квантовая больцмановская статистика — это статистика неразличимых частиц.

4. ИНФОРМАЦИОННАЯ ЭНТРОПИЯ

Представление об энтропии в рамках теории информации возникло практически с момента зарождения этой теории на основании формального сходства выражений для информации и энтропии. Основатели теории информации Г. Найквист (1924) [157] и Р.В.Л.Хартли (1929) [98], определили количество информации, заключенной в тексте, произведением числа символов, которыми записан текст, на логарифм числа возможных последовательностей символов. Как пишет Хартли, "информация, связанная с единичным выбором, есть логарифм числа возможных символов" [98, с. 12], т.е.

$$I = K \log P, \quad (1.30)$$

где K — константа, связанная с выбором единицы измерения. Видим, что формула (1.30) совпадает по написанию с формулой Больцмана (1.4) для энтропии.

Теория информации сформировалась как наука в работах К. Шеннона [170], который дал для количества информации, приходящейся на символ сообщения, выражение

$$I = -K \sum_i p_i \log p_i, \quad (1.31)$$

где p_i — вероятность появления в данном тексте i -го символа. Это выражение совпадает по написанию с формулами (1.9) и (1.11) в интегральной записи.

Сходство формул для энтропии и информации привлекло внимание исследователей, увидевших в нем признак внутренней связи, существующей между понятиями энтропии и информации. В работах Л. Сциларда [174], Л. Бриллюэна [21] и других раскрывается эта связь.

Как говорит П. Шамбадаль [102, с. 182], "если энтропия связана некоторым образом с информацией, то именно по той причине, что формула Больцмана связывает ее с вероятностью". Именно Больцман, давший впервые вероятностную трактовку энтропии, указал фактически и путь выхода понятия энтропии за пределы физики, назвав интеграл вида (1.9) "мерой распределения". Ведь этот интеграл является "мерой распределения" в любом случае, независимо от того, какое распределение мы строим. Меняется только содержание, которое мы вкладываем в эту "меру распределения". Если речь идет о распределении молекул в фазовом μ -пространстве или о распределении физической системы в ее Γ -пространстве, то меру этого распределения — $\int f(p, q) \ln f(p, q) dp dq$ оказывается возможным трактовать как меру вероятности макросостояния физической системы. Если же речь идет о распределении вероятностей разных исходов опыта, то меру этого распределения — $\int f(x) \ln f(x) dx$ можно трактовать как характеристику неопределенности этого опыта или информации, которую мы получим, поставив опыт.

Таким образом, аналогия между формулами для информации и энтропии превращается в тождество, когда возможные исходы, фигурирующие при определении информации, "могут быть представлены как возможные микросостояния физической системы" [21, с. 200]. Тогда величина P равна числу возможностей, соответствующих заданному макроскопическому состоянию, т.е. равна термодинамической вероятности.

Для обозначения стороны понятия информации, "обращенной" к поня-

тию энтропии, используют термин "информационная энтропия". Понятия информационной энтропии и энтропии (или, иначе, понятия информации и энтропии) пересекаются, получаемое при этом понятие Бриллюэн называет связанной информацией.

Понятия энтропии и информации, "незаметно" переходящие одно в другое, являются, таким образом, родственными и тесно связанными. Одним из возможных выражений связи, существующей между этими понятиями, является негэнтропийный принцип информации: *информация есть негэнтропия*, т.е. отрицательная энтропия.

Нам представляется, что можно говорить и об энтропийном принципе информации: *информация есть энтропия*. С энтропийным принципом информации мы имеем дело или с негэнтропийным зависит от того, о какой информации мы говорим, как "подключаем" при этом наблюдателя: если мы говорим об информации, которая содержится в опыте и которую мы (наблюдатель) получим в результате его постановки, то справедлив энтропийный принцип информации, формулы для энтропии и информации совпадают. На таком языке говорят специалисты теории информации, начиная от Хартли и Шеннона, поскольку они имеют дело с передачей информации, а передавать, разумеется, имеет смысл то новое, что содержится в тексте, а не то, что корреспондент (наблюдатель) уже знает.

Если мы говорим об информации, которой мы (наблюдатель) располагаем о возможных исходах опыта, тогда справедлив негэнтропийный принцип информации, формулы для энтропии и информации следует писать с разными знаками. На таком языке говорит Бриллюэн: "Мы рассматриваем задачу с некоторым числом возможных ответов, если мы не имеем специальной информации о действительном положении. Если окажется, что мы располагаем некоторой информацией о задаче, то число возможных ответов уменьшается, а полная информация может даже оставить нам лишь единственный возможный ответ" [21, с. 15].

К сожалению, привился негэнтропийный принцип информации, тогда как формулы для информации пишут, следом за Найквистом, Хартли и Шенноном, тождественными формулам для энтропии. Получаемое при этом противоречие в разных работах "снимается" по-разному. Иногда негэнтропийный принцип информации (трудно сказать, в какой мере осознанно) заменяется энтропийным, например в такой формулировке: "... явление несет тем больше информации, чем больше его энтропия, и наоборот" [65, с. 246].

В некоторых случаях меняется знак перед информацией. Фактически это предлагает сделать Бриллюэн (хотя формулы для информации он выписывает шенноновские): «... он [Шеннон] определил [информационную] энтропию со знаком, обратным обычному термодинамическому определению. Поэтому то, что Шеннон называет энтропией информации, в действительности означает негэнтропию. Чтобы привести это в соответствие с нашими определениями, нужно изменить знак и читать "негэнтропия"» [21, с. 212].

В совсем уже редких случаях меняется знак перед физической энтропией, как это делает, например, Дж. Сакер, некорректно ссылаясь при этом на Больцмана (см. сноску 1 в наст. гл.). "Из определения энтропии по Больцману, — пишет он, — $S = k \int p(x) \ln p(x) dx$..." [76, с. 319].

Вопросы, касающиеся связи понятий энтропии и информации, продолжают обсуждаться в литературе (см., например, [54, 116, 130, 134, 151,

153], а информационный подход все шире используется в физике (см., например, [82, 107, 132, 133, 135, 136, 152, 158]).

Отметим, что понятие информации некоторые авторы трактуют как не связанное с понятием наблюдателя. Например, Ю.С. Варшавский и А.Б. Шейнин, вопреки своей в целом операциональной позиции (см. разд. 1 гл. 6), пишут: «Макроскопическое описание физической системы содержит существенно неполную информацию относительно ее детальных свойств, входящих в понятие "микросостояние системы"» [26], т.е. речь идет об информации, содержащейся в макроописании системы, о ее микроописании; наблюдатель оказывается при таком подходе излишним.

На наш взгляд, такая трактовка понятия информации в определенной мере лишает это понятие содержательности. Поэтому мы будем далее излагать вопросы, касающиеся понятия информации, в операциональной трактовке, связывая его с понятием наблюдателя, который (для определенности остановимся на шенноновской информации) получает содержащуюся в данной системе информацию в результате доопределения этой системы.

5. ОПЕРАЦИОНАЛЬНАЯ ЭНТРОПИЯ

Выделение предыдущих этапов эволюции понятия энтропии опирается на установившиеся представления о термодинамической, классической статистической, квантовой статистической и информационной энтропиях в рамках соответствующих дисциплин. Представления об операциональной энтропии пока еще только начинают утверждаться.

В рамках идей, называемых здесь операциональными³, учитывается факт зависимости количественного определения физических величин от возможностей экспериментальной техники.

Об относительности количественного определения энтропии говорит, например, Джейнс [137]. «Не имеет смысла спрашивать, — пишет он, — "какова энтропия кристалла", пока мы сначала не введем систему параметров, которые определяют его термодинамическое состояние» (там же, с. 397). И далее: «В каждом ... эксперименте мы используем только часть степеней свободы системы, и существует "связная" энтропия, которая является функцией всех этих параметров. Однако мы всегда можем включить в рассмотрение столько новых степеней свободы, сколько мы пожелаем», и энтропия будет соответственно изменяться (там же).

Джейнс подчеркивает, что информационный подход сам по себе еще не обеспечивает полного понимания операциональности энтропии (Джейнс пользуется термином "антропоморфность"): "Из всего этого мы видим, что энтропия есть антропоморфное понятие не только в хорошо известном статистическом смысле, т.е. что она измеряет недостаток человеческой осведомленности о микросостояниях. Даже на чисто феноменологическом уровне энтропия есть антропоморфное понятие. В зависимости от того, кто выб-

³ Наш подход отличается от операционализма Бриджмена (см. гл. 8), который полагал, в частности, что введение неизмеримой величины бессмысленно. Парадоксальный скачок энтропии смещения идеальных газов, как показали работы термодинамического этапа решений парадокса Гиббса, неизмерим, и тем не менее эта величина имеет вполне определенный физический смысл.

ран для проведения эксперимента над системой, вы или я, изменяется не система, а именно энтропия" (с. 398).

Разумеется, невозможно говорить об операциональности энтропии, не затрагивая всего здания физики. И Джейнс констатирует, например, что понимание относительности количественного определения энтропии не может не накладывать свою печать на понимание закона возрастания энтропии. Он пишет в связи с этим: "Это указывает на еще одно основание второго начала, без которого оно, строго говоря, и не закон вовсе. Если мы работаем с термодинамической системой с n степенями свободы, экспериментальная (т.е. термодинамическая. — С.Х.) энтропия есть функция ... n независимых переменных. Но физическая система имеет любое число добавочных степеней свободы... Мы должны понять, что эти добавочные степени свободы не должны приниматься во внимание, пока идет эксперимент, в котором внимание акцентировано на n степенях свободы, иначе можно легко произвести кажущееся нарушение второго начала" (там же).

Работа Джейнса [137] — не единственная, в которой вводится представление об операциональной энтропии. Фактически с аналогичной точки зрения об энтропии говорит, например, Я.П. Терлецкий: «Установленная выше связь энтропии с информацией подчеркивает статистический характер энтропии. Энтропия, как и всякая величина, определяемая статистически через вероятность, имеет относительный характер. Нельзя спрашивать: "какова энтропия этой системы?", не оговаривая одновременно тех сведений, которые у нас имеются об этой системе. Если нам априори известно, что система находится в равновесном состоянии, то, интересуясь ее энтропией, мы имеем в виду ее равновесную энтропию. Если же о системе у нас имеются дополнительные сведения, и мы намерены использовать эти сведения, то можно интересоваться неравновесной энтропией системы, при этом существенно то, что потеря (забывание) этих сведений или просто их игнорирование приводит к иному (количественному) значению энтропии и в этом нет ничего удивительного, так как вообще в теории вероятностей вероятности мгновенно переоцениваются, как только мы пожелаем использовать дополнительные сведения, полученные из наблюдений.

Это скачкообразное изменение таких, казалось бы, чисто физических величин, как энтропия, только в результате изменения нашего желания использовать дополнительные сведения происходит вследствие того, что любые статистические теории есть лишь особый, вероятностный способ познания объективных закономерностей природы, т.е. особый, статистический способ отражения в нашем сознании возможных объективных, протекающих независимо от нашего сознания физических процессов» [87, с. 146—147].

Недостатком этих интересных рассуждений Терleckого является, на наш взгляд, производимая им привязка операциональных свойств энтропии к ее статистической природе. Операциональными оказываются и величины нестатистической природы (см. гл. 8).

"Операционализация" понятия энтропии означает, по сути дела, обобщение этого понятия, когда энтропия перестает уже относиться к одной лишь физической системе, но относится к системе объект—прибор. Таким образом, операциональная энтропия не есть функция только состояния объекта, но есть функция состояния системы объект—прибор. Частным случаем

такого обобщенного понятия энтропии является традиционное, объектное понятие энтропии, получающееся путем фиксации параметров прибора, и причем такой их фиксации, когда прибор полагается идеально точным. Вот в этом частном случае операциональная энтропия, вырождаясь в объектную, только и становится функцией состояния объекта.

В заключение раздела покажем, что операционализация энтропии позволяет уже в рамках классической физики решить проблему размерности энтропии (см. о ней, например, [53, с. 40]). Эта проблема состоит в следующем.

При дискретном определении энтропии, например выражением (1.7), она безразмерна, при непрерывном определении, например выражением (1.9), — размерна, поскольку размерна функция распределения системы $f(p, q)$. Причем размерной является и величина, стоящая в (1.9) под знаком логарифма, что само по себе уже плохо. Обычно для объяснения этой парадоксальной ситуации говорят, что в классической физике однозначное определение энтропии невозможно, что она определяется только с точностью до аддитивной постоянной. В квантовой статистике энтропия определяется дискретным выражением вида

$$S = - \sum_n w_n \ln w_n$$

(w_n — безразмерные вероятности состояний), и энтропия автоматически оказывается безразмерной. "Лишь понятие о числе квантовых состояний, — пишут, например, Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц, — позволяет ввести безразмерный статистический вес и тем самым определить энтропию как вполне однозначную величину" [53, с. 40].

На наш взгляд, проблему размерности энтропии следует решать без апелляции к квантовой природе вещества. Далее будет показано, что размерной энтропия становится исключительно вследствие допущения определенной некорректности при переходе от дискретного определения энтропии к непрерывному. И происходит это не только с физической энтропией, но и в общем случае, когда речь идет об энтропии распределения значений некоторой случайной величины x :

$$S = - \sum_{i=1}^{t_x} \frac{n(x_i)}{N} \log \frac{n(x_i)}{N} \quad (1.32)$$

(t_x — число значений x_i переменной x ; N — объем выборки, $N = \sum n(x_i)$).

Для непрерывного распределения энтропию вводят выражением

$$S = - \int f(x) \log f(x) dx \quad (1.33)$$

($f(x)$ — плотность вероятности), полагая, что именно в это выражение переходит дискретное выражение (1.32). В общем случае, однако, это не так. В самом деле, в определение энтропии входят только относительные частоты $n(x_i)/N$, значения же x_i переменной x не входят. Поэтому можно считать, что в дискретном случае при определении энтропии мы имеем дело с "плотностью вероятности"

$$f(i) = n(x_i)/N, \quad (1.34)$$

являющейся функцией номера значения i переменной x . В непрерывном же случае при определении энтропии мы имеем дело с плотностью вероятности

$f(x)$, являющейся функцией значений x . Таким образом, $f(i)$ и $f(x)$ определены на множествах значений разных переменных i и x :

$$f(i)di = f(x)dx, \quad f(i) = f(x)dx/di. \quad (1.35)$$

Для энтропии непрерывного распределения находим, следовательно,

$$S = -\sum f(i) \log f(i) \approx -\int f(i) \log f(i) di = -\int f(x) \log [f(x) (dx/di)] dx, \quad (1.36)$$

а не (1.33). Так что энтропия определяется в непрерывном случае функциональной зависимостью $x(i)$, т.е. величиной и числом выбранных исследователем классов интервалов.

В частном случае равных классовых интервалов длины δx имеем

$$x = i\delta x, \quad dx/di = \delta x, \quad S = -\log f(x) - \log \delta x. \quad (1.37)$$

Если выражением

$$-\log f(x) = \log \Delta x \quad (1.38)$$

ввести Δx — главную область изменения x (физическим аналогом которой является фазовый объем $\Delta\Gamma$), то

$$S = \log(\Delta x/\delta x), \quad (1.39)$$

т.е. энтропия оказывается равной логарифму числа классовых интервалов, содержащихся в главной области Δx ⁴.

Легко видеть, что выражение для энтропии (1.36) сохраняет для нее безразмерность, требуемую выражением (1.32). Проблема размерности энтропии, таким образом, не возникает уже и в классической физике, если переход от дискретного определения энтропии к непрерывному совершать корректно.

6. ПЕРИОДИЗАЦИЯ РЕШЕНИЙ ПАРАДОКСА ГИББСА

В предыдущих разделах был дан краткий очерк истории понятия энтропии. В истории этого понятия, как было показано, можно выделить термодинамический, классический статистический, квантово-статистический, информационный и операциональный этапы. В соответствии с изложенной в предисловии позицией выделим в истории решений парадокса Гиббса аналогичные этапы.

Результаты распределения решений парадокса Гиббса по этапам приведены в табл. 1. В случае наличия у автора данного решения нескольких работ на эту тему датировка производилась по первой из них.

Табл. 1 доказывает наше право говорить именно о периодизации истории парадокса Гиббса, предполагающей последовательное расположение отдельных этапов во времени. Действительно, хотя таблица и носит статистический характер, хотя отдельные этапы и накладываются один на другой, а более или менее ограничены во времени только их начала, тем

⁴Математик может посчитать некорректным использование в выражении (1.36) дискретной величины i . Заметим, однако, что вся "некорректность" состоит здесь в использовании при интегрировании дифференциала di . Между тем замена при интегрировании дифференциала dx конечной разностью Δx — вполне законная в математике операция. Заменив поэтому в (1.36) di на Δi , получим выражение математически корректное. Такой прием часто используется и в физике, в частности и при определении энтропии (см. [53, с. 38]).

Таблица 1

Число оригинальных решений парадокса Гиббса в разные годы

Этап	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Термодинамический	1	4	3	2	2	2			1	3	1
Классический статистический			1	1				1		3	
Квантово-статистический					3	3	1	2	1	2	2
Информационный								1	2	1	2
Операционный							1		2	3	2

Обозначения: 1–11 – декады: 1 – 1876–1885, 2 – 1886–1895, 3 – 1896–1905, 4 – 1906–1915, 5 – 1916–1925, 6 – 1926–1935, 7 – 1936–1945, 8 – 1946–1955, 9 – 1956–1965, 10 – 1966–1975, 11 – 1976–1985 гг.

не менее распределения числа решений парадокса по десятилетиям, соответствующие отдельным этапам, явно смещены друг относительно друга.

Таким образом, парадокс Гиббса имеет определенный вектор развития, так что одни подходы к рассмотрению парадокса постепенно устаревают и их сторонники – авторов оригинальных решений – становится все меньше, а сторонников новых подходов – все больше. Не обязательно приверженцы новых подходов знают о старых решениях или даже о решениях своих единомышленников. Нет, они зачастую "стихийно" приходят к новым решениям, но сам факт рождения в их головах новых решений не случаен.

Конечно, табл. 1 носит лишь иллюстративный характер. Используя одну эту таблицу, нельзя, например, доказать, что решения операционного этапа являются самыми новыми и, следовательно, самыми верными. Мы не имели бы такой возможности и в том случае, если бы таблица опиралась на значительно большую статистику, – статистическая достоверность табл. 1 не могла бы и в этом случае заменить содержательный анализ решений парадокса Гиббса, который и проводится поэтапно в следующих пяти главах.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ЭТАП РЕШЕНИЙ ПАРАДОКСА ГИББСА

Термодинамический этап решений парадокса Гиббса начинается в 1876–1878 гг. работой Гиббса (см. [33]), а самое большое число термодинамических решений приходится на конец XIX–начало XX вв. Отдельные термодинамические решения парадокса появляются и в последние годы.

Фактическая сторона многих термодинамических решений парадокса изложена в книге Б.М. Кедрова [42], где обстоятельное изложение вопроса охватывает период до середины 30-х годов. Это позволяет при обсуждении термодинамического этапа сделать упор не на фактическую, но на историко-логическую сторону вопроса, на уяснение тенденции развития парадокса на этом этапе.

1. РОЖДЕНИЕ И "СОЗРЕВАНИЕ" ПАРАДОКСА

Задача, известная под названием "парадокс Гиббса", была сформулирована американским физиком-теоретиком Джозайя Виллардом Гиббсом в его основной термодинамической работе "О равновесии гетерогенных веществ", опубликованной в трудах Коннектикутской академии частями в 1876–1878 гг. (см. [33, с. 61–349]). Парадокс формулируется в разделе "Фундаментальные уравнения идеальных газов и газовых смесей", в котором Гиббс дает сначала выражение для энтропии 1 моля идеального газа:

$$\eta = m [H + c \ln t + a \ln (V/m)], \quad (2.1)$$

где η — энтропия; t — температура; V — объем; m — масса газа; H , c , a — константы. Соответствующее уравнение состояния записывается в виде

$$P = amt/V, \quad (2.2)$$

где P — давление. Эти уравнения распространяются Гиббсом на смеси идеальных газов:

$$\eta = \sum_i [m_i H_i + m_i a_i \ln t + m_i a_i \ln (V/m_i)], \quad (2.3)$$

$$P = \sum_i a_i m_i t / V. \quad (2.4)$$

Равенство (2.3) — это математическое выражение положения для энтропии, аналогичного закону Дальтона (2.4) для давления. Свойство аддитивности энтропии, на которое обратил внимание Гиббс, называется теперь теоремой или правилом Гиббса.

В подразделе "Соображения относительно возрастания энтропии, вызванного диффузией при смешении газов" Гиббс применяет свойство аддитивности энтропии для случая, когда смешиваются два разных идеальных газа (по 1/2 моля каждого), в то время как давление и температура остаются постоянными. В соответствии с (2.3) в результате смешения энтропия возрастает на величину

$$m_1 a_1 \ln V + m_2 a_2 \ln V - m_1 a_1 \ln (V/2) - m_2 a_2 \ln (V/2),$$

или

$$(m_1 a_1 + m_2 a_2) \ln 2.$$

Но так как

$$m_1 a_1 = PV/2t, \quad m_2 a_2 = PV/2t,$$

то это увеличение энтропии Гиббс записывает в виде

$$\frac{PV}{t} \ln 2. \quad (2.5)$$

Так как $PV = Rt$, то фактически Гиббс дает для энтропии смешения двух порций разных газов (по 1/2 моля каждого) выражение

$$\Delta S = R \ln 2. \quad (2.6)$$

Далее Гиббс обсуждает выражение (2.5). В силу глубины содержания этого обсуждения и его важности для дальнейшего, приводим его здесь полностью.

Примечательно, что значение этого выражения, — пишет Гиббс, — не зависит от рода рассматриваемых газов, если их количества соответствуют нашему предположению. Требуется лишь, чтобы смешиваемые газы были различными. Если привести в соприкосновение две массы одного и того же газа, то они также перемешаются, но при этом не произойдет увеличения энтропии. Однако мы должны обратить внимание на следующие соображения относительно связи этого случая с предыдущим. Когда мы говорим, что при смешивании двух различных газов посредством диффузии, как предполагалось, энергия всей массы остается постоянной, а энтропия получает некоторое приращение, то подразумевается, что газы можно было бы разделить и возвратить к тем же объемам и температуре, которые были у них вначале, посредством некоторых изменений во внешних телах, например в результате перехода определенного количества тепла от более теплого к более холодному. Но когда мы говорим, что при смешивании двух масс одного и того же газа при подобных обстоятельствах не изменяются ни энергия, ни энтропия, то вовсе не подразумеваем, что смешанные газы можно разделить без каких-либо изменений во внешних телах. Напротив, такое разделение газов совершенно невозможно. Мы считаем, что энергия и энтропия газовых масс после смешивания остаются такими же, как и до смешивания, потому что не видим никакой разницы в веществе этих двух масс. Таким образом, если при смешивании различных газов задаться вопросом, какие изменения необходимо произвести во внешних телах, чтобы привести систему в первоначальное состояние, то здесь не подразумевается состояние, в котором каждая частица должна занимать более или менее точно то же положение, как и в некий предыдущий период, а только состояние, которое будет неотличимо от первоначального по своим ощутимым свойствам. Именно с такими не полностью определенными состояниями систем и связаны проблемы термодинамики.

Хотя подобные соображения и объясняют, почему смесь масс одного и того же газа принципиально отличается от смеси масс разных газов, все же тот факт, что возрастание энтропии при смешивании различных газов в рассмотренной ситуации не зависит от природы газов, является тем не менее замечательным.

Теперь, не нарушая общих газовых законов, выраженных нашими уравнениями, мы можем предположить, что, кроме тех газов, которые действи-

тельно существуют, имеются и другие газы, причем считается, что не существует никакого предела в сходстве, которое может наблюдаться между двумя такими газами. Но возрастание энтропии при смешивании данных газовых объемов при данных температуре и давлении не зависит от степени сходства или различия между газами. Можно представить себе также случай двух газов, абсолютно тождественных по всем свойствам (как непосредственно ощутимым, так и молекулярным), которые характеризуют эти вещества, когда они существуют как газы либо чистые, либо в смеси друг с другом; но эти же газы могут различаться по притяжению между их атомами и атомами некоторых других веществ и, следовательно, по своей способности соединяться с такими веществами. При смешивании таких газов посредством диффузии будет происходить увеличение энтропии, несмотря на то, что с точки зрения динамики процесс смешивания может быть абсолютно тождественным в мельчайших деталях (даже если рассматривать точную траекторию каждого атома) с процессами, которые могут происходить без какого бы то ни было возрастания энтропии. В этом отношении энтропия сильно отличается от энергии. Далее, если такие газы смешаны, то разделить молекулы на два сорта, используя лишь обычное их движение в газовой массе и не прибегая к какому-либо специальному внешнему воздействию, столь же невозможно, как разделить гомогенный газ на те же самые две части, из которых он когда-то состоял и которые были однажды смешаны. Другими словами, представляется, что невозможность некомпенсированного уменьшения энтропии сводится к невероятности” [33, с. 168–169].

Поражает глубина анализа проблемы. Мастерски завязав интригу “пьесы”, которая под названием “Парадокс Гиббса” идет на подмостках науки вот уже более ста лет, Гиббс расставил в ней все акценты и наметил основные сюжетные ходы.

Разобьем парадокс Гиббса на три вопроса: 1) Что такое смесь разных идеальных газов в отличие от “смеси” одинаковых? 2) Как обеспечить предельный переход от смешения разных газов к “смешению” одинаковых? 3) Почему величина скачка не зависит от природы смешиваемых газов, от степени их подобия?

Гиббс задается всеми тремя вопросами. Многие исследователи парадокса давали впоследствии свой ответ только на первый или только на второй вопрос и считали проблему исчерпанной.

Подчеркнем, что Гиббс называет “замечательным” факт независимости энтропии смешения, в отличие от других термодинамических величин, от рода газов. И действительно, *вопрос о независимости энтропии смешения от рода газов и связанной с ней специфичности энтропии составляет неотъемлемую часть парадокса Гиббса*. Конечно, независимость энтропии смешения от рода газов является лишь достаточным, но не необходимым условием возникновения скачка при переходе от смешения разных газов к “смешению” одинаковых. Необходимым условием возникновения такого скачка является, очевидно, не вообще отсутствие зависимости энтропии смешения от рода газов, но отсутствие определенного вида этой зависимости, когда, скажем, энтропия смешения зависит от *разности* параметров смешиваемых газов, так чтобы непрерывное уменьшение этой разности до нуля могло привести к непрерывному же уменьшению

до нуля и энтропии смешения. Позднейшие работы показали, что в общем случае энтропия смешения, как и другие аналогичные физические величины, зависит от рода газов. Однако при этом оказалось, что только *энтропия смешения* содержит парадоксальное слагаемое $kN \ln 2$ (см. разд. 2 гл. 4). Объяснение этой необычной ситуации потребовало привлечения к обсуждению парадокса Гиббса в информационных и операциональных его решениях новых физических представлений.

Мы заостряем на этом внимание потому, что во многих решениях (см. гл. 3 и 4) после преодоления предельного перехода от случая смешения разных газов к случаю смешения одинаковых парадокс Гиббса считается исчерпанным. Мы видим, что это неверно как по историческим причинам, так и по сути дела.

Гиббс не только глубоко понял суть своего парадокса, но и, отвечая на содержащиеся в парадоксе вопросы, сделал все, что только можно было сделать на уровне знаний его времени. Он задал направление поисков ответа на первый вопрос, указав, что величину энтропии смешения определяет *различимость* смешиваемых компонент. Гиббс, однако, не обсуждает соотношения этого понятия и понятия *различия* газов, и в этом, как это ни парадоксально, его большая заслуга: на протяжении всей жизни парадокса авторы самых разных решений питаются этой прекрасной недосказанностью Гиббса. С одной стороны, можно считать, что Гиббс отождествляет эти понятия и полагать, что, сколь бы ни были подобны смешиваемые газы, их можно полностью разделить, но одинаковые газы разделить нельзя. Идея использования различимости газов как критерия их различия пронизывает весь этап термодинамических решений (см. разд. 3 и 4 наст. гл.). С другой стороны, Гиббса можно было понять здесь "операционально": ведь очевидно же, что разделяемость газов в отличие от их различия связана не только со свойствами объекта — смеси газов, но и со свойствами приборов, посредством которых смесь пытаются разделить на первоначальные компоненты. Именно так понимают Гиббса Ю.С. Варшавский и А.Б. Шейнин, приписывающие ему в работах [27, 28] ясное операциональное мышление.

Фундаментом Варшавскому и Шейнину служат следующие формулировки Гиббса: "Мы считаем, что энергия и энтропия газовых масс после смешивания остаются такими же, как и до смешивания, потому что *мы не видим никакой разницы* в веществе этих двух масс (курсив мой. — С.Х.)".

"Если при смешивании различных газов задаться вопросом, какие изменения необходимо произвести во внешних телах, чтобы привести систему в первоначальное состояние, то здесь не подразумевается состояние, в котором каждая частица должна занимать более или менее точно такое же положение, как и в некий предыдущий период, а только состояние, которое будет *неотлично* от первоначального по своим *ощутимым* свойствам (курсив мой. — С.Х.)".

Варшавский и Шейнин комментируют эти формулировки: "Гиббс говорит о *неотличимых* друг от друга состояниях ... об *ощутимых* свойствах (курсив авторов. — С.Х.) ... Выделенные курсивом слова, по-видимому, предполагают существование "наблюдателя", для которого определенные состояния системы *могут быть различными или неразличимыми* (курсив мой. — С.Х.)" [28, с. 71]. Они говорят об "очевидной для Гиббса связи

между изменениями энтропии при тех или иных процессах и степенью осведомленности наблюдателя о деталях состояния этой системы" (с. 72).

По нашему мнению, это не так. Наблюдатель — да, но не "операциональный"! Ведь наблюдатель может мыслиться (и мыслился в конце XIX в. только таким) и как синоним носителя объективной истины! Как рассуждали во времена Гиббса? Если эксперимент показал различие газов, значит они и на самом деле различны. В противном случае — тождественны. Незначимость мыслилась как синоним тождественности, причем первая выводилась из второй. И "экспериментальные" термодинамические решения парадокса Гиббса (см. разд. 3 наст. гл.) как раз и были направлены на поиски путей экспериментального установления тождественности или различия газов.

Операциональное же мышление видит наблюдателя носителем уже более относительной истины. Здесь различимость также мыслится как синоним тождественности, но уже вторая выводится из первой: если газы различимы, значит, их следует мыслить нетождественными, если неразличимы — тождественными. Операциональное мышление принципиально иное, чем дооперациональное. И приписывать физику конца XIX в., пусть даже гениальному, понимание того, что вопрос о различии или тождественности газов неотторжим от наблюдателя с его экспериментальными возможностями, что объект как он есть сам по себе познается не иначе как объект как он предстает перед наблюдателем, на наш взгляд, неправомерно. И сегодня-то, спустя более 100 лет, большинство физиков мыслят "дооперационально".

В работе 1876—1878 гг. Гиббс не дает еще ответа на второй вопрос, но уже здесь он говорит, в сущности, об ограниченности термодинамического рассмотрения. Предвосхищая идею изотопов, Гиббс показывает (это заново сделали спустя 50 лет Э. Шредингер (1921), В. Шотки (1922) и Я. Ван-дер-Ваальс (1927)), что возможность существования веществ, различие которых лежит вне классических термодинамических представлений ("изотопы"), имеет особое значение для парадокса Гиббса и практически выводит обсуждение парадокса за рамки термодинамики.

Спустя четверть века в своем главном труде "Основные принципы статистической механики" (1902) Гиббс развил эти идеи, присутствующие в зачаточном состоянии в работе "О равновесии гетерогенных веществ", и обсуждение его парадокса перешло в область статистических представлений. Данное им статистическое объяснение парадокса составило основное содержание классического статистического этапа и послужило "завязкой" квантового этапа.

Только на третий вопрос, заключенный в парадоксе и так четко им сформулированный, Гиббс не дает ответа. Но и здесь обсуждение Гиббса содержит позитивный заряд: он подчеркивает, что "между энтропией и энергией есть разница" в поведении при переходе от смешения подобных к "смешению" тождественных газов. Следовательно, обсуждение парадокса Гиббса не может быть полным без анализа тех особенностей, которые отличают энтропию от других термодинамических величин. Это (неявно) указание Гиббса было реализовано в решениях информационного и операционального этапов, идеи которых позволяют понять независимость именно энтропии смешения от рода газов как следствие особой природы энтропии.

Парадокс Гиббса был сформулирован в 1876–1878 гг., т.е. одновременно с появлением статьи Больцмана [108, с. 121], перевернувшей феноменологические представления об энтропии (см. разд. 2 гл. 1). Этот факт в какой-то мере предопределил судьбу парадокса на ближайшее время — физики, занятые дискуссией с Больцманом по коренным вопросам, связанным с понятием энтропии, не обратили на него внимания.

Существует мнение, что молчание по поводу парадокса, наблюдавшееся вплоть до 1892 г., объясняется тем, что труды Гиббса были относительно мало известны в Европе [42, с. 171]. (Только в 1892 г. труды Гиббса были изданы В. Оствальдом на немецком языке, что сделало их легкодоступными для всех европейских физиков.) Но эта неизвестность не была полной — термодинамические работы Гиббса рассылались всем ведущим физикам Европы (см., например, [93, с. 66–71]). На наш взгляд, молчание по поводу парадокса объясняется тем, что проблема должна была "созреть", чтобы решение этой абстрактной задачи стало уже необходимостью. И действительно, когда ситуация с основными идеями Больцмана относительно прояснилась и ученые "освободились" для решения более тонких проблем, они волей-неволей должны были обратить внимание на парадокс Гиббса на эту загадку в самом основании понятия энтропии. И они обратили на него внимание, причем *раньше* переиздания трудов Гиббса в Европе: в 1891 г. К. Нейманн [155] (см. также [183, с. 685]) указал, что данное Гиббсом рассмотрение недостаточно и что парадокс Гиббса нуждается в объяснении.

Возможно, в длительном отсутствии интереса к парадоксу сыграли роль оба фактора — и необходимость, чтобы проблема "созрела", и отсутствие широкой известности трудов Гиббса в Европе вплоть до 1892 г.

2. РЕШЕНИЕ ПАРАДОКСА НА ЛОГИЧЕСКОМ УРОВНЕ

Первым физиком после Гиббса, вплотную занявшимся парадоксом Гиббса, был П. Дюгем. Изложенная им в работе [119] в 1892 г. точка зрения по поводу парадокса является развитием его же взглядов на смесь идеальных газов, высказанных им за шесть лет до того в "Потенциальной термодинамике" [118]. Эта работа, кстати, показывает основательное знакомство Дюгема со всеми термодинамическими работами Гиббса. Большое место уделяет здесь Дюгем второму правилу Гиббса, обсуждение которого приводит, как мы видели, Гиббса к одноименному парадоксу. Не обсуждая прямо парадокс, Дюгем пишет, однако: "Газы, встречающиеся в природе, более или менее отличаются от идеального состояния. Тем не менее описывающие идеальные состояния предельные законы в большинстве случаев позволяют представить основное течение физических процессов, которые происходят в реальных газах; причины, из-за которых газы отличаются от идеального состояния, играют чаще всего в объяснении этих явлений возмущающую роль ...

Теория Гиббса основана исключительно на законах, относящихся к идеальным газам, и позволяет дать довольно верную картину основного хода химических процессов в газах" [118, с. 48].

Таким образом, для Дюгема с самого начала смесь идеальных газов — это абстракция, лишь с некоторым приближением описывающая реальные

газы. И второе правило Гиббса относительно аддитивности энтропии — это тоже абстракция, лишь приближенно описывающая свойства реальных газов.

Следуя этому ходу мыслей, Дюгем в 1892 г. искал доказательство того, что случай смешения одинаковых газов не охватывается теоремой Гиббса. Он объясняет парадокс Гиббса следствием логической ошибки, утверждая, что распространение правила Гиббса на случай смешения одинаковых газов неправильно: «Понятие смеси двух любых разных газов не имеет в качестве своего частного случая понятие "смеси" идентичных газов» (цит. по [42, с. 136]), поскольку не имеет смысла говорить о диффузии газов в самих себя в отличие от диффузии разных газов.

Современный автор П. Лелюшье [148] модифицирует позицию Дюгема. Если последний говорит, что формула для энтропии смешения разных газов не годится в случае "смеси" идентичных, то Лелюшье утверждает обратное: годится, только в нее следует подставлять другие значения входящих в нее величин. Вычисляя энтропию смеси газов через вводимый им "эмпирический потенциал диффузии" i -й компоненты смеси y_i :

$$y_i = P \frac{M_i}{\mu_i} \left(\sum_j \frac{M_j}{\mu_j} \right)^{-1}$$

(P — давление смеси, M_i — масса и μ_i — молекулярная масса i -й компоненты), Лелюшье утверждает, что этот потенциал диффузии для случаев смеси сколь угодно подобных, но разных газов и газов тождественных принимает разные значения, так что в первом случае появляется скачок энтропии смешения, во втором — нет.

Таким образом, физиков интересует поначалу лишь вопрос о том, вследствие чего появляется парадоксальный скачок энтропии смешения, т.е. первый вопрос из трех, составляющих парадокс Гиббса. При этом Дюгем и Лелюшье довольствуются констатацией того довольно-таки очевидного факта, что формулы для энтропии смеси разных газов и газов тождественных имеют разный вид. Ссылка Дюгема на то, что при "смешении" тождественных газов нет диффузии, не удовлетворяет многих физиков, и они начинают искать более внятное физическое обоснование этого факта.

3. "ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ" РЕШЕНИЯ

Физика конца XIX—начала XX вв. привыкла полагаться в затруднительных случаях на эксперимент. Случай с парадоксом Гиббса, казалось, также мог быть разрешен экспериментально. И начинаются поиски путей экспериментального решения проблемы. А. Пуанкаре в "Термодинамике", изданной в Париже в 1892 г. [161], уделяет рассмотрению энтропии смеси газов около 20 страниц. Пуанкаре не обсуждает прямо парадокс Гиббса, однако он прокладывает путь к дальнейшим исследованиям парадокса, вычисляя энтропию смешения через наблюдаемые величины. Опираясь на закон Дальтона и рассматривая процесс диффузии двух разных газов как процесс расширения каждого из них в вакууме от первоначального объема V до конечного объема $V + V'$, Пуанкаре с помощью термодинамической формулы

для работы расширения

$$\tau = \int p dV$$

(τ — работа; p — давление; V — объем) выписывает выражение для работы расширения, связанное с диффузией двух разных газов:

$$\tau = \int p_1 dV + \int p_2 dV, \quad \tau_i = R_i T \log \frac{V}{V + V'}, \quad (2.7)$$

где T — температура, R_i — газовая постоянная i -й компоненты, рассчитанная на единицу массы [161, с. 334]. Страницей ранее Пуанкаре выписывает известное термодинамическое соотношение между изменением энтропии системы и произведенной ею при этом работы:

$$\Delta S = -A \tau / T, \quad (2.8)$$

где A — механический эквивалент теплоты.

Из соотношений (2.7) и (2.8) следует

$$\Delta S = -\frac{A}{T} \left(R_1 T \log \frac{V}{V + V'} + R_2 T \log \frac{V}{V + V'} \right). \quad (2.9)$$

Пуанкаре не выписывает явно этого выражения, но оно вытекает из его выкладок.

Экспериментальную основу для исследования парадокса Гиббса найти было нетрудно, поскольку созданная трудами Рэлея, Больцмана и Вант-Гоффа теория полупроницаемых перегородок лежала буквально на поверхности.

Дж. Рэлей опубликовал в 1875 г. статью "Работа, которую можно получить посредством смешения газов" [163, с. 242–249], в которой первым дал вывод формулы работы по обратимому разделению газов с помощью полупроницаемых перегородок. Рэлей предлагает здесь для разделения газов, обладающих разными молекулярными массами, способ, основанный на существовании различия в скорости просачивания газов сквозь неплотно закрытое отверстие в содержащем смесь этих газов сосуде. Если отверстие находится в верхней части сосуда, быстрее просачивается легкий газ, если в нижней — тяжелый. Полное разделение газов достигается в результате многоступенчатого процесса при устремлении числа циклов к бесконечности. Полупроницаемой перегородкой (этого понятия Рэлей явно здесь не вводит) служит неплотно закрытое отверстие сосуда. Формула для работы по разделению газов

$$w = (p_1 + p_2) \left(V_1 \log \frac{V_1 + V_2}{V_1} + V_2 \log \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \quad (2.10)$$

практически совпадает с выведенным впоследствии на основании более общих рассуждений выражением (2.9).

Более обстоятельный вывод формулы работы по обратимому разделению газов дает независимо от Рэлея Л. Больцман в статье 1878 г. "Об отношении феномена диффузии ко второму началу механической теории теплоты" [108, с. 289–318]. В качестве полупроницаемых перегородок он предлагает растворители.

Теорию полупроницаемых перегородок существенно развил Я. Вант-Гофф в работе 1885 г. "Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов" [25], в которой он рассматривает метод полупроницаемых перегородок как аппарат для изучения осмотических явлений.

Первым применил к изучению парадокса Гиббса метод полупроницаемых перегородок О. Видебург в работе "Парадокс Гиббса" 1894 г. Свою задачу Видебург видел в том, чтобы поставить обсуждение парадокса на почву экспериментально проверяемых фактов. По его мнению, "Гиббс и его последователи Дюгем и Пуанкаре трудились, чтобы совершить прыжок к применению экспериментально проверяемых случаев" [183, с. 686]

В круговом процессе Видебурга используются две перегородки, одна из которых пропускает первый газ и не пропускает второй, а другая, наоборот, пропускает второй и не пропускает первый. С помощью этих перегородок диффузия двух газов реализуется как обратимый процесс расширения газов в вакууме (один газ "не видит" другого, действует закон Дальтона) от объема V до объема $2V$. Проводя выкладки (аналогичные, например, выкладкам Пуанкаре), Видебург получает для работы обратимого изотермического смешения 1 моля разных газов величину

$$F = RT \ln 2, \quad (2.11)$$

откуда энтропия смешения разных идеальных газов оказывается равной

$$\Delta S = F/T = R \ln 2. \quad (2.12)$$

Далее Видебург делает, казалось бы, естественный вывод, касающийся непосредственно парадокса Гиббса: поскольку с помощью полупроницаемых перегородок, рассуждает Видебург, можно разделить только разные газы, то и выражение (2.12) справедливо только для энтропии смешения разных газов, что и решает, по его мнению, парадокс.

Работа Видебурга [183] надолго определила направление поисков термодинамического объяснения парадокса Гиббса. Основным моментом в термодинамических исследованиях парадокса на долгие годы остается выражение для работы смешения газов (2.11). Это измеримая величина, и, стало быть, нет ничего проще (казалось бы), чем измерять эту величину и делать соответствующий вывод о величине энтропии смешения. Видебург указал путь — разделение газов с помощью полупроницаемых перегородок дает возможность на опыте определять величину (2.11). Оставалось уточнить, как реализовать полупроницаемые перегородки, и если их почему-либо невозможно реализовать для данной пары газов, то нет ли какого-нибудь иного способа экспериментально определять работу, а следовательно, и энтропию смешения. И вот следует серия работ по парадоксу Гиббса, основанных на выражении (2.11).

М. Планк в "Термодинамике" [69], первое издание которой вышло в 1897 г., предложил для способа Видебурга конкретный метод: взять для обратимого смешения водорода и воздуха раскаленную платиновую пластину, проницаемую для водорода и непроницаемую для воздуха. При этом, что характерно, Планк настолько верит в правильность рассуждений Видебурга, что опирается на них для доказательства теоремы Гиббса об аддитив-

ности энтропии: константу C в выражении для энтропии смеси газов

$$S = \sum_i n_i (c_{pi} \log T - R \log p_i + k_i) + C, \quad (2.13)$$

где k_i — постоянные интегрирования, зависящие "от природы отдельных газов и от единиц измерения, выбранных для T и P " [69, с. 232], он на основании мысленного эксперимента по разделению газов с помощью полупроницаемой перегородки полагает равной энтропии смешения

$$\Delta S = kN \sum_i n_i \ln n_i. \quad (2.14)$$

Здесь n_i — число молей i -й компоненты; c_{pi} — молярная теплоемкость i -й компоненты при постоянном давлении; R — газовая постоянная. В результате Планк и приходит к требуемой аддитивности энтропии смеси разных газов.

Сам скачок энтропии смешения Планк не считает чем-то парадоксальным. "Следовательно, — говорит он, — увеличение энтропии при диффузии совершенно не зависит от большего или меньшего химического "сходства" обоих газов. Но если мы возьмем оба газа совершенно тождественными, то увеличение энтропии и будет, очевидно, равным нулю, так как в этом случае никакого изменения состояния системы вообще не будет. Отсюда следует, что химическое различие двух газов не может быть представлено непрерывно изменяющейся величиной, но что в данном случае можно говорить об отношениях, изменяющихся скачками: о равенстве или неравенстве. В этом обстоятельстве — коренное различие между химическими и физическими свойствами, так как последние всегда должны рассматриваться как изменяющиеся непрерывно" (там же, с. 237).

Если отвлечься от ошибочных рассуждений Планка о различии физических и химических свойств (критику которых можно найти в книге Кедрова [42, с. 201]), то останется убежденность Планка в том, что скачок энтропии смешения объективно существует, что его можно измерить посредством осуществления схемы Видебурга и что, следовательно, теорема Гиббса неприменима к случаю "смешения" одинаковых газов, а ее применение в этом случае является ошибкой.

А. Бик в 1903 г. [111] для проведения обратимого смешения оптических антиподов предложил использовать полупроницаемые перегородки особого рода, из которых одна пропускает только молекулы первого антипода (например, правовращающей d -винной кислоты), а другая — второго (например, левовращающей l -винной кислоты). Для этого Бик у потребовалось учесть различие в геометрической форме молекул антиподов и (мысленно) прорезать в каждой из перегородок отверстия определенной формы, так чтобы через нее проходили бы лишь молекулы соответствующего антипода.

Бик, как и Планк, настолько верит в схему Видебурга, что предлагает применять энтропию смешения в качестве термодинамического критерия, решающего вопрос об идентичности или неидентичности смешиваемых компонентов.

Г. Лоренц рассматривает парадокс Гиббса в "Лекциях по термодинамике" (1907) [58]. Исходя, как Видебург и другие, из возможности сведения энтропии смешения к работе смешения, Лоренц, однако, предложил свой

способ обратимого разделения газов. Этот способ, в сущности, опирается на идею Рэлея о разном поведении тяжелых и легких молекул в поле тяжести. Лоренц осуществляет смешение и разделение газов с разными молекулярными массами под действием силы тяжести в бесконечно высоком столбе, нижняя часть которого состоит только из тяжелого газа, а верхняя — из легкого. Работа, полученная при удалении смеси газов из середины столба, поглощается нагнетанием этих газов порознь на его концы (подробнее см. в книге Кедрова [42, с. 186—187], Кедров же первый высказал мысль о родстве подходов Лоренца и Рэлея).

В отличие от предыдущих авторов Лоренц не переходит к энтропии смешения, а рассчитывает, "насколько уменьшается свободная энергия двух газов, если их смешивать при постоянной температуре и притом так, чтобы объем смеси равнялся сумме первоначальных объемов" [58, с. 105]. Он получает для изменения свободной энергии величину

$$\Delta F = 2RT \log 2, \quad (2.15)$$

равную работе смешения Видебурга.

Далее Лоренц излагает свою точку зрения на природу парадоксального скачка (здесь несущественно, что он рассматривает скачок не энтропии, а свободной энтропии смешения): "Следует подчеркнуть, что эта величина не зависит от природы газа и остается одной и той же, сколь бы мало ни отличались эти газы друг от друга по молекулярному весу. Но этот результат нельзя применять при смешении двух объемов одного и того же газа. В самом деле, если первоначально две такие абсолютно одинаковые массы газа были разделены какой-то перегородкой, а затем перегородка была удалена, то свободная энергия системы не изменяется. Итак, случай двух идентичных газов *нельзя* рассматривать как предельный случай системы из двух различных газов. Нельзя отрицать, что это звучит как парадокс. Отсюда и название парадокса для теоремы Гиббса.

Бесспорно, результат этот удивителен. Мы можем, впрочем, сказать, что теорема Гиббса ... справедлива лишь тогда, когда оба газа хотя бы сколь угодно мало отличны друг от друга, и несправедлива для двух совершенно идентичных газов. Мы можем еще прибавить, что в таком виде теорема Гиббса никогда еще не приводила к противоречиям при своем применении" (с. 105—106).

Таким образом, Лоренц действительно объясняет парадоксальную ситуацию логической ошибкой и полагает, что грамотное применение теоремы Гиббса позволяет избавиться от парадокса.

Линию Рэлея и Лоренца, но уже на более современном материале, продолжили Э. Шредингер в статье "Изотопия и парадокс Гиббса" 1921 г. [172], где он рассматривает процесс обратимого разделения изотопов с помощью силового поля (см. [42, с. 187]), и В. Шотки [171], который также рассматривает изотопы в связи с парадоксом Гиббса (см. [24, с. 254]).

К работам, в которых обсуждение парадокса Гиббса пытаются базировать на экспериментально проверяемых фактах (все это, заметим, теоретические работы), относится и исследование Б.М. Кедрова [42]. Кедров изучает парадокс Гиббса и термодинамически и статистически, но мы рассмотрим пока только его термодинамическую трактовку.

Постановка проблемы Кедровым характерна не только для термодинамического, но и для последующих классического статистического и квантово-статистического этапов. "Перед нами, — пишет Кедров, — встанут два вопроса: во-первых, почему происходит энтропийный скачок при переходе от смеси к однородному газу, и, во-вторых, почему этот скачок кажется необъяснимым и парадоксальным" [42, с. 201]. Мы видели, что Гиббс фактически ставил в связи с парадоксом три вопроса, из которых два первые в какой-то степени аналогичны вопросам, поставленным Кедровым, а третий заключается в том, почему величина скачка не зависит от природы газов и в чем смысл этой величины. Кедров же делает упор на двух первых вопросах.

Как и его предшественники, Кедров полагает, что применение теоремы Гиббса к "смеси" одинаковых газов — логическая ошибка. Развивая эту точку зрения, он переносит центр тяжести на закон Дальтона: "Общий недостаток правильных по существу решений парадокса состоит в том, что все они касаются закона Дальтона лишь в неявной форме, подразумевая его применение, в то время как правильная постановка вопроса об этом законе является единственной строгой научной предпосылкой решения самого парадокса" (там же, с. 150).

Продолжая линию Пуанкаре—Видебурга на перевод обсуждения парадокса Гиббса в плоскость изучения экспериментально наблюдаемых величин, Кедров связывает свой выбор в качестве физической основы этого обсуждения именно закона Дальтона с измеримостью давления в отличие от энтропии: "Действительно, поскольку S непосредственно неизмерима, то прежде, чем определить ее значение, мы должны обязательно измерить какую-то функцию состояния, например P , так что гораздо проще и логичнее именно ее, а не S взять за критерий неоднородности. Итак — все дело в законе Дальтона" (с. 49). "Независимо от природы компонентов, — говорит Кедров, — от их числа и от формы проявления закона Дальтона образование парциальных P_i всегда может быть проведено экспериментально с получением работы, и отсутствие этой работы показывает поэтому на отсутствие парциальных P_i в системе" (с. 48).

Следуя этому ходу мыслей, Кедров объясняет скачкообразность изменения энтропии смешения скачкообразностью действия закона Дальтона. Он говорит, что закон Дальтона "имеет силу в любой неоднородной газовой системе, независимо от степени химического и физического различия между молекулами смешанных газов, но прекращает свое действие в системе однородного газа" (с. 11). "Данное автором [Кедровым] оригинальное толкование причин возникновения парадокса Гиббса, — пишет Кедров, — и предложенное его решение основаны на законе Дальтона о парциальных давлениях и парциальных распределениях молекул внутри газовой смеси. Парадокс Гиббса с этой точки зрения есть прямое следствие ошибочного игнорирования или даже молчаливого отрицания (непризнания) закона Дальтона" (с. 19).

"Теперь нам предстоит отыскать практический способ, который позволял бы обратимо смешивать газы и, измеряя работу их смешения, вычислять ΔS при диффузии" (с. 201).

Предлагаемый Кедровым метод обратимого смешения газов развивает способы Видебурга, Больцмана и Лоренца. От Видебурга Кедров берет идею

обратимого смешения газов с помощью полупроницаемой перегородки в применении к парадоксу Гиббса, от Больцмана — идею использовать в качестве такой полупроницаемой перегородки растворитель, а от Лоренца — применить при обратимом смешении газов процесс взаимной диффузии компонентов. Кедров предлагает видоизмененный вариант прибора Гиббса, в котором две жидкости отделены друг от друга непроницаемой перегородкой. Каждая из жидкостей имеет изолированные друг от друга объемы с насыщенными парами и объем, в котором находится смесь паров. При бесконечно медленном сжатии общего объема насыщенных паров происходит (теоретически) обратимое разделение этих паров, а при бесконечно медленном расширении — их обратимое смешение. Далее Кедров рассчитывает работу, необходимую для обратимого образования смеси в двух случаях — когда газы разные и когда взят однородный газ. Он исходит при этом в соответствии со своей общей позицией из справедливости закона Дальтона для смеси разных газов и его неприменимости к "смеси" одинаковых. Кедров говорит об этом явно (мы это уже видели), а неявно это выражается в том, что в случае смешения одинаковых газов берется объем смеси, удвоенный по сравнению со случаем смешения разных газов. "Если же мы возьмем, — говорит Кедров, — однородный газ, то тогда нам необходимо средний поршень поднять на объем, равный сумме объемов, на которые были сдвинуты каждый из боковых поршней в отдельности..." (с. 46).

Для этих двух случаев Кедров рассчитывает работу A обратимого образования смеси. В случае разных газов

$$A = TL_{\Sigma}, \quad (2.16)$$

где L_{Σ} — энтропия смешения. В случае же одинаковых газов работа оказывается равной нулю. Это позволяет, согласно Кедрову, экспериментально исследовать парадокс Гиббса и установить в результате этого исследования, что в случае смешения разных газов энтропия смешения (т.е. экспериментально измеряемая величина (2.16)) не зависит от природы смешиваемых компонентов и не равна, разумеется, нулю, а в случае "смешения" одинаковых газов энтропия смешения равна нулю. Тем самым, полагает Кедров, дается полное решение парадокса Гиббса на основе закона Дальтона.

Следует отметить критическую направленность работы Кедрова [42]. Он полагает, что все его предшественники давали неверное или неполное решение парадокса, поскольку исходили не из закона Дальтона. Согласно Кедрову, "оперируя понятием энтропии как чисто математической функцией свойств системы, физики и математики полностью отвлеклись от лежащего в основе соответствующих математических выражений физического закона (закона Дальтона) как физического аспекта изучаемой действительности. Это обстоятельство и явилось гносеологическим источником парадокса Гиббса" (с. 11).

Кедров отрицательно относится также ко всяким попыткам включения понятия наблюдателя в обсуждение парадокса Гиббса. Он говорит, например: «Иногда парадокс излагается так: внесем в однородный газ перегородку и "окрасим" или вообще как-нибудь "отметим" одну половину его молекул, и после этого перегородку удалим; тогда S газа возрастает, ибо процесс перемешивания будет необратимым. Но если эта "окраска" проис-

ходит только в нашем воображении, то, конечно, она не имеет никакого смысла и не может влиять на результаты объективно протекающего процесса, являясь простой спекуляцией» (с. 55—56).

Кедров, не придавая вопросу о независимости энтропии смешения от рода газов большого значения, объясняет ее просто особенностями формулы Клапейрона для Больцмановского идеального газа.

Таким образом, Кедров в термодинамическом решении парадокса Гиббса, всесторонне разработав "экспериментальное" направление, тем самым объективно подготовил почву для последующего развития парадокса. Вместе с тем в своих индивидуальных особенностях, связанных с упором на закон Дальтона, термодинамическое решение Кедрова представляется ошибочным. Согласно Кедрову, в случае смеси разных газов действует закон Дальтона, в случае "смеси" одинаковых — не действует, и это объясняет парадокс, поскольку в этом свете становится понятной запрещенность предельного перехода между этими двумя случаями.

Конечно, закон Дальтона неприменим в случае "смеси" одинаковых газов. Но это ничего не разъясняет, так как это столь же непонятно, как и неприменимость формулы для энтропии смеси разных газов в случае "смеси" одинаковых. Это суть *рядоположные* заключения, одинаково нуждающиеся в объяснении.

Другое дело, статистика неразличимых частиц (см. гл. 3): с ней мы опускаемся на более глубокий уровень анализа и это действительно нам многое проясняет. Или — на чем основывается сама статистика неразличимых частиц: здесь уже работают квантовомеханические или операциональные соображения (см. гл. 4 и 6). Но это еще более глубокий уровень анализа. Таким образом, неприменимость закона Дальтона в случае "смеси" одинаковых газов и его применимость в случае смеси сколь угодно подобных газов сама по себе является парадоксом, рядоположным парадоксу Гиббса, а не объясняющим его. Заслуга Кедрова заключается в данном случае в том, что он подключил к обсуждению парадокса Гиббса закон Дальтона, характер действия которого автоматически проявился с разъяснением парадокса на операциональном уровне.

И.П. Базаров обсуждает парадокс Гиббса в ряде своих работ [8—16]. Здесь мы рассмотрим его термодинамическое решение, квантостатистический вариант будет рассмотрен в разд. 1 гл. 4.

Базаров ограничивается рассмотрением первого вопроса, заключенного в парадоксе Гиббса. "Решить парадокс Гиббса, — говорит он, — означает установить физическое основание скачка величины ΔS при переходе от смеси сколь угодно близких газов к смеси одинаковых газов" [16, с. 61]. Принимая за факт существование скачка энтропии смешения, Базаров не старается каким-либо образом сгладить переход от смешения разных газов к "смешению" одинаковых или хотя бы объяснить независимость скачка энтропии смешения от рода газов. Что же касается физического основания парадоксального скачка энтропии смешения, то таковым, по его мнению, "является невозможность разделения на первоначальные порции смеси тождественных газов в отличие от допускаемого термодинамикой разделения смеси сколь угодно мало отличающихся друг от друга газов. В результате этой особенности смеси тождественных газов по сравнению со смесью разных газов имеет место скачок плотности смешиваемых газов

при переходе от смешения сколь угодно близких газов к смешению тождественных газов, который и приводит к скачку изменения $\Delta S''$ [15, с. 61].

Энтропия двух равных порций разных газов до смешения составляет

$$S_I = kN \ln(V/N) + kN \ln(V/N) = 2kN \ln(V/N).$$

Энтропия смеси разных газов

$$S_{II} = kN \ln(2V/N) + kN \ln(2V/N) = 2kN \ln(2V/N),$$

откуда и появляется скачок энтропии смешения разных газов

$$\Delta S = 2kN \ln(2V/N) - 2kN \ln(V/N) = 2kN \ln 2.$$

При совершении же предельного перехода от смеси разных газов к "смеси" одинаковых следует, по мысли Базарова, парциальную плотность каждой компоненты N/V заменить на вдвое большую:

$$S_{II}^0 = \lim_{N/V \rightarrow 2N/V} S_{II} = 2kN \ln(2V/2N) = 2kN \ln(V/N),$$

откуда он и получает для энтропии смешения одинаковых газов нулевое приращение:

$$\Delta S^0 = S_{II}^0 - S_I = 0.$$

Таким образом, решение парадокса Гиббса, предложенное Базаровым, смыкается с решением Кедрова, в книге которого, по мнению Базарова, "парадокс Гиббса правильно связывается со скачком в действии закона Дальтона" [11, с. 5]. И в отношении решения Базарова остаются справедливыми замечания, высказанные в этой связи в адрес решения Кедрова о *рядоположности* утверждений о неприменимости в случае "смеси" тождественных газов закона Дальтона для давления и теоремы Гиббса для энтропии.

Р.Г. Геворкян и Э.В. Геворкян [30], обсуждая экспериментальные основания теоремы Гиббса, в отличие от других авторов экспериментальных решений парадокса Гиббса трактуют переход от смешения разных идеальных газов к смешению одинаковых как непрерывный. Посмотрим, как они добиваются этой непрерывности.

Обычно при рассмотрении парадокса Гиббса в выражении для энтропии идеального газа

$$S = kN \ln(V/N) + f(T),$$

где $f(T)$ — аддитивная, т.е. пропорциональная числу частиц N , функция температуры T , оставляют только первое слагаемое, называемое конфигурационным, поскольку второе слагаемое не вносит вклад в изменение энтропии при изотермическом смешении газов. Авторы же рассматриваемой работы, выписывая энтропию идеального газа в виде

$$S = kN \ln VT^{i/2} + S_0$$

(i — число степеней свободы одной молекулы, например $i = 3$), говорят, что неверно брать S_0 для одного из компонентов смеси независимой от другого компонента вследствие взаимодействия (столкновений) между молекулами разных компонентов. Так что S_{0j} для некоторого компонента смеси зависит от числа и физических свойств молекул не только этого

компонента, но и всех остальных составляющих смеси. Таким образом, для смеси газов из двух компонентов авторы получают выражение

$$\Delta S = 2kN \ln 2 + \Delta S_{01} + \Delta S_{02}.$$

"Эта формула, — говорят они, — может дать различные значения в зависимости от того, насколько отличаются молекулы перемешивающихся газов. Так как для одинаковых молекул ΔS должно быть равно нулю, то S_{01} и S_{02} должны зависеть также и от чисел молекул (курсив мой. — С.Х.). Допустим, например, что

$$S_{01} = N_1 k \ln B_1; \quad S'_0 = N_1 k \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} B'_1$$

(без штриха — до смешения, со штрихом — после. — С.Х.), где B_1 и B'_1 зависят только от свойств молекул. При постоянных давлении и температуре имеем

$$N_1/(N_1 + N_2) = V_1/(V_1 + V_2) = V_1/V,$$

и потому при диффузии одинаковых частиц ($B_1 = B'_1$)

$$\Delta S_{01} = -N_1 k \ln (V/V_1).$$

Вместе с аналогичным выражением для ΔS_{02} мы получаем отсутствие изменения энтропии при взаимной диффузии одинаковых газов" [30, с. 139–140].

Обсуждая решение парадокса Гиббса, которое предложили Р.Г. Геворкян и Э.В. Геворкян, следует сказать, что предположение о существовании взаимодействия между молекулами смешиваемых компонентов означает, по сути дела, признание газов *реальными* или в крайнем случае квантовыми идеальными, но не классическими больцмановскими газами, какими их принято рассматривать при анализе парадокса Гиббса. Но не будем формалистами. Для реальных (например, вандерваальсовских) и квантовых идеальных газов энтропия смешения, как показано в гл. 4, в общем случае распадается на два слагаемых:

$$\Delta S = \Delta S' + \Delta S'',$$

из которых первое равно парадоксальному слагаемому для классических идеальных газов ($\Delta S' = 2kN \ln 2$), а второе действительно зависит в общем случае от рода газов. Второе слагаемое, однако, практически никогда не бывает равным $-2kN \ln 2$, что требуется для $\Delta S = 0$. Авторы же рассматриваемого решения добиваются нулевого приращения энтропии смешения путем постулирования для $\Delta S''$ совершенно фантастической зависимости от чисел молекул, придуманной ими специально в этих целях (см. слова в приведенной цитате, выделенные нами курсивом). Непрерывным является переход лишь по второму слагаемому в выражении для энтропии смешения. Переход же по первому от смешения разных газов к "смешению" одинаковых остается дискретным и для реальных газов. И если мы хотим добиться устранения парадоксального скачка энтропии смешения, то должны придумать нечто кардинальное в отношении именно первого слагаемого $\Delta S'$, переходящего к реальным газам "по наследству" от идеальных. Именно эта мысль является стержнем "непрерывных" решений парадокса Гиббса, которые будут обсуждаться в дальнейшем.

4. ОСОЗНАНИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЯМИ НЕВОЗМОЖНОСТИ "ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО" ОБСУЖДЕНИЯ ПАРАДОКСА

Уже В. Нернст в своем курсе "Теоретической химии", изданном на русском языке в 1904 г. [68], при обсуждении процесса обратимого разделения газов с помощью полупроницаемых перегородок приходит фактически к мысли об ограниченности возможностей эксперимента. Следуя Больцману, Нернст в качестве полупроницаемой перегородки использует растворители, причем с самого начала берет не "идеальные" растворители, полностью растворяющие один из компонентов и абсолютно не растворяющие другой, но говорит об использовании растворителя, "очень мало растворяющего один из подлежащих смешению газов и крайне трудно — другой" [68, с. 98]. Описав сначала процесс разделения азота и хлороводорода с помощью "идеального" растворителя, полностью растворяющего хлороводород и не растворяющего азот, Нернст со ссылкой на Рэлея и Больцмана дает вывод формулы работы обратимого разделения газов

$$A = RT \left(n_1 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2} \right), \quad (2.17)$$

аналогичной, например, формуле (2.10).

Далее он переходит к случаю, когда растворитель такой, что растворимостью азота пренебречь нельзя, но который все-таки растворяет оба газа не одинаково. Нернст говорит, что в этом случае разделения их мы можем достигнуть повторным выполнением кругового процесса. При этом все равно затраченная работа должна определяться формулой (2.17).

"Наконец, — продолжает Нернст, — если мы возьмем совершенно произвольную пару газов, то всегда окажется возможным найти растворитель, неодинаково растворяющий оба газа (в противном случае они были бы ... химически тождественны), а следовательно, и осуществить круговой процесс, для которого вычисление дает формулу (2.17)" (там же).

Таким образом, хотя Нернст и не рассматривал непосредственно парадокс Гиббса, он далее других продвинулся в осознании неправомерности надежд на экспериментальное исследование парадокса: он показал фактически, что работа (2.17) "неуловима" для исследователя¹. Дело заключается в том, что чем ближе смешиваемые газы по своим свойствам, тем меньше разница в растворении любым данным растворителем этих газов, тем больше, следовательно, потребуется циклов для разделения этих газов с требуемой чистотой, хотя в любом случае работа такого обратимого разделения равна (2.17) и число циклов на нее не влияет. В пределе для обратимого разделения двух бесконечно близких, хотя и разных, газов, потребуется бесконечное число циклов, т.е. разделение газов станет недоступным.

Более того, из рассуждений Нернста вытекает следующая мысль: чем больше циклов, тем больше реальная работа разделения отличается от теоретического ее значения (2.17), справедливого для идеального обратимого процесса. Таким образом, исследователь, который пожелал бы

¹ Неизмерим скачок работы (2.17) при переходе от разделения разных газов к разделению одинаковых. Работа (2.17) по разделению разных газов в принципе измерима.

экспериментально определить, чему равна энтропия смешения, столкнулся бы с трудностями, тем большими, чем более подобны разделяемые газы, и в пределе, когда эти газы становятся бесконечно подобны, реальная работа разделения становится бесконечно большой, в то время как для одинаковых газов работа должна быть равна нулю. Таким образом, *предельный переход от случая смешения разных газов к случаю "смешения" одинаковых газов оказывается неподдающимся экспериментальному анализу, парадоксальный скачок энтропии смешения оказывается неизмеримой величиной.*

Я. Ван-дер-Ваальс обсуждает парадокс Гиббса в своем "Курсе термостатики" [24], первое издание которого вышло в 1908 г. Следуя Гиббсу, в отличие от основной массы предшествовавших ему исследователей Ван-дер-Ваальс парадокс видит в том, что выражение для энтропии смешения

$$\Delta S = (1-x) \ln(1-x) + x \ln x \quad (2.18)$$

(x — молярная концентрация второго газа, $(1-x)$ — первого) "не зависит от природы соответствующей смеси и ее компонентов" [24, с. 198].

"Сама энтропия, — говорит Ван-дер-Ваальс, — не является непосредственно измеряемой величиной, и поэтому мы не можем ожидать разъяснения парадокса Гиббса при помощи измерений; все же, — бросает он оптимистическую ногу, — как вскоре увидим, ряд свойств разбавленных смесей как раз связан с той частью энтропии, о которой идет речь в парадоксе Гиббса, и мы можем ожидать, что эти свойства окажутся поддающимися измерению" (с. 201).

Но вслед за тем Ван-дер-Ваальс показывает, что и на этом пути возникают неразрешенные трудности: оказывается, что фактически влияние энтропии смешения на приращение измеряемых величин неуловимо. "Влияние этого постоянного приращения энтропии, — говорит Ван-дер-Ваальс, — на экспериментально измеряемые величины будет совершенно различным; чем более похожи друг на друга молекулы, тем меньше число свойств, на которые возрастание энтропии будет иметь влияние, и далее для каждого рассматриваемого нами отдельного свойства влияние постоянного приращения энтропии будет непрерывно уменьшаться по мере того, как молекулы станут все более и более похожими друг на друга. . . Если, наконец, все молекулы станут в отношении всех своих свойств одинаковыми, то уже не существует ни одной измеряемой величины, на которую возрастание энтропии при смешении имело бы влияние" (с. 252).

Из неизмеримости энтропии смешения Ван-дер-Ваальс делает вывод о том, что "в отношении всех измеряемых величин совершенно безразлично, принимаем ли мы или нет энтропию после смешения таких (одинаковых. — С.Х.) молекул равной энтропии до смешения", и полагает энтропию "смешения" одинаковых газов равной энтропии смешения разных газов и равной, следовательно, (2.18). Как показал Б.М. Кедров [42, с. 36], это мнение Ван-дер-Ваальса основано на том, что давление всегда, в том числе и для однородного газа, полагается аддитивной величиной, каковой оно в последнем случае не является: для однородного газа закон Дальтона не действует. Вывод Ван-дер-Ваальса о том, что энтропия "смешения" одинаковых газов может быть положена неравной нулю, приводит, как показывает Кедров, к неопределенности количественного определения энтропии однородного газа и потому ошибочен.

Если отбросить эту ошибку Ван-дер-Ваальса, то останется его вывод о том, что парадоксальный скачок энтропии смешения не поддается измерению. Это заставило его самого заявить, что "данный парадокс действительно необъясним с термодинамической точки зрения" [24, с. 200–201], а мысль других исследователей направило по другому руслу.

Заметим в заключение раздела, что речь шла именно о неизмеримости парадоксального скачка энтропии смешения $\Delta S' = 2kN \ln 2$, энтропия смешения газов в принципе измерима (см. разд. 1 гл. 9).

5. ПОПЫТКА ШАМБАДАЛЯ

Ситуация, сложившаяся в термодинамике с парадоксом Гиббса, становится "безвыходной", поскольку в ее рамках оказалось невозможным ни объяснить, почему парадоксальный скачок энтропии не зависит от природы газов, ни исследовать проблему экспериментально. Очутившиеся в тупике термодинамики в лице П. Шамбадаля попытались разрубить гордиев узел: Шамбадаль, повторяя на термодинамическом уровне выводы О. Постмы (см. гл. 3), предпринимает попытку доказательства того, что никакого скачка энтропии вообще нет, что энтропия смешения всегда равна нулю. Рассмотрим его аргументацию.

В своей книге "Развитие и приложения понятия энтропии" [102] (впервые напечатанной на французском языке в 1963 г.) Шамбадаль посвящает парадоксу Гиббса шестую главу, написанную по двум статьям 1958–1961 гг. Анализируя сложившуюся ситуацию, Шамбадаль выдвигает против признания "действительного возрастания энтропии в случае смешения двух различных газов, которое, однако, обращается в нуль, когда эти газы тождественны" (там же, с. 222), два соображения. Во-первых, говорит он, "если бы это рассуждение было правильным, то следовало бы еще объяснить, почему оно не находит никакого отражения в выражении ΔS , которое не зависит от природы компонентов".

Другое, как представляется Шамбадалю, "более серьезное" возражение, выдвигаемое им, оказывается ошибочным. "Заменим, — говорит он, — чистые газы 1 и 2... смесями двух газов A и B . Смесь 1 содержит x кг газа A и $(1-x)$ кг газа B ; точно так же смесь 2 содержит y кг газа A и $(1-y)$ кг газа B . Поскольку y отличается от x , можно с помощью измерений установить, что смеси 1 и 2 не тождественны. Устранение перегородки C должно повлечь за собой увеличение энтропии... Но мы можем приготовить наши смеси 1 и 2 так, чтобы величины x и y были очень близки друг к другу. Применяя прежние рассуждения, констатируем, что увеличение энтропии сохраняет ту же величину при $y = 1000x$ (предполагая, конечно, $x < 0,001$) и $y = 1,001x$, но равно нулю, когда $y = x$. Различие между x и y может быть даже столь малым, что никакими измерениями его установить нельзя, но достаточно, чтобы оно было отлично от нуля, чтобы возрастание энтропии изменилось от нуля до значения, определяемого выражением (60) (т. е. $\Delta S = (p/JT) [V_1 \ln (V/V_1) + V_2 \ln (V/V_2)]$, где p — полное давление; V_1 и V_2 — первоначальные объемы газов 1 и 2; V — полный объем резервуара; T — абсолютная температура; J — механический эквивалент теплоты. — С.Х.). Такой разрыв функции в макроскопической области необъясним, но если принять вместе с Гиббсом, что значение S остается

неизменным при переходе от $y = 1000 x$ до $y = x$, то мы сталкиваемся со столь же неприемлемой ситуацией" (там же).

Как показали несколько позже В.Л. Любониз и М.И. Подгорецкий (их работы будут рассмотрены в гл. 4), в приведенном Шамбадалем примере переход по энтропии смешения может рассматриваться как непрерывный, так что это соображение Шамбадала, хотя, казалось бы, и относится к парадоксу Гиббса, но является ошибочным. Однако далее (см. гл. 4) мы покажем, что смешение двух смесей, описанное Шамбадалем, в действительности не имеет отношения к парадоксу Гиббса.

Находя, таким образом, и вполне справедливо, ситуацию с парадоксом Гиббса неприемлемой для термодинамики, Шамбадаль решает на *доказательство* того, что энтропия смешения и разных, и одинаковых газов равна нулю. Делает он это следующим образом.

Шамбадаль исходит из выражения

$$\Delta E = -T_0 \Delta S, \quad (2.19)$$

связывающего изменение энтропии с изменением полезной энергии (T_0 — температура холодильника, например окружающей атмосферы). "Полезная энергия газа, — говорит он, — зависит не только от его начального состояния, но и от давления p_0 и температуры T_0 рассматриваемого холодильника" (с. 224). Чтобы вычислить полезную энергию данной порции газа, находящейся при давлении p и температуре T , нужно перейти, пишет он, в состояние p_0, T_0 с помощью двух обратимых процессов, из которых один есть изэнтропическое расширение (между температурами T и T_0), а другой — изотермическое сжатие (вплоть до окружающего давления p_0). Определенная таким образом полезная энергия выражается равенством

$$E = H - H_0 - T_0 (S - S_0), \quad (2.20)$$

где H — энтальпия.

После этих вводных замечаний Шамбадаль переходит непосредственно к вычислению полезной энергии той же порции газа, но уже когда она является компонентом в смеси двух разных газов. Говоря о процедуре смешения, Шамбадаль замечает, что "эта операция не меняет температуры газа, но увеличивает его объем и уменьшает его парциальное давление" (с. 225). Таким образом, в результате смешения данная порция газа окажется в состоянии p_1, T . Для вычисления полезной энергии этой порции газа ее нужно согласно предложенной им процедуре перевести с помощью изэнтропического расширения (между температурами T и T_0) и изотермического сжатия (до окружающего давления p_0) в состояние p_0, T_0 .

В этом существенном пункте Шамбадаль допускает принципиальную ошибку. "Но изотермическое сжатие, — говорит он, — ... должно быть остановлено как только смесь достигнет давления p_0 " (с. 225—226). В результате полезная энергия данной порции газа после смешения у Шамбадала равна полезной энергии до смешения, и, следовательно, изменение энтропии, определяемое по формуле (2.19), а значит, и энтропия смешения оказались равными нулю.

Легко видеть, однако, что изотермическое сжатие, проводящееся при вычислении полезной энергии данного компонента газа после смешения, должно быть остановлено не тогда, когда смесь достигнет давления p_0 ,

но когда такого давления достигнет этот компонент смеси, т.е. когда парциальное давление данного компонента станет равным p_0 , а не p_{01} , как у Шамбадала. Шамбадал же незаметно для себя в ткань доказательства утверждения о том, что энтропия смешения разных газов равна нулю, вплет утверждение, эквивалентное по своей силе доказываемому. Таким образом, его доказательство является ошибочным.

Ошибочность трактовки Шамбадалем парадокса Гиббса была показана с общих термодинамических позиций М. Ваннером [180] после появления первой работы Шамбадала.

Завершая анализ термодинамических решений парадокса Гиббса, заметим, что он часто обсуждается в учебниках термодинамики. Обычно при этом излагается не оригинальная позиция, а точка зрения, эквивалентная позиции автора какой-либо из разработанных выше оригинальных работ. Например, в учебниках А.А. Акопяна [3] и М.А. Леонтовича [57] решение парадокса Гиббса фактически сводится к указанию на то, что применение выражения для энтропии смешения разных газов к случаю "смешения" одинаковых означает логическую ошибку, т.е. обесуждение парадокса эквивалентно, по сути дела, обесуждению его Дюгемом.

6. ПРЕДПОСЫЛКИ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ ПАРАДОКСА

Мы видели, что термодинамический этап решений парадокса Гиббса дал постановку проблемы и, хотя и неполные, ответы на два первых вопроса, заключенных в парадоксе. Что касается ответа на первый вопрос, то отличие смеси разных газов от "смеси" одинаковых было связано с разделяемостью компонент в первом случае и их неразделяемостью — во втором. Поскольку понятия разделяемости и различия газов априори считались тождественными, в ряде работ была предпринята попытка использовать различимость газов как экспериментальную основу для установления их тождественности или различия, а отсюда — величины парадоксального скачка энтропии смешения. Все попытки такого рода оказались неудачными, что вплотную подвело к вопросу о нетождественности понятий разделяемости и различия газов, разъясненному значительно позднее в операциональных решениях.

В связи с ответом на второй вопрос, заключенный в парадоксе Гиббса, было установлено, что формула для энтропии смешения разных газов неприменима в случае "смешения" одинаковых и что распространение теоремы Гиббса на случай "смешения" одинаковых газов означает логическую ошибку. Но сам факт этой неприменимости оставался пока непонятным.

Термодинамический ответ на третий вопрос, заключенный в парадоксе Гиббса, т.е. на вопрос о независимости энтропии смешения от рода газов, сводился к констатации особенности уравнения состояния идеального бoльцмановского газа. Но остается непонятным, что же это за такая особенность, которая проявляется только для энтропии.

Термодинамический этап привел, таким образом, к пониманию невозможности полного объяснения парадокса Гиббса классическими термодинамическими средствами. В этом заключаются лежащие в термодинамических решениях парадокса предпосылки к его дальнейшему развитию. В этом же заключаются и содержащиеся в термодинамических решениях парадокса

Гиббса указания о направлении ближайших поисков решения парадокса: поскольку "ближайшими" к термодинамическим представлениям являются представления статистической физики, то в первую очередь именно ее средствами следует искать решение задачи. Это направление было реализовано в решениях двух последующих этапов решения парадокса Гиббса.

В термодинамических решениях парадокса Гиббса неявно содержится и указание на другое направление поисков решения этой задачи. В этой связи приведем (в изложении Кедрова) точку зрения на парадокс А.В. Раковского, развитую им в лекциях (1925—1929 гг.), но не изложенную в печатных работах: "При выведении значения энтропии идеального газа мы неизбежно обезличиваем газы, абстрагируемся от индивидуальных особенностей каждого из них, следовательно, и от их конкретных физических и химических различий. Эти их различия не находят никакого отражения в термодинамических свойствах таких *обезличенных* газов. Между тем, по мнению Раковского, при отвлечении от индивидуальной природы самих газов невозможно объяснить, почему у разных газов при их взаимной диффузии энтропия возрастает, а у частей одного и того же газа она остается без изменения" [42, с. 289].

Сам Раковский, исходя из этой своей трактовки парадокса, попытался индивидуализировать газы путем использования уравнения Ван-дер-Ваальса. Можно показать, однако (см. разд. 2 гл. 4), что при этом парадокс все равно остается.

Если отказаться от идеи Раковского использовать уравнение Ван-дер-Ваальса, то из его рассуждений можно выделить "сухой остаток": путь решения парадокса Гиббса лежит в уяснении того, что смесь разных газов и "смесь" одинаковых — это модели, лишь приблизительно описывающие объективно существующие физические системы. Собственно говоря, как мы видели, эта мысль присутствует в зародыше уже у Дюгема, у которого есть рассуждения о том, что теорема Гиббса (и закон Дальтона, добавим мы) — абстракция, приблизительно описывающая свойства реальных газов.

С другой стороны, в книге Шамбадала, точку зрения на парадокс которого мы разбирали выше, содержится интересное рассуждение относительно того, как связать с независимостью энтропии смешения от природы газов тот факт, что промышленные установки по разделению смесей потребляют тем больше энергии, чем меньше различие разделяемых компонентов. Он говорит в связи с этим, что «определение "теоретической" работы некорректно», поскольку "это определение не учитывает *степени* различия природы двух компонентов" [102, с. 243—244]².

Шамбадаль в ходе своего обсуждения подключает "субъективизированное" понятие информации: «Когда различие в природе компонентов смеси стремится к нулю, "количество информации", *необходимое наблюдателю для их различия* (курсив мой. — С.Х.), бесконечно возрастает. Если это количество информации поставляется в форме тепловой энергии, то

² Со времени, когда Шамбадаль консультировал французское правительство по вопросам атомной энергии, и со времени написания его книги были найдены новые эффективные методы разделения изотопов, требующие существенно меньшего, чем прежде, расхода энергии. Однако от этого рассуждения Шамбадала не перестают быть в принципе верными. Заметим также, что под его "теоретической" работой разделения следует понимать работу разделения бальцмановских идеальных газов.

она влечет за собой возрастание энтропии, которое также стремится к бесконечности. Если же два компонента сильно отличаются, их можно различить с помощью малого возрастания энтропии. (...) В определение энергии, необходимой для разделения компонентов газовой смеси, входит не "энтропия диффузии", а степень различия природы компонентов и, конечно, *метод, использованный при разделении* (курсив мой. — С.Х.)) (там же, с. 244–246).

Идеи Раковского и Шамбадала, различающиеся формой своего выражения, по содержанию обнаруживают внутреннее родство: выбор той или другой модели описания физического объекта, например модели "смесь разных газов" или "смесь одинаковых газов" (Раковский), диктуется не только свойствами этого объекта, но и параметрами экспериментальной установки, с помощью которой этот объект исследуется (Шамбадаль).

Таким образом, в решениях парадокса Гиббса Раковским и Шамбадалем неявно присутствуют представления о необходимости учета возможностей эксперимента. Мы видели, кроме того, что во всех решениях парадокса, опирающихся на решение Гиббса, присутствует аналогичный подтекст, связанный с возможностью толкования понятия различимости газов на основе представлений о приборе. Заложенные, таким образом, в термодинамических решениях парадокса "операциональные" потенциалы реализуются, как мы увидим далее, на соответствующем этапе.

Глава 3

КЛАССИЧЕСКИЙ СТАТИСТИЧЕСКИЙ ЭТАП РЕШЕНИЙ ПАРАДОКСА ГИББСА

1. ОРИГИНАЛЬНЫЕ РЕШЕНИЯ

Сформулировав в 1876–1878 гг. парадокс, Дж.В. Гиббс не обращался к нему более 20 лет. Разбираясь в парадоксе глубже, чем кто-либо другой, Гиббс понимал, что феноменологическая термодинамика может только констатировать логическую ошибку при распространении теоремы Гиббса на "смесь" одинаковых газов, а объяснение парадокса связано с переходом физики на качественно новую ступень.

Можно предположить, таким образом (и здесь мы солидаризируемся с Кедровым [42, с. 282]), что невозможность исчерпывающего объяснения парадокса Гиббса классическими термодинамическими средствами послужила для Гиббса одной из побудительных причин создания им статистической механики. В 1902 г. были опубликованы его "Основные принципы статистической механики". В этой работе последняя глава посвящена газам, а последний абзац ее — парадоксу Гиббса, венчающему, таким образом, этот главный труд Гиббса.

Как мы видели в разд. 2 гл. 1, Гиббс вводит две статистики, первая из которых (фаза вида) соответствует статистике различимых молекул, вторая (фаза рода) — неразличимых. Этим статистикам отвечают выражения для энтропии соответственно (1.11) и (1.12), различающиеся на слагаемое $k \ln N!$ или приближенно $k N \ln N$, где N число молекул.

Использование статистики неразличимых молекул коренным образом меняет дело в отношении энтропии смешения газов: если в случае статистики различимых молекул смесь разных газов ничем не отличалась от "смеси" одинаковых — все молекулы индивидуализированы, то в случае статистики неразличимых частиц молекулы разных газов, естественно, отличаются друг от друга, так что статистика фаз рода применима лишь в пределах каждого из смешиваемых компонентов, а в применении к молекулам разных газов работает статистика фаз вида. Таким образом, случаи смеси разных и одинаковых газов при такой постановке вопроса коренным образом различаются, чего не было в классической термодинамике. Тем самым автоматически обеспечивается применимость теоремы Гиббса к смеси разных газов и ее неприменимость к "смеси" одинаковых, что снимает проблему предельного перехода.

Гиббс пишет: "...предположим, что в соприкасающихся камерах имеются две идентичные жидкие массы. Энтропия целого равна сумме энтропий частей, или удвоенной энтропии одной части. Предположим теперь, что открывается клапан и устанавливается сообщение между камерами. Мы не считаем, что это вызывает изменение энтропии, хотя массы газа или жидкости диффундируют друг в друга, и если бы они были различимыми, этот процесс привел бы к увеличению энтропии. Поэтому очевидно, что при вычислении энтропии мы должны рассматривать равновесие по отношению к родовым фазам, а не по отношению к видовым, и, следовательно, в качестве эквивалента энтропии мы должны использовать среднее значение энтропии H или $\eta_{\text{род}}$, но не η ; исключение представляет термодинамика тел с постоянным числом молекул различных сортов" [33, с. 503].

Отметим, что сам Гиббс не объявляет такую постановку вопроса решением парадокса: мы помним, что он считает "замечательным" тот факт, что энтропия смешения не зависит от природы газов. А ведь этот факт остался необъясненным. Это уже впоследствии переставят акценты и станут писать, что Гиббс практически дал верное решение парадокса, если наполнить его статистику фаз рода содержанием, почерпнутым в квантовой механике.

Таким образом, Гиббс ответил на второй из вопросов, образующих парадокс Гиббса: как обеспечить предельный переход от случая смешения разных газов к "смешению" одинаковых? Данный им ответ при всей его правильности не является ни полным, ни единственным. Неполным его делает отсутствие физического обоснования статистики неразличимых частиц. А не единственно оно потому, что, как мы увидим далее, указанный предельный переход может быть сделан и непрерывным, а не дискретным, каким его "узаконил" Гиббс.

Статистическое решение парадокса Гиббсом при всей его глубине и тонкости, а может быть, благодаря этому, осталось практически незамеченным современниками (о нем вспомнили как о предтече квантовых решений только четверть века спустя).

Решение парадокса О. Постмой в 1908 г. [162] является аналогом термодинамического решения Шамбадала и так же, как и это решение, ошибочно: так же, как и Шамбадаль, Постма незаметно для себя при доказательстве того, что энтропия смешения равна нулю и для смеси разных газов, использует утверждение, эквивалентное доказываемому. Решение Постмы разобрано Кедровым [42, с. 50–51 и 141–142], который вскрыл его ошибку. Она

заключается в том, что Постма в выражении для энтропии идеального газа

$$S/k = 3N/2(2\pi T) + 3N/\ln m + N \ln \vartheta \quad (3.1)$$

(здесь T — температура; N — число молекул; m — масса молекул) под ϑ ошибочно понимает не удельный, а общий объем системы. Он полагает ϑ одним и тем же для однородного газа и для этого же газа, являющегося уже компонентом смеси газов. В результате для энтропии смеси разных и одинаковых газов получается одно и то же выражение, т.е. энтропия смешения оказывается всегда равной нулю. Между тем объем, приходящийся на одну молекулу, в смеси разных газов вдвое больше, чем в "смеси" одинаковых; в первом случае на $N/2$ молекул каждого из смешанных газов приходится объем V , тогда как во втором на N молекул газа приходится тот же объем V . "Если же Постма приписал разным молекулам в смеси, — пишет Кедров, — то же самое значение ... ϑ , как и одинаковым, то тем самым он принял, что разные газы и смеси находятся в своих парциальных объемах и под давлением, равным всей смеси, т.е. они являются зависимыми составными частями системы, и никакого закона Дальтона не существует" (с. 50–51).

Г. Грэд [126] полагает, что решение парадокса заключается в том, что при смешении газов всегда энтропия смешения равна $kN \ln 2$, независимо от того, разные газы мы смешиваем или одинаковые. Грэд имеет оригинальные воззрения на статистическую механику, которых мы здесь касаться не будем. В контексте настоящей работы существенно только то, что Грэд получает для энтропии идеального газа выражение

$$S = \frac{3N}{2} (1 + \log 2\pi m) - \frac{3N}{2} \log \frac{1}{kT} + N \log V, \quad (3.2)$$

где N — число молекул; m — масса молекулы; T — температура; V — объем; k — постоянная Больцмана. Парадокс Гиббса Грэд видит в неаддитивности (3.2), обеспечиваемой конфигурационным слагаемым $kN \log V$.

Он говорит в связи с этим: "Формула (3.2) для энтропии не кажется, на первый взгляд, аддитивной ... соединение двух систем идентичных молекул, которые находятся при одной температуре, но имеют различные числа молекул и объемы, кажется [seems] дает приращение энтропии $N \log V' + N'' \log V''$, которое не равно величине $(N' + N'') \log (V' + V'')$ для комбинированной системы (парадокс Гиббса); другие два слагаемые в формуле (3.2) тривиально аддитивны и игнорируются. Этот аргумент, однако, ошибочен. Мы вспоминаем определение слабо взаимодействующих компонент:

$$\epsilon(x, \lambda', \lambda'') = \epsilon'(x', \lambda') + \epsilon''(x'', \lambda'') \quad (*)$$

(через $\epsilon = \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2 m$ Грэд обозначает гамильтониан. — С.Х.) и замечаем, что гамильтониан зависит от параметра, в данном случае от объема. Теперь если две системы соединяются в резервуаре, но V' и V'' остаются неизменными (два газа допускаются до смешения), то (*) справедливо, причем ϵ является функцией этих параметров и энтропия правильно дается выражением $N' \log V' + N'' \log V''$. Если, с другой стороны, оба компонента соединяются в общем сосуде объемом $V = V' + V''$, то гамильтониан комбинированной системы не является суммой персональных гамильто-

нианов, условие слабого взаимодействия не выполняется и теория неприменима. Однако комбинированный гамильтониан есть сумма двух гамильтонианов, если каждый имеет параметр V , — энтропия снова аддитивна и имеет величину $N' \log V + N'' \log V$. Мы заключаем, что снятие перегородки между газами изменяет гамильтониан и увеличивает энтропию вследствие диффузии, даже если это суть идентичные газы с одинаковыми температурами. Это совершенно разумно, так как, если поставить в соответствие со статистической механикой, не означает неразличимость молекул; находящиеся в одном сосуде молекулы могут быть покрыты краской или могут быть радиоактивными" [126, с. 473—475].

Ход рассуждений Грэда понятен. Он исходит из конфигурационного слагаемого энтропии идеального газа вида $kN \ln V$, благодаря которому действительно энтропия смешения как для разных газов, так и для одинаковых равна $kN \ln 2$. Соответственно Грэд опирается в статистической физике на статистику различимых частиц. (Заметим, что уже в термодинамической работе Гиббс брал конфигурационное слагаемое фактически в виде $kN \ln(V/N)$, дающем $\Delta S = 0$ для одинаковых газов и $\Delta S = kN \ln 2$ — для разных). Поэтому Грэд и видит парадокс Гиббса исключительно в неаддитивности энтропии и борется лишь с этой неаддитивностью. Он не делит V в конфигурационном слагаемом энтропии на N , что означало бы переход к статистике неразличимых частиц. Нет, он "просто" объявляет конфигурационное слагаемое энтропии $kN \ln V$ аддитивным, переопределив искусственным образом самое понятие аддитивности.

П. Шамбадаль в книге [113] дает статистический аналог своего термодинамического решения парадокса Гиббса, рассмотренного в разд. 5 гл. 2. Он и здесь "доказывает", что энтропия смешения не только одинаковых, но и разных газов равна нулю. И равенство ее нулю обеспечивает, согласно Шамбадалю, переход от статистики различимых частиц к статистике неразличимых. Приведем его доказательство.

Для энтропии газа, состоящего из различных молекул, Шамбадаль использует выражение

$$S = k \ln V^N,$$

из неразличимых —

$$S = k \ln(V^N/N!),$$

трактуя $W = V^N$ либо $W = V^N/N!$ как соответствующие вероятности макросостояний. Для энтропии смешения разных газов Шамбадаль использует выражение

$$\Delta S = k \ln(W/W_1 W_2) = k \ln(W/W_1^2),$$

в котором W относится к смеси, $W_1 = W_2$ — к смешиваемым газам, до смешения занимавшим объемы V каждый.

Для различных молекул, когда

$$W_1 = V^N, \quad W = (2V)^{2N},$$

Шамбадаль получает

$$\Delta S = k \ln [(2V)^{2N}/V^{2N}] = 2kN \ln 2.$$

Для неразличимых молекул Шамбадаль полагает

$$W_1 = V^N/N!, \quad W = (2V)^{2N}/(2N)!, \quad (3.3)$$

что дает

$$\Delta S = k \ln [2^{2N} (N!)^2 / (2N)!] = 0.$$

Легко видеть, что статистическое решение парадокса Гиббса Шамбадалем, как и его термодинамическое решение, попросту ошибочно. Ошибка состоит в том, что для вероятности макросостояния в случае смеси разных газов следует брать не выражение (3.3), неявно предполагающее тождественность всех $2N$ молекул смеси, но

$$W = [(2V)^N/N!]^2,$$

что дает для энтропии смешения разных газов обычную величину $\Delta S = 2kN \ln 2$, но никак не 0.

Б. Каспер и С. Фрайер [112] предпринимают не совсем удачную попытку подключения к обсуждению проблемы представлений о наблюдателе, который волен рассматривать смесь газов термодинамически или статистически.

В этой работе ставится с ног на голову уже сам парадокс: рассматривая только смесь идентичных газов, авторы обсуждают не скачок энтропии, возникающий при переходе от смеси разных к "смеси" одинаковых газов, но скачок, возникающий, по их мнению, при переходе от термодинамического рассмотрения к статистическому.

"С одной стороны, — пишут они, — термодинамика говорит просто, что $\Delta S = 0$. В подтверждение этого заключения она приводит тот довод, что соединение частей есть обратимый процесс, если частицы идентичны. Поэтому $\Delta S = \int dQ/T$. Так как здесь нет изменения тепла, то $\Delta S = 0$... С другой стороны, энтропия может быть вычислена в статистической механике из соотношения $S = k \ln \Omega = k (\ln Z - \beta \partial \ln Z / \partial \beta)$, где Ω — число возможных состояний; Z — функция распределения [partition function]; $\beta = (kT)^{-1}$ и k есть постоянная Больцмана. Используя функции распределения для вычисления изменения энтропии при соединении частей, находим $\Delta S = 2kN \ln 2$, т.е. изменение энтропии не равно нулю. Это явный парадокс" [112, с. 509].

Каспер и Фрайер полагают, что термодинамика дает для энтропии идеального газа выражение, содержащее конфигурационное слагаемое

$$S = kN \ln V, \quad (3.4)$$

тогда как статистическая физика дает еще и выражение

$$S = kN \ln (V/N), \quad (3.5)$$

отвечающее "исправленной статистике". Легко убедиться в том, что выражение (3.4) дает энтропию смешения идентичных газов, равную $2kN \ln 2$, тогда как (3.5) — равную нулю.

В том-то и заключается парадокс уже в чисто термодинамическом плане, что, с одной стороны, термодинамика, исходя, как справедливо отмечает Каспер и Фрайер, из клаузиусовского определения энтропии выражением (1.1), говорит, что энтропия смешения одинаковых газов должна быть равной нулю, а, с другой стороны, термодинамическое же выражение (3.4), справедливое для смеси любых, в том числе и одинаковых га-

зов, дает энтропию смешения, не равную нулю. Это противоречие, не снимаемое в классической термодинамике, частично снимается в статистической физике: использование соотношения (3.5), дающего для смесей разных и идентичных газов соответственно выражения

$$S_{II} = kN \ln(2V/N) + kN \ln(2V/N) = 2kN \ln(2V/N) \quad (3.6)$$

и

$$S_{II} = 2kN \ln(2V/2N) = 2kN \ln(V/N), \quad (3.7)$$

с учетом того, что в обоих случаях до смешения

$$S_I = 2kN \ln(V/N), \quad (3.8)$$

обеспечивает разные значения энтропии смешения в этих двух случаях.

Забывая при формулировании парадокса о термодинамическом выражении (3.4), с одной стороны, и о статистическом выражении (3.5) — с другой, т.е. беря только по одной (противоположной) стороне парадокса Гиббса в каждом из двух способов рассмотрения — термодинамическом и статистическом, — Каспер и Фрайер, естественно, получают противоречие между этими двумя способами рассмотрения.

Применение гиббсовской статистики неразличимых частиц, говорят далее авторы, казалось бы, снимает противоречие между термодинамическим и статистическим рассмотрением смеси идентичных газов. Но это, утверждают они, только на первый взгляд. И допускают далее еще одну ошибку. "Ясно, — пишут они, — что энтропия *изменяется*, когда части соединяются. Ясно, что энтропия *растет*, поскольку возможных состояний, после того как части соединились, больше, чем до того. До соединения должно быть N частиц в V_1 и N частиц в V_2 ; после соединения число частиц в V_2 может быть в диапазоне от $2N$ до 0 с соответствующими значениями в V_1 . Отсюда $S = k \ln \Omega$ и Ω увеличивается, когда части соединяются" на величину порядка N (там же). При этом энтропия *возрастает* на величину порядка $k \ln N$.

Ошибочность этого рассуждения Каспера и Фрайера заключается в том, что они упускают то обстоятельство, что в парадоксе Гиббса, как и в любой другой задаче классической термодинамики и статистической физики, описывающей равновесные системы и процессы, речь идет о *равновесной* системе. Смешение газов осуществляется таким образом, что до смешения и после него давление постоянно по всему объему, а это означает, в частности, равенство числа частиц, находящихся в разных объемах V_1 и V_2 , на конечной стадии смешения. Энтропия же определяется как логарифм числа *возможных* микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние системы. Следовательно, поскольку никакого увеличения числа возможных микросостояний системы в результате смешения идентичных газов нет, то нет и увеличения энтропии.

Оказываются лишними, таким образом, все последующие рассуждения авторов, направленные на снятие вновь обнаруженного ими противоречия между термодинамическим и статистическим способами рассмотрения смеси идентичных газов. Становятся ненужными, следовательно, и предложенные авторами "макроскопическое" и "микроскопическое" приготовления [preparations] "смеси" идентичных газов, введение которых снимает самими же авторами придуманное противоречие.

В.Б. Губин [35–37] в рамках развиваемой им концепции "термодинамического контроля над системой" предлагает для энтропии газа выражение, кардинально отличающееся от традиционного, так что при переходе от смешения разных газов к "смешению" одинаковых, как утверждает Губин, не возникает никакого скачка. К сожалению, автор не смог вынести никакого суждения о решении Губина (возможно, в силу слишком большого расхождения наших концепций).

Завершая анализ классических статистических решений парадокса Гиббса, отметим, что в ряде работ обзорного характера и учебников [7, 39, 55, 66, 77–79, 87, 100, 166, 167] даются различные неоригинальные варианты таких решений, т.е. утверждается, что переход от классической статистики различных частиц к классической статистике неразличимых частиц решает парадокс Гиббса.

2. ПРЕДПОСЫЛКИ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ ПАРАДОКСА

В результате классического статистического этапа решений парадокса Гиббса было намечено решение проблемы предельного перехода, основанное на использовании статистики неразличимых частиц: применение этой статистики автоматически приводит к разным выражениям для энтропий смеси разных газов и "смеси" одинаковых. Данный при этом ответ на второй вопрос, скрытый в парадоксе Гиббса, не был еще полным, так как классический статистический этап не дал физического обоснования статистики неразличимых частиц.

Классический статистический этап не принес и ответов на первый и третий вопросы, заключенные в парадоксе. Вопрос о природе отличия смеси разных газов от "смеси" одинаковых на этом этапе вообще не затрагивался. Что же касается вопроса о независимости энтропии смешения от рода газов, то ссылка на статистическую природу энтропии в отличие от других термодинамических величин проясняет его только частично. Дальнейшие поиски ответа на этот вопрос привели позднее к информационным решениям парадокса. Направление же ближайших исследований было определено необходимостью найти физическое обоснование статистики неразличимых частиц, которое и было найдено на этапе квантовых решений парадокса.

В некоторых классических статистических решениях парадокса Гиббса, например Каспера и Фрайера, звучали, как мы видели, и операциональные мотивы, нашедшие выход впоследствии в решениях операционального этапа.

КВАНТОВОСТАТИСТИЧЕСКИЙ ЭТАП РЕШЕНИЙ ПАРАДОКСА ГИББСА

Квантостатистический этап парадокса Гиббса, являющийся непосредственным развитием классического статистического этапа, начинается с работы Г. Вейхарда 1918 г. [29]. Здесь можно выделить направления "дискретных" и "непрерывных" решений парадокса, которые мы сейчас последовательно рассмотрим.

1. "ДИСКРЕТНЫЕ" РЕШЕНИЯ

Квантостатистический этап парадокса открывает, как уже отмечалось, статья Г. Вейхарда "К парадоксу Гиббса" (1918) [29]. Здесь автор отталкивается от выражений (1.21)–(1.25) для одноатомного идеального газа, полученных М. Планком в 1912 г. (см. разд. 3 гл. 1) путем применения гипотезы об элементарных участках состояния. Вейхард, следуя Планку, делит статистическую сумму для одной молекулы (1.20) на "элементарный участок состояния" G , равный Ng . При этом Вейхард не знаком еще с работой О. Саккуры 1912 г., в которой показывается, что $g = h^3$.

"В случае смеси двух газов, — говорит Вейхард, — мы стоим перед альтернативой: или положить

$$G = G' = (N + N')g, \quad (4.1)$$

или же

$$G = Ng, \quad G' = N'g', \quad (4.2)$$

где g и g' не зависят от числа молекул.

Чтобы получить совпадение с выражением, данным Гиббсом для энтропии смеси двух газов, мы принуждены из этих двух возможностей выбрать вторую" [29, с. 23].

Как показывает Б.М. Кедров, принятие Вейхардом второй из этих возможностей означает "признание независимости парциальных распределений молекул одного газа в их смеси с молекулами другого газа" [42, с. 281] и признание закона Дальтона.

Мы видели в разд. 3 гл. 1, что рассмотрение Планком, Саккурой и Тетроде энтропии одноатомного идеального газа, приведшее к выражению для энтропии газа, содержащему конфигурационный член типа (3.5), означало фактически использование "исправленной" классической статистики. Речь, таким образом, идет о (неосознанном) использовании при анализе парадокса Гиббса статистики неразличимых частиц в квазиклассическом приближении квантовой теории, каковым является рассмотрение Планка–Саккуры–Тетроде.

Квантовая статистика, как показывают факты истории физики, в значительной степени обязана своим рождением парадоксу Гиббса. Э. Ферми пришел к своей статистике через проблему абсолютного значения энтропии, которой он заинтересовался в 1923 г. Не зная, по-видимому, о создании Гиббсом статистики неразличимых частиц (фаз рода), Ферми в работе 1924 г. "О квантовании систем, содержащих тождественные эле-

менты" [91, с. 154–159] разрабатывает подступы к такой статистике, которая бы позволила получить значения, как он говорит, "констант энтропии, согласующиеся с опытом". При этом основной критерий правильности своей статистики (см. разд. 3 гл. 1) Ферми видит в том, чтобы получаемое с ее помощью выражение для энтропии смеси идеальных газов

$$S = kn \left[\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2}}{h^3} \right] \quad (4.3)$$

согласовывалось с теоремой Гиббса¹.

"Рассмотрим смесь двух газов внутри объема V , в котором находятся $1/2$ молекул каждого из них, — пишет Ферми, — предположим теперь для простоты, что два типа молекул, хотя и отличаются друг от друга, все-таки имеют одинаковую массу. Рассчитаем энтропию этой смеси, деля объем на $n/2$ одинаковых ячеек и полагая, что в каждой из них находится одна молекула одного типа и одна — другого". Получив значение энтропии смеси (4.3), Ферми заключает, что оно "точно совпадает со значением, требуемым термодинамикой" (с. 158, 159).

При создании статистики Бозе–Эйнштейна парадокс Гиббса также сыграл определенную роль. В работе 1924 г. "Квантовая теория одноатомного идеального газа" [105, с. 481–488] А. Эйнштейн, развивая статистику одноатомного газа на основе статистики Бозе, пишет: «В заключение я хочу обратить внимание на один парадокс, который мне не удалось объяснить. С помощью изложенного здесь метода не представляет труда рассмотреть также случай смеси двух разных газов. В этом случае каждый сорт молекул имеет свои особые "ячейки". Отсюда следует аддитивность энтропии компонентов смеси. Таким образом, каждая компонента в смысле энергии молекул, давления и статистического распределения ведет себя так, как будто в объеме смеси находится она одна. Смесь же n_1 молекул одного сорта и n_2 молекул другого, в которой молекулы первого и второго сорта отличаются друг от друга как угодно мало (особенно в отношении масс молекул m_1, m_2), при данной температуре имеет иное давление и иное распределение состояния, чем простой газ с числом молекул $n_1 + n_2$, обладающий практически той же массой молекул и находящийся в том же объеме. Однако это представляется почти невозможным» (с. 481).

В самом обращении к этой задаче при разработке новой статистики таится глубокий смысл: эта статистика не различает молекул одного сорта и различает молекулы разных сортов. Причем для идеального газа переход от одной ситуации к другой происходит без противоречия этой статистике, но скачком. Вот этим скачком и обеспокоен Эйнштейн, причем настолько, что пишет продолжение упомянутой выше статьи (с. 489–502), в котором дает свое решение парадокса. Для этого Эйнштейн привлекает новые идеи де Бройля о волновой природе частиц. Обозначая

¹ Отметим следом за авторами монографии [32] (см. сноску на с. 13 их книги) прямое свидетельство Ф. Разетти, который утверждал, что интерес Ферми к парадоксу Гиббса в определенной мере способствовал формулированию им нового подхода в квантовой статистике.

через ν частоту, через V — фазовую скорость волны, а через v — групповую, Эйнштейн так объясняет парадокс Гиббса: "Чтобы два пучка волн могли в заметной степени интерферировать, они должны обладать почти одинаковыми значениями V и ν . Для этого ... необходимо, чтобы оба газа обладали почти совпадающими значениями v и m . Поэтому волновые поля, сопоставляемые двум газам с заметно отличающимися массами молекул, не могут давать заметной интерференции друг с другом. Отсюда можно заключить, что, согласно изложенной здесь теории, энтропия газовой смеси складывается из энтропий ее компонент точно так же, как и в классической теории, по крайней мере пока молекулярные веса компонент сколько-нибудь отличаются друг от друга" (с. 497).

Обычно Эйнштейна критикуют здесь за то, что его решение не охватывает случай различия молекул не по массе, а по какому-нибудь другому параметру. А ведь, в сущности, Эйнштейн не дает здесь решения парадокса вообще: ведь перед ним стояла задача объяснить скачок энтропии смешения, тогда как переход от "заметной интерференции" к ее отсутствию совершается хотя и на чрезвычайно малом интервале массы молекул, но *непрерывно*, так что скачок в принципе не устранен.

Позитивным вкладом Эйнштейна в исследование парадокса следует считать указание им связи скачка энтропии смешения со скачком других физических величин и в особенности с установлением того, что в смеси разных газов молекулы разных сортов имеют независимые статистические распределения, тогда как для молекул одного сорта о такой статистической независимости речи идти не может. Это тесно связано с трактовкой статистики неразличимых частиц как статистики взаимодействующих частиц.

Эйнштейн, рассматривая парадокс, не называет его "парадокс Гиббса". В статье 1926 г. [84] И.Е. Тамм, употребляя это название, развивает точку зрения, аналогичную точке зрения Эйнштейна: "Интерференционное взаимодействие имеет место только между тождественными молекулами и совершенно исчезает даже при чрезвычайно малом отличии природы взаимодействующих молекул. В этом факте кроется физическая природа парадокса Гиббса" [84, с. 140].

Рассматривая парадокс Гиббса статистически, Б.М. Кедров [42], следуя духу идей Эйнштейна, исходит из положения, что "неаддитивность свойств газа как целого коллектива, в том числе и общего распределения его молекул, обусловлена наличием взаимодействия молекул, образующих данный газ" (там же, с. 280). Кедров показывает, что в неоднородном газе молекулы двух разных коллективов статистически независимы, что выражается в мультипликативности вероятности и, следовательно, в аддитивности энтропии. Здесь и классическая и квантовая статистики дают один результат: в выражении для энтропии смеси присутствует энтропия смешения.

В однородном газе молекулы двух разных коллективов статистически зависимы, что выражается в отсутствии мультипликативности вероятности состояния системы и, следовательно, в отсутствии аддитивности энтропии. Здесь энтропию нужно вычислять для всех молекул в целом, что дает ее значение, меньшее, чем в первом случае, на величину энтропии смешения.

Но, утверждает Кедров, только квантовая механика адекватно описывает это явление, и потому только квантовая статистика позволяет решить статистический парадокс Гиббса, рассматриваемый Кедровым как статистический аналог одноименного термодинамического парадокса. Разумеется, это решение основывается в соответствии с общей позицией Кедрова на законе Дальтона: "Общий недостаток правильных по существу решений парадокса состоит в том, что все они касаются закона Дальтона лишь в неявной форме, подразумевая его применение, в то время как правильная постановка вопроса об этом законе является единственной строго научной предпосылкой решения самого парадокса" (с. 150).

Подчеркнем еще раз, что для Кедрова статистическое и термодинамическое рассмотрение парадокса Гиббса представляют собой не разные этапы развития одного и того же парадокса, но "параллельные" проблемы. "В области физической статистики, — говорит он, — существует парадокс, совершенно аналогичный парадоксу Гиббса в области термодинамики" (с. 149). Таким образом, рассмотрение парадокса Гиббса Кедровым, как, впрочем, и другими авторами, является в своей основе статичным.

Об ошибочности объяснения Кедровым парадокса Гиббса применимостью закона Дальтона к смеси разных газов и его неприменимостью к "смеси" одинаковых достаточно говорилось при анализе термодинамического решения Кедрова в гл. 2, и мы не будем повторять здесь высказанные там аргументы.

Р. Толмен в книге "Принципы статистической механики" 1938 г. издания [178] выделяет специальный раздел "Объяснение парадокса Гиббса", который он формулирует следующим образом:

"Когда две подобные системы смешиваются одна с другой, например когда два образца одного и того же чистого газа при данных температуре и давлении смешивают из отдельных порций, энтропия конечной системы берется равной сумме энтропий двух первоначальных порций. Эта валидная термодинамическая процедура, однако, кажется иногда парадоксальной с точки зрения молекулярной механики, так как энтропия должна рассматриваться увеличивающейся в результате диффузии двух отдельных газов, состоящих из молекул разного сорта, и кажется странным, что это увеличение энтропии исчезает, когда два сорта молекул, которые диффундируют друг в друга, оказываются одинаковыми" (там же, с. 626).

Постановка парадокса Толменом характерна для квантовых решений: ему кажется странным только то, что энтропия "смешения" одинаковых газов равна нулю, и он не задается вопросом, почему энтропия смешения разных газов не зависит от их природы.

Далее Толмен вспоминает Гиббса, его статистики фаз рода и фаз вида, говорит, что отдельные молекулы вещества, "когда они движутся в пределах общего объема, не могут рассматриваться как различные одна от другой при вычислении энтропии" (там же), и констатирует, что полное статистико-механическое объяснение пропорциональности энтропии гомогенного вещества взятому количеству этого вещества связано с применением в этом случае статистики неразличимых частиц.

В 1938 г. Толмену нет нужды уже напоминать прочно усвоенный к тому времени вывод квантовой физики о вытекании статистики неразличимых частиц из соображений, связанных с соотношением Гейзенберга.

Поэтому он говорит просто следующее: "Существующие квантовомеханические развития статистической механики сами по себе (*per se*) приводят к рассмотрению, при котором отдельные молекулы одного вещества неразличимы в общем случае одна от другой" (с. 627).

Из всех известных сегодня решений парадокса Гиббса наибольшее число сторонников имеет именно квантовое "дискретное" решение, обязанное этим в немалой степени Э. Шредингеру, посвятившему ему в 1948 г. специальный раздел в своей "Статистической термодинамике" [104]. Обсуждая отличие даваемого статистикой неразличимых частиц выражения для энтропии от старого на величину $k \ln N!$, Шредингер объясняет его тем, что квантовая физика считает тождественными состояния, отличающиеся перестановкой молекул (там же, с. 61). Далее идут его широко известные слова о парадоксе Гиббса: "Современная точка зрения находит разрешение этого парадокса в том, что во втором случае (т.е. в случае "смещения" одинаковых газов. — С.Х.) реальная диффузия не имеет места, поскольку взаимозамена тождественных частиц не является реальным событием — в противном случае мы должны были бы учесть его статистически. Всегда считалось, что парадокс Гиббса таит в себе глубокий смысл, однако то, что он оказывается тесно связанным с чем-то чрезвычайно важным и совершенно новым, едва ли можно было предполагать" (с. 63).

Заметим, что Шредингер говорит здесь не только о том, что переход на квантовомеханической основе к статистике неразличимых частиц решает парадокс Гиббса. Он подчеркивает еще и то обстоятельство, что этот, казалось бы, чисто классический парадокс оказался связанным с такими неклассическими представлениями, как квантовые.

Следует уточнить это высказывание Шредингера. Парадокс Гиббса оказался связанным не с вообще квантовыми представлениями, но с представлениями о *квантовомеханическом наблюдателе*, возможности которого по одновременному измерению координат и импульса частицы ограничены соотношением Гейзенберга. В этом корни квантовых представлений о тождественности частиц как следствии их неразличимости. Дальнейшее развитие физики показало, однако, что и в рамках квантовой теории есть место статистике различимых частиц (см. разд. 3 гл. 9). Оказалось также, что парадокс Гиббса связан и с иными, неклассическими представлениями о наблюдателе — информационными и "операциональными".

И.П. Базаров [11–16] дает квантовый аналог своего термодинамического решения, приведенного в разд. 3 гл. 2. Выписывая выражение для энтропии слабовырожденного квантового газа, Базаров, как и в классическом термодинамическом случае, совершает переход по энтропии смещения от случая разных газов к случаю одинаковых путем замены парциальной плотности N/V на $2N/V$ [16, с. 286]. Даваемое им при этом "объяснение" парадоксального скачка энтропии смещения скачком парциальной плотности, не являясь собственно квантовомеханическим, ничего на деле не объясняет, поскольку, как говорилось в разд. 3 гл. 2, закон Дальтона для парциальных давлений и теорема Гиббса для парциальных энтропий суть *рядоположные* заключения, и скачкообразное пре-

кращение их действия при постепенном переходе к смеси тождественных газов в равной мере непонятно.

Интересный случай, касающийся парадокса Гиббса, рассматривает М. Дж. Клайн [141]. Анализируя поведение во времени смеси атомов, находящихся в основном и возбужденном состояниях, когда смесь разных газов постепенно превращается в однокомпонентный газ, Клайн показывает, что эта ситуация не противоречит второму началу термодинамики. Уменьшение энтропии смеси на величину $kN \ln 2$ компенсируется здесь существенно большим ее возрастанием, связанным с выделением в ходе этого процесса тепла.

Существует целый ряд статей и курсов физики, в которых следом за Шредингером проводится мысль о том, что переход к квантовой статистике неразличимых частиц позволяет дать исчерпывающее решение парадокса Гиббса (см., например, [38, 50, 55, 72, 74, 80, 92, 101, 122, 123, 143, 159, 165]). При этом утверждается, что квантовая теория, дающая, как и классическая, обоснование статистики неразличимых частиц, но на базе их квантовой неразличимости, позволяет полностью объяснить парадокс Гиббса и снять его тем самым с повестки дня. Дискретность энтропии является естественным следствием, как говорят эти авторы, квантовой дискретности вещества. Непрерывный предельный переход здесь, утверждает, например, А. Зоммерфельд, "противоречит атомизму вещества и тому факту, что между различными видами атомов (например, атомами Н и He) нет никакого непрерывного перехода" [38, с. 108]. Разрывность энтропии смеси газов, вторит ему М. Фирц, "мы рассматриваем ... как квантовый эффект: единственными классами симметрии волновой функции, встречающимися в природе для одинаковых частиц, в зависимости от их спина являются симметричный или несимметричный" [92, с. 203]. "Математическая процедура взятия предела здесь недействительна, — подчеркивает П. Фонг, — так как атомные и молекулярные свойства не изменяются непрерывно, но квантуются" [123, с. 171].

Завершая анализ квантовых дискретных решений парадокса Гиббса, следует указать прежде всего, что в них, как и во всех квантовых решениях, сужается содержание задачи и обсуждается практически только второй вопрос, заключенный в парадоксе, т.е. вопрос о предельном переходе от смешения разных газов к "смешению" одинаковых. Развивая идеи классического статистического этапа, обеспечивающего указанный предельный переход посредством статистики неразличимых частиц, обоснование этой статистики ученые находят здесь из общих квантовых соображений, связанных с соотношением Гейзенберга. Утверждается в связи с этим, что сам факт дискретности перехода по энтропии смешения от смеси разных газов к "смеси" одинаковых вполне естествен и объясняется квантовой дискретностью вещества.

Квантовое дискретное решение парадокса, как отмечалось выше, получило наиболее широкое распространение среди физиков. И это вполне понятно — слишком велик соблазн объявить дискретность энтропии смешения такой понятной и очевидной в наше время квантовой дискретностью вещества. Этот соблазн настолько велик, что при этом совершенно упускают из виду вопрос о независимости энтропии смешения от рода газов, входящий в парадокс Гиббса по соображениям логического и историчес-

кого порядка (см. разд. 1 гл. 2). Названный Гиббсом "замечательным" факт независимости парадоксального скачка от рода газов настолько прочно забыт авторами квантовых решений (никто даже не пытается доказать, что обсуждение этого факта не необходимо для решения парадокса; никто не пытается утверждать это; более того, никто не пытается просто вспомнить об этом факте; великого автора парадокса просто отставляют в сторону), что невольно в голову приходит мысль о некоем "инстинкте самосохранения", заставляющем физиков обходить эту щекотливую тему².

И, действительно, квантовое дискретное решение не позволяет даже приблизиться к объяснению независимости энтропии смешения от рода газов. В самом деле, *квантовая механика не запрещает скачкам физических величин иметь разную величину. Почему же скачок энтропии смешения один и тот же, какую бы пару газов мы ни брали? И если скачок квантовомеханичен по своей природе, то почему в него не входят квантовые постоянные, почему он так безнадежно классичен по своей форме? Как вывести его квантовомеханически? До сих пор этого никому не удалось. Имеет место другое — скачок выводится классически, а затем на него навешивается ярлык квантового. Как ни смотреть, ситуация никак не может считаться удовлетворительной.*

Можно, конечно, сослаться на то, что мы имеем здесь дело с определенной идеализацией (но ведь и этого обычно не делается) и что если взять, скажем, реальные газы, то в выражении для энтропии смешения тотчас появится зависимость от рода газов. И она действительно появляется. Этот вопрос будет обсуждаться ниже при анализе "непрерывного" решения В.Л. Любошица и М.И. Подгорецкого, однако заметим уже здесь, что и обращение к реальным газам ничего не дает, — в общем случае в выражении для энтропии смешения всегда присутствует слагаемое, которое не зависит от рода газов и равно энтропии смешения идеальных бoльцмановских газов, что оставляет вопрос открытым.

Можно, конечно, утверждать, что Гиббс ошибся и вопрос о независимости энтропии смешения от рода газов никакого отношения к его парадоксу не имеет. Но позиция отстранения никогда не была в науке самой плодотворной. И в самом деле, как мы увидим далее, рассмотрение этого вопроса привело к информационным и операциональным решениям парадокса, не только разъяснившим оставленный квантовыми решениями в стороне вопрос о независимости энтропии смешения от рода газов, но и давшим новое, независимое от квантовомеханического, решение вопроса о предельном переходе на основе операционального обоснования статистики неразличимых частиц.

²Только в детально разбирающейся далее работе Я.М. Гельфера, В.Л. Любошица и М.И. Подгорецкого [32] в одном месте (см. далее) говорится, что независимость энтропии смешения от рода газов объясняется просто особенностями уравнения состояния для бoльцмановского идеального газа, т.е. указанные авторы довольствуются ответом на третий заключенный в парадокс вопрос, данным на термодинамическом этапе решения парадокса Гиббса. Что это за такие особенности, почему они проявляются только для энтропии, в чем смысл величины $k \ln 2$ и почему Гиббс не довольствовался в свое время этим "очевидным" объяснением — всеми этими вопросами авторы не задаются.

2. "НЕПРЕРЫВНЫЕ" РЕШЕНИЯ

Решения парадокса Гиббса, обеспечивающие в рамках квантовых представлений непрерывный переход по энтропии смешения газов, опираются на идеи книги Дж. фон Неймана "Математические основы квантовой механики" [67], изданной в 1932 г. Обсуждая парадокс, фон Нейман пишет: "Приведенные рассуждения показывают, в частности, что два состояния системы S безусловно можно разделить полупроницаемыми стенками, если эти состояния ортогональны. Мы хотим показать теперь обратное: если φ и ψ не ортогональны, то допущение подобной полупроницаемой стенки противоречит второму началу. Это значит, что необходимым и достаточным условием разделяемости полупроницаемыми стенками будет $(\varphi, \psi) = 0$, а не $\varphi \neq \psi$, как в классической теории... Тем самым разъясняется старый парадокс термодинамики в ее классической форме, именно досадное отсутствие непрерывности при оперировании с полупроницаемыми стенками: сколь угодно слабо различные состояния все еще поддаются 100-процентному разделению, а абсолютно тождественные — не поддаются вовсе. Теперь мы имеем дело с непрерывным переходом, поскольку 100-процентная разделяемость сохраняется лишь при $(\varphi, \psi) = 0$, а при растущем (φ, ψ) она становится все хуже" (с. 274).

Возможность же (φ, ψ) иметь значения между 0 и 1, как это подразумевается фон Нейманом, заключается в представлении данного состояния квантовой системы (данного компонента смеси газов) как суперпозиции ортогональных состояний ψ_i :

$$\begin{aligned}\varphi &= \sum a_i \psi_i, & \sum |a_i|^2 &= 1, \\ \psi &= \sum b_i \psi_i, & \sum |b_i|^2 &= 1,\end{aligned}\tag{4.4}$$

так что степень ортогональности φ и ψ определяется коэффициентами a_i и b_i .

То, что фон Нейман понимает ситуацию именно таким образом, видно хотя бы из того, как он выводит свою формулу (1.26) для энтропии произвольного статистического ансамбля (см. [67, с. 278—280]): при выводе этой формулы фон Нейман оперирует с произвольным состоянием системы как со смесью чистых состояний, ортогональных друг к другу и потому разделимых с помощью полупроницаемых стенок, точно так же, как разделимы разные компоненты смеси идеальных газов.

А. Ланде в своих работах [144—146] все здание квантовой механики пытается возвести на основе принципа непрерывности, который он формулирует следующим образом: "непрерывное увеличение причин ведет к непрерывному же увеличению эффекта или бесконечно малая причина никогда не произведет конечного эффекта". Он полагает в связи с этим, что "постулата непрерывности энтропии достаточно для построения основной структуры квантовой теории" [144, с. 6, 7—8].

Естественно, что при таком подходе первое, что он должен объяснить с позиций постулата непрерывности энтропии, — это парадокс Гиббса. И Ланде весьма детально обсуждает этот парадокс: "Когда два газа, первоначально размещенные по отдельным сосудам, пускаются в общий сосуд, изменение энтропии δS и максимальная изотермическая работа (т.е. работа

обратимого смешения. — С.Х.) δW должны быть непрерывными функциями степени подобия между двумя газовыми состояниями” (с. 13).

“Степень взаимного различия, — продолжает Ланде, — может быть выражена в терминах “степени подобия” [likeness fraction] $l = l(A, B)$. Предельные случаи — это $l(A, B) = 1$, когда состояние A равно B , и $l(A, B) = 0$, когда A совершенно неподобно B ” (там же).

Тогда в общем виде

$$\delta W = f(l) 2nT \ln 2, \quad \delta S = f(l) 2nR \ln 2. \quad (4.5)$$

Согласно Ланде, частица и фильтр образуют своеобразный “тандем”: A -фильтр пропускает без потерь частицы типа A , отражает $\bar{A}$ и расщепляет [splits] частицы B на A и $\bar{A}$. Все это он иллюстрирует рисунком (рис. 1). При этом, по Ланде, именно “постулат непрерывности энтропии требует ... чтобы существовал эффект расщепления состояния B ” (с. 17).

Процесс обратимого разделения n молей газа A и n молей газа B с помощью двух полупроницаемых перегородок-фильтров, из которых один есть $\bar{B}$ -фильтр, а другой — B -фильтр, Ланде также иллюстрирует рисунком (рис. 2). “ B -фильтр, — говорит он, — не только пропускает направо n молей газа B , уже бывшего там, но также расщепляет n молей A в nq_{AB} молей B , также остающихся справа, и $n(1 - q_{AB})$ молей B , остающихся слева” (с. 32). В результате энтропия смешения оказывается равной

$$\delta S = kN[2 \ln 2 - (1 + q) \ln(1 + q) - (1 - q) \ln(1 - q)], \quad (4.6)$$

т.е. непрерывно меняется от 0 до $2kN \ln 2$, когда q_{AB} меняется от 1 до 0.

Как показали В.Л. Любошиц и М.И. Подгорецкий [32, с. 82], (4.6) может быть переписано в виде

$$\Delta S = -kN \left(\frac{1 + \alpha^2}{2} \ln \frac{1 + \alpha^2}{2} + \frac{1 - \alpha^2}{2} \ln \frac{1 - \alpha^2}{2} \right), \quad (4.6a)$$

где $\alpha = |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$.

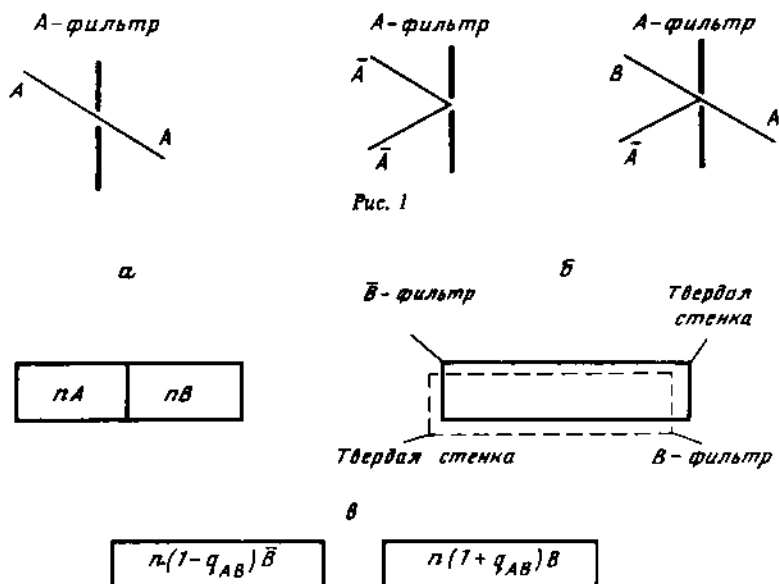
Решение парадокса Гиббса, принадлежащее Ланде, является, таким образом, развитием решения фон Неймана: непрерывность перехода обеспечивается и здесь и там путем представления газов A и B как суперпозиций ортогональных априори разделимых состояний, причем Ланде доводит обсуждение парадокса Гиббса до количественного выражения (4.6), чего нет у фон Неймана.

М.Дж. Клайн [142], по-видимому, независимо от Ланде также доводит рассуждения фон Неймана до количественного выражения

$$\Delta S = -kN[(1 + \alpha) \ln(1 + \alpha) + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) - 2 \ln 2] \quad (4.66)$$

(см. [184]), отличающегося от (4.6a) тем, что в него входят не α^2 , как у Ланде, а α . В этом плане решение Клайна аналогично рассматриваемому далее решению парадокса Гиббса В.Л. Любошицем и М.И. Подгорецким, которым не было известно, по-видимому, решение Клайна.

В.Л. Любошиц и М.П. Подгорецкий посвятили парадоксу Гиббса серию работ [60–63], написанных ими в связи с разрабатываемой ими же концепцией квантовомеханической тождественности. В 1975 г. увидела свет книга “Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике”



[32], написанная ими совместно с Я.М. Гельфером, принявшим участие в написании историко-научного обзора решений парадокса Гиббса.

Постановка парадокса Гиббса Любошицем и Подгорецким характерна для квантовых решений: "Парадокс Гиббса заключается в том, что утверждается существование скачка в поведении величины ΔS при непрерывном сближении некоторых параметров, характеризующих смешиваемые газы" (там же, с. 52).

Как уже неоднократно разъяснялось, парадокс Гиббса включает в себя не только вопрос о предельном переходе от смешения разных газов к "смешению" одинаковых, но и другие, и прежде всего вопрос о независимости энтропии смешения от рода газов, практически данными авторами не обсуждаемый. Указанную независимость энтропии смешения от рода газов авторы объясняют просто особенностями уравнения состояния Клапейрона-Клаузиуса для бoльцмановского идеального газа (см. сноску 2 в наст. гл.).

Любошиц и Подгорецкий полагают, таким образом, что о парадоксе Гиббса можно было бы говорить только в том случае, если бы при непрерывном сближении параметров смешиваемых газов энтропия смешения изменялась дискретно. При этом они опираются на квантовые дискретные решения парадокса: "Если же различия между газами могут меняться только дискретно, парадокс исчезает, поскольку нет ничего удивительного в том, что при дискретном изменении свойств газов свойства смеси также меняются дискретно" (там же).

Даваемое Любошицем и Подгорецким решение парадокса "заключается, во-первых, в утверждении, что существуют ситуации, когда параметры близости могут изменяться непрерывно, и, во-вторых, в доказатель-

стве того, что в этом случае величина ΔS также меняется непрерывно и не испытывает никакого скачка при переходе от близких газов к одинаковым... Обсуждение причин, по которым скачок ΔS не является (или является) парадоксальным, заменяется выводом об отсутствии какого-либо скачка. Данный подход, детали которого мы подробно изложим ниже, приводит, по нашему мнению, к окончательному решению парадокса Гиббса" (с. 53).

Рассмотрим теперь, в каких же случаях Любошиц и Подгорецкий ликвидируют парадоксальный скачок энтропии смешения.

В первом таком случае авторы, рассматривая, как и П. Шамбадаль, смешение газов, каждый из которых является смесью газов A и B , демонстрируют в отличие от Шамбадаля, что переход по энтропии смешения от разных компонентов смеси к одинаковым является непрерывным, когда концентрационные составы этих компонентов выравниваются непрерывным образом:

$$\Delta S = k(N_1 + N_2) \ln [2V/(N_1 + N_2)] + k(M_1 + M_2) \ln [2V/(M_1 + M_2)] - \\ - [kN_1 \ln V/N_1 + kM_1 \ln V/M_1 + kN_2 \ln V/N_2 + kM_2 \ln V/M_2], \quad (4.7)$$

где первый объем V содержит M_1 атомов A и $N_1 = (N - M_1)$ атомов B , другой — M_2 атомов A и $N_2 = (N - M_2)$ атомов B .

Далее авторы рассматривают смешение идеальных спиновых газов. Исходя из неймановского определения энтропии спинового газа, Любошиц и Подгорецкий получают для энтропии смешения в общем случае выражение

$$\Delta S = -kN \{ \text{Sp} [\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)}] \ln [(\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)})/2] - \\ - \text{Sp} \hat{\rho}^{(A)} \ln \hat{\rho}^{(A)} - \text{Sp} \hat{\rho}^{(B)} \ln \hat{\rho}^{(B)} \}. \quad (4.8)$$

Для случая, когда газы A и B отвечают чистым ансамблям со спиновыми функциями $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$, (4.8), как показывают Любошиц и Подгорецкий, переходит в

$$\Delta S = -kN(1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \ln \frac{1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|}{2} - \\ - kN(1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \ln \frac{1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|}{2}. \quad (4.9)$$

В еще более частном случае, когда спин $j = 1/2$, авторы получают

$$\Delta S = -kN(1 + \cos \theta/2) \ln \frac{1 + \cos \theta/2}{2} - kN(1 - \cos \theta/2) \ln \frac{1 - \cos \theta/2}{2} \quad (4.10)$$

В этих формулах $\hat{\rho}^{(A)}$, $\hat{\rho}^{(B)}$ — спиновые матрицы плотностей газов A и B соответственно, θ — угол между направлениями поляризаций газов A и B .

Случай спина $1/2$ особенно нагляден: здесь "мы имеем два различных по своим свойствам газа, причем степень их различия зависит от непрерывного параметра — угла θ между направлениями поляризации. При $\theta = 0$ атомы A и B абсолютно одинаковы, при $\theta = \pi$ — полностью различимы.

Ясно... что при промежуточных значениях угла θ изменение энтропии $\Delta S(\theta)$ при перемешивании газов непрерывно зависит от θ " (с. 57).

Как показывают авторы, выражения (4.7)–(4.10) обеспечивают изменение энтропии смешения от 0 до $2kN \ln 2$.

«Таким образом, — говорят в связи со своим решением Любошиц и Подгорецкий, — традиционный подход к парадоксу Гиббса является в значительной степени метафизическим, поскольку смешиваемые газы считаются либо полностью различными, либо полностью тождественными. Соответственно этому предполагается, что или их можно полностью разделить, или же разделение (даже частичное) принципиально неосуществимо. Никакие промежуточные случаи не рассматриваются. Такая точка зрения не соответствует действительности, поскольку имеются состояния, различающиеся (или совпадающие) только частично. В частности, если атомы рассматриваемых газов описываются суперпозициями по некоторому внутреннему квантовому числу, то мерой различия как раз является степень неортогональности $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$. В этих условиях "разделяемость" газов также перестает быть абсолютной: ...любой фильтр, выделяющий одно из состояний, в какой-то мере, определяемой степенью неортогональности, "захватывает" и атомы второго типа. Это обстоятельство специально подчеркивал фон Нейман» (с. 80).

"Существенно, — пишут авторы, — что после перемешивания газ в объеме $2V$ нельзя уже рассматривать как простую смесь атомов, находящихся в состояниях $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$. Действительно, эти состояния не являются полностью различными: мерой их различия является степень неортогональности $\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle$... газ после перемешивания представляет собой смесь атомов, находящихся в новых ортогональных друг другу состояниях ψ_1 и ψ_2 , каждое из которых выражается в виде линейной суперпозиции состояний $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$. При этом, вообще говоря, $\langle \psi_1 | \psi^{(A)} \rangle \neq 0$, $\langle \psi_2 | \psi^{(B)} \rangle \neq 0$. Именно на такие компоненты ψ_1 и ψ_2 возможно обратимое разделение газа без изменения его энтропии" (с. 73).

Легко видеть, что формулы (4.8)–(4.10) совпадают по структуре с формулой (4.6а), в которой, однако, содержится $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2$ вместо $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$. Любошиц и Подгорецкий, признавая в связи с этим идейную близость своей точки зрения позиции Ланде, говорят, однако, об ошибочности конкретной реализации этой позиции Ланде. Мы увидим далее (см. разд. 2 гл. 9), что такое обвинение несостоятельно и что формулы Ланде и Любошица и Подгорецкого являются частными случаями некоторой более общей формулы.

"Парадокс Гиббса, — говорят далее авторы, — это лишь один из парадоксов разрывности ... Хотя он формулируется по отношению к энтропии, в конечном итоге ... его решение не связано со специфическими свойствами энтропии ... Легко видеть, что можно сформулировать парадоксы, аналогичные парадоксу Гиббса, для любой аддитивной величины" (с. 84). И Любошиц и Подгорецкий, следуя Эйнштейну, формулируют парадоксы разрывности для энергии, давления и температуры. Они не только формулируют эти парадоксы, но и дают им решение, аналогичное своему решению парадокса Гиббса. Например, для энергии смешения авторы дают

выражение

$$\Delta U(N, V, \alpha) = N(1 + \alpha) \varphi [N(1 + \alpha)/2V] + \\ + N(1 - \alpha) \varphi [N(1 - \alpha)/2V] - 2N\varphi(N/V), \quad (4.11)$$

где

$$\alpha = |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|, \quad (4.12)$$

а функция φ , задаваемая выражением

$$U = N\varphi(N/V), \quad (4.13)$$

зависит от конкретного уравнения состояния идеального газа. Для бoльцмановского идеального газа, например, $\varphi = \frac{3}{2} kT$ и соответственно $\Delta U = 0$.

Аналогичные выражения они приводят для давления и температуры смешения. Эти соотношения, говорят они, дают "полное решение парадокса Эйнштейна для перемешивания двух газов: величины ΔU , ΔP и ΔT ведут себя непрерывно" (с. 91).

Аналогичным образом Любошиц и Подгорецкий рассматривают смешение неидеальных и слабовыврожденных и вырожденных идеальных бозе- и ферми-газов. Во всех этих случаях авторы рассчитывают энергию, давление и температуру смешения, которые оказываются функцией параметра α , что обеспечивает им непрерывное изменение от максимального до минимального значений при переходе от смешения разных газов к "смешению" одинаковых. Например, энергия смешения слабоидеального газа оказывается равна

$$\Delta U = \pm \frac{N^2}{V} \frac{kT^2}{2} \frac{dB_{\text{обм}}(T)}{dT} \text{Sp} [\hat{\rho}^{(A)} - \hat{\rho}^{(B)}]^2, \quad (4.14)$$

где $B_{\text{обм}}$ — вириальный коэффициент. Для случая, когда газам A и B отвечают чистые ансамбли,

$$\frac{1}{2} \text{Sp} [\hat{\rho}^{(A)} - \hat{\rho}^{(B)}]^2 = 1 - \alpha^2. \quad (4.15)$$

Знак плюс соответствует, как и раньше, бозе-газу, минус — ферми-газу.

В связи со своим анализом неидеальных газов авторы подчеркивают: "... в интересующем нас смысле реальные газы мало чем отличаются от идеальных. Для реальных газов также можно указать кажущиеся скачки термодинамических величин при переходе от близких по своим свойствам газов к абсолютно одинаковым, которые устраняются при последующем рассмотрении" (с. 108).

Авторы говорят о спиновом газе для определенности, хотя все их "выводы относятся к любому дискретному внутреннему квантовому числу" (с. 65).

Свое решение парадокса Гиббса и других рассмотренных ими парадоксов разрывности Любошиц и Подгорецкий дают в рамках ими же разработанной концепции тождественности частиц в квантовой механике. В парадоксе Гиббса, говорят они, "по-существу, впервые в физике была остро поставлена проблема тождественности... Решение проблемы тождественности классической физике оказалось не под силу. Это предопределило тот факт, что попытки решения парадокса Гиббса в рамках классической

статистической физики также оказались неудачными". Решение же парадокса Гиббса, по их мнению, "связано с переходом от абсолютизированного взгляда на природу тождественности и различимости к такому взгляду, согласно которому эти понятия отражают только предельные случаи более общей ситуации, когда рассматриваемые газы частично различимы и частично неразличимы" (с. 13–14).

Согласно их концепции тождественности "если ... частицы не образуют из-за правил суперотбора суперпозиций (речь, скажем, идет об электроне и протоне), то их различие в рамках современной теории абсолютно, никакого непрерывного параметра близости не существует, и нет ничего удивительного в том, что переход от пары таких частиц к паре одинаковых частиц (скажем, к двум протонам) резко изменяет свойства системы" (с. 199–200). Вместе с тем они утверждают, что "всегда найдутся такие состояния, которые образуют суперпозиции с данным. Поэтому нет состояний, выступающих изолированно по отношению ко всем другим, и любое состояние является членом какого-то непрерывного семейства (или каких-то непрерывных семейств) суперпозиций. В рамках каждого из таких семейств имеется непрерывный переход от полностью различных состояний к полностью тождественным" (с. 219–220).

Логически развивая это утверждение, Любошиц и Подгорецкий приходят к гипотезе "стерильных" частиц, согласно которой все известные сейчас элементарные частицы — K_2^0 -мезоны, электроны с фиксированной проекцией спина, π -мезоны и т.д. — «являются суперпозицией каких-то неизвестных сейчас вырожденных состояний с ничтожной разностью масс, определяемой некоторым "экстремально слабым" взаимодействием...» (с. 226). Отсутствие состояний, выступающих изолированно по отношению ко всем другим, приводит к тому, что в любых природных и искусственных "генераторах" возникают не ортогональные состояния, но суперпозиции внутренних состояний типа

$$|C\rangle = \alpha|A\rangle + \beta|B\rangle,$$

коэффициенты которых зависят от свойств "генераторов". «В действительности не существует двух абсолютно одинаковых "генераторов"; более того, даже один и тот же "генератор" не остается неизменным от одного акта генерации до другого» (с. 143). Следовательно, "в рамках квантовой механики не существует реальных абсолютных тождественных состояний; такие состояния выступают только в качестве идеализированных элементов теории" (с. 244).

Таким образом, "квантовая механика ввела в рассмотрение частицы, которые не являются ни абсолютно тождественными, ни абсолютно различающимися; непрерывной мерой близости двух таких частиц с внутренними состояниями $|C\rangle$ и $|D\rangle$ является скалярное произведение $\langle C|D\rangle$... При непрерывном изменении свойств суперпозиций $|C\rangle$ и $|D\rangle$ поведение составленной из них системы изменяется непрерывно без каких-либо скачков; в частности, при $|\langle C|D\rangle| \rightarrow 1$ имеет место непрерывный переход к поведению системы полностью тождественных частиц, а при $\langle C|D\rangle \rightarrow 0$ возникает непрерывный переход к поведению системы полностью различающихся частиц" (там же).

Парадокс Гиббса и другие парадоксы разрывности — это не единственная даваемая Любошицем и Подгорецким иллюстрация развиваемой ими концепции тождественности. Они детально рассматривают рассеяние частиц и показывают, что переход от рассеяния разных частиц к рассеянию тождественных частиц по сечению рассеяния оказывается непрерывным. Например, в случае упругого рассеяния частиц

$$|C\rangle = \alpha_1 |A\rangle + \beta_1 |B\rangle \text{ и } |D\rangle = \alpha_2 |A\rangle + \beta_2 |B\rangle,$$

когда потенциалы взаимодействия частиц $|A\rangle$ и $|A\rangle, |B\rangle$ и $|B\rangle$ и $|A\rangle$ и $|B\rangle$ совпадают, дифференциальное сечение равно

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm 2|\alpha|^2 \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi - \theta), \quad (4.16)$$

где $f(\theta)$ и $f(\pi - \theta)$ — соответственно амплитуды прямого и обменного рассеяния и по-прежнему

$$\alpha = \langle C | D \rangle = \alpha_1 \alpha_2^* + \beta_1 \beta_2^*. \quad (4.17)$$

При изменении α от 0 до 1 (4.16) изменяется от

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 \pm |f(\pi - \theta)|^2,$$

равного сечению рассеяния разных частиц, до

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2,$$

равного сечению рассеяния одинаковых частиц.

В приведенных выражениях для бозонов следует брать знак "плюс", для фермионов — "минус".

Чтобы в дальнейшем не возвращаться к концепции тождественности частиц в квантовой механике, развиваемой Любошицем и Подгорецким, заметим, что в ней понятия различия и различимости приравниваются, причем *второе выводится из первого*. Другими словами, предполагается, что абсолютно различимы (разделяемы) абсолютно разные газы, абсолютно неразличимы (неразделяемы) абсолютно одинаковые, а различимы в какой-то степени различные в той же степени (задаваемой выражением (4.12)) газы. Концепция авторов является, таким образом, в этом плане вполне традиционной.

Д. Хоум и С. Сентгупта [129] предлагают квантовое непрерывное решение парадокса Гиббса, основанное, однако, просто на недоразумении. При рассмотрении парадокса они ограничиваются рассмотрением второго из трех заключенных в нем вопросов, т.е. вопроса о предельном переходе по *энтропии смешения* от смешения разных газов к "смешению" одинаковых. Такое ограничение вообще характерно, как мы видели, для квантовых непрерывных решений. Предлагаемая ими модификация такой постановки парадокса Гиббса состоит в замене парадокса разрывности *энтропии смешения* парадоксом разрывности *энтропии* при переходе от системы тождественных частиц к системе различимых. И преодолевают они эту разрывность следующим образом.

Для системы тождественных частиц, говорят они, гамильтониан системы симметричен относительно перестановок любых двух частиц. Если же в системе присутствуют частицы двух видов, характеризующиеся "признаками различия" [distinction marks], то в гамильтониане появится член,

несимметричный относительно перестановок любых двух частиц, характеризующихся разными признаками различия. Это индуцирует переходы между состояниями разного типа симметрии. Обозначая через T_j время релаксации для переходов между состояниями разного типа симметрии и через T — время релаксации для переходов между состояниями одинакового типа симметрии, Хоум и Сенгупта вводят величину $d = T/T_j$, рассматриваемую ими как меру различимости частиц системы. При $T_j \rightarrow \infty$ частицы должны рассматриваться, говорят они, как тождественные, при $T > T_j$ — как разные, и при $0 < d < 1$ будет устанавливаться "метастабильное термодинамическое равновесие" между частицами двух типов. В последнем случае энтропия системы оказывается функцией "распределения частиц по состояниям разных типов симметрии, и это распределение изменяется во времени. Следовательно, энтропия непрерывно изменяется, обязательно вырастая до своей конечной величины", когда устанавливается "полная неидентичность частиц" [129, с. 513].

Как видим, Хоум и Сенгупта действительно демонстрируют, что энтропия смеси газов может изменяться непрерывно. Но эта непрерывность обеспечивается непрерывным изменением чисел частиц разного сорта, что не относится к ситуации, предполагаемой парадоксом Гиббса. Для Хоума и Сенгупты это несущественно, потому что они, как мы видели, произвольно подменили парадокс Гиббса парадоксом разрывности энтропии. Для авторов же, рассматривавших раньше Хоума и Сенгупты описываемую последними ситуацию, но применительно к парадоксу разрывности энтропии смешения, было ясно, что эта ситуация не имеет отношения к парадоксу Гиббса. По-видимому, первым рассмотрел эту ситуацию М.Дж. Клайн [141] (см. разд. 1 наст. гл.), который говорит, что она "согласуется" с парадоксом Гиббса (и вторым началом термодинамики). Так что, согласно Клайну, ничего нового анализ этой ситуации для разъяснения парадокса Гиббса не дает.

Более развернутую аргументацию этого тезиса Клайна дает П.Г. Бергманн, позиция которого изложена в работе [184]. "Если газы A и B различны в отношении некоторого... свойства P , этот параметр войдет в гамильтониан H_{AB} ... системы в виде P_A для газа A и P_B для газа B . Предположим теперь, что A и B смешиваются и что мы вводим в H_{AB} малое взаимодействие с окружением, которое способствует достижению равновесного состояния. Система должна в конечном счете релаксировать в равновесное состояние, описываемое канонической плотностью вероятности $\rho = \exp(-H_{AB}/kT)$... Тогда сразу можно видеть, что время релаксации зависит от разности δP . Оно мало для большой δP и велико для малой, и оно может стать чрезвычайно большим для незначительной δP . Но... результаты классической механики, включая величину ΔS , не зависят от δP вовсе. Они имеют отношение исключительно к конечному состоянию, не завися от того, как долго оно устанавливается" [184, с. 240].

Таким образом, попытки учета степени различия квантовых частиц соответствующим членом в гамильтониане для решения проблемы предельного перехода по энтропии смешения от смешения разных газов к "смешению" одинаковых пока ни к чему не привели.

П.Т. Ландсберг и Д. Транах [147] дают совершенно неожиданное квантовое непрерывное решение парадокса Гиббса. Сводя его, как и другие

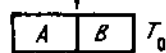
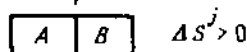
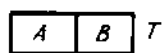


Рис. 3

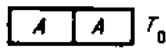
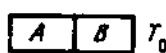


Рис. 4

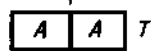
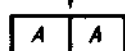
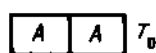


Рис. 5

$$\Delta S^j > 0, \quad |\Delta S^{j+1} - \Delta S^j| < \epsilon k$$

$$\Delta S^j = 0, \quad |\Delta S^{j+1} - \Delta S^j| < \epsilon k$$

авторы квантовых непрерывных решений (за исключением Хоума и Сентгупты), к проблеме разрывного поведения энтропии смешения, они строят пример, когда непрерывный переход от смеси разных газов к "смеси" одинаковых осуществляется, по их мнению, через непрерывный же переход по энтропии смешения. Ландсберг и Трапах обращаются к случаю смешения квантовых газов, для которых непарадоксальное, т.е. зависящее от рода газов, слагаемое $\Delta S''$ в выражении для энтропии смешения

$$\Delta S = \Delta S' + \Delta S'' = kN \ln 2 + f(T) \quad (4.18)$$

обращается в нуль с понижением температуры. Квазинепрерывный переход по энтропии смешения от смешения разных газов к "смешению" одинаковых осуществляется ими в три этапа.

На первом (рис. 3) через достаточно большое число шагов температура смешиваемых газов уменьшается с T до T_0 , так чтобы на каждом шаге в силу (4.18) имело бы место соотношение

$$|\Delta S^{j+1} - \Delta S^j| < \epsilon k, \quad (4.19)$$

где ϵ сколь угодно мало.

Температура T_0 выбирается настолько малой, чтобы разность $f^{AB}(T_0)$ и $f^{AA}(T_0)$ для смесей соответственно разных и одинаковых газов была неощутимо мала. И тогда вторая последовательность шагов (рис. 4) состоит из одного шага, представляющего собой переход от разных (неразличимых) частиц A и B к тождественным.

Третья последовательность шагов (рис. 5) возвращает нас к прежней температуре.

В итоге мы квазинепрерывным образом перешли от смешения разных газов к "смешению" одинаковых при квазинепрерывном же, согласно авторам [147], переходе по энтропии смешения.

Ошибка в рассуждениях Ландсберга и Трапах заключается, на наш взгляд, в том, что неравенство (4.19) на втором этапе в общем случае не выполняется. Легко видеть, что, когда присутствует парадоксальное слагаемое $\Delta S'$, а непарадоксальное слагаемое $\Delta S'' = f(T)$, как того и

требуют авторы, уменьшается с понижением температуры, изменение энтропии смешения на этом этапе

$$[kN \ln 2 + f^{AB}(T_0)] - f^{AA}(T_0) = kN \ln 2 + [f^{AB}(T_0) - f^{AA}(T_0)]$$

(при "смешении" тождественных газов парадоксальное слагаемое $\Delta S'$ энтропии смешения отсутствует в отличие от смешения разных газов — в этом и состоит парадокс Гиббса) составляет $kN \ln 2$. Так что энтропия смешения изменяется на втором этапе существенно дискретно, что разрушает всю цепочку рассуждений авторов.

В одном случае — для вырожденных ферми- или бозе-газов (см. далее табл. 2) — выражение для энтропии смешения не содержит парадоксального слагаемого, а непарадоксальное, содержащее зависимость от рода газов, действительно уменьшается до нуля с понижением температуры. И в этом единственном случае рассуждение Ландсберга и Транаха справедливо. Но для вырожденных ферми- и бозе-газов парадокс Гиббса вообще не возникает в силу самой природы этих моделей (см. об этом далее). Так что для этих газов все хитроумное построение Ландсберга и Транаха с самого начала излишне.

Из квантовых непрерывных решений парадокса Гиббса наибольший интерес представляет решение фон Неймана—Ланде—Клайна—Любошица—Подгорецкого, и, обсуждая далее квантовые непрерывные решения, мы будем иметь в виду именно это решение.

Недостаточность квантовых непрерывных решений парадокса Гиббса вытекает из двух соображений. Это, во-первых, то что в этих решениях упускается из виду вопрос о независимости энтропии смешения от природы газов (см. сноску 2 в наст. гл.). Квантовые непрерывные решения эквивалентны в этом плане квантовым дискретным. Во-вторых, невозможно однозначно определить, не прибегая к операциональным представлениям, смешиваются в квантовых непрерывных решениях однородные газы или же здесь мы уже до смешения имеем дело со смесями. В этом отношении непрерывные решения отличаются от дискретных. Далее мы последовательно изложим соображения первого и второго рода.

1. Квантовые непрерывные решения не объясняют независимости энтропии смешения от природы газов.

Квантовые непрерывные решения парадокса Гиббса несущественно отличаются в этом пункте от дискретных, рассмотренных в предыдущем разделе. В непрерывных решениях полагается, во-первых, что различие между газами может меняться дискретно и что в этом случае энтропия смешения равна $kN \ln 2$. При этом здесь, как и в дискретных решениях, практически не рассматривается заключенный в парадоксе Гиббса вопрос о независимости этой величины от рода газов. В них полагается, во-вторых, что параметры близости газов могут изменяться непрерывно, и отсюда выводится, что в этом случае энтропия смешения непрерывно изменяется от 0 до $kN \ln 2$. При этом не рассматривается вопрос о независимости максимального значения энтропии смешения от рода газов. А ведь эта независимость не менее странна, чем отсутствие аналогичной зависимости в дискретном случае. Что же это за "таинственная" величина $kN \ln 2$,

откуда она берется и в чем ее смысл? На эти вопросы квантовые решения не дают ответа³.

Вопрос о независимости энтропии смешения от рода газов тесно связан с вопросом об особенной природе энтропии, отличающей ее от других термодинамических величин, не имеющих таких парадоксальных скачков. Мы видели, что Любошиц и Подгорецкий вычисляют скачки не только энтропии, но и других термодинамических величин, например энергии, давления, температуры, и не только для идеальных, но и для реальных газов. Для всех этих величин, включая и энтропию, они обнаруживают в общем случае больцмановских газов зависимость соответствующих скачков от природы газов, на основании чего они утверждают о несвязанности решения парадокса Гиббса со специфическими свойствами энтропии. Это снимает, по их мнению, и вопрос о независимости энтропии смешения от рода газа, объясняющейся просто-напросто особенностями формулы Клапейрона для классического идеального газа.

Однако сам факт существования скачка ряда термодинамических величин, помимо энтропии, при переходе от смешения разных газов к "смешению" одинаковых не говорит еще об отсутствии специфики в поведении энтропии при смешении газов — о таком отсутствии специфики можно говорить только, если забывать о независимости энтропии смешения больцмановских газов от рода газов и обсуждать лишь факт существования скачка той или другой величины, как это и делают Любошиц и Подгорецкий. Более того, не говорит об отсутствии специфичности в поведении энтропии при смешении газов и обсуждаемая ими зависимость энтропии смешения больцмановских газов от природы этих газов.

В самом деле, в общем случае скачок любой термодинамической величины можно разложить на два слагаемых, первое из которых равно соответствующему скачку больцмановского идеального газа и потому не зависит от природы газов, а второе отвечает за отличие данного идеального или реального газа от больцмановского и в общем случае зависит от рода газов. При этом оказывается, что независящее от рода газов собственно *парадоксальное слагаемое существует для энтропии* и не существует, скажем, для энергии и давления, что и говорит о специфичности поведения энтропии при смешении газов по сравнению с этими термодинамическими величинами. Конечно, данный способ разбиения скачков термодинамических величин, возникающих в результате смешения газов, в известной мере произволен (хотя и вполне традиционен), но эту произвольность оправдывает то, что именно при таком способе разбиения удается выявить указанную особенность в поведении энтропии. Если другие способы разбиения скачков скрывают указанную особенность энтропии, то это их недостаток, а не достоинство. На том и стоит наука — на умении ученого выявить какие-то странности в обычном, а не замаскировать их.

³ Заметим, что И.П. Базаров в своей полемике с В.Л. Любошицем и М.И. Подгорецким (см. далее) затрагивает и этот вопрос. "Пороком этого вывода об отсутствии парадокса Гиббса в рассматриваемом случае, — пишет он, — является то, что он не учитывает независимости энтропии смешения ΔS от величины различия смешиваемых газов" [15, с. 52]. Не совсем понятно в связи с этим, почему Базаров нигде не замечает этот же "порок" у своего решения парадокса (см. разд. 3 гл. 2 и разд. 1 наст. гл.).

Таблица 2

Парадоксальное $\Delta S'$ и непарадоксальное $\Delta S''$ слагаемые энтропии смешения $\Delta S = \Delta S' + \Delta S''$ для разных моделей газов

Газ	S	$\Delta S'$	$\Delta S''$
Классический	$kN \ln (V/N)$	$kN \ln 2$	0
Квантовый большиманов- ский	$kN \ln (V/N) + kN - kNf(T)$	$kN \ln 2$	0
Фермионный* и бозонный "почти больш- мановский"	$S_B \pm AN^2/V,$ $A = \frac{k^{-1/2} N^2 \hbar^3}{4gT^{3/2} m^{3/2}}$	$kN \ln 2$	$\pm A\pi^{3/2}/4V$
Вырожден- ный фер- мионный	$AN(V/N)^{2/3},$ $A = \left(\frac{8\pi}{6}\right)^{2/3} \frac{k^2 Tm}{\hbar^2}$	0	$AN(V/N)^{2/3} 2^{2/3} (2^{2/3} - 1)$
Вырожден- ный бозон- ный	$AV,$ $A = \frac{0,64 gT^{3/2} k^{5/2} m^{3/2}}{3\hbar^3}$	0	$2AV$
Вандерва- льсовский	$kN \ln (V/N) + kN \ln (1 - Nb/V)$	$kN \ln 2$	$kN \ln \frac{4V - Nb}{4V - 2Nb}$
Квантовый "почти большиман- новский"	$kN \ln (V/N) - (kN^2/V)\varphi(T)$	$kN \ln 2$	$(kN^2/4V)\varphi(T)$

* Верхний знак в выражениях S и $\Delta S''$ для фермионного, нижний — для бозонного газов.

Сказанное иллюстрирует табл. 2 и 3, в первой из которых приводятся выражения для энтропии и скачков энтропии смешения различных идеальных и неидеальных газов, а во второй — аналогичные выражения для энергии. Для энергии, как показывает табл. 3, парадоксальное слагаемое $\Delta E'$ отсутствует в отличие от энтропии, для которой парадоксальное слагаемое $\Delta S'$ равно $kN \ln 2$. Отсутствуют, как показывают несложные расчеты, парадоксальные слагаемые также и для давления⁴, температуры и энтальпии. Для свободной энергии и термодинамического потенциала парадоксальное слагаемое присутствует. Происходит это в силу существования общих термодинамических соотношений, связывающих термодинамические величины, и потому величина этих слагаемых определяется величиной парадоксального слагаемого энтропии смешения — они равны одной и той же величине $-T\Delta S$, где T — температура.

По поводу табл. 2 необходимо сделать два замечания. Первое касается шестой строки этой таблицы; здесь в $\Delta S''$ может быть выделено слагаемое $-kN \ln 2$, которое сокращается с $\Delta S'$, что дает, казалось бы, основания

⁴ В смеси берется в этом случае суммарное давление. Парциальное давление каждого компонента претерпевает, как говорилось ранее, парадоксальный, т.е. не зависящий от рода газов, скачок.

Таблица 3

Парадоксальное $\Delta E'$ и непарадоксальное $\Delta E''$ слагаемые энергии смешения $\Delta E = \Delta E' + \Delta E''$ для разных моделей газа

Газ	E	$\Delta E'$	$\Delta E''$
Классический	$\frac{3}{2} kNT$	0	0
Квантовый больцмановский	$kN \varphi(T)$	0	0
Фермионный* и бозонный	$\frac{3}{2} kNT \pm AN^2/V,$	0	$\mp AN^2/4V$
"почти больц- мановский"	$A = \frac{3\pi^{3/2} \hbar^3}{4g (kT)^{3/2}}$		
Вырожденный фермионный	$AN (V/N)^{2/3},$ $A = \frac{3}{10} \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} + \frac{1}{2} \left(\frac{g\pi}{6} \right)^{2/3} \times$ $\times \frac{m (kT)^2}{\hbar^2}$	0	$AN (V/N)^{2/3} 2^{2/3} (2^{2/3} - 1)$
Вырожденный бозонный	$AV,$ $A = \frac{0,128 gm^{3/2} (kT)^{3/2}}{\hbar^3}$	0	$2AV$
Вандервааль- совский	$\frac{3}{2} kNT - N^2 a/V$	0	$N^2 a/4V$
Квантовый "почти больц- мановский"	$\frac{3}{2} kNT - (kN^2 T^2/V) \varphi^*(T)$	0	$(kN^2 T^2/4V) \varphi^*(T)$

* Верхний знак в выражениях E и $\Delta E''$ для фермионного, нижний — для бозонного газов.

для вывода, согласно которому парадоксальное слагаемое энтропии смешения вандерваальсовского газа отсутствует. Но хорошо известно, что этот газ является частным случаем "почти больцмановского", когда определенным образом фиксируется вид вириального коэффициента, характеризующего отклонение газа от идеальности (см. [53, с. 268–271]). Поскольку в общем случае "почти больцмановского" газа (последняя строка табл. 2) парадоксальное слагаемое $\Delta S'$ существует, то "странное" поведение в этом отношении вандерваальсовского газа объясняется исключительно как случайное и не таит в себе глубокого физического смысла.

Второе замечание касается четвертой и пятой строк табл. 2, а именно равенства нулю парадоксального слагаемого энтропии смешения вырожденных фермионного и бозонного газов. Здесь в отличие от случая вандерваальсовского газа содержится определенный физический смысл, не связанный, однако, с парадоксом Гиббса. В самом деле, модели вырожденных газов построены путем минимизации числа возможных микросостояний таким образом, чтобы при нулевой температуре энтропия газа была

равна нулю. Энтропия смеси любых газов, в частности и вырожденных, может быть, очевидно, записана в виде

$$S = \sum_i S_i + \Delta S,$$

где S_i — парциальная энтропия i -го компонента, равная нулю при абсолютном нуле температуры. При $T = 0$ энтропия смеси равна нулю лишь при условии отсутствия парадоксального слагаемого в энтропии смешения, что и вводится по определению с самого начала в модель вырожденного газа. Таким образом, *понятие смеси в применении к вырожденным газам, по определению, имеет ограниченный смысл*, а отсутствие парадоксального слагаемого в энтропии смешения таких газов действительно не связано с парадоксом Гиббса.

Таким образом, из табл. 2 и 3 и приведенных выше рассуждений следует, что расширение рассмотрения и подключение к обсуждению парадокса Гиббса скачков энергии, давления и других термодинамических величин для различных идеальных и реальных газов приводит не к отмене вывода о специфичности поведения энтропии при смешении газов, а к расширению формулировки этого вывода. Специфика энтропии заключается не в том, что только эта величина испытывает скачок при переходе от смешения разных газов к "смешению" одинаковых. Нет, на самом деле, и это показали Любошиц и Подгорецкий, скачки испытывают при этом переходе и другие физические величины. Но *специфика энтропии заключается в том, что только скачок энтропии содержит в общем случае парадоксальное слагаемое $kN \ln 2$, не зависящее от природы смешиваемых газов*. И "квантовые" непрерывные решения не дают ответа на вопрос, почему это происходит, каковы корни такого особенного поведения энтропии и каков все-таки смысл парадоксальной величины $kN \ln 2$. Уже только поэтому квантовые непрерывные решения парадокса Гиббса недостаточны.

2. *Квантовые непрерывные решения не могут дать исчерпывающего доказательства того, что в них смешиваются не смеси газов.*

Изложение этого пункта критики квантовых "непрерывных" решений парадокса Гиббса мы начнем с освещения аргументов И.П. Базарова, изложившего свою точку зрения на решение Любошица и Подгорецкого в работах [9, 10, 15].

Базаров рассматривает сначала изменение энтропии при диффузии двух порций A и B одного и того же газа, занимающих до смешения одинаковый объем V и имеющих одинаковую температуру, но разные давления, т.е. разные числа частиц N_1 и N_2 :

$$\Delta S = k \sum_{i=1}^2 N_i \ln \frac{N_i}{N_1 + N_2} + k(N_1 + N_2) \ln 2. \quad (4.20)$$

"Это изменение энтропии, — говорит Базаров, — называется эффектом Гей-Люссака. Нетрудно установить, что при заданном общем числе частиц системы $2N = N_1 + N_2$ выражение (4.20) для ΔS имеет минимум при $N_1 = N_2 = N$. Это минимальное значение равно нулю ... При изменении N_1 от 0 до $2N$ величина ΔS изменяется в интервале

$$0 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2. \quad (4.21)$$

Это соотношение указывает на пределы изменения энтропии в процессе Гей-Люссака при непрерывном изменении давления p_1 и p_2 смешивающихся порций одного и того же газа с заданным числом частиц $2N$ и никакого отношения к парадоксу Гиббса не имеет [9, с. 1894].

Далее Базаров показывает, что в случае смешения газов A и B , каждый из которых представляет собой смесь "чистых" разделимых газов C_i , причем числа молекул этих "чистых" компонентов соответственно равны N_i^A и N_i^B , так что $N_i^A + N_i^B = N$ и $\sum_i N_i = 2N$, соединяются две порции каждого из этих i компонентов.

Для каждого из i компонентов изменение энтропии равно

$$0 \leq \Delta S_i \leq k N_i \ln 2, \quad (4.22)$$

а в сумме

$$0 \leq \Delta S \leq 2k N \ln 2,$$

"что в точности совпадает с (4.21). Как и (4.21), интервал изменения энтропии (4.22) при смешении газов A и B обусловлен процессом Гей-Люссака каждого сорта частиц ... при изменении их концентраций в смесях A и B , и поэтому (4.22), подобно (4.21), к парадоксу Гиббса отношения не имеет" (там же).

Не имеет отношения к парадоксу Гиббса, полагает Базаров, и рассмотренный Любошицем и Подгорецким квантовый случай смешения поляризованных газов. В работах этих авторов, пишет Базаров, «рассмотрен также пример смеси порций газа, в каждом сорте которой все атомы находятся в одном и том же состоянии спиновой поляризации. Например, пусть в объеме V находится газ A , полностью поляризованный в некотором направлении, а второй объем заполнен таким же газом B , но с другим направлением поляризации. Это разные газы с непрерывным параметром близости — углом φ между направлениями поляризации. В работах [Любошица и Подгорецкого] ... показано, что величина ΔS изменения энтропии после смешивания таких газов непрерывно зависит от угла φ и обращается в нуль при $\varphi = 0$, т.е. при смешивании одинаковых газов, а интервал изменения ΔS при изменении φ ($0 \leq \varphi \leq \pi$) равен

$$0 \leq \Delta S \leq 2k N \ln 2. \quad (4.23)$$

Как и в предыдущем примере смешивания смесей A и B , авторы... считают, что полученный ими здесь интервал (4.23) для ΔS при смешивании поляризованных газов доказывает исчезновение парадокса Гиббса. В действительности же здесь, как и в [уже рассмотренном нами классическом случае] ... неправомерно ставить вопрос о парадоксе Гиббса, поскольку смесь газов с $\varphi = 0$ не обладает физической особенностью. Она так же полностью не разделяется, как и смесь газов со сколь угодно малым φ : при выделении одного из сортов смеси "задерживаются" и атомы другого сорта (здесь Базаров ссылается на рассуждения Неймана, приведенные в начале настоящего раздела нашего исследования. — С.Х.). Величина ΔS при смешивании газов с различной поляризацией обусловлена процессом Гей-Люссака для порций двух неразделимых (в данном случае "задерживаемых" фильтром) газов» (там же).

Любошиц и Подгорецкий в связи с критикой Базарова приводят два контраргумента. Во-первых, по их мнению, неверно говорить, что рассмот-

рение смешения смесей нарушает условия задачи о смешивании чистых идеальных газов. Мы с этим не согласны, пишут Любошиц и Подгорецкий. Никто не обязан догматически ограничивать себя традиционными рамками, если центр тяжести проблемы переместился в другую область. Дело не в том, чистые ли газы или нет. Важно совсем другое: имеет ли место в действительности "парадокс разрывности" в любом его виде или все физические свойства являются непрерывными функциями соответствующих параметров? Не подлежит ведь сомнению, что разрывное поведение каких-либо свойств смесей с общезначимой точки зрения было бы менее парадоксальным, чем разрывное поведение свойств чистых газов [63, с. 1897].

Во вторых, утверждают эти авторы, в рассмотренном ими квантовом случае смешиваются не смеси, но чистые газы. "Обратимся теперь, — пишут Любошиц и Подгорецкий, — к существенно менее тривиальной и общей ситуации, когда при одинаковых температуре и давлении смешиваются такие чистые газы, которые могут быть охарактеризованы наличием непрерывных параметров близости. Анализ именно такой ситуации является определяющим для всего содержания наших заметок... Речь идет о газах, все атомы которых находятся в одном и том же состоянии, описываемом квантовомеханической суперпозицией каких-либо базисных состояний. Простейшим примером может служить любой поляризованный газ, например поляризованный ^3He . Пусть имеется объем, заполненный газом, полностью поляризованным в некотором направлении, и второй объем, также заполненный таким газом, но с другим направлением поляризации. Это — разные газы. Поскольку внутри каждого из объемов все атомы находятся в одинаковых состояниях, оба газа являются чистыми. С другой стороны, здесь имеется непрерывный параметр близости — угол между направлениями поляризации" (там же).

Легко видеть, что аргументация Базарова не совсем точна, когда он говорит о "гейлюссаковости" рассмотренных Любошицем и Подгорецким случаев смешения квантовых поляризованных газов. Ведь чтобы данный процесс смешения смесей газов являлся процессом Гей-Люссака, необходимо, по определению, чтобы в ходе этого смешения *не изменялось число молекул каждого из компонентов смешиваемых смесей*. Между тем в квантовых примерах Любошица и Подгорецкого это условие не соблюдено, ибо они рассматривают начальные газы A и B и конечную смесь как суперпозиции *разных базисных состояний*. Например, для случая, когда газы A и B отвечают чистым ансамблям со спиновыми функциями соответственно $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$, т.е. когда для газа A базисным является состояние $\psi^{(A)}$, а для газа B — $\psi^{(B)}$, конечная смесь рассматривается Любошицем и Подгорецким как некая смесь других, вообще говоря, базисных состояний, описываемых функциями ψ_1 и ψ_2 (это обстоятельство они особо подчеркивают в цитированных нами высказываниях). В общем случае смешения идеальных спиновых газов (см. выражение (4.8) и связанный с ним текст) — то же самое: газы A , B и конечная смесь рассматриваются Любошицем и Подгорецким как суперпозиции *каждый своих базисных состояний*, задаваемых *каждый* своими диагональными представлениями, в которых рассматриваются соответствующие матрицы плотности $\hat{\rho}^{(A)}$, $\hat{\rho}^{(B)}$ и $\hat{\rho}^{(2)} = (\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)})/2$.

Можно видеть также, что не совсем точны в своей аргументации и Любошиц и Подгорецкий, когда говорят о том, что они имеют право рассматривать смешение смесей газов, поскольку центр тяжести обсуждения парадокса Гиббса сместился в сторону "парадоксов разрывности", при анализе которых совершенно несущественно, берем ли мы смешение разных газов или смешение смесей. Конечно, такое смешение центра тяжести проблемы оказалось плодотворным, поскольку оказалось связанным с разработанной Любошицем и Подгорецким и не обсуждаемой нами здесь оригинальной концепцией тождественности частиц в квантовой механике. Но и парадокс Гиббса на этом ведь не исчерпался, как то было обстоятельно разъяснено несколькими страницами ранее при обсуждении первого пункта "обвинительного приговора" квантовым непрерывным решениям. И теперь уже догматизмом (воспользуемся термином Любошица и Подгорецкого) было бы ограничивать обсуждение парадокса Гиббса обсуждением лишь одного из трех заключенных в нем вопросов, а именно вопроса о предельном переходе от смешения разных газов к "смешению" одинаковых. Наиболее плодотворным в этой ситуации было бы теперь возвращение к исторически первой и наиболее, как мы видели, полной формулировке парадокса Гиббса, в которой говорится прежде всего о смешении не смесей, но однородных газов. И действительно, именно на этом пути рассматривающие парадокс ученые получили новые с физической точки зрения результаты, как это показано в следующих главах настоящего исследования.

Неточные в каких-то своих деталях аргументы Базарова, с одной стороны, и Любошица и Подгорецкого — с другой, несут вместе с тем на себе определенную позитивную нагрузку, которая и будет далее выявлена.

Утверждение о "гейлюссаковости" рассматриваемых в квантовых непрерывных решениях процессов смешения спиновых газов, выдвинутое Базаровым, как было показано, несостоятельно. Однако выдвинутое им попутно утверждение, что эти решения рассматривают смешение смесей, остается в силе. Это совершенно бесспорно в общем случае смешения газов A и B , которым соответствуют смешанные ансамбли с матрицами плотности $\hat{\rho}^{(A)}$ и $\hat{\rho}^{(B)}$. Сами авторы "непрерывных" решений не называют их в этом случае однородными газами, да и обращаются они с ними в этом случае совершенно как со смесями. Пусть судит читатель: "Согласно концепции фон Неймана, — пишут Любошиц и Подгорецкий, — идеальный газ с матрицей плотности $\hat{\rho}$ следует рассматривать как смесь $(2s + 1)$ газов, атомы которых находятся в собственных состояниях матрицы $\hat{\rho}$. Если полное число атомов N , то i -й компонент содержит (в среднем) $N\rho_i$ атомов. Применяя формулу

$$S(V) = \sum_{i=1}^n [kN_i \ln(V/N_i) + N_i f_i(T)]$$

для энтропии смеси идеальных газов, мы с точностью до неинтересующих нас аддитивных членов типа $Nf(T)$ получим соотношение фон Неймана

$$S = \sum_i kN\rho_i \ln(V/N\rho_i) = -kNSp\hat{\rho} \ln \hat{\rho} + kN \ln(V/N).$$

Здесь $\text{Sp } \hat{\rho} \ln \hat{\rho} = - \sum_{i=1}^{2s+1} \rho_i \ln \rho_i$; ρ_i — собственные значения матрицы плотности ($0 \leq \rho_i \leq 1$)” [32, с. 68]. Таким образом, здесь полагается действующей теорема Гиббса о сложении парциальных энтропий.

Очевидно, таким же образом поступят авторы непрерывных решений и с парциальными давлениями. Но ведь теорема Гиббса и закон Дальтона действуют в смеси газов и не действуют в однородном газе. Отсюда вывод: авторы квантовых непрерывных решений парадокса Гиббса рассматривают смешиваемые ими в общем случае газы как смеси газов, атомы которых находятся в собственных состояниях соответствующих этим газам матриц плотности. Следовательно, рассматриваемый Любошицем и Подгорецким общий случай смешения газов, описываемых смешанными ансамблями, есть случай смешения смесей и к парадоксу Гиббса прямого отношения не имеет. Конечно, идя по этому пути, авторы, как говорилось выше, получили определенные теоретические результаты, за что им честь и слава. Но нам нужно здесь анализировать именно парадокс Гиббса с относящимся к его ведению смешением однородных газов.

Рассмотрим теперь случай смешения газов A и B , описываемых чистыми ансамблями со спиновыми функциями $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$. Конечный продукт смешения описывается смешанным ансамблем с матрицей плотности $\hat{\rho}$ и ее собственными функциями ψ_1 и ψ_2 . Мы видели, что Любошиц и Подгорецкий называют газы A и B однородными, а продукт смешения — смесью атомов, находящихся в ортогональных друг другу состояниях ψ_1 и ψ_2 , поскольку — цитируем повторно — “именно на такие компоненты ψ_1 и ψ_2 возможно обратимое разделение газа без изменения его энтропии” (курсив мой. — С.Х) (там же, с. 73).

Заметим, что в таком определении смеси газов и ее компонентов с апелляцией к возможности обратимо разделить на эти компоненты Любошиц и Подгорецкий только следуют фон Нейману. Между тем ясно, что обратимо разделить спиновый газ на компоненты всегда можно не единственным образом. Именно, такая операция обратимого разделения на данные компоненты требует обращения к квантовому анализатору (полупроницаемой перегородке), обладающему соответствующими искомым компонентам собственными функциями. Скажем, если квантовый анализатор настроен на состояния ψ_1 и ψ_2 , то он разделит продукт смешения газов A и B именно так, как это описывают Любошиц и Подгорецкий. Если же анализатор настроен, скажем, на $\psi^{(A)}$ и ортогональную ей $\bar{\psi}^{(A)}$, то он и разделит продукт смешения на атомы, во-первых, сорта A и, во-вторых, сорта $\bar{A}$. Можно анализатор настроить и на $\psi^{(B)}$ и $\bar{\psi}^{(B)}$, и на какую угодно еще пару ортогональных функций.

Аналогично следует подходить и к начальным газам A и B . Однородными они выглядят лишь в том случае, если мы пытаемся каждый из них разделить на компоненты с помощью анализаторов, настроенных на соответственно $\psi^{(A)}$, $\bar{\psi}^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$, $\bar{\psi}^{(B)}$. Именно в этом случае в результате “разделения” все атомы газа A будут отнесены к сорту A , а все атомы газа B — к сорту B . При изменении же настройки квантовых анализаторов любым иным образом газы A и B предстанут как смеси атомов, описываемых ортогональными функциями ψ и $\bar{\psi}$, на которые настроены квантовые анализаторы.

Но, скажет читатель, при определении того, однородный спиновый газ перед нами или смесь таковых, можно ведь и не обращаться к критерию обратимой разделимости на гипотетические компоненты. Можно ведь, скажет он, поступить, например, и таким образом: взять квантовый анализатор, фиксирующий проекцию спина атомов газа на определенную ось, и вращать затем эту ось в пространстве таким образом, чтобы в конечном счете неоднородность распределения атомов газа по состояниям с различной величиной проекции спина оказалась минимальной. Если в этом случае все атомы будут иметь одну и ту же проекцию спина, т.е. если газ окажется полностью поляризованным, то такой газ является однородным. Если же в этом случае газ окажется поляризованным неполностью, т.е. будут встречаться атомы с разными значениями проекции спина, то такой газ является смесью газов, атомы которых имеют найденные значения проекции спина на фиксированное указанным образом направление.

Заметим прежде всего по поводу приведенного нашим читателем определения однородности спинного газа, что, конечно же, и при таком определении критерий обратимой разделимости не отбрасывается. Просто-напросто в этом случае газ обратимо разделяется⁵ на атомы, находящиеся в состояниях, описываемых собственными функциями соответствующей данному газу матрицы плотности. Именно для таких собственных функций поляризация газа является минимальной, как и его энтропия, которая, согласно известной теореме Клейна-фон Неймана (см., например, [32, с. 69]), также оказывается в этом случае минимальной в соответствии с тем, что энтропия есть мера однородности системы и что минимум однородности системы падает на минимум ее энтропии.

Таким образом, приведенное нашим читателем, а по существу, укоренившееся с легкой руки фон Неймана в квантовой физике определение однородности спинного газа состоит в дополнении критерия обратимой разделимости газа на компоненты требованием, чтобы газ анализировался в диагональном представлении его матрицы плотности. Это определение выглядит вполне естественным: если хотя бы при одном направлении оси квантового анализатора данный газ предстает как однородный, то его и следует считать однородным, несмотря на то, что при других направлениях оси анализатора тот же газ и выглядит как смесь газов. Если же ни при каком направлении оси анализатора, даже при самом с этой точки зрения оптимальном, соответствующем диагональному представлению матрицы плотности, описывающей данный газ, этот газ не выглядит как однородный и предстает как смесь газов, значит, его и следует считать смесью газов. Тем более естественным это определение выглядит, если учесть традиции использования квантовой механикой аппарата собственных функций.

К сожалению, за обсуждающимся здесь определением однородности спинного газа ничего не стоит, кроме этой самой его "естественности". А между тем и эта "естественность" не так уж очевидна. В самом деле, только на том основании, что данный объект в одном из представлений выгля-

⁵ Во избежание недоразумений заметим: разделяется только часть газа, достаточно большая для обеспечения хорошей статистической достоверности результата и вместе с тем достаточно малая, чтобы изменение числа частиц в анализируемом газе было пренебрежимо мало.

дит как однородный газ, тогда как во всех остальных — как смесь газов, этот объект называют однородным газом. Это все равно, что человека, совершившего за всю свою жизнь один-единственный честный поступок, называть честным человеком в отличие от человека, который не совершил и одного такого поступка.

Конечно, этот наш несколько легкомысленный пример не более чем аналогия, но эта аналогия показывает, что данное определение нестрогое. Строгое основание для дополнения критерия обратимой разделимости газа на компоненты требованием, чтобы газ рассматривали в диагональном представлении матрицы плотности, может состоять, очевидно, только в соблюдении условия, чтобы энтропия системы не зависела от параметров прибора, т.е. применительно к нашему случаю, чтобы энтропия газа не зависела от настройки анализатора. Понятно, что такое определение однородности газа не может служить в качестве основы для доказательства отсутствия указанной зависимости энтропии системы от параметров приборов, поскольку нельзя доказывать какой бы то ни было тезис им самим.

Откажемся теперь, как выяснилось, от нестрогости требования диагонализации матрицы плотности и ограничимся при определении однородного спинового газа критерием обратимой разделимости его на компоненты. (Такое определение, заметим в скобках, издавна используемое в термодинамике, значительно более естественно, чем обсуждавшееся выше квантовомеханическое. В самом деле, что может быть естественнее, чем называть смесью данный газ в том случае, если он обратимо разделяется на компоненты, и однородным газом, если не разделяется?) Тогда один и тот же газ, в том числе и фигурирующий у Любошица и Подгорецкого газ *A* или газ *B*, описываемый чистым ансамблем, необходимо предстает то как однородный газ (если его рассматривать в диагональном представлении матрицы плотности), то как смесь газов (если его рассматривать в одном из диагональных представлений).

Таким образом, в рассматриваемом Любошицем и Подгорецким общем случае смешения газов, описываемых смешанными ансамблями, имеет место, как было установлено нами ранее, *смешение смесей*. Теперь же мы установили, что в рассматриваемом этими авторами частном случае смешения газов, описываемых чистыми ансамблями, *квантовомеханические соображения недостаточны для того, чтобы установить однозначно, смешиваются в этом случае смеси газов или же однородные газы*.

Обсуждающееся здесь затруднение оказывается возможным разрешить лишь на основе операциональных представлений (см. разд. 1 гл. 9).

3. ПРЕДПОСЫЛКИ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ ПАРАДОКСА

Таким образом, на квантовом этапе решений парадокса Гиббса было дано физическое обоснование предельного перехода от случая смешения разных газов к случаю "смешения" одинаковых: на основе квантовых представлений о неразличимости идентичных молекул было дано обоснование статистики неразличимых частиц, обеспечившей естественность этого перехода еще на классическом этапе решений парадокса. Тем самым здесь был дан, хотя, как выяснилось на операциональном этапе, и не единственно возможный, ответ на заключенный в парадоксе Гиббса

вопрос о предельном переходе от смешения разных газов к "смешению" одинаковых.

Квантовые непрерывные решения принесли фактически более острую и потому более плодотворную постановку вопроса о природе различия смеси разных и "смеси" одинаковых газов, повернув его следующим образом: как и почему один и тот же газ может являться смесью газов и одновременно не являться ею, будучи чистым газом? Ответ на этот вопрос был найден на основе операциональных представлений в решениях соответствующего этапа.

Квантовые решения парадокса уточнили и формулировку вопроса о независимости энтропии смешения от рода газов, придав ему более общий вид: почему только скачки энтропии, в отличие от скачков других величин, содержат парадоксальное слагаемое $kN \ln 2$, не зависящее от природы газов, и каков смысл этой величины? Ответ на этот вопрос принес информационный этап парадокса Гиббса.

Глава 5

ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЭТАП РЕШЕНИЙ ПАРАДОКСА ГИББСА

Начало информационного этапа можно отнести к 1955–1956 гг., когда появились уже упоминавшиеся книги А. Ланде [144] и Л. Бриллиюзна [21]. Как и на квантостатистическом этапе, здесь можно выделить два направления, в которых шли поиски решения парадокса Гиббса. Первое из них дало "дискретное" решение парадокса, второе — "непрерывное".

1. "ДИСКРЕТНЫЕ" РЕШЕНИЯ

Л. Бриллиюзн в книге "Наука и теория информации" [21], впервые изданной в 1956 г., на основе информационного толкования энтропии (см. разд. 4 гл. 1) рассматривает смешение идеальных газов. Энтропию смешения газов Бриллиюзн получает в виде

$$\Delta S = -kn(p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2) = kn_1(\ln n - \ln n_1) + kn_2(\ln n - \ln n_2), \quad (5.1)$$

где n_1 — число атомов первого сорта, n_2 — второго, $n_1 + n_2 = n$, $p_1 = n_1/n$ и $p_2 = n_2/n$. Поскольку $R = kn$, то в случае $n_1 = n_2$ получается обычное выражение $\Delta S = R \ln 2$. Эту величину (5.1) Бриллиюзн толкует как информацию, которая "была потеряна в процессе диффузии газа". Он говорит в связи с этим о смешении разных газов: "Мы имели в исходном состоянии некоторую информацию (численно равную у Бриллиюзна величине (5.1). — С.Х.) ... и эта информация была потеряна в процессе диффузии газа ... Газу в окончательно смешанном состоянии соответствует ситуация с двумя символами с априорными вероятностями p_1 и p_2 . Роль символа здесь играет один из видов атомов. Выбор некоторой частной комбинации символов дает информацию — $k(p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2)$ на символ (Шеннон). Начальное состояние газов соответствует отбору атомов 1 и помещению их в V_1 , тогда как атомы 2 помещаются в V_2 . Для этого требуется информация

(5.1)" [21, с. 208—209]. В случае тождественных газов информация о расположении молекул в двух объемах "естественно" равна нулю в силу неразличимости молекул. Поэтому при смешении тождественных газов никакая информация не теряется, так как терять, очевидно, нечего. В этом и заключается, согласно Бриллюэну, объяснение парадокса Гиббса.

З.А. Терентьева и Н.И. Кобозев [86] дают решение парадокса Гиббса, являющееся аналогом классического статистического и квантостатистического дискретных решений. Рассматривая сначала процесс случайного блуждания одной частицы, они вводят для нее информационную энтропию

$$H(x) = - \int \rho(x) \log \rho(x) dx$$

($\rho(x)$ — плотность распределения вероятностей) как меру "неопределенности ситуаций". Затем они обобщают это определение на случай идеального газа и при упрощающих предположениях (молекулы газа одноатомны, атомы находятся в основном состоянии) получают выражение для информационной энтропии газа как меры неопределенности ситуации, связанной с неопределенностью значений координат и импульсов молекул. "Эта величина, — говорят авторы, — является объективной характеристикой процесса, независимой от знаний наблюдателя" [86, с. 878]. Умножая H на постоянную Больцмана, авторы выводят обычные выражения для энтропии, получаемые в физике на основе представлений (классических или квантовых) о неразличимости частиц. И дальнейший анализ парадокса Гиббса идет у них традиционным путем, с фиксацией $\Delta S = kN \ln 2$ для смешения разных газов и $\Delta S = 0$ — для "смешения" одинаковых.

2. "НЕПРЕРЫВНЫЕ" РЕШЕНИЯ

А. Ланде в книге "Основы квантовой теории" [144], приведя квантостатистическое непрерывное решение парадокса Гиббса (см. разд. 2 гл. 4), дает и информационную трактовку парадокса. Анализ 1 моля газа A с помощью B -фильтра, говорит Ланде, приводит к расщеплению его на " q молей B и $(1 - q)$ молей $\bar{B}$. Хотя процесс может быть проведен адиабатически и изотермически, здесь будет иметь место увеличение энтропии на положительную величину (опуская множитель k):

$$\delta S = S_1 - S_0 = - \sum_j c_j \log c_j + 1 \log 1 = -q \log q - (1 - q) \log (1 - q) + 0 \quad (5.2)$$

как наказание [penalty] за увеличение информации" [144, с. 37].

Легко продолжить это рассуждение (сам Ланде не делает этого) и прийти к информационной трактовке выражения для энтропии смешения (4.6), непрерывного по самому своему построению.

Х. Барнет в информационном анализе парадокса Гиббса, проводимом им, по-видимому, независимо от Ланде, в работе 1964 г. [106] "Энтропия смешения и подобие", развивает аналогичную точку зрения более детально. Он смешивает газы A_i , каждый из которых представляет собой смесь чистых газов C_j . Барнет вводит коэффициент подобия газов A_i , рассматриваемых им как аналоги так называемых "схем" теории информации, следующим образом:

$$p = I_r / I_m, \quad (5.3)$$

где

$$I_m = -N \sum_i p(i) \log_2 p(i); \quad (5.4)$$

$$I_r = N \left\{ \sum_{j'} p(j') \log_2 p(j') - \sum_i p(i, j') \log_2 p(i, j') \right\}; \quad (5.5)$$

N — общее число молекул смеси; $p_i = N_i/N$ — доля молекул газа A_i ; $p(i, j') = n_i(j')/N$ — доля молекул газа $C_{j'}$, содержащегося в газе A_i ; $p(j') = \sum_i n_i(j')/N$ — суммарная доля молекул газа $C_{j'}$.

Для энтропии смешения Барнет дает выражение

$$\Delta S = (1 - p) S_m, \quad (5.6)$$

где $S_m = -kN \sum_i p(i) \ln p(i)$. Например, для $i = 2$ и $N_1 = N_2$ получаем

$$\Delta S = (1 - p) 2kN \ln 2.$$

Энтропия смешения в этом случае изменяется в диапазоне

$$0 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2.$$

Очевидно, что информационные непрерывные решения парадокса Гиббса являются переложением на информационный язык квантостатистических решений парадокса. И к ним приложимы поэтому приведенные в разд. 2 гл. 4 соображения о возможности отнесения случаев смешений смесей к парадоксу Гиббса.

Л.Б. Левитин в работе [150] дает информационный вариант квантового "непрерывного" решения парадокса Гиббса, принадлежащего В.Л. Любошицу и М.И. Подгорецкому, для случая спина $1/2^1$.

3. ПОПЫТКА КОБОЗЕВА

"Безысходность" ситуации, сложившейся в теории информации с парадоксом Гиббса, побудила Н.И. Кобозева искать неожиданное решение парадокса, являющееся информационной разновидностью решения парадокса Ван-дер-Ваальса. Как и последний, Кобозев полагает, что энтропия смешения всегда не равна нулю, но в отличие от Ван-дер-Ваальса считает, что парадоксальный скачок имеет информационный смысл и потому в традиционной термодинамике естественным образом выпадает.

Для Кобозева необходимость рассмотрения парадокса Гиббса возникает в связи с задачей моделирования информационно-логических процессов физико-химическими средствами, решаемой им в ряде работ на основе представлений о "шанс-газе" (см., например, [44]). "Процесс информации, — говорит Кобозев, — может быть моделирован на основе образа идеального газа, состоящего из одинаковых и неизменяемых "частиц-шансов", не претерпевающих никаких других процессов, кроме перекачивания из первоначально заполняемых ими z -ячеек в какую-то одну с затратой информации" [44, с. 284]. Каждая такая частица "шанс-газа" "несет некоторую долю вероятности осуществления того или иного исхо-

¹ Заметим, что в непрерывных информационных решениях парадокса Гиббса обсуждается только собственно парадоксальное слагаемое энтропии смешения $\Delta S'$ и не затрагивается непарадоксальное, зависящее от природы газов слагаемое $\Delta S''$.

да (варианта) информационной задачи в зависимости от сосредоточения его частиц в *различимой* ячейке того или другого номера ... каждой из которых отвечает определенный исход информационной задачи" [45, с. 1539].

Обсуждая парадокс Гиббса, Кобозев замечает, что "хотя этот парадокс неоднократно разъяснялся, но формально рассуждение Гиббса неустранимо из термодинамики обычных газов" (с. 1540). Другое дело в термодинамике "шанс-газа", полагает Кобозев. "Действительно, молярная энтропия газа в объеме V при данных P и T , взятая в единицах R , выразится соотношением $S = C + \ln V$ (где C — аддитивная постоянная), при распределении же этого газа между z ячейками с тем же общим объемом она фиктивно уменьшается до значения

$$S' = [C + \ln V] + \sum_i^z p_i \ln p_i = S - H_{\text{инф}}. \quad (5.7)$$

Парадокс Гиббса создается величиной $\sum_i^z p_i \ln p_i$, совпадающей с энтропией информации. Эта величина возникает благодаря заранее принятой различимости ячеек и содержания в них газа. Таким образом, газ, распределенный по ячейкам, неявно рассматривается в рассуждении Гиббса как система *информационная*. Поэтому уравнение (5.7) применимо к термодинамике "шанс-газа" ... но в обычной термодинамике газ и заключающие его емкости не рассматриваются как источник информации, и поэтому член $(-H_{\text{инф}})$ выпадает из уравнения (5.7)" (там же).

"Для "шанс-газа", распределенного по информационным ячейкам, — говорит в связи с этим Кобозев, — рассуждение Гиббса перестает быть парадоксом и добавочный энтропийный член (в уравнении (5.7)) $\sum_i^z p_i \ln p_i$ выражает действительное изменение энтропии информации $(-H_{\text{инф}})$. В термодинамике обычного газа этот член выпадает, поскольку система (газ + ячейка) не рассматривается как информационная" (там же).

Логика Кобозева, таким образом, такова: смешение двух порций одного и того же газа в термодинамической и информационной системах коренным образом различается — если в информационной системе переход молекул "шанс-газа" из двух ячеек в одну автоматически означает изменение информации на величину (5.7), то в термодинамике обычного газа это слагаемое выпадает, поскольку оно не имеет здесь какого-либо физического смысла.

Так как ячейки информационной системы, по Кобозеву, всегда различимы, то информационное слагаемое (5.7) присутствует всегда, т.е. дело происходит так, как если бы всегда речь шла о смешении *разных* газов.

Таким образом, решение Кобозева, в котором утверждается отсутствие парадоксального скачка энтропии смешения при переходе от смешения разных газов к "смешению" одинаковых в силу равенства энтропии смешения в обоих этих случаях одной и той же величине $k \ln 2$, является информационным аналогом термодинамического решения Ван-дер-Ваальса (см. разд. 4 гл. 2) и классического статистического решения Грэда (см. разд. 1 гл. 3). Родство это не только внешнее. Мы видели, что Грэд при-

шел к своему решению парадокса потому, что пользовался для энтропии идеального газа выражением

$$S = kN \ln V$$

вместо

$$S = kN \ln(V/N),$$

что означало использование статистики различных частиц. Фактически то же самое, только на языке теории информации, делает и Кобозев, постулируя различимость ячеек его информационной системы, которая соответствует представлениям о том, что любые молекулы всегда можно пометить, в силу чего они и делаются различимыми. Такой отрыв от физической стороны вопроса и привел Кобозева к его ошибочному решению парадокса Гиббса. Мы видели, рассматривая решения квантового этапа, что уже соображения, связанные с соотношением неопределенности, приводят к выводу о невозможности различать любые молекулы. Аналогичный вывод дают и операциональные представления, которые связывают возможность метки молекул с возможностями прибора (см. следующие главы).

4. ПРЕДПОСЫЛКИ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ ПАРАДОКСА

Информационный этап дал, таким образом, ответ на третий вопрос, заключенный в парадоксе Гиббса, т.е. вопрос о независимости энтропии смешения от рода газов: энтропия смешения, точнее, ее независимое от рода газов парадоксальное слагаемое, имеет смысл информации, необходимой для разделения смеси на первоначальные компоненты. Поскольку из всех термодинамических величин лишь энтропия может быть дано информационное истолкование, то тем самым разъяснилось и особенное поведение энтропии при смешении газов.

Предпосылки дальнейшего развития парадокса заключаются в разорванности на данном этапе информационных и физических представлений, которая проявилась прежде всего в том, что информационные решения дают ответ только на один вопрос, заключенный в парадоксе Гиббса (вопрос о независимости энтропии смешения от рода газов), и не затрагивают другие скрытые в парадоксе вопросы. Необходимость найти одно общее решение всех заключенных в парадоксе вопросов и мотивировала дальнейшие поиски его решения, приведшие к операциональному решению, которое реализовало заложенные в решениях всех предыдущих этапов потенции. Эти решения уточнили и информационный ответ на вопрос о независимости энтропии смешения от рода газов, указав условия независимости энтропии смешения от рода газов.

ОПЕРАЦИОНАЛЬНЫЙ ЭТАП
РЕШЕНИЙ ПАРАДОКСА ГИББСА

Можно считать, что операциональный этап начинается со времени появления книги П.В. Бриджмена "Природа термодинамики" [110], изданной в 1941 г.

Термином "операциональные" мы здесь обозначаем идеи, связанные с представлениями о необходимости учета при рассмотрении некоторых физических вопросов не только свойств исследуемых объектов, но и свойств экспериментальных установок, с помощью которых эти объекты исследуются. Операциональный подход базируется на тезисе марксистской философии, согласно которому наука устанавливает фактически законы как связи, соединяющие не объекты *как они есть сами по себе*, но объекты *как они предстают перед нами* (о методологическом аспекте операциональных представлений см. гл. 8). Реализация этого тезиса на материале парадокса Гиббса и составляет, по сути дела, операциональное решение парадокса.

1. ОРИГИНАЛЬНЫЕ РЕШЕНИЯ

П.В. Бриджмен в книге [110] впервые привлекает к обсуждению парадокса Гиббса представления о возможностях эксперимента. Однако для его теории операциональных определений характерен субъективистский перекос: Бриджмен во взаимодействии прибора и объекта сводит роль объекта до минимума, отводя главное место вводимому им "универсуму операций". Чтобы узнать, что два данных газа не тождественны, говорит он, необходимо произвести определенные экспериментальные операции. Эти операции становятся все более трудными по мере того, как газы берутся все более подобными. Но на конечной стадии различения газов, пишет он, "имеет место резкая разрывность в инструментальном процессе, два газа теперь становятся "идентичными", так что не существует инструментальных операций, посредством совершения которых они могут быть различены; чтобы инструментально различить две молекулы, нужно определить историю каждой молекулы в соответствии с тем, что она первоначально была в правой или левой стороне сосуда. Такая операция возможна только на бумаге и не является материальной операцией, о которой говорит термодинамика и которая придает энтропии ее смысл" [110, с. 169].

Бриджмен говорит, таким образом, что в экспериментальных процедурах, связанных с идентификацией двух данных порций газов, по мере их сближения по степени подобия друг другу наступает разрыв, разделяющий ситуацию, когда идентификация газов как разных реально возможна, от ситуации, когда такая идентификация уже реально невозможна. Вот этот разрыв и соответствует, по мысли Бриджмена, парадоксальному скачку энтропии.

Бриджмен включает в свои рассуждения понятие о так называемом универсуме операций (univers operations). Но позитивное значение его объяснения парадокса Гиббса заключается не во введении этого понятия,

а в подключении к обсуждению парадокса Гиббса представлений об эксперименте, необходимом для идентификации газов. Т. Бойер, чье решение парадокса Гиббса рассматривается далее, пишет в связи с решением Бриджмена: "Нам не кажется, что универсум операций Бриджмена войдет в большую литературу, скорее — его упор на экспериментальные трудности различения частиц как элемент, который должен быть применен к парадоксу Гиббса" [109, с. 772].

Для некоторых ученых решение парадокса Гиббса Бриджменом оказалось исчерпывающим. Такой точки зрения придерживается, например, М.В. Земанский [185]. Но понятно, что само по себе привлечение представлений о возможностях эксперимента еще не решает дела, необходимо учитывать еще и объективную природу исследуемой смеси газов. И авторы последующих операциональных решений парадокса Гиббса пошли именно по этому пути.

Т. Бойер вводит время, необходимое для квазистатического смешения (разделения) газов. Он находит, что время, требуемое для смешения, "есть непрерывная функция идентичности частиц, стремящаяся к бесконечности в пределе идентичных частиц. В этом смысле классическая физика является необходимо непрерывной, и нет никакой тайны в парадоксе Гиббса" [109, с. 772].

Свою мысль Бойер поясняет на примере смешения молекул кубической и сферической формы. Он показывает, что требование квазистатичности процесса смешения означает, что скорость перемещения полупроницаемой перегородки (перегородки с отверстиями соответствующей формы) должна быть не только много меньше скоростей молекул, но и много меньше скорости диффузии молекул через перегородку. Последняя же зависит, показывает Бойер, от степени идентичности молекул: чем более похожи молекулы, тем больше времени проводит каждая молекула перед перегородкой перед тем, как через нее продиффундировать, тем меньше, следовательно, скорость диффузии.

Таким образом, говорит Бойер, величина энтропии смешения $2kN\ln 2$ не зависит от степени идентичности молекул газов, но время смешения действительно есть непрерывная функция степени идентичности газов, т.е. здесь налицо и непрерывный, и прерывный аспекты.

Дискретным относительно энтропии смешения является и решение парадокса Гиббса, предложенное А. Леском [149]. Обсуждая утверждения Гиббса о том, что газы могут быть как угодно подобны, и о независимости энтропии смешения от рода газов, Леск выражает свое несогласие. Против второго положения он выдвигает квантовые непрерывные решения фон Неймана и Клайна, представляющиеся ему справедливыми. Полемизируя с первым положением Гиббса, Леск подвергает детальному анализу понятие *неразличимости* (частиц газа). Следуя в этом вопросе Бриджмену, Леск говорит, что неразличимость может быть связана с нечувствительностью полупроницаемой мембраны или любого другого устройства, с помощью которого разделяют два типа частиц. Доказывая, что в признании частиц различимыми или неразличимыми присутствует элемент *договоренности*, он приводит серию из трех примеров.

Первый пример: смешение диметилэфира (CH_3OCH_3) и его изомера этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Каждая молекула здесь представляет собой один

и тот же набор частиц (атомов), для двух сортов молекул различаются внутренние допустимые энергетические уровни. Мы можем "выбрать", говорит Леск, какими принять нам газы: различимыми или неразличимыми.

Второй пример: смешение дейтерия D_2 и гелия He. Их атомы также представляют собой наборы одинаковых частиц, в данном случае элементарных: двух протонов, двух нейтронов и двух электронов. Два сорта атомов и здесь различаются квантовыми состояниями. И здесь мы должны принять: рассматривать нам компоненты различимыми или неразличимыми.

Третий пример: смешение элементарных частиц, скажем, протонов и нейтронов, представляющих собой разные изоспиновые состояния нуклонов. <<Если вопрос о том, являются ли частицы ультимативно различимыми, эквивалентен вопросу о том, "элементарны" ли они, то мы не должны ожидать исчерпывающего ответа ни на один из этих вопросов>> [149, с. L. 113].

Понимая, таким образом, известную условность различимости или неразличимости газов, сознавая, кроме того, что неразличимость газов может быть связана с недостаточной разрешающей силой экспериментального устройства, с помощью которого мы разделяем газы, Леск проявляет известную непоследовательность и не приходит к выводу о том, что именно разрешающая сила разделятельного устройства может быть взята в качестве критерия различимости газов. И ... приходит к выводу о дискретном характере различимости: <<Вопреки гипотезе Гиббса существование пар веществ, которые "частично не различимы", в существенной степени кажется маловероятным>> (с. L. 114).

Первым "непрерывное" операциональное решение парадокса Гиббса, хотя и на качественном уровне, дает Р.М. Нойс. Он утверждает поначалу, что "никакого реального парадокса не существует, и эти следствия (парадоксальный скачок энтропии смешения. — С.Х.) вытекают автоматически в квантовой статистике, которая признает существование неразличимых частиц, как было отмечено Шредингером" [156, с. 1983], т.е. объявляет себя сторонником квантового "дискретного" решения парадокса Гиббса (см. разд. 1 гл. 4). Но затем он фактически отходит от традиционного толкования парадокса. На материале рассмотрения смесей взаимопревращающихся газов Нойс приходит к пониманию того, что "понятие энтропии неразрывно связано с различимостью химических компонентов и что первоначальный интерес у Гиббса (к одноименному парадоксу. — С.Х.) появился потому, что различимость обычно трактуется как разрывное понятие" (там же).

Далее Нойс приходит к выводу, что "если постулировать, что молярная доля A_1 смеси может быть измерена с неопределенностью $\pm \epsilon$, то окажется возможным развить термодинамику таким образом, что вычисленная энтропия будет непрерывно изменяться от уравнения (1) (т.е. $\Delta S = R[(n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2]$. — С.Х.) для $\epsilon = 0$ до уравнения (2) (т.е. $\Delta S = 0$. — С.Х.) для $\epsilon = 1$ " (с. 1984).

Таким образом, Нойс показал, во-первых, что парадокс Гиббса является следствием постулированной прерывности в степени различимости газов и, во-вторых, что введение в рассмотрение ошибки эксперимента

приводит к непрерывному переходу от случая смешения разных газов к случаю "смешения" одинаковых.

Точку зрения Нойса развили на языке теории информации Ю.С. Варшавский и А.Б. Шейнин в статье 1963 г. "Об энтропии систем, содержащих трудно различимые компоненты": "Для многокомпонентных систем характерна... неопределенность относительно принадлежности данной частицы к тому или иному компоненту, — пишут в этой работе авторы. — Этой дополнительной неопределенности соответствует известный логарифмический член в выражении для энтропии. В случае, если система состоит из компонентов с весьма близкими свойствами, возникают некоторые новые отношения, приводящие к изменению величины логарифмического члена" [26, с. 1099].

Отметим сразу же (это понадобится при дальнейшем обсуждении решения Варшавского и Шейнина), что авторы говорят об информации в духе Хартли и Шеннона, но не Бриллюэна (см. разд. 4 гл. 1), т.е. понимают под энтропией термодинамической системы величину, "пропорциональную тому количеству информации, которое может быть получено в результате детального исследования всех составляющих систему частиц (курсив наш. — С.Х.)" (там же). При таком определении информации следует говорить об энтропийном принципе информации, т.е. положительному приращению энтропии в результате смешения газов должно отвечать положительное же приращение информации (которую можно извлечь из системы в результате ее доопределения).

Если информация измеряется в битах, а энтропия — в термодинамических энтропийных единицах, то справедливо выражение

$$\Delta S = k \ln 2 (I - I_0). \quad (6.1)$$

"Рассматриваемый нами процесс, — пишут далее Варшавский и Шейнин, — состоит в смешении равных количеств (по 0,5 моля) чистых веществ A и B , обладающих свойствами идеального газа и занимающих первоначально две равные по объему части некоторого сосуда. В исходном состоянии газы разделены перегородкой, и природа каждой частицы полностью определяется тем, в какой части сосуда эта частица находится. Независимо от степени различия между A и B использование опознающего устройства не привело бы в этом случае к получению какой-либо информации: $I_0 = 0$, и, следовательно,

$$\Delta S = Ik \ln 2. \quad (6.2)$$

Уравнение (6.2) позволяет свести вычисление энтропии смешения к определению количества информации, которое может быть получено в результате применения опознающего устройства к исследованию образовавшейся смеси. Поскольку величина I зависит от степени различия между A и B , целесообразно рассмотреть отдельно три случая:

1. Газы A и B тождественны. В этом случае, очевидно, опознающее устройство неспособно различать частицы A и B , и количество информации I , которое может быть получено с его помощью, равно нулю.

Следовательно, в соответствии с (6.2) для этого случая

$$\Delta S = 0. \quad (6.3)$$

2. Газы A и B отличаются друг от друга настолько, что опознающее

устройство различает их частицы безошибочно. Поскольку смесь является эквимолекулярной, априорная вероятность принадлежности некоторой частицы к одному из компонентов равна $1/2$. Безошибочное опознавание каждой частицы связано с получением одного бита информации; в результате исследования всех N составляющих систему частиц будет получено N бит (N — число Авогадро). Итак, $I = N$; поскольку $kN = R$, из (6.2) следует, что в этом случае

$$\Delta S = R \ln 2. \quad (6.4)$$

3. Газы A и B различны, но трудно различимы, т.е. сходны между собой настолько, что при работе опознающего устройства имеется отличная от нуля вероятность w ошибки, при которой частица A отождествляется как B , и наоборот. В этом случае процедура опознавания частицы не полностью устраняет неопределенность относительно ее принадлежности к тому или иному компоненту. Например, если молекула опознана как A , то вероятность ее принадлежности к A равна $(1 - w)$, а вероятность ее принадлежности к B равна w . Неопределенность этой ситуации измеряется величиной h , известной в теории информации под названием энтропии ("информационная энтропия"), $h = -[w \log_2 w + (1 - w) \log_2 (1 - w)]$ бит (формула Шеннона). Количество информации, получаемое при каждом акте опознавания, равно, таким образом, $1 - h = 1 + w \log_2 w + (1 - w) \log_2 (1 - w)$. Количество информации, получаемое при исследовании всех N молекул, составит, очевидно, $N[1 + w \log_2 w + (1 - w) \log_2 (1 - w)]$, откуда согласно уравнению (6.2)

$$\Delta S = R \ln 2 [1 + w \log_2 w + (1 - w) \log_2 (1 - w)]. \quad (6.5)$$

Уравнение (6.5) является общим для рассматриваемого процесса. Тривиальные результаты, выражаемые уравнениями (6.3) и (6.4), легко получаются из (6.5) в качестве предельных случаев, соответствующих $w = 1/2$ (тождественные или неразличимые газы) и $w = 0$ (хорошо различимые газы). Существенно, что (6.5) обеспечивает непрерывный переход между этими предельными случаями, устраняя тем самым затруднения, связанные с парадоксом Гиббса" (с. 1099–1100).

"Отметим, — говорят Варшавский и Шейнин, — что результат, выражаемый уравнением (6.5), может быть получен и обычными средствами статистической термодинамики, без использования понятий теории информации. Тождественность получаемых обоими способами результатов подчеркивает эквивалентность "физической" и "информационной" энтропии и лишний раз свидетельствует о правомерности обсуждения термодинамических вопросов в терминах теории информации" (с. 1101).

Развив и формализовав, таким образом, идеи Бриджмена и Нойса о роли эксперимента по идентификации газов при обсуждении парадокса Гиббса, Варшавский и Шейнин указали, кроме того, как может быть выражена вероятность ошибки, с которой частица газа A отождествляется как частица газа B : для случая, когда ошибка измерения подчинена нормальному закону распределения с дисперсией σ^2 , они дают выражение

$$w = \frac{1}{2} [1 - \Phi(\Delta/\sigma)],$$

$$\Phi(\Delta/\sigma) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\Delta/\sigma} \exp(-\Delta^2/2\sigma^2) d(\Delta/\sigma), \quad 2\Delta = X_B - X_A, \quad (6.6)$$

где X — некоторое свойство газов A и B , по которому их различает данное опознающее устройство.

Варшавский и Шейнин приводят и график полученной ими зависимости (рис. 6).

В заметке [27] Варшавский и Шейнин дают более четкую формулировку своего "операционального" кредо: "Величина энтропии смешения идеальных газов определяется не тем, *различны* ли эти газы, а тем, *различимы* ли они. Ясно далее, что степень различимости газов изменяется существенно непрерывным образом, так как она зависит не только от свойств смешиваемых газов, но и от особенностей методов, применяемых для определения их природы. Энтропия смешения есть непрерывная функция этой непрерывной переменной. Учет этого обстоятельства позволяет устранить трудности, связанные с парадоксом Гиббса".

В работе 1963 г. [26] Варшавский и Шейнин пишут, что результат, выражаемый формулой (6.5), "может быть получен и обычными средствами статистической термодинамики"; в работе [28] (1983 г.) они приводят этот вывод.

Конфигурационную часть энтропии газа Варшавский и Шейнин записывают в виде

$$S = k \ln(V^n/P),$$

где V — объем; n — число частиц; P — число неразличимых между собой конфигураций частиц газа; k — постоянная Больцмана.

При смешении газов A и B по 0,5 моля каждого начальная энтропия равна

$$S_0 = kN \ln(V/2) - k \ln P_0,$$

конечная —

$$S = kN \ln V - k \ln P$$

(V — общий объем, N — число Авогадро). Приращение энтропии

$$\Delta S = kN \ln 2 - k \ln(P/P_0). \quad (6.7)$$

В статистике неразличимых частиц Гиббса, пишут Варшавский и Шейнин, "соответствующими одному микросостоянию признаются конфигурации, возникающие при перестановках неотличимых друг от друга частиц. Для исходного состояния рассматриваемой системы такое понимание неразличимости конфигураций остается точным, независимо от значения вероятности w ошибки идентификации: $P_0 = (N/2)!^2$ при любом w . Для конечного состояния оно требует уточнения, так как различимость конфигураций смеси должна зависеть от ошибок, допускаемых при идентификации частиц.

Введем обозначения: A — частица газа A , $\underline{A}$ — частица газа A , верно опознанная как A , $\bar{A}$ — частица газа B , ошибочно опознанная как A , (A) — частица любой природы, опознанная как A , а также аналогичные обозначения B , $\underline{B}$, $\bar{B}$ и (B) .

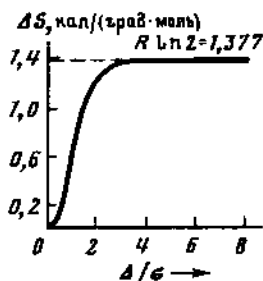


Рис. 6

Независимо от величины w исследование частиц смеси обнаружит среди них $N/2$ частиц (A) и $N/2$ частиц (B). Существенно при этом, что в качестве частиц A , входящих в число (A), могут фигурировать любые $wN/2$ из $N/2$ частиц B , так же как в качестве частиц B , входящих в число (B), — любые $wN/2$ из $N/2$ частиц A ; совокупности остальных $(1-w)N/2$ частиц B и $(1-w)N/2$ частиц A , соответствующие каждой из возможных совокупностей частиц A и B , определены однозначно. Очевидно, что микросостояние смеси остается неизменным независимо от любых перестановок

частиц (A), от любых перестановок частиц (B), от того, какие именно из частиц B опознаны как A и какие именно из частиц A опознаны как B .

Число неразличимых конфигурации частиц смеси может быть представлено, следовательно, как произведение четырех сомножителей, соответствующих четырем указанным способам перераспределения частиц, не изменяющим микросостояние системы:

$$P = (N/2)! (N/2)! C_{N/2}^{wN/2} C_{N/2}^{wN/2}. \quad (6.8)$$

Подстановка (6.8) и $P_0 = (N/2)!^2$ в (6.7) дает уравнение

$$\Delta S = kN \ln 2 - 2k \ln C_{N/2}^{wN/2},$$

которое, как легко убедиться, эквивалентно уравнению (6.5) [28, с. 74].

Завершая изложение решения парадокса, которое дают Варшавский и Шейнин, необходимо указать, что именно эти авторы сделали решающий шаг в объяснении парадокса Гиббса на операциональном этапе, придав качественным и довольно неопределенным идеям Бриджмена и Нойса количественный вид.

В целях дальнейшего анализа операциональных решений парадокса покажем, что выражение (6.5), полученное Варшавским и Шейниным, является не вполне операциональным. В самом деле, нетрудно видеть, что в это выражение заложено знание о смешиваемых газах. Наблюдатель располагает, по Варшавскому и Шейнину, исчерпывающей информацией о смешиваемых газах. Он точно знает (откуда?!), что смешиваются, скажем, разные газы, и введенная Варшавским и Шейниным вероятность w — это вероятность ошибки, с которой молекула одного сорта идентифицируется как молекула другого. Но если мы все знаем о смешиваемых газах, то зачем нам тогда проводить трудоемкий эксперимент по идентификации молекул смеси?! Прибор и объект, согласно Варшавскому и Шейнину, разделены. И именно это делает позицию этих авторов с операциональной точки зрения недостаточно последовательной.

Более последовательной представляется позиция, при которой полагается, что наблюдателю априори неизвестно, какие газы смешиваются, разные или одинаковые, что всю информацию он получает с помощью данного опознающего устройства. В этом случае для смеси газов необходимо ввести w как вероятность идентификации произвольной молекулы этой смеси опознающим устройством как, скажем, A , а $(1-w)$ — как B . При таком

способе рассмотрения получается выражение, отличающееся от выражения (6.5). Покажем это.

Для определенности будем, как и Варшавский и Шейнин, использовать информацию Шеннона и говорить об информации, которую можно получить с помощью опознающего устройства, доопределив систему. Соответственно этому будем, как и указанные авторы, исходить из энтропийного принципа информации (6.1). Будем полагать, опять-таки как и Варшавский и Шейнин, что, когда газы разделены перегородкой, информация, которую можно извлечь из системы, т.е. I_0 , равна нулю и применимо, следовательно, выражение (6.2).

Информацию I мы уже не можем вычислить так, как это делают Варшавский и Шейнин, поскольку у нас смесь газов после идентификации составляющих ее молекул опознающим устройством, которому доверяется наблюдатель, *полагается полностью определенной*. Таким образом, I здесь численно равна неопределенности относительно принадлежности молекул смеси тому или другому компоненту, полностью устраняемой в результате применения опознающего устройства.

Поскольку в результате работы этого устройства выясняется, что вероятность того, что каждая из N молекул смеси есть (т.е. опознана как) A , равна w , а вероятность того, что каждая из N молекул смеси есть (т.е. опознана как) B , равна $(1 - w)$, то неопределенность ситуации для одной молекулы до работы опознающего устройства равна

$$h = -w \log_2 w - (1 - w) \log_2 (1 - w).$$

Количество информации, полученной в результате опознавания всех N молекул, равно

$$I = Nh = N [-w \log_2 w - (1 - w) \log_2 (1 - w)]. \quad (6.9)$$

Подставляя (6.9) в (6.2), находим для энтропии смешения

$$\Delta S = kN [-w \ln w - (1 - w) \ln (1 - w)]. \quad (6.10)$$

Полученное здесь выражение (6.10), как и (6.5), обеспечивает непрерывный переход от смешения разных газов к "смешению" одинаковых. Являясь по высказанным выше соображениям предпочтительнее (6.5), выражение (6.10) вместе с тем несколько проигрывает ему в наглядности: если считать, что наблюдатель ничего не знает о газах сверх того, что ему дает опознающее устройство (а именно такой подход, подчеркнем еще раз, представляется наиболее последовательным), то разделение в w влияния ошибок устройства и степени родства газов невозможно.

Д. Тер Хаар и Г. Вергеланд рассматривают парадокс Гиббса в своем курсе "Элементарной термодинамики" [85]. Интересно отметить, что в 1955 г. в "Элементах статистической механики" [127] Тер Хаар рассматривает парадокс еще в рамках квантостатистического дискретного решения (см. разд. 1 гл. 4), а в книге [85], изданной на английском языке в 1966 г., он совместно с Вергеландом уже не довольствуется традиционной точкой зрения на парадокс.

"Мы видим, таким образом, — пишут Тер Хаар и Вергеланд, — что информация, заключающаяся в пространственном разделении газов, с которым связано убывание энтропии ΔS , может быть получена ценой затраты работы $T\Delta S$. Существенным моментом является здесь то, что мы действи-

тельно проводим различие между газами двух типов — 1 и 2. Если, например, взять природный азот, то он представляет собой смесь двух изотопов: ^{14}N (99,62%) и ^{15}N (0,38%), но если не проводить различие между изотопами, то можно с полным правом рассматривать азот как чистое вещество. В задачах же, где важно различать изотопы, необходимо добавить к энтропии азота член, учитывающий смешение изотопов, а именно

$$\Delta S = -R(x_{15} \ln x_{15} + x_{14} \ln x_{14}), \quad (6.11)$$

и если требуется разделить изотопы, то необходимо затратить количество работы, равное по меньшей мере $T\Delta S$. Значение энтропии, которым нужно пользоваться, зависит от того, какими сведениями о системе мы располагаем, что наглядно видно на примере смешения компонентов. Если бы считали, что энтропия смешения компонентов является объективным свойством системы, безотносительно к нашему уровню наблюдения, то столкнулись бы со следующей ситуацией. Представим себе, что разность атомных весов двух изотопов может меняться непрерывно. Пока эта разность существует, как бы мала она ни была, энтропия смешения компонентов будет оставаться постоянной, но если положить эту разность равной нулю, то энтропия смешения скачком изменяется на величину, определяемую формулой (6.11). Эта ситуация известна под названием парадокса Гиббса. Он, конечно, полностью объясняется существованием связи между энтропией и информацией... которая вытекает из принципа Больцмана" [85, с. 126–127].

Тер Хаар и Вергеланд, таким образом, дополняют предшествовавшие им операциональные решения парадокса Гиббса указанием на то, что для его обсуждения необходимо привлечь не только соображения, связанные с экспериментом по идентификации газов (Бриджмен) и с тем, что величина энтропии смешения зависит от разрешающей силы опознающего устройства (Нойс и Варшавский и Шейнин), но и представления о том, что величина энтропии смешения существенным образом определяется еще и принятыми в данное время физическими теориями.

Характерно, что данное в отрыве от всех предшествующих решений парадокса объяснение Тер Хаара и Вергеланда становится непонятным. Интересно в этом отношении, что непосредственно после приведенного выше объяснения парадокса этими авторами следует примечание редакции, из которого явствует полное непонимание позиции Тер Хаара и Вергеланда. "Подобный эксперимент, — пишут редакторы русского перевода, — нельзя осуществить, ибо невозможно непрерывно менять массу атомов изотопов (то, что при обсуждении парадокса мыслить такую непрерывность вполне правомерно, понимал, как мы видели, еще Гиббс. — С.Х.), так же как и другие характеристики атомов, в силу квантового характера строения материи. Поэтому энтропия является вполне объективной характеристикой системы, которую всегда можно вычислить, если известен состав смеси (в том-то и состоит суть дела, что какой состав приписать данной смеси, зависит не только от объективных свойств этой смеси, но и от объективных возможностей эксперимента. — С.Х.). Последний же обычно известен, если нас интересуют процессы смешения. Если же состав смесей постоянен, то всегда энтропия смешения является константой, несущественной для вычислений" (там же, с. 127).

Д. Хэстенс [128] обсуждает вопрос о физическом основании неразличимости идентичных частиц. Мы видели в гл. 1, что одно такое основание дала квантовая физика, — это соотношение Гейзенберга и вытекающая из него невозможность трассирования, т.е. индивидуализации частиц¹. Хэстенс показывает, что "принцип неразличимости идентичных частиц есть необходимое условие для согласия между экспериментальным (т.е. феноменологическим или термодинамическим. — С.Х.) и статистическим описаниями. . . Поэтому нет никакой особенности в этом отношении квантовой теории, и использование этого принципа совершенно оправдано уже в классической статистической механике" [128, с. 840].

Ход рассуждений Хэстенса таков. Рассматривая смешение идеальных газов, Хэстенс допускает ошибку, аналогичную ошибке Каспера и Фрайера (см. разд. 1 гл. 3), и полагает, что парадоксальный скачок энтропии смешения возникает вследствие перехода от термодинамического рассмотрения к статистическому. Скачок устраняется, добавляет Хэстенс, если ввести принцип неразличимости идентичных частиц. Он пишет в связи с этим: "Если одинаковые газы при равных температуре и давлении смешиваются, здесь нет изменения экспериментальной (т.е. термодинамической. — С.Х.) энтропии. Как хорошо известно, это расходится с результатами, полученными для статистической энтропии, если частицы полагаются различными (речь идет о "неисправленной" классической статистике. — С.Х.). Но уничтожение статистической энтропии смешения может быть достигнуто включением [invoking] *принципа неразличимости идентичных частиц*, то есть исключением перестановок идентичных частиц" (там же).

Пока Хэстенс не говорит еще чего-нибудь нового. Свой вклад в решение парадокса Гиббса Хэстенс вносит, когда говорит о неквантовой природе принципа неразличимости идентичных частиц, об определении различимости или неразличимости частиц возможностями эксперимента. Природа [meaning] неразличимости "определена, — пишет Хэстенс, — природой [nature] эксперимента, которым может быть преобразована [performed] система" (с. 841).

"Две частицы различимы, — добавляет Хэстенс, — если они всегда могут быть разделены фильтром. Но каждый физический инструмент имеет конечную разрешающую силу. Таким образом, селективное разделение частиц фильтром оказывается неопределенным процессом, если физические свойства частиц слишком подобны. Как показал Ланде, эта точка зрения должна быть принята во внимание при обсуждении парадокса Гиббса" (с. 842).

Таким образом, по Хэстенсу, частицы следует считать неразличимыми, если они неразделимы данным фильтром. При этом он, совсем как Тер Хаар и Вергеланд, подчеркивает единство объективного и субъективного при определении того, различимы или неразличимы данные частицы: "Измерение неразличимости зависит от свойств фильтров в такой же степени, как и от свойств фильтруемых частиц" (там же).

Но далее Хэстенс говорит нечто, в сущности, прямо противоположное. Непосредственно продолжая последнюю процитированную нами фразу, Хэстенс пишет: "Это ставит основную проблему анализа характеристик

¹ Уточнение этого тезиса дается в разд. 3 гл. 9, в котором показывается, что соотношение Гейзенберга не позволяет лишь "абсолютно точное" трассирование. В принципе же индивидуализация частиц допускается и квантовой механикой.

физического фильтра. Возможно ли сконструировать систему фильтров, которая бы привела к возрастанию энтропии". "Пройдет долгое время до того, — пишет он далее, — как на эти вопросы будут получены адекватные ответы" (там же).

Таким образом, если различимость для Хэстенса — продукт взаимодействия объекта и прибора, то энтропия смешения — в основном продукт прибора. Для Хэстенса характерно, следовательно, смешение равновесия системы объект—прибор в сторону прибора и связанное с этим объективизирование фильтра. Понятно, что сами по себе фильтры не увеличивают энтропию системы, но следует говорить, что величина энтропии смешения характеризует и объект и прибор и при определении ее значения играют роль оба эти полюса. Так и говорят Тер Хаар и сам Хэстенс в отношении неразличимости.

Основное значение работы Хэстенса состоит, таким образом, в том, что он указал на "экспериментальную" природу неразличимости частиц, на то, что статистика неразличимых частиц ("исправленная" классическая статистика) имеет свое физическое основание не только в области квантовых представлений, но уже в рамках классической физики. Это основание, как показал Хэстенс, состоит в ограниченности возможностей эксперимента (ср. разд. 2 гл. 7).

Р.П. Поппавский [71] независимо по-видимому, от Варшавского и Шейнина, чье решение было рассмотрено выше, дает решение парадокса Гиббса, аналогичное решению этих авторов. При рассмотрении смеси молекул, находящихся в основном и возбужденном состояниях, он рассчитывает негэнтропию $\Delta N (= -\Delta S)$ разделения смеси, трактуя ΔN как "среднюю информацию, полученную при отделении одной молекулы" [71, с. 75]. Поскольку число молекул, находящихся в возбужденном состоянии с энергией возбуждения $h\nu$, зависит от величины $h\nu/T$, где T — температура, Поппавский получает для произвольного $x = h\nu/T$

$$\Delta N = \ln(1 + e^{-x}) + x e^{-x} / (1 + e^{-x}).$$

Затем Поппавский вводит "надежность разделения" $1/w$, говоря, что "всегда имеется вероятность w броуновского перехода невозбужденной молекулы в область, предназначенную для возбужденных (и наоборот)". Поппавский выписывает соответствующее слагаемое

$$\Delta I^* = w \ln(1/w) + (1 - w) \ln[1/(1 - w)],$$

равное, как он пишет, "потере информации из-за теплового движения" (там же).

2. ИТОГИ

Резюмируя итоги операционального этапа, следует указать, что на этом этапе дается решение всех заключенных в парадоксе Гиббса вопросов, реализующее потенции, содержащиеся в решениях предыдущих этапов.

Первый вопрос: что такое смесь разных идеальных газов в отличие от "смеси" одинаковых? *О т в е т:* определение смеси разных газов в отличие от "смеси" одинаковых опирается на использование не различия газов, но их различимости, связанной не только со свойствами газов, но и со

свойствами прибора, посредством которого исследуется смесь. Это означает, в частности, что один и тот же газ может рассматриваться как смесь газов (если прибор различает компоненты) и как чистый газ (если прибор их не различает).

Второй вопрос: как обеспечить предельный переход от смешения разных газов к "смешению" одинаковых по энтропии смешения? О т в е т: переход от смеси разных газов к "смеси" одинаковых является, по сути дела, переходом от различимых компонент смеси к неразличимым. Поскольку различимость газов не носит дискретного характера ввиду классичности прибора, то и указанный переход является в общем случае непрерывным и описывается формулами для энтропии смешения (6.5) и (6.10), полученными выше информационным и статистическим путями. Формула (6.10) будет получена в разд. 1 гл. 9 обычными статистическими средствами как частный случай более общего выражения, в разд. 3 гл. 7 с помощью формализма Джейнса, лежащего в основании информационной физики, а в разд. 3 гл. 9 — на основе соображений, связанных с использованием статистики частично различимых частиц.

Третий вопрос: почему величина скачка энтропии смешения не зависит от природы смешиваемых газов, от степени их подобия? О т в е т: парадоксальное слагаемое энтропии смешения не зависит от природы смешиваемых газов потому, что имеет смысл информации, необходимой для разделения смеси разных газов на первоначальные компоненты при использовании идеального опознающего устройства, дающего максимально возможную информацию о газах. В общем случае информация, необходимая для разделения частично различимых компонентов смеси, определяется выражениями (6.5) и (6.10).

Если прибегнуть к метафоре и представить парадокс Гиббса в виде луковичы, то можно говорить о том, что каждый этап его истории снимал с этой луковичы очередной слой, так что в результате последнего этапа парадокс Гиббса исчез, т.е. оказался полностью решенным.

Некоторые операциональные соображения о парадоксе Гиббса в развитие изложенных в настоящей главе даются в разд. 1 гл. 9.

Глава 7

ОПЕРАЦИОНАЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ФИЗИКЕ И РОЛЬ ПАРАДОКСА ГИББСА В ИХ СТАНОВЛЕНИИ

Как показала история парадокса Гиббса, полное его решение оказалось невозможным без подключения представлений о взаимодействии прибора и объекта. Закономерен вопрос, в какой мере парадокс Гиббса ответствен за развитие этих представлений в физике. Не ответив на этот вопрос, невозможно уяснить место и роль парадокса Гиббса в развитии физических представлений, т.е. останется невыполненной основная задача настоящего исследования.

Ответ на этот вопрос, которому посвящена настоящая глава, невозможен без хотя бы краткого очерка развития физических представлений о взаимо-

действии прибора и объекта. В последующих разделах будут рассмотрены три (возможно, не единственные) направления, по которым эти представления проникают в физику, а затем они будут сопоставлены в развитии с парадоксом Гиббса.

1. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ НАПРАВЛЕНИЕ РАЗВИТИЯ ОПЕРАЦИОНАЛЬНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

В квантовую теорию обсуждаемые представления проникли через квантовомеханические представления об измерении, отталкивающиеся от соотношения неопределенности, введенного В. Гейзенбергом в 1927 г., и принципа дополнительности, изложенного впервые Н. Бором в том же году. Здесь речь идет главным образом об ограничениях, накладываемых соотношением Гейзенберга $\Delta q \Delta p \geq \hbar$ на возможность одновременного измерения нескольких физических величин.

Интерес к концептуальным основам квантовой физики связан со все большим распространением понимания необходимости ее развития на основе каких-то новых идей и принципов. Эти вопросы обсуждались, например, на Триестском симпозиуме по физике (см. обзор в [89]).

В частности, было показано, что квантовая теория не объясняет существования дискретных величин, так как в рамках ее формализма не получены значения констант взаимодействия, а принцип дополнительности не решает дилемму прерывности—непрерывности, но лишь указывает способ работы на этой концептуальной платформе [89, с. 138].

Характерно, что в поисках идей, которые могли бы перевооружить квантовую теорию, широко обсуждается проблема измерения. Возможно, это связано с изменением представлений о делимости вещества, что хорошо охарактеризовал Гейзенберг. "До сих пор были убеждены, — сказал он, — что существуют только две альтернативы. Либо можно делить вещество снова и снова на все более мелкие и мелкие куски, либо вы не можете делить его до бесконечности, и тогда вы приходите к наименьшим частицам. Теперь же мы вдруг обнаруживаем, что существует и третья возможность: мы можем делить вещество снова и снова, но мы никогда не получим более мелких частиц, так как новые частицы мы создаем посредством энергии, и, поскольку мы имеем дело с рождением пар, этот процесс может продолжаться без конца. Таким образом, возникло естественное, но парадоксальное представление об элементарной частице как о составной системе элементарных частиц" (там же, с. 135).

По-видимому, описанное Гейзенбергом изменение представлений о делимости и "составности" элементарных частиц может в какой-то мере объяснить также и увеличившееся в последние годы внимание к измерению: в каком-то случае данная элементарная частица предстает как смесь одних частиц, а в каком-то другом — как смесь других. И из каких частиц состоящей будет выглядеть данная частица — это вопрос, связанный не только с природой данной частицы, но и с природой измерительных приборов. Представления о взаимодействии прибора и объекта, таким образом, оказываются связанными не только с проблемой одновременного измерения нескольких квантовомеханических величин, но с и ограниченностью всякого измерения вообще, с зависимостью результатов измерения от возможностей эксперимента.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ

В работах этого направления вопрос об ограниченном характере всякого измерения ставится несколько в ином ракурсе.

Отметим в этой связи работы Л. Бриллюэна [22] и М. Борна [19, 20]. Эти авторы проводят мысль о неистребимости ошибки при измерении любой физической величины. Бриллюэн показывает, опираясь на свой негэнтропийный принцип информации, что экспериментальные ошибки измерения не просто практически неизбежны, но теоретически необходимы, составляют неотъемлемую часть экспериментального метода. Никакое измерение, показывает Бриллюэн, невозможно без установления взаимодействия между объектом и измерительной аппаратурой, которое возмущает объект, порождает неопределенности в его поведении и ошибки в его измерении. Однако это же взаимодействие и открывает путь для поступления информации к исследователю. Измерение любой физической величины связано, утверждает Бриллюэн, с потреблением энергии, и чем больше точность измерения, тем больше требуется энергии для этого измерения. Бесконечно точное измерение требует в пределе бесконечно большой энергии, что в принципе недостижимо.

Существенна та часть концепции Бриллюэна, в которой он настаивает на необходимости непосредственного включения экспериментальных ошибок в теорию. "Эти неизбежные ошибки, — говорит он, — должны включаться в теорию, поскольку они есть существенная часть наших познаний об окружающем мире" [22, с. 160]. На примере классической системы Бриллюэн показывает, как оставление ошибок эксперимента "за бортом" теории приводит к ее неудовлетворительности и прямой ошибочности. Учет факта задания начального состояния этой системы непременно с некоторыми ошибками приводит к выводу об ограниченности и даже к невозможности предсказания поведения этой системы в будущем. Чем более далекое будущее мы беремся предсказывать, тем меньше смысла имеет наш прогноз — вывод, который невозможно было бы получить при пренебрежении взаимодействием прибора и объекта. Получаемый при игнорировании ошибок, с которыми задаются начальные параметры системы, вывод об абсолютной предсказуемости поведения классической системы (лапласовский детерминизм) оказывается несостоятельным.

Аналогичные идеи развивает и М. Борн в статьях [19, 20]. Он указывает, что неустранимость ошибок приводит к необходимости "одеть", как он говорит, классическую механику в "статистическое одеяние" [19, с. 451—452]. Борн выполняет анализ проблемы начальных значений, проведенный им самим и Бриллюэном, анализом этой проблемы в квантовой механике.

3. ИНФОРМАЦИОННОЕ НАПРАВЛЕНИЕ. ФОРМАЛИЗМ ДЖЕЙНСА И ПАРАДОКС ГИББСА

Параллельно подходу Бриллюэна и Борна развивается так называемый теоретико-информационный подход, или, иначе говоря, информационная физика, которая имеет свою предысторию и свою историю. Ее предыстория: в 1949 г. К. Шеннон дал формальную связь теории информации со статистической механикой; в 1953 г. Л. Бриллюэн показал, что выводы

теории информации тождественны выводам статистической механики (см. [88, с. 6]). История информационной физики начинается со статьи Е.Т. Джайнса 1957 г. "Теория информации и статистическая механика" [135], в которой он предложил формализм статистической физики, построенный на основе понятий теории информации. М. Трайбус, по-видимому, первый написал курс информационной термодинамики с использованием в основном формализма Джайнса [88]. Этот формализм в применении к классической и квантовой физике обсуждается в работах [107, 124, 125, 164 и др.] (см. также разд. 4 гл. 1).

Лежащий в основании информационной физики формализм Джайнса использует восходящую к Гиббсу хорошо известную идею, на основе которой Э. Шредингер построил свою статистическую термодинамику [104]. Эта идея состоит в максимизации выражения для энтропии с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа, в установлении отсюда вида распределения вероятностей и отождествлении различных параметров этого распределения с теми или другими физическими величинами. То новое, что внес Джайнс, состоит в информационной трактовке максимизируемого выражения для энтропии и всего формализма.

Трайбус излагает формализм Джайнса так (см. [104, с. 89–90]):

(Мы можем вкратце изложить метод его применения следующим образом:

а) перечислить все микросостояния и обозначить символом вероятность каждого из них;

б) перечислить все, что известно о "средних значениях" величин, связанных с системой;

в) выразить средние значения в виде следующих уравнений:

$$\sum_i p_i g_r(X_i) = \langle g_r \rangle,$$

где X является признаком, который служит для идентификации состояния, а X_i — значение X , свойственное состоянию i ; $g_r(X)$ — функция X ; $\langle g_r \rangle$ — известное среднее значение;

г) использовать уравнения для средних значений и дополнительное уравнение

$$\sum_i p_i = 1;$$

д) максимизировать энтропию

$$S = -K \sum_i p_i \ln p_i;$$

е) окончательное распределение вероятностей задается выражением

$$p_i = \exp [-\lambda_0 - \lambda_1 g_1(X_i) - \lambda_2 g_2(X_i) - \dots];$$

ж) "нулевой" множитель Лагранжа определяется как

$$\lambda_0 = \ln \sum \exp [-\lambda_1 g_1(X_i) - \lambda_2 g_2(X_i) - \dots];$$

з) математические ожидания $\langle g_r \rangle$ выражаются формулой

$$\langle g_r \rangle = -\partial \lambda_0 / \partial \lambda_r;$$

и) дисперсия величины g_r задается в виде

$$\sigma^2(g_r) = \partial^2 \lambda_0 / \partial \lambda_r^2;$$

к) энтропия (неопределенность) находится по формуле

$$S_{\text{макс}} = K \lambda_0 + K \sum_r \lambda_r \langle g_r \rangle;$$

л) наконец, если функция g_r (а не $g_1, g_2, \dots, g_{r-1}, g_{r+1}, \dots$) зависит от другого параметра, например Y , т.е. $g_r = g_r(X, Y)$, то

$$\langle \partial g_r / \partial Y \rangle = \frac{1}{\lambda_r} \partial \lambda_0 / \partial Y \rangle).$$

Конечно, термин "информация" до сих пор разными авторами трактуется по-разному. В настоящем контексте нам представляется целесообразным интерпретировать понятие информации как непосредственно связанное с представлениями о наблюдателе, который располагает информацией о данной системе или приобретает ее, экспериментируя с этой системой (см. разд. 4 гл. 1). Нам представляется в этой связи, что информационная физика имеет определенные потенции в плане включения представлений о взаимодействии прибора и объекта в физическую теорию. Формализм Джейнса предоставляет возможность при выводе уравнений и расчете параметров, описывающих данную физическую систему, *явным образом* записывать ту или другую информацию, известную о системе. Уровень информированности, закладываемый в формализм Джейнса, диктуется, с одной стороны, природой системы, с другой — существующими в данное время физическими теориями, с третьей — уровнем развития экспериментальной техники.

Таким образом, информационная физика, формализм Джейнса — это один из возможных путей непосредственного включения представлений о взаимодействии прибора и объекта в физическую теорию. Однако заложенные в этом отношении в информационной физике потенции пока не раскрываются достаточным образом, информационный язык часто рассматривается как эквивалент традиционному физическому языку, но не как средство и путь внесения в физическую теорию "операциональных" элементов.

В рамках формализма Джейнса может быть рассмотрен, в частности, и парадокс Гиббса. Действительно, пусть X является признаком, по которому газ A отличается от газа B . Пусть далее $g(X)$ — функция X такая, что

$$g(X_1) = g(X_A) = a, \quad g(X_2) = g(X_B) = b. \quad (7.1)$$

Пусть, кроме того, нам дана смесь газов и мы знаем, что в смеси могут присутствовать только газы A и B , а не какие-нибудь другие, однако нам неизвестно, какие газы смешаны в данном случае — разные или одинаковые. Мы идентифицируем одну молекулу смеси за другой посредством соответствующего экспериментального устройства, и пусть w — вероятность идентификации произвольной молекулы смеси как, скажем, A . Тогда для среднего значения $g(X)$, которое нам дает эксперимент, имеем, очевидно,

$$\langle g \rangle = a w + b (1 - w). \quad (7.2)$$

Формализм Джейнса предлагает далее максимизировать энтропию

$$S = -K \sum_i p_i \ln p_i \quad (7.3)$$

с учетом (7.2) и условия нормировки

$$\sum_i p_i = 1 \quad (7.4)$$

методом неопределенных коэффициентов Лагранжа. Для этих коэффициентов обычным путем получаем уравнения

$$-\ln p_1 - \lambda a + \lambda_0 = 0, \quad -\ln p_2 - \lambda b + \lambda_0 = 0, \quad (7.5)$$

которые следует решать совместно с уравнениями (7.4) и

$$p_1 a + p_2 b = \langle g \rangle. \quad (7.6)$$

"Забывая" о том, что в данном случае значения p_1 и p_2 можно вычислить просто из уравнений (7.4) и (7.6), "раскручиваем" формализм Джейнса, находим множители Лагранжа:

$$\lambda_0 = \frac{b}{a-b} \ln \frac{\langle g \rangle - b}{a-b} - \frac{a}{a-b} \ln \frac{a - \langle g \rangle}{a-b},$$

$$\lambda = \frac{1}{b-a} \ln \frac{\langle g \rangle - b}{a-b} - \frac{1}{b-a} \ln \frac{a - \langle g \rangle}{a-b} \quad (7.7)$$

и, подставляя их в

$$p_i = \exp [\lambda_0 - \lambda g(X_i)], \quad (7.8)$$

получаем

$$p_1 = w, \quad p_2 = 1 - w. \quad (7.9)$$

Отсюда максимизированное выражение для энтропии:

$$S_{\text{макс}} = -K [w \ln w + (1 - w) \ln (1 - w)]. \quad (7.10)$$

Величина (7.10), очевидно, имеет смысл энтропии "системы", состоящей из одной молекулы, относительно которой достоверно неизвестно, принадлежит ли она к газу A или же к газу B . Для системы из $2N$ таких молекул величина (7.10), умноженная на $2N$, имеет, как это легко видеть, смысл энтропии смешения, точнее, его парадоксального слагаемого $\Delta S'$. Таким образом, отождествляя K с постоянной Больцмана, получаем для энтропии смешения "операциональное" выражение (6.10).

То обстоятельство, что формализм Джейнса "прокручивается" при выводе формулы (6.10) в значительной степени "вхолостую", здесь не существенно: тождественность результата, полученного посредством формализма Джейнса "накатанным" путем, каким в рамках этого формализма выводятся все соотношения статистической физики, с операциональным выражением (6.10) представляется нам аргументом в пользу операциональной точки зрения на парадокс Гиббса.

4. МЕСТО И РОЛЬ ПАРАДОКСА ГИББСА В ФИЗИКЕ

В современной физике происходит постепенное слияние трех охарактеризованных выше направлений, по которым представления о взаимодействии прибора и объекта проникают в физику. Такое их объединение, как показывает проведенный историко-научный анализ решений парадокса Гиббса, происходит и в ходе решения этой задачи. В самом деле, мы видели (см. разд. 1 гл. 2), что в парадоксе Гиббса заключены три вопроса.

Более всего физиков на протяжении всей истории парадокса Гиббса интересует второй вопрос, т.е. вопрос о предельном переходе от смешения разных газов к "смешению" одинаковых. Проблема предельного перехода решалась путем привлечения статистики неразличимых частиц. Поначалу эта статистика не имела физического обоснования (работы Гиббса), затем такое обоснование было предложено на основе квантовомеханических представлений об ограничении возможностей точного измерения одновременно нескольких величин, связанных с соотношением Гейзенберга. Операциональный этап заставил пересмотреть ответ на второй вопрос: оказалось, что статистика неразличимых частиц может иметь обоснование, не сводящееся к квантовомеханическому и связанное с ограниченностью возможностей точного измерения уже одной физической величины.

Подчеркнем, что здесь идет прежде всего речь о классической Больцмановской статистике. В определенной мере это касается, однако, и квантовых статистик — Больцмановской, Ферми—Дирака и Бозе—Эйнштейна. В квантовой механике, как и в классической, из тождественности частиц не следует их неразличимость, тождественные частицы могут быть различными, могут быть неразличимыми и могут быть различимыми в какой-то степени, определяемой свойствами частиц и разрешающей силой прибора, с помощью которого мы прослеживаем траектории отдельных частиц (см. об этом разд. 3 гл. 9). Конечно, квантовые статистики в общем случае невыводимы на основе одних только операциональных представлений в рамках классической физики. Особенно это касается статистики Ферми—Дирака. Но все эти статистики допускают "операциональные" обобщения (см. разд. 3 гл. 9).

Мы видели, что парадокс Гиббса активно участвует в формировании различных физических статистик. Действительно, когда Больцман создавал свою классическую статистику различимых частиц, парадокс Гиббса не был еще известен в Европе. Во всех же последующих наиболее важных для теории статистик работах — Гиббса (классическая статистика неразличимых частиц), Эйнштейна (квантовая статистика неразличимых частиц бозе-газа) и Ферми (квантовая статистика неразличимых частиц ферми-газа) — самым существенным образом задействован парадокс Гиббса, на котором отрабатывались все эти статистики. Более того, мы приводили прямые свидетельства тому, что парадокс Гиббса в определенной мере *стимулировал* авторов новых статистик.

"Загадочная" роль парадокса Гиббса в создании различных статистик вполне понятна: в обсуждении парадокса существенную роль играют понятия различимости и неразличимости частиц, исходные и при разработке любой статистики. Потому новые статистики в своих истоках так тесно и связаны с парадоксом Гиббса: на простом примере смешения идеальных газов различимых или неразличимых частиц удобнее всего было апробировать новые статистики.

Ответ на второй вопрос, заключенный в парадоксе Гиббса, т.е. вопрос о природе различия смешиваемых газов, потребовал разделения и переосмысления понятий *различия* и *различимости* частиц. И если на первых этапах решения парадокса Гиббса, включая квантово-статистический, *понятие различимости выводилось из понятия различия*, то на операциональном происходит необходимый сдвиг в сознании исследователей, и

теперь уже *понятие различия выводится из понятия различимости*. В зависимости от того, позволяют или не позволяют опознающие устройства различать молекулы смешиваемых газов, они будут считаться различными или тождественными. Оказалось, таким образом, что основание для того, чтобы данные газы принять разными или одинаковыми, лежит не только в свойствах этих газов, но и в принципиальной ограниченности возможностей эксперимента.

Ответ на третий вопрос, заключенный в парадоксе Гиббса, т.е. вопрос о независимости от рода газов парадоксального скачка энтропии смешения, потребовал привлечения не только операциональных, но и информационных представлений. Оказалось, во-первых, что в общем случае величина энтропии смешения (точнее, ее парадоксального слагаемого $\Delta S'$) непрерывно изменяется от нуля до $kN \ln 2$ и определяется наряду со свойствами смешиваемых газов еще и параметрами опознающего устройства, используемого для идентификации частиц газов. Оказалось, во-вторых, что максимальная величина энтропии смешения $kN \ln 2$ соответствует приближению "абсолютно точного" опознающего устройства, а сама эта величина не зависит от природы газов потому, что имеет смысл информации, необходимой для разделения газов в рамках этого приближения.

Таким образом, значение парадокса Гиббса для физики состоит не только в его непосредственном участии в создании основных физических статистик, но и прежде всего в том, что обсуждение парадокса способствует формированию физических представлений о взаимодействии прибора и объекта. Происходит синтез трех направлений развития этих представлений в физике — квантовомеханического, экспериментального и информационного.

Можно понять причины, по которым именно парадокс Гиббса — казалось бы, заурядная и периферийная задача — играет столь заметную роль в формировании физических статистик и представлений о взаимодействии прибора и объекта: здесь в чистом виде выделяется физическая величина — энтропия смешения бальмановских идеальных газов — полностью "операциональной" природы и потому остающаяся непонятной без обращения к соответствующим представлениям. Именно поэтому *парадокс Гиббса оказался идеальным "полигоном" для отработки операциональных представлений*.

Таким образом, парадокс Гиббса — это задача, нацеленная на представления о взаимодействии прибора и объекта. История парадокса демонстрирует потребность в выработке у физики и у физиков своеобразной "рефлексии на прибор". Другими словами, речь идет о необходимости развертывания операциональных представлений в особый физический подход. Основные черты этого подхода изучаются в следующих главах.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ ОПЕРАЦИОНАЛЬНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

В предыдущих главах было показано, что в ряде интерпретаций и решений парадокса Гиббса существенную роль играют физические представления о взаимодействии прибора и объекта. Хотя эти представления развиваются в физике уже давно, они являются все же сравнительно непривычными, поэтому целесообразно обсудить их методологические основания и оценить перспективы их развития.

В настоящем исследовании представления о взаимодействии прибора и объекта обозначаются иногда для краткости за неимением другого термина операциональными. Термин этот, даже взятый в кавычки, нельзя, конечно, признать удачным, поскольку он вызывает ненужные ассоциации с операционализмом — одним из главных течений в так называемой философии науки. Операционалисты — Н. Кемпбелл, П.В. Бриджмен, Ф. Франк и др., — «отвечая на основной вопрос философии, первичным объявляют "опыт", включая в содержание этого понятия и ощущения, и эксперимент, и логические действия, рассматривая все их как совокупность операций субъекта. При этом операции представляются не как средство обнаружения различных свойств объекта, а как единственная реальность» [46, с. 145].

В отличие от операционалистских физические представления о взаимодействии прибора и объекта базируются на марксистской концепции практической природы взаимодействия познающего субъекта и объекта познания. Исходным пунктом здесь является первый тезис К. Маркса о Л. Фейербахе, в котором говорится: «Главный недостаток всего предшествующего материализма — включая и феербаховский — заключается в том, что предмет, действительность, чувственность берется только в форме *объекта*, или в форме *созерцания*, а не как *человеческая чувственная деятельность, практика*, не субъективно...» [1, с. 1].

В этом тезисе Маркс, исходя из материальности человеческой практики, включает осуществляющего эту практику субъекта в состав объективной реальности. Тем самым впервые была указана двойная роль субъекта в процессе познания. С одной стороны, субъект выступает как познающий субъект, с другой стороны, субъект как субъект действия выступает как объект познания.

«Философское решение проблемы активности субъекта, — пишет П.В. Копнин, — в предметно-практическом и в теоретическом смысле в принципе было дано К. Марксом в тезисах о Фейербахе, но у К. Маркса оно вытекало главным образом из обобщения развития истории философии, а не из анализа собственно научного знания, в частности естественнонаучного. И во времена, когда господствовала ньютоновская физика, первый тезис К. Маркса о Л. Фейербахе казался даже странным, якобы выступающим против объективности сознания и основной теоретико-познавательной посылки материализма, что объект знания существует вне и независимо от познающего субъекта. Но вот в XX в. физика в форме квантовой механики пришла к этому независимо от хода развития философии» [47, с. 88].

В квантовой механике были сформулированы идеи, связанные с принципом дополнительности и соотношением неопределенностей. Однако, после того как акт измерения самым непосредственным образом вторгся в физическую теорию, многие из физиков "зашли в тупик, стали отрицать объективный характер физического познания", "они не могли понять, как можно говорить об объективном познании, когда предмет знания дается в форме человеческой деятельности, практики, включающей в себя активное воздействие субъекта на предмет познания" (там же).

Общие вопросы соотношения объективного и субъективного в процессе познания исследуют в своих работах П.В. Копнин [47], В.А. Лекторский [56], И.С. Алексеев [4—6], А.С. Кармин и И.А. Майзель [41], Н.И. Сычев [83] и др. Стоя на марксистских позициях, эти авторы решают эту проблему на основе представлений о человеческой деятельности и субъекте познания как неотъемлемой части объективной реальности.

Исходным пунктом марксистской концепции познания является признание независимости существования объективного мира от субъекта. При этом в объективную реальность включаются, как на это указал К. Маркс в первом тезисе о Фейербахе, не только материальные объекты природы, но и материальная деятельность субъекта и сам субъект, который в силу сказанного приобретает определенные объективные характеристики. Поэтому в качестве объекта познания могут выступать и материальные объекты природы, и материальная деятельность субъекта, выступающего, с другой стороны, как субъект познания. Именно это отмеченное выше раздвоение субъекта и осложняет проблему взаимосвязи объекта и субъекта в процессе познания.

Эта сложность проявляется прежде всего в том, что *объект познания в определенной степени оказывается зависящим от субъекта познания. Во-первых*, как стало бесспорным с появлением квантовой механики и ее принципа дополнительности и соотношения неопределенности, *познающий субъект возмущает объект познания*. А.С. Кармин и И.А. Майзель, например, пишут в связи с этим: «... в любом случае акт познания направлен на некоторый срез действительности, создаваемый человеческой деятельностью, и невозможен без определенного возмущения структуры объекта. Следовательно, объект вторгается в познаваемый им мир, образует один из его компонентов, и объект познания предстает перед исследователем не как чисто внешнее, данное в результате более или менее случайного соприкосновения, не в "сыром", естественном виде, а в известной степени как продукт его материальной деятельности» [41, с. 5]. И далее: «Говорить об объекте познания "как таковом", рассматривать его в отрыве от познающего субъекта становится бессмысленным, если, разумеется, иметь в виду именно объект познания, а не просто объект объективной действительности. Объект вычленяется из действительности активно действующим субъектом и в определенной степени формируется им. Соответственно субъект незримо присутствует в созданной им картине действительности, иными словами, при всех условиях субъективные моменты органично включаются в знание об объекте». «Перед человеком предстает не "чистый" объект, а система "объект—субъект". Грань между ее компонентами существует, но не является абсолютной. Специфические характеристики каждого из них улавливаются, но противопоставление

их относительно и условно. Конечно, человек познает при этом прежде всего внешний мир, но вместе с тем он познает и себя, и свою гео- и антропоморфную "тень", которую он отбрасывает на изучаемые объекты» (там же, с. 6, 12).

Концепция возмущения познающим субъектом объекта познания лежит, по сути дела, в основании современной интерпретации и физиками, и философами соотношения неопределенности Гейзенберга, связавшего микрообъект как объект изучения с прибором. Б.М. Кедров, например, говорит об "элементарном взаимодействии" исследуемого микрообъекта и другого микрообъекта, которым познающий субъект "обстреливает" первый с целью измерения его координат или импульса. При этом под "элементарным взаимодействием" Кедров понимает такое взаимодействие, которое "при данных условиях, в пределах данного круга явлений, уже не поддается больше даже в нашей абстракции дальнейшему расчленению на отдельные стороны с их последующим выражением в форме обычных причинных отношений" [43, с. 275].

Во-вторых, объект познания зависит от деятельности субъекта познания в своей конкретной определенности, т.е. в "срезе", в каком он предстает перед познающим субъектом. Конечно, объект в самом факте своего существования независим от познающего субъекта в любой из своих конкретных определенностей, в любом из своих "срезов". Но выбор "среза" объекта, выбор той конкретной определенности из всего "веера" конкретных определенностей объекта, которую принимает во внимание познающий субъект, детерминирован конкретной определенностью деятельности познающего субъекта. Поэтому конкретная определенность объекта познания, как она предстает перед познающим субъектом, зависит от этого субъекта.

Таким образом, объект познания неразрывно связан с субъектом познания в человеческой деятельности. Поскольку субъект познания видит перед собой не объекты как они есть сами по себе, а лишь объекты как они предстают перед ним, постольку устанавливаемое им знание, описывая взаимодействие объекта и субъекта познания, носит не только объективный, но и субъективный характер. Любое даваемое наукой знание субъективно в той мере, в какой оно определяется объективной природой субъекта познания. И объективно в той же мере. Субъективность научного знания сама по себе объективна, будучи детерминирована объективной природой субъекта как объекта познания.

В ходе "материального практического воздействия на внешний объективный мир, — пишет И.С. Алексеев, — последний как бы отвечает (утвердительно или отрицательно) на вопросы, задаваемые ему с помощью субъективных понятий, — допуская или не допуская осуществления целей, поставленных человеком перед собой" [6, с. 214—215]. Рефлексивное осознание человеком своей деятельности, продолжает Алексеев, ее целей, средств, удачных или неудачных результатов приводит в конце концов к тому, что, — цитирует он В.И. Ленина, — "практика человека, миллиарды раз повторяясь, закрепляется в сознании человека фигурами логики. Фигуры эти имеют прочность предрассудка, аксиоматический характер именно (и только) в силу этого миллиардного повторения" [2, с. 198]. "Противоречие между объективным и субъективным, — продолжает Алек-

сеев, — разрешаясь и снова воспроизводясь в ходе человеческой деятельности, является главным фактором, обеспечивающим ее самодвижение (саморазвитие)” [6, с. 215–216].

Во взаимодействии объекта и субъекта в процессе познания существенны обе взаимодействующие стороны, и недоучет любой из них приводит к методологическим перекосам. Преувеличение роли субъекта означает крен в сторону субъективизации знания, который допускают, например, операционалисты, и в частности П.В. Бриджмен (см. разд. 1 гл. 6) в своей теории операциональных определений. Полное игнорирование или недостаточный учет активной роли познающего субъекта связаны с трактовкой субъекта и объекта как самостоятельных в ходе познания данностей, характеристики которых не зависят друг от друга. Такая методологическая установка, иногда называемая *объектной*, метафизична по своей сути и — крайности сходятся — также связана с субъективизацией знания: “...метафизический материализм лишь на словах объявляет непримиримую войну субъективизации природы. На самом деле он (ложной объективизацией) привносит субъективные моменты, извращающие объективный характер внешнего мира” [64, с. 265–266].

Субъект познания, имея дело непосредственно с объектами, как они *предстают перед ним*, на каждом очередном этапе познания относит познаемые им законы к объектам, как они *есть сами по себе*. В начале каждого очередного этапа познания данного объекта субъект отождествляет даваемый существующим знанием образ объекта с самим объектом. Однако рефлексивное осознание субъектом своей деятельности, удачных или неудачных результатов приводит его к следующему этапу, когда он “осознает отличие... знания от объекта... Объект оказывается богаче его образа, который до сих пор некритически принимался как тождественный с ним” [56, с. 110]. Осознав субъективный характер используемого им до сих пор образа объекта, субъект познания предпринимает усилия, чтобы снять субъективность. На этом он временно успокаивается, относя выработанный им новый образ к самому объекту. На следующем этапе субъект под давлением практики вновь осознает относительность, субъективность теперь уже нового образа объекта и т.д. В начале каждого очередного этапа познания объект и субъект познания разделены, противопоставлены друг другу, в его конце противоположность объективного и субъективного снимается, с тем чтобы вновь проявиться на следующем этапе.

Из сказанного должен быть сделан следующий вывод: *операциональные физические представления являются не более чем приложением к физическому знанию марксистской концепции соотношения субъекта и объекта познания*. В соответствии с этой концепцией отнесение физического знания о данном объекте целиком к этому объекту, как он есть сам по себе, оправдано лишь на определенном этапе познания объекта. За этим этапом всегда следует этап осознания неадекватности сложившегося образа объекта, того, что этот образ описывает не объект сам по себе, но лишь объект во взаимодействии с познающим субъектом.

Именно осознанию относительности количественного определения энтропии, зависимости этого определения от субъекта познания соответствует операциональный этап в развитии понятия энтропии. Осознанию наличия субъективной компоненты в природе парадоксального слагаемого энтро-

пии смешения газов отвечает операциональный этап истории решений парадокса Гиббса.

В развитии парадокса Гиббса проявляют себя общие закономерности процесса познания. На начальном этапе существования парадокса, пока мы не пытаемся объяснить независимость парадоксального скачка энтропии смешения от рода газов, наш уровень знания полностью нас устраивает и скачок может быть полностью отнесен на счет смеси газов, образ объекта отнесен к объекту, объект и субъект разделены. Но вот мы задаемся этим вопросом, и объективная форма знания перестает уже срабатывать, независимость парадоксального скачка энтропии смешения от рода газов оказывается необъясненной. Становится ясна нерасчлененность объекта и субъекта, явно выраженная уравнением (6.10) с фигурирующей в нем вероятностью идентификации частиц w , которую невозможно отнести ни целиком к объекту, ни целиком к субъекту с его опознающим устройством. Но дальше снова начинается разделение объекта и субъекта, знание снова становится объективным, образ объекта вновь относится нами к объекту: конкретизация этих уравнений через раскрытие значений вероятности w оказывается невозможной без приписывания смеси газов и прибору каких-то определенных параметров порознь. Так появляются уравнения (6.5)–(6.7), учитывающие ошибки в работе прибора, и аналогичные им уравнения (9.22)–(9.27) гл. 9. То, что при выписывании этих уравнений мы разъединяем неразъединимую в процессе познания систему объект–субъект, конечно, условно, но это необходимый акт, за которым вновь последует слияние объекта и субъекта, и т.д.

Существенно следующее: отказ от объектной формы знания, характеризующий отказ от отнесения парадоксального скачка энтропии смешения целиком на счет смеси газов, приносит свои плоды — хотя на этапе уравнений (6.5)–(6.7) и (9.22)–(9.27) мы и разделяем снова объект и субъект, но это происходит уже на новом уровне знания, мы уже выявили новые объективные зависимости парадоксального скачка энтропии смешения от параметров смеси газов и прибора, которые не были бы выявлены, если бы мы по-прежнему парадоксальный скачок на счет смеси газов. В результате временного отказа от отнесения образа объекта к самому объекту мы получили более объективное знание. Через субъективизацию нашего знания о смеси газов мы это знание объективизировали в соответствии с общими закономерностями процесса познания, о которых шла речь в настоящей главе.

ОПЕРАЦИОНАЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
КАК ФИЗИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Оценим перспективы развития операциональных представлений в физике и рассмотрим некоторые возможные приложения этих представлений.

1. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СМЕШЕНИЯ ГАЗОВ¹.
КРИТЕРИИ РАЗЛИЧИМОСТИ ЧАСТИЦ

Намереваясь обсудить в настоящем разделе некоторые вопросы, связанные с операциональным решением парадокса Гиббса, дадим здесь прежде всего неинформационный вывод операционального выражения для парадоксального слагаемого энтропии смешения, более общего, нежели выражения (6.5) и (6.10), и их объединяющего. Поскольку нас занимает в общем случае лишь собственно парадоксальное слагаемое энтропии смешения ΔS , равное энтропии смешения идеальных классических Больцмановских газов, то мы и будем вычислять далее энтропию смешения таких газов, отталкиваясь от соответствующих выражений для энтропии газа

$$S = kN \ln (V/N) \quad (9.1)$$

и смеси газов

$$S = \sum_i kN_i \ln (V/N_i). \quad (9.2)$$

В этих формулах N — число молекул однородного газа или суммарное число молекул смеси; N_i — число молекул i -й компоненты смеси; V — объем однородного газа или объем смеси; k — постоянная Больцмана.

Пусть, далее, в результате смешения газов 1 и 2 мы получаем смесь газов 3. Наши опознающие устройства идентифицируют на молекулы типа A и B не только частицы газа 3, как это было при выводе формул (6.5) и (6.10), но и газов 1 и 2. Пусть, кроме того, i -й газ ($i = 1, 2, 3$) содержит N_A^i молекул A и N_B^i молекул B , а применяемое для идентификации i -го газа i -е опознающее устройство с вероятностью w_A^i идентифицирует молекулу A как A (с вероятностью $(1 - w_A^i) - A$ как B) и с вероятностью w_B^i идентифицирует молекулу B как B (с вероятностью $(1 - w_B^i) - B$ как A) (рис. 7).

В i -м объеме, следовательно, имеем $N_A^i w_A^i + N_B^i (1 - w_B^i)$ частиц, идентифицированных как A , и $N_B^i w_B^i + N_A^i (1 - w_A^i)$ — как B . Поэтому энтропия

¹ В данном разделе порядок проведения идентификации мыслится таким: от газа, частицы которого идентифицируются, отделяется часть его, достаточно малая, чтобы изменение числа частиц газа в результате такого отделения было пренебрежимо мало, и одновременно достаточно большая, чтобы обеспечить необходимую статистическую достоверность результатов идентификации, которая проводится на отделенной таким образом части газа, но относится ко всему газу. Тем самым мы добиваемся того, чтобы процесс идентификации не влиял на процесс смешения газов.

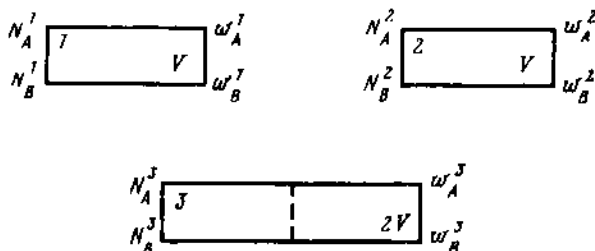


Рис. 7

i -го газа равна

$$S^i = k [N_A^i w_A^i + N_B^i (1 - w_B^i)] \ln \frac{V^i}{N_A^i w_A^i + N_B^i (1 - w_B^i)} + \\ + k [N_B^i w_B^i + N_A^i (1 - w_A^i)] \ln \frac{V^i}{N_B^i w_B^i + N_A^i (1 - w_A^i)} \quad (9.3)$$

где $V^1 = V^2 = V$, $V^3 = 2V$, а энтропия смешения

$$\Delta S = S^3 - (S^1 + S^2). \quad (9.4)$$

Как энтропия смеси газов A и B с общим числом частиц N^i величина S^i изменяется, очевидно, от $kN^i \ln(V^i/N^i)$, когда все частицы данного i -го газа идентифицированы как частицы одного сорта, до $kN^i \ln(V^i/N^i) + kN^i \ln 2$, когда половина частиц идентифицирована как частицы одного сорта, а половина — как частицы другого. Таким образом,

$$kN^i \ln(V^i/N^i) \leq S^i \leq kN^i \ln(V^i/N^i) + kN^i \ln 2, \quad (9.5)$$

что при $N^1 = N^2 = N$ дает, очевидно,

$$-2kN \ln 2 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2. \quad (9.6)$$

Полученный результат при всей простоте его вывода кажется на первый взгляд парадоксальным: энтропия смешения в общем случае может оказаться и отрицательной, т.е. в результате смешения газов энтропия системы может уменьшиться². Это кажущееся нарушение второго начала термодинамики происходит в силу того, что одновременно со смешением мы сменили "систему отсчета" и рассматриваем конечную смесь с помощью другого опознающего устройства, нежели начальные газы (ср. с приведенными в разд. 5 гл. 1 рассуждениями Джейнса о необходимости фиксирования числа принимаемых во внимание степеней свободы системы во время эксперимента, дабы не произвести кажущиеся нарушения второго начала). Отрицательная энтропия смешения появляется за счет приборов (ведь мы постоянно помним, что энтропия смешения есть функция

²Подчеркнем, что уменьшаться может здесь только "операциональная" энтропия, являющаяся обобщением обычной и функцией состояния системы объект-прибор. Обычная объектная энтропия, являющаяся функцией состояния непосредственно объекта (прибор фиксирован и полагается "идеально точным"), не может в результате смешения газов уменьшаться.

не только параметров смеси газов, но и параметров приборов), которые "сослегу" приняли начальные газы за более гетерогенные, а конечный газ — за более однородный, чем они есть на самом деле. Потеря приборами информации о смешиваемых газах в ходе смешения и может приводить к уменьшению энтропии в процессе смешения.

Рассмотрим некоторые частные случаи формулы (9.4). Если

$$\begin{aligned} N_A^1 &= N/2, \quad w_A^1 = 1-w, \quad N_B^1 = 0, \quad w_B^1 = 1-w, \\ N_A^2 &= 0, \quad w_A^2 = 1-w, \quad N_B^2 = N/2, \quad w_B^2 = 1-w, \\ N_A^3 &= N/2, \quad w_A^3 = 1-w, \quad N_B^3 = N/2, \quad w_B^3 = 1-w, \end{aligned} \quad (9.7)$$

то

$$\Delta S = kN \ln 2 + kN \{w \ln w + (1-w) \ln (1-w)\}$$

— выражение, совпадающее с выражением (6.5) Варшавского и Шейнина. Как явствует из условий (9.7), при которых оно получено, здесь в отличие от информационного вывода формулы (6.5), данного этими авторами, предполагается, что опознающее устройство используется не только для идентификации частиц конечной смеси, но и начальных газов. Если же предполагать, что опознающее устройство применяется только для конечной смеси, или, что то же самое, предполагать применяющиеся для идентификации частиц газов 1 и 2 опознающие устройства "абсолютно точными", т.е.

$$\begin{aligned} N_A^1 &= N/2, \quad w_A^1 = 1, \quad N_B^1 = 0, \quad w_B^1 = 1, \\ N_A^2 &= 0, \quad w_A^2 = 1, \quad N_B^2 = N/2, \quad w_B^2 = 1, \\ N_A^3 &= N/2, \quad w_A^3 = 1-w, \quad N_B^3 = N/2, \quad w_B^3 = 1-w, \end{aligned}$$

то для энтропии смешения получается тривиальное выражение $\Delta S = kN \ln 2$.

Предположим теперь, что мы полностью полагаемся на опознающие устройства и не знаем, сколько на самом деле частиц того или другого сорта содержится в каждом из объемов, т.е. что

$$\begin{aligned} N_A^i w_A^i + N_B^i (1-w_B^i) &= \frac{N}{2} w^i, \\ N_B^i w_B^i + N_A^i (1-w_A^i) &= \frac{N}{2} (1-w^i), \quad i = 1, 2; \\ N_A^3 w_A^3 + N_B^3 (1-w_B^3) &= N w^3, \\ N_B^3 w_B^3 + N_A^3 (1-w_A^3) &= N (1-w^3). \end{aligned} \quad (9.8)$$

Получаем

$$\Delta S = \frac{kN}{2} [2A^3 - (A^1 + A^2)], \quad (9.9)$$

где

$$A^i = -[w^i \ln w^i + (1-w^i) \ln (1-w^i)]. \quad (9.10)$$

При $w^1 = 1$, $w^2 = 0$ и $w^3 = w$ имеем

$$\Delta S = -kN[w \ln w + (1-w) \ln (1-w)],$$

т.е. выражение (6.10). В то время как для (9.9) справедливо, очевидно, неравенство (9.5), то энтропия смешения, задаваемая выражением (6.10), изменяется, как мы видели раньше, в диапазоне от 0 до $kN \ln 2$, что объясняется применением в этом случае лишь одного опознающего устройства.

Общее выражение (9.4) и вытекающие из него частные выражения для энтропии смешения вычисляются, как мы видели, путем представления каждого из смешиваемых газов как *смеси* молекул, идентифицированных опознающими устройствами как молекулы разного сорта. Разумеется, мы имеем право описывать процесс смешения таким образом, и такой способ описания представляет самостоятельный интерес. Но относится ли рассматриваемый нами при этом случай смешения к ситуации парадокса Гиббса? Ведь, как мы сами говорили в разд. 2 гл. 4, смешение смесей к этому парадоксу не относится, поскольку по самому содержанию этой задачи парадокс Гиббса возникает при рассмотрении перехода от смешения разных однородных газов к "смешению" одинаковых однородных газов.

Здесь следует учесть, однако, то принципиальное обстоятельство, что в описываемом нами случае речь идет не о смешении смесей *разных*, но о смешении смесей *различных* газов, т.е. газов, молекулы которых (среди которых есть, вообще говоря, и тождественные) *идентифицированы* опознающими устройствами. Мы видели, что только операциональное рассмотрение с его переходом от обсуждения *различия* газов к обсуждению их *различимости* дает единый ответ на все скрытые в парадоксе Гиббса вопросы, включая и ответ на вопрос о независимости парадоксального слагаемого скачка энтропии от рода газов и смысле этой величины. Победителей не судят. Если переход к обсуждению смешения смесей *различных* газов, не противореча общепринятой формулировке парадокса Гиббса с ее запретом смешения смесей *разных* газов, позволяет разъяснить все связанные с парадоксом вопросы, то этот переход оправдан.

Более того, в общем случае рассмотрение газа операционально, т.е. "спроецировано" на опознающее устройство, не может быть иным, чем рассмотрением *смесей* различных газов. И так как парадоксальное слагаемое энтропии смешения $kN \ln 2$ имеет целиком операциональную природу, будучи численно равно, как мы видели, информации, необходимой для разделения смеси разных газов на первоначальные компоненты при использовании идеального опознающего устройства, то рассмотрение этого слагаемого и может быть только операциональным с неизбежным в этом случае рассмотрением смесей различных газов. Таким образом, рассмотрение смешения смесей различных газов в связи с парадоксом Гиббса не только оправдано, но и находится в полном соответствии с содержанием этой задачи.

Конкретные значения входящих в "операциональные" выражения для энтропии смешения вероятностей идентификации частиц зависят, очевидно, как от свойств этих частиц, так и от разрешающей силы используемых опознающих устройств. Возникает закономерный вопрос, накладывает ли квантовая дискретность вещества какие-либо ограничения на величину энтропии смешения? И если накладывает, то какого характера эти ограничения?

Для ответа на этот вопрос представим себе, что нам удалось в "операциональном" выражении для энтропии смешения разделить параметры, характеризующие газы, и параметры, характеризующие приборы³. Это значит, в частности, что мы работаем с выражениями (6.5)–(6.7), а не с выражением (6.10). Воспользовавшись графиком Варшавского и Шейнина (см. рис. 6), справедливым для случая нормального закона распределения ошибки измерения σ , и используя характеризующую различие газов величину Δ из выражений (6.6) и (6.7) в прежнем ее значении, для зависимостей $\Delta S(\sigma)$ и $\Delta S(\Delta)$ получаем графики, качественно описывающие эти зависимости при различных фиксированных значениях Δ и σ (рис. 8, 9). (Рассматриваем классический случай, т.е. пренебрегаем квантовой дискретностью вещества.)

Рис. 8, б–г и 9, б–г получаются непосредственно из графика Варшавского и Шейнина, показывающего зависимость $\Delta S(\Delta/\sigma)$. Рис. 8, а, д, 9, а, д мы получили из рис. 8, б–г и 9, б–г как предельные случаи при непрерывном стремлении σ и Δ к своим крайним значениям. Непосредственное использование в этом случае графика Варшавского и Шейнина невозможно в силу неопределенности значений Δ/σ для значений Δ и σ , равных 0 и ∞ .

Рис. 8, а, д; 9, а, д могут быть получены и непосредственно, на основе простых физических рассуждений. Скажем, рис. 9, а соответствует случаю идеально точного прибора, другими словами, здесь имеет место обычное для физики объектное рассмотрение, которое и приводит к парадоксальному скачку энтропии смешения: $\Delta S = 0$ для одинаковых газов и $\Delta S = kN \ln 2$ — для разных. Рис. 8, д соответствует случаю "бесконечно разных" газов, когда, какой бы точности ни был прибор, он все равно надежно их различает, что соответствует $\Delta S = kN \ln 2$ для любых значений σ . Такое непосредственное толкование затруднительно, пожалуй, только для рис. 8, а, дающего не вполне очевидное значение $\Delta S = kN \ln 2$ для $\sigma = 0$ в случае "идеально одинаковых" газов, но это не должно нас смущать, поскольку рис. 8, а, д и 9, а, д описывают чрезвычайно абстрактные случаи, имеющие отношение к действительному положению вещей только как предельные для ситуаций, отраженных рис. 8, б–г и 9, б–г и допускающих вполне естественное их объяснение.

На примере парадокса Гиббса видим, таким образом, что характерный для "дооперациональной" физики объектный способ рассмотрения, игнорирующий роль прибора, не отбрасывается начисто более общим операциональным подходом, но образует его составную часть, когда прибор полагается "идеально точным". Именно в этом частном случае операционального анализа смешения идеальных газов (см. рис. 9, а) и возникает парадоксальный скачок энтропии смешения $kN \ln 2$, отсутствующий при всех остальных способах фиксации параметров прибора.

Вспомним теперь о квантовой дискретности вещества и учтем, что Δ может изменяться дискретно. Скажем, в качестве дискретных значений Δ может выступить атомная масса химических элементов или проекция спина на некоторую пространственную ось и т.д. Сам характер графиков рис. 9 при таком учете дискретности вещества не меняется, просто кривые приобретают дискретный характер (рис. 10). Вот в этой дискретности и состоит

³ Это, конечно, возможно лишь в рамках определенного приближения (см. гл. 8).

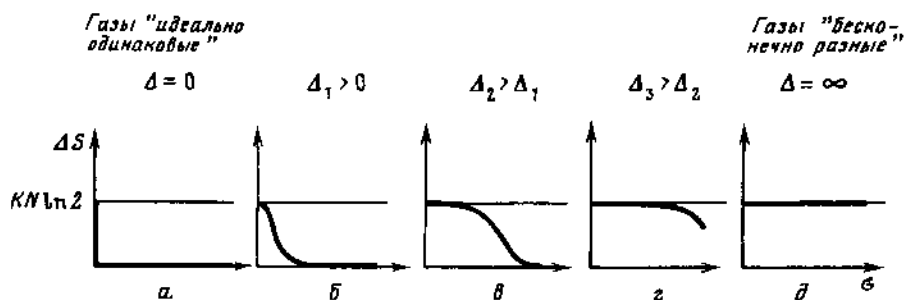


Рис. 8

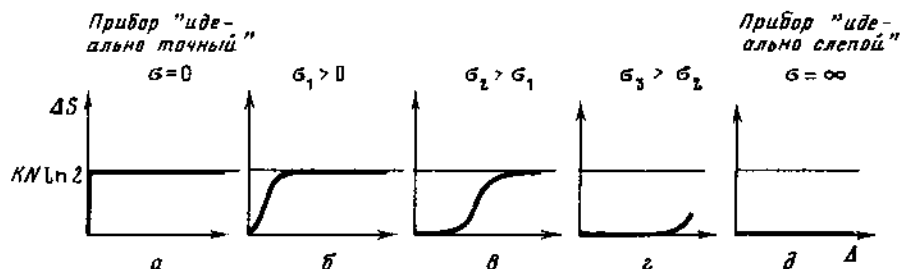


Рис. 9

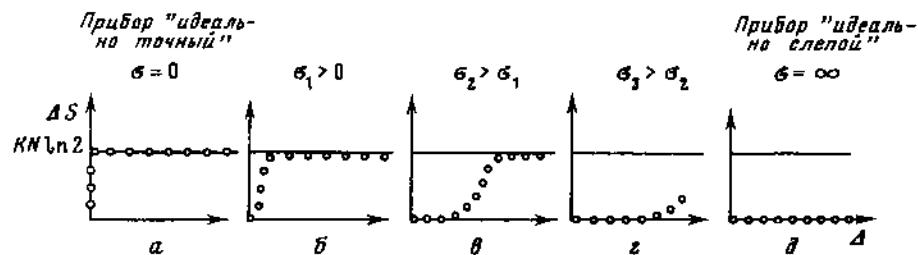


Рис. 10

накладываемые квантовой дискретностью вещества ограничения на "операциональную" энтропию смешения.

В этой связи становится понятной и правомерность при обсуждении парадокса Гиббса того, что мы полагаем разность атомных масс двух изотопов меняющейся непрерывно (см. с. 92); конечно, переход от одного изотопа к другому всегда дискретен, но для обсуждения парадокса Гиббса, как мы видим, эта дискретность не существенна, поскольку не затрагивает самого характера кривых, описывающих изменение энтропии смешения.

Сделаем теперь несколько замечаний по поводу вопроса об измеримости ΔS . Следует прежде всего уточнить, что можно говорить об измеримости энтропии смешения ΔS и можно говорить об измеримости парадоксального скачка энтропии смешения $\Delta S'$. Мы сейчас увидим, что это суть несколько разные вещи и, более того, парадоксальный скачок энтропии смешения неизмерим, тогда как энтропия смешения вполне измерима.

Рассмотрим сначала вопрос об измеримости энтропии смешения. Непосредственно, конечно, эта величина неизмерима, но измеримы величины, позволяющие ее по ним рассчитать. Скажем, возьмем за основу формулу для энтропии смешения (6.10)

$$\Delta S = -kN [w \ln w + (1 - w) \ln(1 - w)],$$

в которой w означает вероятность, с которой произвольная частица продукта смешения данных газов идентифицируется данным опознающим устройством как частица сорта A , а $(1 - w)$ — как частица сорта B . Здесь w вполне измерима.

Действительно, выпустим малую часть газа (достаточно малую, чтобы пренебрежимо мало изменить число частиц газа, возможно потребующегося нам для дальнейшей работы, и вместе с тем достаточно большую, чтобы число составляющих ее частиц обеспечивало достаточную достоверность результатов анализа) в отдельный сосуд и будем идентифицировать последовательно все составляющие ее частицы одну за другой с помощью нашего опознающего устройства. Если n — число частиц в анализируемой части смеси, а n_1 — число частиц, опознанных как A , то измеренное значение w составляет n_1/n . Подставив это значение в выражение (6.10), получим измеренное на опыте значение энтропии смешения ΔS .

С измеримостью же парадоксального скачка энтропии смешения ситуация иная. Ведь речь идет о возможности измерения некоей абстрактной величины, существующей только в нашем воображении. В самом деле, как говорилось выше (см. рассуждения, связанные с рис. 9), парадоксальный скачок энтропии смешения возникает в результате рассмотрения смешения газов, при котором параметры приборов полагаются фиксированными и при котором разрешающая сила этих приборов устремляется к бесконечности. Этот существующий только в нашем воображении предельный переход к "идеально точным" приборам и описывается в такой же мере существующим только в нашем воображении парадоксальным скачком энтропии смешения, И, как и всякий предельный переход, *описываемый здесь предельный переход неизмерим. Неизмерим, следовательно, и парадоксальный скачок энтропии смешения.*

Все соотношения в этом разделе были получены при условии идентификации опознающими устройствами частиц двух сортов — A и B . Обобщим теперь выражение (9.10) на произвольное число сортов частиц m :

$$A^i = - \sum_{j=1}^m w_j^i \ln w_j^i. \quad (9.11)$$

Здесь w_j^i — вероятность идентификации i -м опознающим устройством произвольной молекулы из i -го объема как молекулы j -го сорта; $j = 1, 2, \dots, m$.

Выражение (9.11) мы применим сейчас в частном случае смешения квантовых спиновых идеальных бoльцмановских газов 1 и 2, которые описываются в общем случае спиновыми матрицами плотности $\hat{\rho}^1$ и $\hat{\rho}^2$. Конечная смесь пусть описывается матрицей плотности $\hat{\rho}^3$. Опознающие устройства представим себе в виде квантовых анализаторов, выделяющих частицы, имеющие определенные значения проекции спина на характеризующие эти квантовые анализаторы оси z^1 , z^2 и z^3 . Тогда для i -го газа число выделенных i -м анализатором частиц, имеющих определенное j -е значение

проекция спина на ось z^i , равно, очевидно, $N^i \rho_{jj}^i$, где ρ_{jj}^i — соответствующий элемент матрицы $\hat{\rho}^i$, взятой в представлении, в котором ее диагональные элементы ρ_{jj}^i равны вероятностям найти частицу в состоянии с j -й проекцией спина на ось z^i . Таким образом, вероятность идентификации произвольной частицы i -го газа как частицы j -го сорта (т.е. частицы, обладающей j -м значением проекции спина на ось z^i) равна ρ_{jj}^i .

Подставляя это значение w_j^i в (9.11), находим

$$\Delta S = \frac{kN}{2} [2A^3 - (A^1 + A^2)], \quad A^i = - \sum_j \rho_{jj}^i \ln \rho_{jj}^i. \quad (9.12)$$

Для случая смешения газов со спинами, равными $1/2$, имеет место, как известно,

$$\rho_{11}^i = (1 + P^i \cos \varphi^i)/2, \quad \rho_{22}^i = (1 - P^i \cos \varphi^i)/2, \quad (9.13)$$

где $P^i = |\mathbf{P}^i|$; $\mathbf{P}^i$ — вектор поляризации i -го газа; φ^i — угол между осью z^i и вектором $\mathbf{P}^i$. Поэтому имеем

$$\Delta S = \frac{kN}{2} [2A^3 - (A^1 + A^2)],$$

$$A^i = \frac{1 + P^i \cos \varphi^i}{2} \ln \frac{1 + P^i \cos \varphi^i}{2} - \frac{1 - P^i \cos \varphi^i}{2} \ln \frac{1 - P^i \cos \varphi^i}{2}. \quad (9.14)$$

Как и прежде, ΔS в (9.12) и (9.14) изменяется от $-kN \ln 2$ до $kN \ln 2$.

Сделаем по поводу описываемого формулами (9.12)–(9.14) смешения спиновых газов два замечания. Первое из них касается относительной выделенности различных направлений в пространстве осей квантовых анализаторов и состоит в констатации того факта, что такой выделенности в плане возможной реализации этих направлений и разделения заключенного в данном объеме газа на части, содержащие частицы с различными проекциями спина на заданную ось z^i , не существует. Мы видели, правда, что фон Нейман (см. разд. 3 гл. 1 и разд. 2 гл. 4) выделяет одно направление, задавая его как соответствующее выбору такого представления матрицы плотности $\hat{\rho}$, в котором она диагональна. Энтропию спинового газа фон Нейман определяет, как мы видели, именно в этом представлении (см. (1.26)):

$$S = -kN \sum_j \rho_j \ln \rho_j + kN \ln(V/N),$$

где ρ_j — диагональные элементы $\hat{\rho}$ в диагональном представлении, т.е. собственные значения матрицы плотности $\hat{\rho}$. Такого рода фиксацией представления матрицы плотности фон Нейман добивается исключения зависимости от прибора в выражении для энтропии, оставляя одну зависимость от параметров газа. Диагональное представление, однако, ничем не лучше другого, и в общем случае энтропию спинового газа следует определять выражением

$$S = -kN \sum_j \rho_{jj} \ln \rho_{jj} + kN \ln(V/N), \quad (9.15)$$

т.е. в общем случае диагональное представление в (1.26) должно быть заменено произвольным.

Нетрудно заметить, что производимая в (1.26) фиксация диагонального представления соответствует максимизации энтропии спинового газа (см., например, [32, стр. 69]), т.е. направление оси и соответствующее этому направлению представление матрицы плотности $\hat{\rho}$ выбираются фон Нейманом таким образом, что энтропия газа оказывается максимальной.

С использованием "операционального" определения энтропии спинового газа (9.15) "автоматизируется" вывод выражения (9.12) для энтропии смешения спиновых газов: достаточно только подставить (9.15) в (9.4).

Второе замечание, частично уже высказанное в первом, состоит в констатации того факта, что в общем случае энтропия смешения спинового газа, определяемая выражениями (9.12) или (9.14), зависит как от параметров газа, от которых в (9.14) делегированы векторы поляризации $\mathbf{P}^i$, так и от параметров опознающих устройств, отраженных в (9.14) посредством $\cos\varphi^i$. Фиксируя $\mathbf{P}^i$, т.е. параметры газов, и изменяя $\cos\varphi^i$, т.е. параметры опознающих устройств, мы тем самым добьемся изменения ΔS в диапазоне от $-kN\ln 2$ до $kN\ln 2$. Фиксируя же $\cos\varphi^i$ и переходя тем самым от операционального рассмотрения к обычному, в котором приборы не фигурируют, мы тем самым добьемся изменения ΔS в диапазоне от 0 до $kN\ln 2$.

Рассмотрим четыре частных случая фиксации осей квантовых анализаторов. Из соображений наглядности мы ограничимся спином 1/2 и примем $|\mathbf{P}^1| = |\mathbf{P}^2| = 1$, т.е. возьмем случай смешения спиновых газов 1 и 2, описываемых чистыми ансамблями. Тогда, очевидно,

$$|\mathbf{P}^3| = |(\mathbf{P}^1 + \mathbf{P}^2)/2| = \cos\theta = \alpha, \quad (9.16)$$

где 2θ — угол, образованный векторами поляризации $\mathbf{P}^1$ и $\mathbf{P}^2$ газов 1 и 2; $\alpha = |\langle \psi^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle|$.

С л у ч а й 1 (рис. 11). В этом случае

$$\begin{aligned} \rho_{11}^1 &= \rho_{11}^2 = \rho_{11}^3 = (1 + \alpha)/2, \\ \rho_{22}^1 &= \rho_{22}^2 = \rho_{22}^3 = (1 - \alpha)/2, \\ \Delta S &= 0. \end{aligned} \quad (9.17)$$

С л у ч а й 2 (рис. 12). В этом случае

$$\begin{aligned} \rho_{11}^1 &= 1, \quad \rho_{11}^2 = \alpha^2, \quad \rho_{11}^3 = (1 + \alpha^2)/2, \\ \rho_{22}^1 &= 0, \quad \rho_{22}^2 = 1 - \alpha^2, \quad \rho_{22}^3 = (1 - \alpha^2)/2, \\ \Delta S &= \frac{kN}{2} \left[-(1 + \alpha^2) \ln \frac{1 + \alpha^2}{2} + \alpha^2 \ln \alpha^2 + (1 - \alpha^2) \ln 2 \right]. \end{aligned} \quad (9.18)$$

С л у ч а й 3 (случай Ланде, рис. 13). Для этого случая

$$\begin{aligned} \rho_{11}^1 &= \rho_{11}^2 = 1, \quad \rho_{11}^3 = (1 + \alpha^2)/2, \\ \rho_{22}^1 &= \rho_{22}^2 = 0, \quad \rho_{22}^3 = (1 - \alpha^2)/2, \\ \Delta S &= -kN \left(\frac{1 + \alpha^2}{2} \ln \frac{1 + \alpha^2}{2} + \frac{1 - \alpha^2}{2} \ln \frac{1 - \alpha^2}{2} \right). \end{aligned} \quad (9.19)$$

С л у ч а й 4 (случай Клайна и Любошица и Подгорецкого, рис. 14). Для этого случая

$$\begin{aligned} \rho_{11}^1 &= \rho_{11}^2 = 1, \quad \rho_{11}^3 = (1 + \alpha)/2, \\ \rho_{22}^1 &= \rho_{22}^2 = 0, \quad \rho_{22}^3 = (1 - \alpha)/2, \end{aligned}$$

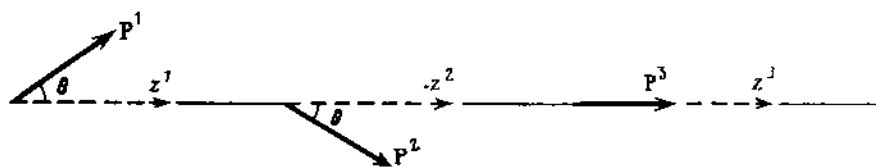


Рис. 11

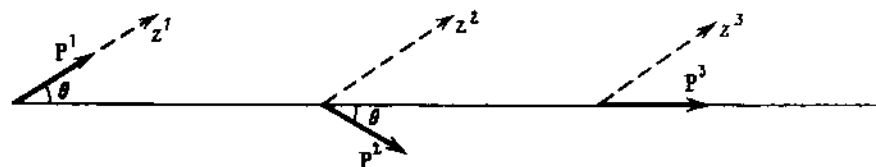


Рис. 12

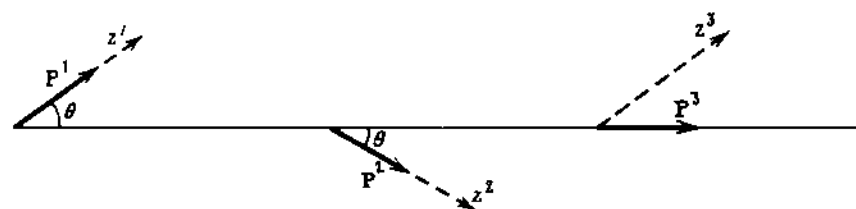


Рис. 13

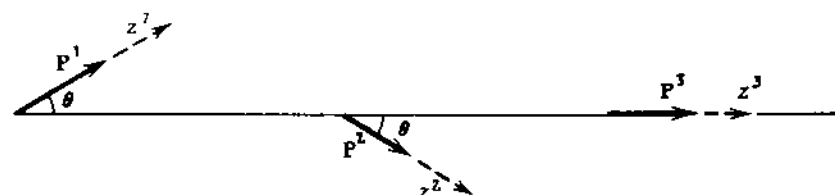


Рис. 14

$$\Delta S = -kN \left[\frac{1+\alpha}{2} \ln \frac{1+\alpha}{2} + \frac{1-\alpha}{2} \ln \frac{1-\alpha}{2} \right]. \quad (9.20)$$

Заметим еще раз, что разобранные здесь четыре случая (как, впрочем, и другие, им подобные и отличающиеся лишь фиксацией осей z^i квантовых анализаторов в других направлениях) совершенно равноправны. В частности, совершенно равноправны и формулы Ланде и Любошица и Подгорецкого, полученные нами здесь при фиксации осей квантовых анализаторов указанными в случаях 3 и 4 способами. В свете изложенного становится ясной несостоятельность утверждения Любошица и Подгорецкого об ошибочности выражения Ланде и справедливости их собственного выражения (см. разд. 2 гл. 4).

Таким образом, здесь по-новому предстает недостаточность квантовых непрерывных решений парадокса Гиббса: в этих решениях для энтропии смешения даются формулы, являющиеся частными случаями

общих операциональных выражений и соответствующие фиксированным в определенных положениях (в разных решениях в разных) направлениям осей z^i квантовых анализаторов. Понятно, что такая фиксация параметров приборов, в результате которой в выражении для энтропии смешения уничтожается зависимость этой величины от свойств опознающих устройств, приводит к невозможности разрешения парадокса Гиббса, существенным образом связанного, как неоднократно разъяснялось выше, с операциональной природой энтропии смешения и ее зависимостью от свойств приборов.

Понятными делаются в этой связи и истоки выявленного выше (см. разд. 2 гл. 4) затруднения с неоднозначностью определения понятий "смесь разных газов" и "однородный газ". В самом деле, в случае спинового газа без обращения к квантовому анализатору, проецирующему спины частиц на задаваемую этим квантовым анализатором ось и дающему тем самым возможность представить данный газ как смесь частиц с разными проекциями спина на эту ось, определение этих понятий в принципе невозможно. Если мы рассматриваем, например, спиновый газ, описываемый чистым ансамблем, с помощью квантового анализатора, направление оси которого z обеспечивает матрице плотности газа диагональное представление, то мы говорим, что это *однородный* газ, поскольку все его частицы находятся в одном и том же базисном состоянии с максимальной проекцией спина на ось z . Но повернем направление оси квантового анализатора так, чтобы она теперь была направлена по оси z' , образующей с осью z некоторый угол. В этом случае мы вынуждены уже говорить, что имеем дело со смесью частиц, обладающих разными проекциями спина на ось z' . Число частиц каждого такого сорта равно, очевидно, $N\rho'_{jj}$, где N — суммарное число частиц газа, а ρ'_{jj} — диагональные элементы матрицы плотности в этом новом представлении. Таким образом, в рассматриваемом нами случае спинового газа отнесение данного газа к смеси или к однородному газу существенным образом зависит от того, какие параметры мы приписываем квантовому анализатору. Понятно, что характеризующее квантовые непрерывные решения игнорирование приборов и должно было привести к описанному выше затруднению, непреодолимому без учета роли прибора.

Заметим, что случай смешения спиновых газов является тем самым случаем, когда нельзя фиксировать порознь параметры приборов и объекта, и к которому поэтому не относятся рис. 8—10, обсуждавшиеся выше. Это и понятно. Попытаемся, например, фиксировать параметры газов, с тем чтобы менять параметры приборов. В данном случае это означает, что мы будем вращать оси квантовых анализаторов. Но при таком вращении автоматически следует, как мы видели, и изменение параметров газов, которые, скажем, из чистых при таком вращении могут превратиться в смеси. Фиксация же параметров приборов относительно параметров газов вообще лишена смысла, ибо в этом случае никак не получить кривых, отражающих зависимость энтропии смешения от, скажем, параметров газов, поскольку эти самые параметры зафиксированы вместе с параметрами приборов.

Рассуждая отвлеченно, можно было бы следующим образом попытаться считать квантовые непрерывные решения парадокса Гиббса и операциональное его решение: непрерывные решения считать входящими в операциональ-

ное решение как составная часть, соответствующая фиксации параметров приборов в положении, в котором приборы являются "идеально точными", а рассмотрение — объектным. Однако проведенные рассуждения доказывают принципиальную несовместимость квантовых непрерывных и операциональных решений парадокса Гиббса.

Смещение спиновых газов иллюстрирует беспочвенность отказа от операционального подхода как необязательного под тем предлогом, что физика, де, и так учитывает приборы в аппарате ошибок и что производящийся

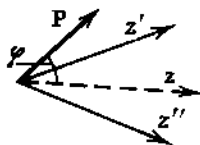


Рис. 15

в этом аппарате учет ошибок эксперимента эквивалентен операциональному подходу, только остающемуся вне физической теории. Как показано в этом случае, разделение системы объект—прибор отдельно на прибор и объект в общем случае невозможно. В сущности, только в результате такого насильственного разделения, проводимого традиционной, объектной физикой, и возник парадокс Гиббса, перестающий быть парадоксом в рамках операционального подхода. Анализ смещения спиновых газов, как и анализ смещения вообще газов, но только в наиболее явной форме, доказывает, что проводящееся в операциональном подходе обобщение традиционных физических представлений, состоящее во включении приборов непосредственно в физическую теорию, не только возможно, но и необходимо. Оно приносит, например, в случае парадокса Гиббса, остающегося неразъясненным в рамках традиционной объектной физики, необходимую ясность.

Сугубо "операциональный" характер смещения спиновых газов, проявляющийся в принципиальной невозможности в этом случае разделения объекта и прибора, оправдывает то внимание, которое уделяется в настоящем исследовании этому частному случаю смещения идеальных газов. Рассматривая спиновые газы, мы предполагали до сих пор, что квантовые анализаторы в определенном смысле идеальны. А именно предполагалось, что квантовые анализаторы имеют жестко фиксированные оси z^i , так что спины всех частиц проецируются на одно и то же направление, совпадающее с направлением этой оси z^i . Пусть теперь мы имеем (для простоты) газ частиц со спином $1/2$ и пусть ось z квантового анализатора, будучи по-прежнему жестко фиксированной в других направлениях, в плоскости, задаваемой вектором поляризации газа P и осью z , закреплена не жестко (рис. 15), так что разные частицы проецируются, вообще говоря, на разные оси, образующие сосю с некоторый переменный угол ι . Покажем, что в выражения для вероятностей идентификации произвольной частицы газа как частицы данного сорта (частицы с определенной проекцией спина на ось, "принимаемую" квантовым анализатором за ось z), которые для идеального квантового анализатора имели вид (см. (9.13))

$$w_1 = (1 + P \cos \varphi)/2, \quad w_2 = (1 - P \cos \varphi)/2, \quad (9.21)$$

теперь войдут параметры даваемого неидеальным квантовым анализатором разброса углов.

В самом деле, предположим для простоты симметричность функции распределения угла t относительно $t = 0$, т.е. $f(t) = f(-t)$. Имеем тогда

$$w_1 = \int_{-\pi}^{\pi} w_1(t) dt = \int_0^{\pi} \frac{1 + P \cos(\varphi + t)}{2} f(t) dt + \\ + \int_0^{\pi} \frac{1 + P \cos(\varphi - t)}{2} f(-t) dt = \frac{1 + P \cos \varphi \overline{\cos t}}{2}, \quad (9.22)$$

где

$$\overline{\cos t} = \int_{-\pi}^{\pi} \cos t f(t) dt. \quad (9.23)$$

Аналогично

$$w_2 = (1 - P \cos \varphi \overline{\cos t})/2. \quad (9.24)$$

Если предположить нормальность распределения

$$f(t) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp(-t^2/2\sigma^2),$$

получаем

$$\overline{\cos t} \approx \cos \bar{t} = \cos \frac{\sigma}{\sqrt{\pi/2}} \approx \cos(0,8\sigma), \quad (9.25)$$

$$w_{1,2} = [1 \pm P \cos \varphi \cos(0,8\sigma)]/2. \quad (9.26)$$

Подставляя (9.22) и (9.24) в (9.11), получаем следующее выражение для энтропии смешения газов частиц со спином $1/2$ с учетом неидеальности квантовых анализаторов:

$$\Delta S = kN[2A^3 - (A^1 + A^2)],$$

$$A^1 = -[(1 + P^1 \cos \varphi^1 \overline{\cos t^1})/2] \ln [(1 + P^1 \cos \varphi^1 \overline{\cos t^1})/2] - \\ - [(1 - P^1 \cos \varphi^1 \overline{\cos t^1})/2] \ln [(1 - P^1 \cos \varphi^1 \overline{\cos t^1})/2]. \quad (9.27)$$

Для энтропии идеального газа частиц со спином $1/2$ вместо операционального выражения

$$S = kN \left(-\frac{1 + P \cos \varphi}{2} \ln \frac{1 + P \cos \varphi}{2} - \frac{1 - P \cos \varphi}{2} \ln \frac{1 - P \cos \varphi}{2} \right) + kN \ln \frac{V}{N}, \quad (9.28)$$

вытекающего из (9.13) и (9.15), получаем операциональное же, но учитывающее еще и неидеальность квантового анализатора выражение

$$S = kN \left(-\frac{1 + P \cos \varphi \overline{\cos t}}{2} \ln \frac{1 + P \cos \varphi \overline{\cos t}}{2} - \right. \\ \left. - \frac{1 - P \cos \varphi \overline{\cos t}}{2} \ln \frac{1 - P \cos \varphi \overline{\cos t}}{2} \right) + kN \ln \frac{V}{N}. \quad (9.29)$$

Итак, энтропия смешения характеризуется степенью различимости смешиваемых газов 1 и 2: если $\Delta S = kN \ln 2$, газы различены, если $\Delta S = 0$ — не различены, если ΔS принимает промежуточное значение, газы различены частично. Дадим теперь, исходя из энтропии смешения, критерии различимости спиновых газов в том важном частном случае, когда направления осей всех трех квантовых анализаторов совпадают, т. е. когда $\hat{\rho}^1$, $\hat{\rho}^2$ и $\hat{\rho}^3$ берутся в одном представлении. При соблюдении этого условия справедливо равенство

$$\hat{\rho}^3 = \frac{1}{2}(\hat{\rho}^1 + \hat{\rho}^2), \quad (9.30)$$

в общем случае не имеющее места (см., например, формулы (9.17) — (9.20)).

С учетом (9.30) выражение для энтропии смешения спинового газа (9.12) принимает, очевидно, вид

$$\Delta S = \frac{kN}{2} \left(2 \sum_j \frac{\rho_{jj}^1 + \rho_{jj}^2}{2} \ln \frac{\rho_{jj}^1 + \rho_{jj}^2}{2} - \sum_j \rho_{jj}^1 \ln \rho_{jj}^1 - \sum_j \rho_{jj}^2 \ln \rho_{jj}^2 \right). \quad (9.31)$$

Из (9.31) сразу следует условие, при соблюдении которого ΔS только и может быть равно нулю:

$$\hat{\rho}^1 = \hat{\rho}^2. \quad (9.32)$$

Записав (9.32) в виде

$$\Delta S = kN \ln 2 + \frac{kN}{2} \left(\sum_j \rho_{jj}^1 \ln \frac{\rho_{jj}^1}{\rho_{jj}^1 + \rho_{jj}^2} + \sum_j \rho_{jj}^2 \ln \frac{\rho_{jj}^2}{\rho_{jj}^1 + \rho_{jj}^2} \right), \quad (9.33)$$

получаем, что в силу положительности ρ_{jj}^1 равенство $\Delta S = kN \ln 2$ имеет место только при условии (ср. [32, с. 55–56])

$$\rho_{jj}^1 \rho_{jj}^2 = 0 \quad (9.34)$$

или ему эквивалентном:

$$\sum_j \rho_{jj}^1 \rho_{jj}^2 \equiv \text{Sp}(\hat{\rho}^1 \hat{\rho}^2) - 2 \text{Re} \sum_{j>k} \rho_{jk}^1 \rho_{jk}^2 = 0. \quad (9.35)$$

Для чистых состояний газов 1 и 2, для которых $\text{Sp}(\hat{\rho})^2 = \text{Sp} \hat{\rho}$, (9.32) переходит в условие

$$\text{Sp}(\hat{\rho}^1 \hat{\rho}^2) = 1. \quad (9.36)$$

Объединяем (9.32) и (9.35):

Газы идентифицированы как разные ($\Delta S = kN \ln 2$) $\text{Sp}(\hat{\rho}^1 \hat{\rho}^2) - 2 \text{Re} \sum_{j>k} \rho_{jk}^1 \rho_{jk}^2 = 0$	Газы идентифицированы как одинаковые ($\Delta S = 0$) $\hat{\rho}^1 = \hat{\rho}^2$
---	---

(9.37)

Видим, что критерии различимости двух газов зависят не только от свойств этих газов, т. е. в данном случае от вида описывающих эти газы матриц плотности $\hat{\rho}^1$ и $\hat{\rho}^2$, но и от приборов, фиксирующих представление,

в котором рассматриваются эти матрицы. В частности, критерий полной различимости газов (9.35) принимает вид

$$\text{Sp}(\hat{\rho}^1 \hat{\rho}^2) = 0, \quad (9.38)$$

когда направления осей опознающих устройств выбраны таким образом, чтобы матрицы $\hat{\rho}^1$ и $\hat{\rho}^2$ находились в диагональном представлении.

С критерием полной неразличимости (9.32) или (9.36) ситуация в данном случае несколько другая. Вообще говоря, конечно, равенства (9.32) или (9.36) могут иметь место не обязательно при тождественных газах 1 и 2, но и тогда, когда газы 1 и 2 разные, а представления, в которых рассматриваются описывающие их матрицы плотности $\hat{\rho}^1$ и $\hat{\rho}^2$, выбраны таким образом, что эти равенства все-таки имеют место. Фиксирование в нашем случае общего для матриц $\hat{\rho}^1$ и $\hat{\rho}^2$ представления исключает такую возможность, и поэтому критерий неразличимости (9.32) или (9.36) оказывается здесь и критерием тождества. Критерии различимости, несколько отличающиеся от (9.37), будут получены в следующем разделе на основе анализа рассеяния частиц.

2. УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ И КРИТЕРИИ РАЗЛИЧИМОСТИ ЧАСТИЦ

Рассеяние частиц в некоторых отношениях аналогично смещению газов: переход по дифференциальному сечению от рассеяния разных частиц к рассеянию одинаковых, как в случае смещения газов переход по энтропии смещения, дискретен. Дифференциальное сечение упругого рассеяния разных частиц

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \quad (9.39)$$

и тождественных

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm 2\text{Re}f(\theta)f^*(\pi - \theta) \quad (9.40)$$

(здесь $f(\theta)$ — амплитуда рассеяния на угол θ , знак плюс соответствует бозонам, минус — фермионам), так что при непрерывном переходе от рассеяния разных частиц к рассеянию одинаковых дифференциальное сечение скачком меняется на величину

$$\Delta(d\sigma/d\Omega) = \pm 2\text{Re}f(\theta)f^*(\pi - \theta). \quad (9.41)$$

В данном разделе будет показано, что, как и энтропия смещения, интерференционное слагаемое дифференциального сечения (9.41) "операционально" по своей природе, т. е. является функцией не только свойств рассеиваемых частиц, но и параметров рассеивающей установки, откуда вытекает, что отсутствие интерференционного члена (9.41) является критерием *неразличия* рассеиваемых частиц, но их *различимости*.

Утверждение о зависимости величины интерференционного слагаемого от параметров приборов кажется неверным в связи с подчеркиваемой многими авторами (см., например, [90, с. 29]) возможностью доказательства *тождественности* или *различия* данных частиц с помощью только лишь одного эксперимента по их рассеянию. Заметим, однако, что взятый изолированно эксперимент по рассеянию в принципе не позволяет по измеренному на опыте дифференциальному сечению $d\sigma/d\Omega$ определить прямую $f(\theta)$ и обменную $f(\pi - \theta)$ амплитуды рассеяния и одновременно

факт вхождения в выражение для сечения суммы квадратов их модулей $|f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2$ или же квадрата модуля их суммы $|f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2$. Скажем, если предположить для простоты, что $f(\theta) = f(\pi - \theta) = p$ и мы имеем дело с бозонами, то, установив из опыта значение $d\sigma/d\Omega$, мы должны либо из каких-либо не связанных с данным рассеянием соображений установить вид связи $f(\theta)$ и $f(\pi - \theta)$ в $d\sigma/d\Omega$ (9.39) или (9.40) и затем вычислить p (в предположении справедливости (9.39) $p = (d\sigma/d\Omega)/2$, в предположении справедливости (9.40) $p = (d\sigma/d\Omega)/4$), либо из каких-либо не связанных с данным рассеянием соображений установить величину p и исходя из величин p и $d\sigma/d\Omega$ установить, соблюдается (9.39) или (9.40).

Выражения (9.39) и (9.40) соответствуют объективному способу видения мира, когда знание об объекте исследования отождествляется с самим этим объектом. Не повторяя заново проводившиеся в предыдущем разделе этой главы "операциональные" рассуждения, заметим только, что объектное рассмотрение является частным случаем операционального, а именно случаем, когда приборы, посредством которых получены сведения об объектах, полагаются "идеально точными". Объектный характер выражений (9.39) и (9.40) проявляется в том, что они написаны не для различных с какой-то степенью частиц, но для разных или для одинаковых частиц. Если бы нам удалось получить выражение для сечения рассеяния различных с заданной степенью частиц, то из такого выражения мы могли бы получить и выражения (9.39) и (9.40), предполагая точность различения частиц бесконечно высокой.

Чтобы показать естественность операционального способа мышления при анализе рассеяния частиц, приведем следующие эмпирические наблюдения. В физике элементарных частиц один из распространенных методов изучения столкновения частиц связан с использованием пузырьковых жидководородных, фреоновых и других камер. При этом каждый отдельный акт столкновения фиксируется на фотографиях, вся совокупность которых затем обрабатывается и изучается. Один из необходимых этапов этой обработки состоит в идентификации треков частиц.

В числе других методов идентификации используется фотометод, состоящий в измерении степени почернения фотографии по треку частицы. Разные частицы, имеющие один и тот же импульс, оставляют треки разной степени почернения. В результате, например, анализа треков положительных частиц (знак частицы и ее импульс определяются по кривизне трека в магнитном поле, в которое помещается вся пузырьковая камера) получаются гистограммы типа приведенных на рис. 16, где по оси абсцисс отложена фотоионизация, по оси ординат — число частиц.

Из условия проведения эксперимента в данном случае ясно, например, что анализируемые треки оставляют в большинстве случаев протоны и π^+ -мезоны, хотя возможны и крайне редкие, "экзотические", случаи, когда трек оставляет, скажем, Σ^+ -мезон. Если нас не интересует "экзотика", мы идентифицируем треки двух сортов, соответствующих именно протонам и π^+ -мезонам. Делается это следующим образом.

Поскольку протоны в большей степени ионизируют на своем пути атомы среды, оставляемые ими треки обладают большим почернением, чем треки π^+ -мезонов. Известны, кроме того, "идеальные" кривые (показанные на

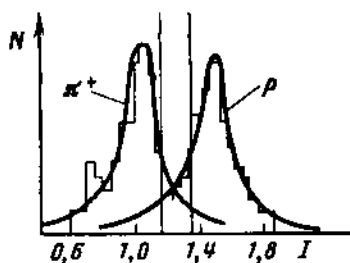


Рис. 16

нашем рисунке сплошными линиями), описывающие распределение частиц по фотоионизации для истинных протонов и π^+ -мезонов (те же гистограммы, но для специально сформированных на ускорителе пучков протонов и π^+ -мезонов). На этом основании гистограмма делится прямыми, параллельными оси ординат, на три части: треки, попавшие в правую часть, объявляются протонными, в левую — π^+ -мезонными, в среднюю — остаются неидентифицированными. На этом же осно-

вании с использованием "идеальных" протонных и π^+ -мезонных распределений по фотоионизации оценивается и возможная ошибка, с которой проведена идентификация.

Отметим существенный в данном контексте момент: сказать со 100%-ной уверенностью, что трек, идентифицированный как протонный, оставлен действительно протоном, никто не может. Можно лишь сказать, что с вероятностью, скажем, 81% это был действительно протон, с вероятностью 18,9% — π^+ -мезон, а с вероятностью 0,1% этот трек и вовсе был оставлен какой-либо другой частицей.

Описанная ситуация является для физики элементарных частиц типичной. "Абсолютно точная" идентификация участвующих в том или ином акте взаимодействия частиц практически недостижима, имеет смысл говорить только о вероятностях, которые характеризуют ту или иную идентификационную гипотезу.

Таким образом, сам характер экспериментов в физике элементарных частиц настраивает на использование вероятностей идентификации, когда уместно говорить о различных в соответствии с такой-то гипотезой частицах. В физике элементарных частиц, таким образом, естественно говорить не о *разных* или *тождественных* частицах, но именно о частицах, *различенных* с такой-то степенью точности, характеризуемой вероятностью идентификации этих частиц как разных.

Мы видим, следовательно, что в интересующем нас случае упругого рассеяния частиц вполне оправдан переход к сечению рассеяния различных частиц. Мы видим, более того, что в целях вывода количественного выражения для этого сечения целесообразно использовать *вероятность идентификации* данных частиц как разных (или как тождественных).

Итак, введем W^i — вероятность идентификации *рассеиваемых* частиц как разных и W^f — вероятность идентификации *рассеянных* частиц как разных. Идентификация может осуществляться *после* рассеяния, как это имеет место в описанном выше случае идентификации частиц с помощью фотометода, когда, разумеется, какое-либо влияние процедуры идентификации на акт рассеяния исключено. Идентификация может осуществляться и *до* рассеяния, когда в процессе идентификации рассеиваемая частица может переводиться в новое состояние, как это имеет место, например, при определении проекции спина на заданную ось, и тогда следует говорить о рассеянии частиц, находящихся именно в этих, "приготовленных" в ходе

идентификации состояний⁴. Существенно только, чтобы процедура идентификации участвующих в данном акте рассеяния частиц не вносила дополнительной неопределенности относительно этого объективно протекающего процесса рассеяния.

Получим теперь выражение для сечения упругого рассеяния, в которое входили бы величины W^i и W^f . Если и рассеиваемые и рассеянные частицы идентифицированы как разные (вероятность этого $W^i W^f$), то справедливо выражение (9.39) для рассеяния разных частиц. Если же рассеиваемые и рассеянные частицы порознь идентифицированы как одинаковые либо одни из них идентифицированы как разные, а другие — как одинаковые, то справедливо выражение (9.40) для рассеяния одинаковых частиц. Это действительно так, поскольку во всех этих трех случаях имеет место интерференция прямой и обратной амплитуд: для такой интерференции достаточно неразличенности только рассеянных или только рассеиваемых частиц, если же не различены и те и другие, то от этого факт интерференции не изменится. Суммарная вероятность того, что рассеиваемые и рассеянные частицы порознь будут идентифицированы как одинаковые либо одни из них идентифицированы как разные, а другие — как одинаковые, равна вероятности того, что рассеиваемые и рассеянные частицы порознь не идентифицированы одновременно как разные, т. е. равна $(1 - W^i W^f)$. Поэтому искомое сечение упругого рассеяния частиц составляет

$$d\sigma/d\Omega = [f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2] W^i W^f + \\ + [f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm 2\text{Re}f(\theta)f^*(\pi - \theta)](1 - W^i W^f),$$

что дает

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm 2\text{Re}f(\theta)f^*(\pi - \theta)(1 - W^i W^f). \quad (9.42)$$

Поскольку вероятности W^i и W^f , очевидно, зависят в общем случае как от свойств частиц, так и от параметров идентифицирующих эти частицы устройств, то и величина интерференционного члена

$$\Delta(d\sigma/d\Omega) = \pm 2(1 - W^i W^f)\text{Re}f(\theta)f^*(\pi - \theta) \quad (9.43)$$

также зависит в равной мере от свойств частиц и приборов.

Таким образом, переход от рассеяния разных частиц к рассеянию одинаковых описывается общей формулой (9.42), крайними случаями которой являются выражения (9.39) и (9.40). В силу классичности приборов указанный переход, вообще говоря, непрерывен.

Применяя общее выражение (9.42), рассмотрим для начала упругое рассеяние частиц, которые "абсолютно точно" идентифицированы до акта рассеяния как разные частицы 1 и 2 и регистрируются стоящими на выходе установки детекторами, обладающими конечной разрешающей силой, с некоторой ошибкой. Если w — вероятность идентификации каждой из рассеянных частиц, как, скажем, частицы 1, то имеет место

$$W^f = 2w(1 - w). \quad (9.44)$$

⁴ В отличие от случая смешения газов (см. предыдущий раздел) здесь нельзя довольствоваться анализом части потока рассеиваемых частиц, поскольку состояния частиц в этой части потока, "приготовленные" в ходе измерения, скажем, проекции спина на заданную ось, не будут характеризовать остальную часть потока частиц.

Поскольку в нашем случае $W^i = 1$, получаем

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm 2[1 - 2w(1 - w)] \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi - \theta). \quad (9.45)$$

Если же w — вероятность ошибочной идентификации частицы 1 как 2, а частицы 2 — как 1, то

$$W^f = w^2 (1 - w)^2, \quad (9.46)$$

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm 2[2w(1 - w)] \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi - \theta). \quad (9.47)$$

Выражения (9.45) и (9.47) сохраняют свой вид и в том случае, когда конечные детекторы "абсолютно точно" различают продукты рассеяния, а начальные детекторы идентифицируют рассеиваемые частицы с конечной разрешающей силой. При этом $W^f = 1$, а вместо (9.44) и (9.46) следует записать соответственно

$$W^i = 2w(1 - w) \quad \text{и} \quad W^f = w^2 + (1 - w)^2.$$

В частном случае рассеяния бесспиновых частиц, слабо различающихся по некоторому параметру, например по массе, в выражениях (9.45) и (9.47) следует взять знак плюс, а в выражении (9.47), кроме того, в случае, если ошибка измерения подчинена нормальному закону с дисперсией σ^2 , w связано с σ и разностью значений определяющего параметра частиц Δ выражениями (6.6) и (6.7).

Прежде чем перейти к обсуждению отдельных применений полученных выражений, сделаем одно небольшое отступление. Речь идет о связи дифференциального сечения рассеяния $d\sigma/d\Omega$ с полным сечением σ . Эту связь обычно задают интегрированием дифференциального сечения по телесному углу:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (9.48)$$

(см., например, [52, с. 546]). Если представить дифференциальное сечение в виде

$$d\sigma/d\Omega = A |M_{fi}|^2, \quad (9.49)$$

где M_{fi} , как и $f(\theta)$, — амплитуда рассеяния, а A — некоторая не зависящая от угла рассеяния величина, то можно записать

$$\sigma = A \int |M_{fi}|^2 d\Omega. \quad (9.50)$$

Очевидно, выражение (9.50), в котором берется сумма квадратов модулей амплитуд рассеяния на разные углы и которое поэтому предполагает отсутствие интерференции между рассеяниями на разные углы, отвечает той идеальной ситуации, когда конечные детекторы "абсолютно точно" измеряют углы рассеяния, как бы близки они ни были. Поскольку, однако, детекторы, обладающие бесконечной разрешающей силой, не существуют, понятно, что выражение (9.50) является идеализацией.

Иногда полное сечение измеряют, не определяя дифференциальные сечения рассеяния на разные углы. Этой ситуации, когда углы рассеяния вообще не различаются, или, другими словами, конечные угловые детекторы обладают нулевой разрешающей силой, и когда поэтому предполагается

интерференция между рассеяниями на разные углы, соответствует выражение

$$\sigma = A \left| \int M'_{ff} d\Omega \right|^2 \quad (9.51)$$

(здесь M'_{ff} , вообще говоря, не равно M_{ff}), в котором берется теперь квадрат модуля суммы амплитуд рассеяния на разные углы.

Сравнивая выражения (9.50) и (9.51), заметим, прежде всего, что сечение рассеяния σ в них одно и то же и является экспериментально определяемой величиной. С переходом от (9.50) к (9.51) меняется лишь расчетное значение амплитуды рассеяния — M_{ff} переходит в M'_{ff} . Отсюда ясно, почему некорректное в общем случае выражение (9.50) не приводит к недоразумениям: эта некорректность сказывается только в некорректности расчетных значений амплитуды рассеяния. Последняя же никак не ощущается, если (а именно так и делается) всегда и везде пользоваться одним способом расчета, например отвечающим выражению (9.50). Путаница могла бы появиться только в том случае, если бы разные авторы пользовались разными выражениями: одни — (9.50), а другие — (9.51), не привязывая это к условиям проведения эксперимента.

Ситуации, описываемые выражениями (9.50) и (9.51), не исчерпывают все возможные варианты. Действительно, в общем случае конечные детекторы различают углы рассеяния частично, так что следует говорить о частичной интерференции рассеяний на разные углы. Можно было бы вывести "операциональное" выражение для сечения рассеяния в этом общем случае, объединяющее (9.50) и (9.51), примерно таким же образом, как было получено выражение (9.42), но мы здесь этим заниматься не будем.

Применим сейчас выражение (9.42) в частном случае рассеяния частиц 1 и 2, описываемых спинными матрицами плотности $\hat{\rho}^1$ и $\hat{\rho}^2$. На входе в установку пусть стоят квантовые анализаторы, фиксирующие проекции спинов на характеризующую эти квантовые анализаторы ось z^i . Тогда, очевидно, вероятность идентификации частиц 1 и 2 квантовыми анализаторами, стоящими на входе системы, как одинаковых, т.е. вероятность того, что проекции спинов частиц 1 и 2 на ось z^i одинаковы, равна

$$1 - W^i = \sum_j \rho_{jj}^1 \rho_{jj}^2,$$

где матрицы $\hat{\rho}^1$ и $\hat{\rho}^2$ берутся в одном и том же представлении, определяемом осью z^i . Вероятность же W^i идентификации рассеянных частиц как разных пусть равна здесь 1, так что, используя выражение (9.42), получаем

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 \pm 2 (\sum \rho_{jj}^1 \rho_{jj}^2) \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi-\theta) \quad (9.52)$$

в предположении отсутствия зависимости амплитуды рассеяния от проекции спина.

В случае частиц 1 и 2, находящихся в чистых состояниях, спинные состояния этих частиц описываются векторами состояния

$$|1\rangle = \sum_j \alpha_j |A_j\rangle, \quad |2\rangle = \sum_j \beta_j |A_j\rangle,$$

где $|A_j\rangle$ — состояние, соответствующее j -й проекции спина на ось z^i . Для чистых состояний вместо (9.52) имеем

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 \pm 2 (\sum |\alpha_j|^2 |\beta_j|^2) \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi-\theta). \quad (9.53)$$

В частности, в случае спина $1/2$, подставляя в (9.52) равенства (9.13) с $P^1 = P^2 = 1$, получаем

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 \pm \left(\frac{1 + \cos \varphi^1}{2} \frac{1 + \cos \varphi^2}{2} + \frac{1 - \cos \varphi^1}{2} \frac{1 - \cos \varphi^2}{2} \right) \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi-\theta), \quad (9.54)$$

где φ^1 и φ^2 — углы между осью z^i и векторами поляризации частиц P^1 и P^2 .

Перепишем выражения (9.52) — (9.54) следующим образом:

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 \pm 2 [\operatorname{Sp}(\hat{\rho}^1 \hat{\rho}^2) - 2 \operatorname{Re} \sum_{j>k} \rho_{jk}^1 \rho_{kj}^2] \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi-\theta), \quad (9.55)$$

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 \pm 2 [|\alpha|^2 - 2 \operatorname{Re} \sum_{j>k} \alpha_j \alpha_k^* \beta_k \beta_j^*] \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi-\theta), \quad (9.56)$$

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 \pm 2 \left[|\alpha|^2 + \frac{\sin \varphi^1 \sin(\theta_0 - \varphi^1)}{2} \right] \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi-\theta). \quad (9.57)$$

где

$$\alpha = \langle 1|2 \rangle = \sum_j \alpha_j \beta_j^* \quad (9.58)$$

— скалярное произведение внутренних состояний частиц 1 и 2; θ_0 — угол между векторами поляризации частиц 1 и 2 для спина $1/2$.

Констатируем, что в общем случае интерференционное слагаемое дифференциального сечения рассеяния, определяемое только что выписанными выражениями, зависит как от параметров частиц, которые представлены, например, в (9.57) скалярным произведением α , так и от параметров квантовых анализаторов, представленных в (9.57) углом φ^1 . Изменяя угол настройки квантовых анализаторов, т.е. направление оси z^1 , мы тем самым изменяем величину интерференционного слагаемого, а следовательно, и проявляемую в акте рассеяния степень различимости рассеиваемых частиц.

Фиксируя угол настройки анализаторов, т.е. представление, в котором рассматриваются описывающие частицы 1 и 2 матрицы плотности $\hat{\rho}^1$ и $\hat{\rho}^2$, мы избавляемся от зависимости интерференционного слагаемого от приборов. В частности, фиксируя направление оси z^1 квантовых анализаторов таким образом, чтобы либо матрица $\hat{\rho}^1$, либо $\hat{\rho}^2$ оказалась в диагональном представлении, что, например, для спина $1/2$ означает выбор $\varphi^1 = 0$ или $\varphi^1 = \theta_0$, из выражений (9.55) — (9.57) получим "бесприборные" выражения

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 \pm 2 \operatorname{Sp}(\hat{\rho}^1 \hat{\rho}^2) \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi-\theta), \quad (9.59)$$

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 \pm 2 |\alpha|^2 \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi-\theta). \quad (9.60)$$

Описываемая выражением (9.60) зависимость интерференционного слагаемого дифференциального сечения рассеяния от скалярного произ-

ведения внутренних состояний рассеиваемых частиц известна (см. [52, с. 608] или формулу (4.16) настоящей работы). При описании рассеяния частиц таким способом отсутствует упоминание о квантовых анализаторах, детектирующих частицы до рассеяния и проецирующих их спины на ось z^t . Отсюда может сложиться впечатление, что обращение к упомянутым квантовым анализаторам носит искусственный характер, отвечая ситуации, когда частицы 1 и 2, возникающие первоначально в генераторах в виде *суперпозиций*, превращаются этими квантовыми генераторами в *смеси* базисных состояний $|A_j\rangle$. Таким образом, можно подумать, что общие выражения (9.55)–(9.57) описывают рассеяние *смесей* базисных состояний, а выражения (9.59) и (9.60) – рассеяние *суперпозиций* и что поэтому второй случай не является частным случаем первого, а возможность получения вторых выражений из первых как частных носит случайный характер.

Заметим, однако, в этой связи, что сам факт известности векторов поляризаций рассеиваемых частиц 1 и 2 до рассеяния эквивалентен проецированию спинов этих частиц на ось, направление которой совпадает с вектором поляризации либо частицы 1, либо частицы 2. Другими словами, квантовые анализаторы включаются при таком способе описания непосредственно в генераторы частиц, а частицы 1 и 2 представляются при этом как *смесь* базисных состояний $|1\rangle$ и $|\bar{1}\rangle$ или $|2\rangle$ и $|\bar{2}\rangle$, что не нарушает общности проводимого нами рассмотрения рассеяния частиц с помощью начальных квантовых анализаторов.

Выражение (9.52) и последующие получены здесь в предположении независимости амплитуды рассеяния от проекций спина. Покажем теперь на частном примере нерелятивистского упругого рассеяния электрона на электроне, что общее положение об "операциональности" интерференционного слагаемого дифференциального сечения рассеяния сохраняется и при более строгом рассмотрении.

Итак, рассмотрим упругое рассеяние электрона на электроне: два электрона с 4-импульсами p_1, p_2 сталкиваются, приобретая 4-импульсы p'_1, p'_2 . Рассматривая все в системе центра инерции, имеем для дифференциального сечения

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{16\pi^2} |M_{fi}|^2 \quad (9.61)$$

и для амплитуды рассеяния электронов, описываемых до рассеяния матрицами плотности $\hat{\rho}^1$ и $\hat{\rho}^2$, а после рассеяния – $\hat{\rho}^{1'}$ и $\hat{\rho}^{2'}$

$$\begin{aligned} & |M_{fi}(\hat{\rho}^1, \hat{\rho}^2, \hat{\rho}^{1'}, \hat{\rho}^{2'})|^2 = \\ & = 16\pi^2 e^4 \cdot 16m^4 \left[\frac{1}{t^2} \text{Sp}(\hat{\rho}^{2'} \hat{\rho}^2) \text{Sp}(\hat{\rho}^{1'} \hat{\rho}^1) + \right. \\ & + \frac{1}{u^2} \text{Sp}(\hat{\rho}^{1'} \hat{\rho}^2) \text{Sp}(\hat{\rho}^{2'} \hat{\rho}^1) - \frac{1}{tu} \text{Sp}(\hat{\rho}^{2'} \hat{\rho}^2 \hat{\rho}^{1'} \hat{\rho}^1) - \\ & \left. - \frac{1}{tu} \text{Sp}(\hat{\rho}^{1'} \hat{\rho}^2 \hat{\rho}^{2'} \hat{\rho}^1) \right] \quad (9.62) \end{aligned}$$

[17, с. 288, 361]. Здесь $t = (p_1 - p'_1)^2$; $u = (p_1 - p'_2)^2$; e — заряд; m — масса электрона. Матрицы плотности

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} (1 + \sigma \mathbf{P}), \quad (9.63)$$

где σ — двухрядные матрицы Паули:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Рассчитаем сечение рассеяния поляризованных электронов с суммированием по поляризациям конечных состояний (которые полагаются различными конечными детекторами). Рассматриваемый процесс осуществляется через следующие шесть "каналов" с соответствующими им квадратами модулей амплитуд рассеяния:

$$\begin{aligned} & \begin{array}{c} \nearrow 1/2 \\ \leftarrow 1/2 \end{array} \quad |M_{fi}^1|^2 = \rho_{11}^1 \rho_{11}^2 |M_{fi}(1/2, 1/2, 1/2, 1/2)|^2, \\ & \begin{array}{c} \nearrow -1/2 \\ \leftarrow -1/2 \end{array} \quad |M_{fi}^2|^2 = \rho_{22}^1 \rho_{22}^2 |M_{fi}(-1/2, -1/2, -1/2, -1/2)|^2, \\ & \begin{array}{c} \nearrow 1/2 \\ \leftarrow -1/2 \end{array} \quad |M_{fi}^3|^2 = \rho_{11}^1 \rho_{22}^2 |M_{fi}(1/2, -1/2, 1/2, -1/2)|^2, \\ & \begin{array}{c} \nearrow -1/2 \\ \leftarrow 1/2 \end{array} \quad |M_{fi}^4|^2 = \rho_{11}^1 \rho_{12}^2 |M_{fi}(1/2, -1/2, -1/2, 1/2)|^2, \\ & \begin{array}{c} \nearrow 1/2 \\ \leftarrow 1/2 \end{array} \quad |M_{fi}^5|^2 = \rho_{22}^1 \rho_{11}^2 |M_{fi}(-1/2, 1/2, 1/2, -1/2)|^2, \\ & \begin{array}{c} \nearrow -1/2 \\ \leftarrow 1/2 \end{array} \quad |M_{fi}^6|^2 = \rho_{22}^1 \rho_{12}^2 |M_{fi}(-1/2, 1/2, -1/2, 1/2)|^2, \end{aligned} \quad (9.64)$$

где использована сокращенная запись амплитуд $M_{fi}(\hat{\rho}^1, \hat{\rho}^2, \hat{\rho}^{1'}, \hat{\rho}^{2'})$, так что, например,

$$M_{fi}(1/2, -1/2, 1/2, -1/2) = M_{fi} \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right].$$

Нам необходимо суммировать все эти различные детекторами шесть "каналов". Поэтому записываем

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{16\pi^2} \sum_{k=1}^6 |M_{fi}^k|^2. \quad (9.65)$$

Подставляя в (9.65) выражение (9.62), после несложных выкладок получаем искомое выражение для дифференциального сечения рассеяния поля-

ризованных электронов с суммированием по конечным поляризациям:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = e^4 \cdot 16 m^4 \left[\frac{1}{u^2} + \frac{1}{t^2} - \frac{2}{tu} \sum_{j=1}^2 \rho_{ij}^1 \rho_{ij}^2 \right]. \quad (9.66)$$

Перепишем выражение (9.66) следующим образом:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = e^4 \cdot 16 m^4 \left\{ \frac{1}{u^2} + \frac{1}{t^2} - \frac{2}{tu} [\text{Sp}(\hat{\rho}^1 \hat{\rho}^2) - 2 \text{Re} \rho_{12}^1 \rho_{21}^2] \right\}. \quad (9.66a)$$

Видим, что выражения (9.66) и (9.66a) аналогичны выражениям (9.52) и (9.55) с вытекающими отсюда выводами об "операциональности" интерференционного слагаемого дифференциального сечения в этом частном случае упругого нерелятивистского рассеяния электронов, т.е. о зависимости этого слагаемого не только от свойств рассеиваемых частиц (отраженных здесь величиной $\text{Sp}(\hat{\rho}^1 \hat{\rho}^2)$), равной в случае чистых состояний

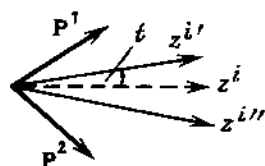


Рис. 17

$|\alpha|^2$), но и от параметров стоящих на входе в установку квантовых анализаторов (определяющих величину $-2\text{Re} \rho_{12}^1 \rho_{21}^2$). Фиксируя направление оси z^i этих квантовых анализаторов таким образом, чтобы матрица $\hat{\rho}^1$ либо $\hat{\rho}^2$ оказалась в диагональном представлении, из (9.66a) получим известное "бесприборное" выражение

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = e^4 \cdot 16 m^4 \left[\frac{1}{u^2} + \frac{1}{t^2} - \frac{2}{tu} \text{Sp}(\hat{\rho}^1 \hat{\rho}^2) \right] \quad (9.66b)$$

(см., например, [17, с. 366]).

Рассматривая рассеяние частиц, мы предполагали до сих пор, что квантовые анализаторы в определенном смысле идеальны. А именно, предполагалось, что квантовые анализаторы имеют жестко фиксированную ось z^i , так что спины обеих рассеиваемых частиц проецируются точно на направление, совпадающее с направлением этой оси z^i . Пусть теперь мы имеем дело (для простоты) с рассеиванием частиц 1 и 2, обладающих спином 1/2 и пусть векторы поляризации частиц P^1 и P^2 и ось z^i находятся в одной плоскости (рис. 17). Пусть далее ось z^i квантовых анализаторов, будучи жестко фиксированной в других направлениях, в плоскости, задаваемой векторами поляризации P^1 и P^2 , закреплена не жестко, так что существует отличная от нуля вероятность того, что спины частиц будут спроецированы квантовыми анализаторами на ось, образующую с осью z^i некоторый переменный угол t .

Предположим для простоты симметричность функции распределения угла t относительно $t=0$ ($f(t)=f(-t)$). Тогда, подставляя аналогично тому, как это делалось в случае смещения газов (см. выражения (9.21)–

(9.29) и связанные с ними рассуждения), в формулу (9.52) выражения

$$\begin{aligned} \rho_{11}^1 &= (1 + P^1 \cos \varphi^1 \overline{\cos t})/2, & \rho_{22}^1 &= (1 - P^1 \cos \varphi^1 \overline{\cos t})/2, \\ \rho_{11}^2 &= (1 + P^2 \cos \varphi^2 \overline{\cos t})/2, & \rho_{22}^2 &= (1 - P^2 \cos \varphi^2 \overline{\cos t})/2, \end{aligned} \quad (9.67)$$

получим для дифференциального сечения вместо (9.54) выражение

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 \pm \\ &\pm 2 \left[\frac{1 + P^1 \cos \varphi^1 \overline{\cos t}}{2} \frac{1 + P^2 \cos \varphi^2 \overline{\cos t}}{2} + \right. \\ &\left. + \frac{1 - P^1 \cos \varphi^1 \overline{\cos t}}{2} \frac{1 - P^2 \cos \varphi^2 \overline{\cos t}}{2} \right] \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi-\theta). \end{aligned} \quad (9.68)$$

Если предположить нормальность распределения $f(t)$ с дисперсией σ^2 , то в (9.68) следует вместо $\cos t$ подставить $\cos(0,8\sigma)$ (см. (9.25)).

Итак, величина интерференционного слагаемого дифференциального сечения рассеяния характеризует *различимость* рассеиваемых частиц: если это слагаемое равно нулю, частицы не различены, если слагаемое равно своему максимальному значению, частицы различены, если интерференционное слагаемое принимает промежуточные значения, частицы различены частично.

Дадим теперь, опираясь на выражение (9.55), критерии различимости рассеиваемых частиц. Из этого выражения видно, что интерференционное слагаемое равно нулю тогда и только тогда, когда выполняется условие

$$\operatorname{Sp}(\hat{\rho}^1 \hat{\rho}^2) - 2 \operatorname{Re} \sum_{j>k} \rho_{jk}^1 \rho_{kj}^2 = 0. \quad (9.69)$$

Максимальное значение это слагаемое принимает при условии

$$\operatorname{Sp}(\hat{\rho}^1 \hat{\rho}^2) - 2 \operatorname{Re} \sum_{j>k} \rho_{jk}^1 \rho_{kj}^2 = 1. \quad (9.70)$$

Объединяем (9.69) и (9.70):

*Частицы идентифицированы
как разные*

$$(d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2)$$

$$\operatorname{Sp}(\hat{\rho}^1 \hat{\rho}^2) - 2 \operatorname{Re} \sum_{j>k} \rho_{jk}^1 \rho_{kj}^2 = 0$$

*Частицы идентифицированы
как одинаковые*

$$(d\sigma/d\Omega = |f(\theta) \pm f(\pi-\theta)|^2) \quad (9.71)$$

$$\operatorname{Sp}(\hat{\rho}^1 \hat{\rho}^2) - 2 \operatorname{Re} \sum_{j>k} \rho_{jk}^1 \rho_{kj}^2 = 1$$

Видим, что критерии различимости, найденные здесь по рассеянию частиц, не вполне совпадают с критериями различимости (9.37), найденными в предыдущем разделе по смешению газов: если при смешении газов условие $\hat{\rho}^1 = \hat{\rho}^2$ оказывалось и необходимым и достаточным для идентификации смешиваемых газов как одинаковых, то при рассеянии частиц условие $\hat{\rho}^1 = \hat{\rho}^2$ оказывается только необходимым. Достаточным же оно делается, если его дополнить условием рассмотрения матриц плотностей $\hat{\rho}^1$ и $\hat{\rho}^2$ в диагональном представлении.

Таким образом, понятие различимости оказывается связанным не только со свойствами объектов и приборов, но и с содержанием физической задачи, в которой анализируется эта различимость.

3. СТАТИСТИКИ ЧАСТИЧНО РАЗЛИЧИМЫХ ЧАСТИЦ

В случае парадокса Гиббса возможны, казалось бы, следующие рассуждения: парадоксальный скачок энтропии смешения при переходе от смешения разных идеальных газов к "смешению" одинаковых есть следствие перехода от модели "смесь разных идеальных газов" к модели ("смесь" одинаковых идеальных газов). Первая модель предполагает отсутствие взаимодействия между молекулами разных сортов газа, вторая — предполагает наличие такого взаимодействия. Достаточно взять модель, в которой молекулы разных сортов газа взаимодействуют частично, т.е. сделать шаг в сторону реальных газов, и мы получим модель "смесь частично разных газов", не включающую прибора и, однако, обеспечивающую непрерывный переход в интересующем нас случае.

Столь привлекательные рассуждения оказываются, к сожалению, при ближайшем рассмотрении неверными. В самом деле, парадоксальный скачок энтропии смешения любых — идеальных и реальных — газов возникает при рассмотрении систем, находящихся в *равновесном* состоянии, которые только и рассматривают традиционные термодинамика и статистическая физика и за пределы которых мы не выходим в настоящем исследовании. Понятно, что если все молекулы газа, включая и молекулы разных сортов, находятся в равновесии, т.е. обладают равновесными значениями импульсов, то перейти в это равновесное состояние они не могли иначе, как взаимодействуя, передавая друг другу импульсы. И степень различия молекул разных сортов газа может сказаться лишь на *времени релаксации* системы. Таким образом, введение частичного взаимодействия молекул разных сортов идеального газа никак не скажется на конечных формулах, описывающих равновесное состояние смеси газов, но скажется лишь на описании процесса перехода в это состояние.

Будучи неверными, приведенные рассуждения, однако, полезны в том отношении, что подсказывают саму мысль о статистиках частично различимых частиц, которые, возможно, могут быть разработаны на основе представлений о взаимодействии прибора и объекта. В настоящем разделе будет показано, что такие статистики, действительно, могут быть разработаны.

Уже из самого названия статистик *неразличимых* частиц ясно, что они связаны не с тождественностью частиц, но с их неразличимостью. Это и действительно так. Уже в классической статистической физике газ *тождественных* молекул может описываться статистикой *различимых* частиц (см. разд. 2 гл. 1), что связывается здесь с возможностью различения отдельных частиц такого газа посредством, например, нанесения на них меток.

В квантовой механике, однако, обычно говорят о неразличимости тождественных частиц, приравнивая, таким образом, понятия тождественности и неразличимости. В силу важности этого пункта рассуждений приведем соответствующее место из одного из самых распространенных учебников квантовой механики:

«В классической механике одинаковые частицы (скажем, электроны), несмотря на тождественность их физических свойств, не теряют все же своей "индивидуальности". Именно, можно представить себе частицы,

входящие в состав данной физической системы, в некоторый момент времени "перенумерованными" и в дальнейшем следить за движением каждой из них по своей траектории; тогда в любой момент времени частицы можно будет идентифицировать.

В квантовой же механике положение совершенно меняется, как это следует непосредственно из принципа неопределенности. Уже неоднократно указывалось, что в силу принципа неопределенности понятие о траектории электрона полностью теряет смысл. Если положение электрона точно известно в настоящий момент времени, то уже в бесконечно близкий момент времени его координаты вообще не имеют определенного значения. Поэтому, локализовав электроны и перенумеровав их в некоторый момент времени, мы этим ничего не добьемся для целей их идентифицирования в дальнейшие моменты времени; локализовав один из электронов в другой момент времени в некоторой точке пространства, мы не сможем указать, какой именно из электронов попал в эту точку.

Таким образом, в квантовой механике принципиально не существует никакой возможности следить в отдельности за каждой из одинаковых частиц и тем самым различать их. Можно сказать, что в квантовой механике частицы полностью теряют свою "индивидуальность". Одинаковость частиц по их физическим свойствам имеет здесь весьма глубокий характер — она приводит к полной неразличимости частиц.

Этот, как говорят, *принцип неразличимости* одинаковых частиц играет основную роль при квантовомеханическом исследовании систем, состоящих из одинаковых частиц» [52, с. 252].

При обсуждении парадокса Гиббса уже показывалось, что проводимое в ряде работ приравнение понятий квантовомеханической тождественности и неразличимости неоправданно. Квантовомеханический принцип неразличимости одинаковых частиц может быть поколеблен в той его части (формулировке), в которой говорится о принципиальной невозможности "индивидуализации" отдельных частиц путем прослеживания траектории каждой из них. *Следить за поведением отдельных частиц соотношение неопределенностей не запрещает, оно не дает только следить за ними с бесконечной точностью.* Вся экспериментальная физика элементарных частиц занимается, в сущности, не чем иным, как прослеживанием траекторий отдельных частиц и измерением параметров этих траекторий. Траектории фиксируются искровыми и пузырьковыми фреоновыми и жидководородными камерами, камерами Вильсона и т.д. с конечной точностью, но так или иначе фиксируются. И, скажем, не представляет никакого труда проследить на одном снимке отдельные треки из пучка пролетевших через жидководородную камеру π -мезонов, лишь бы этот пучок был достаточно разреженным.

"Тождественные частицы можно считать различимыми, — пишет И.Г. Каплан, — при локализации их в пространственно удаленных ямах. Формально при использовании симметризованных волновых функций мы не можем сказать, в какой именно потенциальной яме находится данная частица. Однако при больших расстояниях между ямами обменные эффекты становятся пренебрежимо малыми и экспериментально никак не проявляются. Результат измерения не будет содержать интерференционных членов, и в соответствии с подходом Фейнмана частицы следует считать различимыми" [40, с. 702].

В качестве иллюстрации Каплан дает выражение для дифференциального сечения фотоионизации молекулы водорода при аппроксимации основного состояния молекулы функцией Гайтлера—Лондона и волновой функции выбитого электрона плоской волной. Выражая это сечение через атомное сечение фотоионизации, Каплан записывает

$$\frac{d\sigma_{H_2}}{d\Omega} = \frac{(Z^*)^5 (1 + s_{ab})}{1 + s_{ab}^2} [1 + \cos(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{R})] \frac{d\sigma_H}{d\Omega},$$

где $\mathbf{k}, \mathbf{q}$ — волновые векторы протона и электрона; $|\mathbf{R}|$ — равновесное расстояние между ядрами; $s_{ab} = \langle \varphi_a^1 s | \varphi_b^1 s \rangle$ — интеграл перекрывания атомных волновых функций; $Z^* = 1,19$ — эффективный слейтеровский заряд, $Z^* \neq 1$ вследствие возмущения атомного электронного облака соседним атомом водорода. Сечение содержит интерференционный член $1 + \cos(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{R})$, проявляющийся вследствие равной вероятности вылета электрона из центров a и b .

При увеличении расстояния между атомами $Z^* \rightarrow 1$, величина $s_{ab} \rightarrow 0$ и, как показывает Каплан, имеет место

$$d\sigma_{H_2}/d\Omega \rightarrow 2d\sigma_H/d\Omega,$$

"т.е. сечение интерференционных вкладов не содержит. Процесс фотоионизации происходит независимо на каждом из атомов. Принципиально мы можем идентифицировать атом, из которого вылетел электрон" [40, с. 703].

Условие различимости атомов Н может быть записано в этом случае в виде

$$|d\sigma_{H_2}/d\Omega - 2d\sigma_H/d\Omega| \ll d\sigma_H/d\Omega.$$

Фотон, которым обстреливается молекула H_2 , выступает в данном случае "прибором", посредством которого различаются атомы Н: признаком различимости этих атомов служит отсутствие интерференционных вкладов в их взаимодействии с фотоном. Перестановка атомов местами приводит к неэквивалентной по отношению к "прибору" — фотону ситуации, что не затрагивает, однако, квантового принципа неразличимости одинаковых частиц: переход от неразличимости атомов Н к их различимости не затрагивает антисимметричности полной волновой функции молекулы водорода относительно перестановок электронов, образующих электронные оболочки атомов Н.

Каплан в рассмотренном им случае фотоионизации H_2 фиксирует только крайний случай полной различимости атомов Н, имеющей место при достаточно большом расстоянии между этими атомами. Ясно, что в общем случае произвольного расстояния между атомами Н следует говорить о *частичной различимости* этих атомов. Именно, при данной величине интерференционного члена во взаимодействии молекулы H_2 с фотоном:

$$I = |d\sigma_{H_2}/d\Omega - d\sigma_H/d\Omega|$$

можно ввести *вероятность неразличимости* атомов Н этим фотоном, равную

$$w = I/2 \frac{d\sigma_H}{d\Omega}.$$

При облучении H_2 не фотоном, а, например, электроном вместо фотоионизации будет иметь место другой эффект и количественные выражения примут другой вид, что не изменит, однако, в принципе выводов относительно различимости атомов H .

Как и в случае фотоионизации H_2 , в случае газа квантовых частиц речь должна идти о выделении обменных членов во взаимодействии частиц газа именно с "прибором", которым здесь может явиться падающий на газ поток фотонов, электронов и т.д. Только по отношению к такому "прибору" и может идти речь, как это имеет место в статье Каплана, об уменьшении обменных эффектов с уменьшением плотности газа. Обменные эффекты во взаимодействии частиц газа друг с другом, конечно, уменьшаются с падением плотности, но уменьшается и все взаимодействие частиц, и потому говорить о различимости частиц разреженного газа, взятого независимо от какого-либо прибора, не имеет смысла.

В цитированном выше высказывании Каплан упоминает "подход Фейнмана". При этом он имеет в виду использование Фейнманом [90] факта наличия или отсутствия интерференционных членов во взаимодействии частиц как критерия их *тождественности*, рассматриваемой Фейнманом вне связи с каким-либо прибором. Каплан практически переводит соображения Фейнмана в другую плоскость: наличие или отсутствие интерференционных членов во взаимодействии частиц газа с "прибором" он использует как критерий *различимости* частиц относительно "прибора". Так же Каплан поступает, как мы видели, и в более частном случае фотоионизации молекулы H_2 . Ориентация понятия различимости на прибор означает возвращение этому понятию его основного значения, отличного от значения понятия тождественности.

Конечно, в той его части (формулировке), в которой говорится о физической эквивалентности состояний системы, полученных в результате перестановки одинаковых частиц, принцип неразличимости сохраняет свой смысл. В таком виде его приводит, например, и Каплан: "Все наблюдаемые величины инвариантны относительно операции перестановки тождественных частиц; и обратно, перестановки тождественных частиц не могут быть наблюдаемы" [40, с. 696].

Иными словами, принцип неразличимости говорит о неразличимости конечного состояния, являющегося результатом перестановки тождественных частиц системы, и начального ее состояния, если нам не предоставлена возможность следить хотя бы с конечной точностью за ходом этой перестановки. Если же нам такая возможность предоставлена, то состояния системы, получающиеся одно из другого перестановкой тождественных частиц, различимы с конечной точностью.

Заметим, что более общим рассмотрением системы одинаковых частиц является рассмотрение, при котором считается, что наблюдатель следит за процессом перестановки частиц. Если бы предполагалось, что наблюдатель допущен только к конечному продукту перестановки одинаковых частиц, то вопрос о различимости или неразличимости одинаковых частиц был бы вообще снят с повестки дня как в классической, так и в квантовой механике; и в том и в другом случае состояния системы, отличающиеся перестановкой таких частиц, были бы в равной мере неразличимы. Более продуктивно рассмотрение, при котором наблюдатель следит с конечной

точностью за процессом перестановки одинаковых частиц. При таком подходе как крайний случай нулевой точности идентификации траекторий частиц получается подход, при котором наблюдатель допускается только к конечному продукту перестановки. Обратное не имеет места: из второго подхода первый как его крайний случай не получается.

Таким образом, и в классической и в квантовой механике из тождественности частиц не следует их неразличимость, *тождественные частицы могут быть различимыми, неразличимыми и различимыми в какой-то степени, зависящей от свойств частиц и разрешающей силы приборов*, с помощью которых мы следим за траекториями отдельных частиц.

Представим себе теперь более конкретную ситуацию. Пусть прослеживаются с помощью, например, киносъемки с использованием электронного микроскопа траектории движения молекул данного газа. Если газ достаточно разрежен, а молекулы достаточно крупны, то, очевидно, с помощью данного электронного микроскопа можно проследить за движением всех молекул этого газа в течение данного промежутка времени. С переходом к более плотному газу или к газу, состоящему из меньших по размеру молекул, с помощью остающейся неизменной аппаратуры можно проследить за движением все меньшего числа частиц. Число индивидуализированных таким образом молекул обозначим $(1-w)N$, где $(1-w)$ — вероятность индивидуализации; w — соответственно вероятность деиндивидуализации произвольной молекулы газа; N — число молекул газа.

Итак, в данном газе, состоящем из N молекул, wN молекул остались неразличенными. Для этих wN молекул необходимо использовать статистику неразличимых частиц, а для оставшихся $(1-w)N$ молекул — статистику различимых частиц.

Введенная таким образом вероятность деиндивидуализации произвольной молекулы газа w , которая входит, как мы увидим далее, в выражения для многих физических величин, зависит, очевидно, не только от свойств молекул газа и параметров состояния, в котором находится этот газ, но и от свойств приборов, посредством которых прослеживается траектория частиц газа. Мало того, вероятность w зависит еще и от условий проведения этого эксперимента по индивидуализации молекул газа. Мы видели, например, что время, в течение которого проводится эксперимент, также сказывается на величине w . Если рассматривать, скажем, траектории молекул газа в течение бесконечного промежутка времени, то, естественно, w станет равной единице, все молекулы "перепутаются". Если же, наоборот, следить за движением частиц бесконечно малое время, т.е. сделать моментальный снимок всех молекул газа, то w будет иметь значение, близкое к нулю; большая часть молекул газа (если, конечно, он достаточно разрежен) окажется индивидуализированной.

Установим теперь конкретный вид выражений для термодинамических величин идеальных газов при нашем общем предположении ограниченности возможностей эксперимента по различению частиц газа.

Имея в виду дальнейшее, выведем сначала стандартным путем обычное распределение Больцмана для газа *неразличимых* молекул. Через z обозначим число квантовых микросостояний, в которых может находиться произвольная молекула газа. Тогда при обычном предположении $N \ll z$ (1.6) (больцмановский газ) для вероятности макросостояния системы имеем

выражение

$$P = z^N / N! \quad (9.72)$$

Введем

$$\bar{n}_i = N/z \quad (9.73)$$

— среднюю плотность заполнения квантовых микросостояний,

$$\bar{n}_i = \sum_i \frac{n_i}{N} \quad (9.74)$$

где n_i — число частиц в газе, находящихся в i -м квантовом состоянии. Подставляя (9.73) и (9.74) в (9.72), для энтропии системы

$$S = k \ln P \quad (9.75)$$

находим

$$S = -k \sum_i n_i \ln n_i + kN. \quad (9.76)$$

В состоянии равновесия энтропия системы максимальна. Значения n_i , при которых (9.76) максимальна, ищем посредством метода неопределенных коэффициентов Лагранжа (см., например, [53, с.145]). Из условия

$$\frac{\partial}{\partial n_i} (S + \alpha N + \beta E) = 0, \quad N = \sum_i n_i, \quad E = \sum_i \epsilon_i n_i, \quad (9.77)$$

де ϵ_i — энергия молекулы газа, находящейся в i -м состоянии, подставляя (9.76) в (9.77), находим

$$n_i = \exp(\alpha + \beta \epsilon_i). \quad (9.78)$$

Обозначая, как это принято,

$$\alpha = \mu/T, \quad \beta = -1/T, \quad (9.79)$$

где μ — химический потенциал; T — температура, находим искомое распределение Больцмана для идеального газа неразличимых частиц

$$n_i = \exp[(\mu - \epsilon_i)/T]. \quad (9.80)$$

Пусть теперь среди N молекул газа неразличимы не все N молекул, а лишь wN , где w — вероятность деиндивидуализации произвольной молекулы газа. Тогда для вероятности макросостояния системы вместо (9.72) будем иметь

$$P = z^N / (wN)!, \quad (9.81)$$

поскольку только перестановка wN молекул газа приводит теперь к физически неразличимым состояниям. Повторяя проведенные выкладки, но уже с выражением (9.81) в качестве исходного получаем распределение Больцмана газа частично различимых частиц:

$$n_i = \exp\{-(\epsilon_i - \mu)/T + \ln[N/(wN)^w]\}. \quad (9.82)$$

Для свободной энергии больцмановского газа получаем выражение

$$F = -kNT \ln[e^{wV}/(wN)^w] + kNf(T), \quad (9.83)$$

для энтропии

$$S = -\partial F/\partial T = kN \ln[e^{wV}/(wN)^w] - kNf'(T), \quad (9.84)$$

для термодинамического потенциала

$$\Phi = F + pV = -kNT \ln [e^{wV}/(wN)^w] + kNf(T) + kNT, \quad (9.85)$$

для химического потенциала

$$\mu = \Phi/N = -kT \ln [e^{wV}/(wN)^w] + kf(T) + kT. \quad (9.86)$$

Энергия и энтальпия не меняют своего вида по сравнению с обычным. Не меняется и уравнение состояния идеального бoльцмановского газа.

Статистика частично различимых частиц действительно носит более общий характер, нежели статистики различимых или неразличимых частиц. Последние получаются из первой при значениях w , равных соответственно 0 и 1, что нетрудно проверить, подставив в выражения (9.82)–(9.86) эти значения.

Прежде чем дать выражения для статистики частично различимых частиц ферми- и бозе-газов, сделаем предварительные замечания общего характера. Мы видели, во-первых, что в квантовой механике, как и в классической, понятия тождественности и неразличимости частиц неэквивалентны, что тождественные частицы могут быть различимы, неразличимы и различимы частично. В связи с этим обстоятельством становится ясно, что вопрос о том, к какой системе частиц — тождественных, неразличимых или частично различимых — и в какой мере приложимы распределения Ферми и Бозе, не так прост, как это может показаться на первый взгляд.

Для некоторого разъяснения условий применимости распределений Ферми и Бозе сделаем второе замечание. Принцип запрета Паули в общей его формулировке говорит следующее: "Осуществляются только такие состояния системы тождественных частиц со спином s , полная волновая функция которых при перестановке любой пары умножается на $(-1)^{2s}$, т.е. симметрична при целых значениях s (статистика Бозе—Эйнштейна) и антисимметрична при полуцелых s (статистика Ферми—Дирака)" [40, с. 692]. В этой формулировке присутствует как будто условие тождественности частиц. Но и здесь не все так просто.

Известно, например, и этот случай разбирает И.Г. Каплан (его формулировку принципа запрета Паули мы только что привели), что симметризация полной волновой функции системы может оказаться возможной и для системы нетождественных частиц. "Хорошо известным примером являются нуклоны в ядре. Гамильтониан, включающий только сильные взаимодействия, симметричен по отношению к протонам и нейтронам (изотопическая инвариантность). Формально протоны и нейтроны можно рассматривать как два состояния одной частицы — нуклона, различающиеся значениями проекции изотопического спина. Волновая функция ядра должна быть антисимметричной относительно перестановок координат всех нуклонов, если помимо пространственной и спиновой координат переставлять также и изотопическую координату. Однако если учесть электромагнитные взаимодействия, то протоны становятся отличны от нейтронов, хотя и в этом случае может быть построен симметричный гамильтониан, допускающий в качестве решения антисимметричные функции" (там же, с. 702).

Известно, далее, что тождественность и неразличимость частиц, составляющих данную систему, является *достаточным* условием того, чтобы эта

система описывалась симметризованной волновой функцией, т.е. чтобы на нее распространялся принцип запрета Паули [40]. Но не доказано, что это условие является и *необходимым*. Более того, приведенный выше пример с нуклонами ядра показывает, что необходимость этого условия и не может быть доказана, ибо она не имеет места: мы видели, что из условия применимости принципа запрета Паули *вовсе не вытекает тождественность составляющих систему частиц*.

Справедливо и аналогичное утверждение: *из применимости к данной системе частиц принципа Паули не вытекает неразличимость составляющих эту систему частиц*. Это видно хотя бы из такого примера: газ атомов водорода описывается полной волновой функцией, антисимметричной относительно перестановок электронов, образующих электронные оболочки этих атомов. Однако электроны *разных атомов* могут быть различены вместе со своими атомами с той или иной степенью точности, зависящей от степени разреженности данного газа и от разрешающей силы наших приборов. Таким образом, подчиняющиеся в данном случае принципу запрета Паули частицы (электроны) оказываются *частично различимыми*.

Итак, *частицы газа, подчиняющиеся принципу запрета Паули, могут быть неразличимы, различимы и различимы частично*.

Пусть нам теперь дан газ тождественных частиц, обладающих полуполем спином (случай статистики Ферми—Дирака). И пусть wN по-прежнему равно числу частиц, оставшихся неразличенными. Условие $N \ll z$ (см. разд. 2 гл. 1) не считается здесь соблюденным, но в каждом квантовом состоянии может находиться не более одной частицы. Число способов, которыми N разных частиц можно разместить по z ячейкам, так чтобы в каждой ячейке находилось не более одной частицы, равно числу размещений из z по N :

$$A_z^N = N! / (z - N)! \quad (9.87)$$

Для газа, все N частиц которого неразличимы, для получения вероятности макросостояния системы (9.87) делят на M , поскольку состояния системы, отличающиеся перестановкой любой пары из N частиц газа, физически эквивалентны (см. [53, с. 183]). В нашем случае выражение (9.87) необходимо разделить не на $N!$, но на $(wN)!$:

$$P = z! / (z - N)! (wN)! \quad (9.88)$$

Проведя выкладки, аналогичные тем, которые были проделаны выше для бозе-газа, но с выражением (9.88) вместо (9.72) или (9.81) в качестве исходного, получаем распределение Ферми—Дирака для газа частично различимых частиц:

$$n_i = \frac{1}{\exp\{-(\mu - \epsilon_i)/T - \ln [N / (wN)^w]\} + 1} \quad (9.89)$$

Пусть теперь мы имеем газ тождественных частиц, обладающих целым спином (случай статистики Бозе—Эйнштейна). Пусть снова wN — число частиц, оставшихся неразличенными. В каждом квантовом состоянии здесь может находиться любое число единиц. Число способов, которыми N разных частиц можно разместить по z ячейкам с произвольным числом

частиц в ячейке, равно числу размещений из $(z + N - 1)$ по $(z - 1)$ (см., например, [53, с. 184]):

$$A_{z+N-1}^{z-1} = (z + N - 1)! / (z - 1)! \quad (9.90)$$

Для газа, wN частиц которого остались неразличенными, для получения вероятности макросостояния системы выражение (9.90) необходимо разделить на $(wN)!$, поскольку состояния системы, отличающиеся перестановкой любой пары частиц из wN неразличенных, физически эквивалентны:

$$P = (z + N - 1)! / (z - 1)! (wN)! \quad (9.91)$$

Проведя выкладки, аналогичные предыдущим, но с выражением (9.91) в качестве исходного, получаем распределение бозе-газа частично различных частиц:

$$n_i = \frac{1}{\exp \{ -(\mu - \epsilon_i) / T - \ln [N / (wN)^w] \} - 1} \quad (9.92)$$

Как и следовало ожидать, выражения (9.89) и (9.92) при $\exp [(\mu - \epsilon_i) / T] \ll 1$ переходят в функцию распределения Больцмановского газа (9.82).

Проведенные выше рассуждения могут быть обобщены следующим образом. Аналогично тому, как вводилось w , введем w_j как вероятность отнесения произвольной молекулы газа к j -му сорту, где $j = 1, 2, \dots, m$. При этом предполагается, что в пределах каждого такого сорта молекулы неразличимы. Тогда множитель $1/N!$ в выражениях для вероятности состоя-

ния системы следует заменить более общим выражением $1 / \prod_{j=1}^m (w_j N)!.$ Это приводит к следующим формулам: распределение Больцмана

$$n_i = \exp [(\mu - \epsilon_i) / T - \sum_1^m w_j \ln w_j]; \quad (9.93)$$

распределения Ферми—Дирака и Бозе—Эйнштейна

$$n_i = \frac{1}{\exp [(\epsilon_i - \mu) / T + \sum_1^m w_j \ln w_j] \pm 1} \quad (9.94)$$

свободная энергия Больцмановского газа

$$F = -kNT \ln (eV/N) + kNT \sum_1^m w_j \ln w_j + kNf(T), \quad (9.95)$$

энтропия

$$S = kN \ln (eV/N) - kN \sum_1^m w_j \ln w_j - kNf'(T), \quad (9.96)$$

термодинамический потенциал

$$\Phi = -kNT \ln (eV/N) + kNT \sum_1^m w_j \ln w_j + kNf(T) + kNT, \quad (9.97)$$

$$\mu = -kT \ln(eV/N) + kT \sum_1^m w_j \ln w_j + kf(T) + kT. \quad (9.98)$$

Выражения (9.93) – (9.98) получены в предположении

$$w_j/N \ll 1 \quad (9.99)$$

с применением формулы Стирлинга.

Формулы (9.82) – (9.86), (9.89) и (9.92) могут быть получены из общих формул (9.93) – (9.98) путем подстановки следующих значений:

$$w_1 = w_2 = \dots = w_{m-1} = 1/N, \quad w_m = 1 - \sum_1^{m-1} w_j = 1 - (m-1)/N, \quad (9.100)$$

причем w соответствует w_m .

Подстановка выражений (9.100) в выражения (9.93) – (9.98) носит следующий смысл: статистика частично различимых частиц (формулы (9.82) – (9.86), (9.89) и (9.92)) есть статистика частиц, частично различимых на $m-1 = (1-w)N$ сортов, где каждый сорт молекул представлен одной единственной молекулой, а m -й сорт представлен wN неразличимыми молекулами.

При получении формул (9.82) – (9.86), (9.89) и (9.92) из (9.93) – (9.98) следует иметь в виду, что условие (9.99) теперь не работает, так что применение формулы Стирлинга здесь невозможно.

Другой частный случай статистики частиц, частично различимых на m сортов, – это случай статистики частиц, частично различимых на два сорта. Для этого случая, т.е. для

$$w_1 = w, \quad w_2 = 1-w, \quad w_j = 0, \quad j > 2, \quad (9.101)$$

для энтропии больцмановского газа получаем выражение

$$S = kN \ln(eV/N) - kN [w \ln w + (1-w) \ln(1-w)]. \quad (9.102)$$

Слагаемое

$$-kN [w \ln w + (1-w) \ln(1-w)] \quad (9.103)$$

следует, очевидно, идентифицировать с энтропией смешения, а все выражение (9.102) – с энтропией смеси двух газов, когда концентрация каждой из компонент определяется экспериментальной установкой с заметной неопределенностью.

4. ПРОБЛЕМА ОБОСНОВАНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Парадоксальность сложившейся здесь ситуации состоит в том, что статистическая физика, сформировавшаяся как наука уже к концу XIX в. и создавшая с тех пор для себя мощный экспериментальный фундамент, в теоретическом отношении до сих пор не обоснована. Проблеме обоснования статистической физики посвящено большое число уже написанных (см., например, библиографию в [75]) и продолжающих появляться специальных работ. Несмотря на это, в проблеме остается очень много неясного, начиная с ее формулировки, спектр вариантов которой очень широк.

Нам представляется, что решение проблемы обоснования статистической физики связано с привлечением к ее обсуждению представлений о взаимо-

действии прибора и объекта. Сознвая серьезность этой проблемы и необходимость посвящения ей специального развернутого исследования, мы ограничимся здесь тем, что наметим пути такого привлечения к анализу проблемы обоснования статистической физики этих представлений.

При изложении основ статистической физики обычно опираются на одну из следующих эквивалентных гипотез:

1) предположение о непрерывности фазовой траектории системы (см., например, [178, с. 65]);

2) предположение о равновероятности микросостояний внутри выделенной начальным опытом области фазового пространства (см., например, [49, с. 75]);

3) предположение о равенстве априорных вероятностей для разных областей фазового пространства равной протяженности (см., например, [178, с. 64]);

4) предположение о равенстве временных средних фазовым средним или средним по ансамблю (см., например, [99, с. 39; 178, с. 65]).

Тот факт, что какая-то наука покоится на одном постулате или их системе, не дает, разумеется, еще оснований для беспокойства. В сущности, любая наука основывается на представлениях, выходящих за ее пределы и являющихся в ее рамках постулатами. Почему же именно в случае статистической физики возникает особая ситуация с обоснованием этой науки?

Новая странность: беспокойство ученых вызывают противоречия, возникающие при трактовке с помощью методов и аппарата *равновесной* статистической физики, предназначенных для анализа *равновесных* процессов и систем, систем *неравновесных*. Суть дела состоит, как нам представляется, в том, что *равновесная* статистическая физика должна опираться на представления о *неравновесных* системах: чтобы знать, какая система является равновесной и, следовательно, описывается равновесной статистической физикой, нужно знать, что такое неравновесная система. Первостепенное значение понятия равновесного состояния и отсутствие ясности в этом вопросе на сегодняшний день подчеркивает, например, Д. Рюэль [75, с. 12], фактически выдвигающий проблему определения равновесного состояния как эквивалент проблемы обоснования статистической физики.

Не имея возможности не привлекать определенные представления о неравновесных системах, современная статистическая физика использует такие представления о них, которые приводят к противоречию с наблюдающимися эмпирическими данными о вероятностях пребывания систем в неравновесных состояниях. В самом деле, статистическая физика дает для вероятности данного макросостояния системы экспоненциальную зависимость e^S , где S — энтропия системы в данном макросостоянии (см., например, [53, с. 44–45]). Отсюда вытекает, что *вероятность неравновесных состояний должна быть чрезвычайно мала по сравнению с вероятностью равновесных. Факт существования громадного числа термодинамических систем, и "не думающих" переходить в равновесное состояние, противоречит этому выводу современной статистической физики и служит источником сомнений в лежащих в ее основе гипотезах.* Именно таким образом, например, понимал проблему обоснования статистической физики Н.С. Крылов, исходный пункт программы которого А.Б. Мигдал и В.А. Фок излагают следующим образом: "Предположение о равномерном распре-

делении для любого макроскопического состояния приводит к равномерным распределениям по всей поверхности заданной энергии. Тогда число систем, находящихся в неравновесном состоянии, было бы мало, что противоречит опыту" [49, с. 11–12]. Здесь гипотеза о равномерном распределении, т.е. одна из тех гипотез, которые могут быть положены в основание статистической физики, объявляется ответственной за вывод о малой вероятности неравновесных состояний.

На выражении e^S для вероятности данного макросостояния системы основан, как известно, закон возрастания энтропии (см., например, [53, с. 45]). Таким образом, *проблема обоснования статистической физики оказывается тесно связанной с не менее актуальной проблемой применимости закона возрастания энтропии: эти две проблемы представляют собой по сути дела две стороны одной и той же проблемы.*

Привлечение к обсуждению проблем обоснования статистической физики и применимости закона возрастания энтропии представлений о взаимодействии прибора и объекта позволит, по нашему мнению, сделать существенный шаг к решению этих проблем. Возможность такого шага связана, как нам представляется, с пониманием того принципиального обстоятельства, что конкретное количественное выражение вывода, даваемого статистической физикой, о большой вероятности перехода любой данной термодинамической системы в состояние равновесия имеет смысл лишь при фиксации "системы отсчета" наблюдателя, т.е. приборов, посредством которых он исследует данную систему, и модели рассмотрения, которой он теоретически вооружен и которая определенным образом ограничивает круг принимаемых им во внимание взаимодействий из числа протекающих в системе.

В самом деле, в настоящем исследовании много говорилось об относительности количественного определения энтропии смешения газов. Говорилось, хотя и существенно меньше, об относительности количественного определения энтропии (см., например, разд. 5 гл. 1), т.е. о зависимости количественного выражения энтропии не только от свойств объекта (объективно данной термодинамической системы), но и от свойств приборов, посредством которых субъект его исследует, и от набора сведений, которыми субъект располагает об объекте и которые он принимает во внимание. Из относительности количественного выражения энтропии S вытекает и относительность количественного выражения вероятности данного макросостояния системы e^S . И утверждение статистической физики о неизбежном переходе в соответствии с этой экспонентой данной термодинамической системы в равновесное состояние относится не только к этой объективно существующей системе, но и к объективно существующему наблюдателю, который не должен во избежание ошибочных заключений менять во время наблюдения своей "системы отсчета". Вспомним в этой связи приведенные в разд. 5 гл. 1 рассуждения Е.Т. Джейнса и Я.П. Терлецкого о кажущихся изменениях энтропии системы, возникающих в результате использования наблюдателем дополнительных сведений о системе.

Определение равновесности системы, тесно связанное с определением энтропии (до такой степени тесно, что зачастую равновесной называют систему, энтропия которой имеет максимальное для данной системы значе-

ние), *также относительно*, т.е. зависит не только от свойств этой объективно данной системы, но и от свойств приборов, посредством которых она исследуется, и от "системы отсчета" исследователя, связанной с той или другой физической моделью системы. Если в процессе наблюдения данной системы наблюдатель не меняет приборов и принятой им модели рассмотрения, то по истечении времени релаксации, определяющегося свойствами данной системы и кругом принимаемых во внимание в этой модели взаимодействий, происходящие в системе процессы выйдут за рамки учитываемых, т.е. перестанут фиксироваться приборами и наблюдателем. Эта ситуация и соответствует переходу системы в равновесное состояние. Но стоит изменить или расширить данную модель рассмотрения, стоит использовать другие, возможно, с большей разрешающей силой приборы, стоит наблюдателю принять во внимание другие, не фиксируемые ранее объективно происходящие процессы, — и картина меняется, перед энтропией открываются новые возможности для возрастания, а система перестает быть равновесной. Но и в пределах новой модели рассмотрения, если наблюдатель ее фиксирует, по истечении другого времени релаксации неизбежно наступит момент, когда происходящие в системе процессы снова перестанут фиксироваться приборами и наблюдателем и последний снова отметит переход системы в равновесное состояние, и т.д.

В относительности определения равновесного состояния любой объективно данной термодинамической системы и заключаются, на наш взгляд, корни проблемы обоснования статистической физики. Применяя аппарат равновесной статистической физики к такой системе, мы, чтобы оправдать применение этого аппарата, принимаем во внимание такой круг взаимодействий, занимаем такую "систему отсчета", что эта термодинамическая система *может рассматриваться как равновесная*, не получая при этом, естественно, никаких противоречий с экспериментальными данными. Обсуждая же проблемы обоснования статистической физики и применимости закона возрастания энтропии, мы, объятые духом скептицизма, пользуемся тем обстоятельством, что любая объективно данная термодинамическая система *может рассматриваться как неравновесная*. Такое неоговоренное изменение "системы отсчета", связанное с игнорированием операциональной природы понятия равновесного состояния, и приводит к "ножницам" между бесспорной применимостью даваемых равновесной статистической физикой результатов в каждом конкретном случае, с одной стороны, и затруднением, которое испытывает эта же наука при объяснении того факта, что все объективно существующие термодинамические системы являются (т.е., как мы теперь знаем, их можно полагать) неравновесными — с другой.

Таким образом, *решение проблем обоснования статистической физики и применимости закона возрастания энтропии связано не с пересмотром лежащих в основании статистической физики гипотез, но с учетом операциональной природы основных понятий этой науки.*

Но, может быть, существует принципиальная возможность создания аппарата неоперациональной статистической физики путем учета всех существующих в природе взаимодействий? Увы, если бы даже это и оказалось возможным, все статистические выражения после подстановки в них соответствующих значений энергии $E = mc^2$ и статистического веса $\Delta\Gamma = \infty$,

в частности и являющиеся основой статистической физики законы сохранения, обратились бы в тождества⁵. Таким образом, приборы и наблюдатель принципиально неустранимы из статистической физики, описывающей поведение объективно существующей системы объект познания— субъект познания.

В связи с этим необходимо поставить вопрос о переформулировке закона возрастания энтропии. Может быть предложена следующая операциональная формулировка этого закона [94, с. 287]: *для любой термодинамической системы всегда можно выбрать такой круг взаимодействий, что их учет в рамках соответствующей модели рассмотрения обеспечит возрастание энтропии этой системы во времени, а дальнейшее расширение модели, учет любых других взаимодействий уже не изменят факта этого возрастания энтропии.*

5. О ПЕРСПЕКТИВАХ ОПЕРАЦИОНАЛЬНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В ФИЗИКЕ

В предыдущих разделах главы было показано, что в ряде случаев включение прибора с характеризующими его параметрами в физическую теорию приводит к общим теоретическим построениям, в которых находят себе место в качестве частного случая и обычные "бесприборные" физические формулы и модели. Если бы даже представления о взаимодействии прибора и объекта, или, как мы их здесь еще называем, операциональные представления, обеспечивали бы только обобщение существующих теоретических построений, не приводящее к противоречиям с физическим экспериментом, то и тогда они были бы больше, чем необязательная игра ума. Дело здесь не просто в том, что может оказаться полезным соответствующее расширение кругозора, но и в том, что такое обобщение теории, связанное с глубокими физическими соображениями, не может не принести новые физические результаты.

В актив операциональных представлений сегодня бесспорно может быть занесено пока лишь соотношение Гейзенберга, включившее акт измерения в физическую теорию и потому, как отмечалось, операциональное по своей природе. Решение парадокса Гиббса, в чем, как мы надеемся, убедил читателя проведенный в настоящем исследовании анализ, также может быть отнесено в актив операциональных представлений. Сюда же, как нам хочется думать, можно отнести проведенный в разд. 5 гл. 1 анализ проблемы размерности классической энтропии. Представления о взаимодействии прибора и объекта подключают сегодня к рассмотрению не только парадокса Гиббса, но и некоторых других физических парадоксов, например Лошмидта и Цермело (см. [168]). Проблема обоснования статистической физики также, возможно, будет решена, как о том говорилось в разд. 4, на основе операциональных соображений.

Таким образом, операциональные представления претендуют на хотя пока и немногочисленные, но достаточно интересные физические результа-

⁵Ср. с утверждением Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица: "Гравитационное поле не может быть само включено в состав замкнутой системы ввиду того, что при этом обратились бы в тождество законы сохранения, являющиеся, как мы видели, основой статистика" [53, стр. 46].

ты. Оба эти обстоятельства дают, по нашему мнению, определенные основания для оптимистических выводов относительно продуктивности операциональных представлений как физического подхода.

Ступим теперь на зыбкую почву прогнозов и сделаем несколько замечаний о том, в каких направлениях могут развиваться приложения операциональных представлений в физике.

Заметим прежде всего, что (см. гл. 8) операционализм физического знания проявляется двояко. Во-первых, прибор возмущает объект, и уже только поэтому субъект познания исследует не объект сам по себе, а объект в его взаимодействии с прибором. Во-вторых, физические законы описывают не непосредственно связи между объектами *как они есть сами по себе*, а связи между объектами *как они предстают перед нами*. Иначе говоря, любая конкретная определенность физических законов и формул характеризует не только физический объект познания, но и конкретную определенность деятельности познающего субъекта, обладающего определенными теоретическими и экспериментальными средствами.

Обе стороны операциональности научного знания одинаково важны, но проявляют они себя по-разному. Отражение факта возмущения прибором объекта проявляется, очевидно, тем сильнее, чем меньше объект исследования, чем, следовательно, больше его возмущает прибор в процессе исследования. И нет ничего удивительного в том, что операционализм проявил себя прежде всего не где-нибудь, а именно в физике микромира соотношением неопределенностей. В то же время обстоятельство, что законы физики описывают связи между физическими объектами, как они предстают перед нами, проявляется, очевидно, прежде всего там, где в процессе наблюдения данной физической системы происходит изменение "системы отсчета" наблюдателя, изменение его теоретической или экспериментальной платформы. Именно эта ситуация имеет место, как было показано, в случае парадокса Гиббса, когда парадоксальный скачок энтропии смещения происходит вследствие неоговоренного перехода от одной модели рассмотрения (смесь разных газов) к другой (однородный газ). Такое же неоговоренное смещение "системы отсчета" приводит, как об этом говорилось в предыдущем разделе, к проблемам обоснования статистической физики и применимости закона возрастания энтропии.

Таким образом, применение операционального подхода представляется наиболее перспективным, во-первых, при исследовании объектов микромира и, во-вторых, при исследованиях, в ходе которых возможны изменения "системы отсчета" наблюдателя. Во всех этих случаях включение приборов и субъекта с характеризующими их объективными характеристиками в физическую теорию не только целесообразно, но и необходимо и обеспечивает не только более общую, но и более точную картину явлений.

Покажем несколько возможных направлений включения представлений о взаимодействии прибора и объекта в квантовую теорию. Заметим прежде всего, что возможности такого включения далеко не исчерпаны соотношением Гейзенберга. Это следует уже из того, что это соотношение накладывает ограничения лишь на возможность одновременного абсолютно точного измерения нескольких физических величин. Но ведь и измерение любой одной физической величины также происходит с конечной точностью, определяемой точностью приборов. И в соответствии с изложен-

ными в разд. 2 гл. 7 идеями Борна и Бриллюэна ошибки измерений должны быть включены в физическую теорию.

Один путь включения прибора в квантовую теорию связан с возможностью установления соответствия между выбором представления, в котором могут определяться матричные элементы данной физической величины, и настройкой приборов, посредством которых исследователь фиксирует соответствующий представлению базисный набор ортогональных состояний. В "бесприборной" квантовой теории выбор представления произволен и как бы "падает с неба", тогда как на самом деле он определяется примененной исследователем теоретической концепцией и использованными им экспериментальными средствами. Именно такой путь "операционализации" физических выражений был избран в разд. 1 и 2 для соответственно энтропии смешения и дифференциального сечения упругого рассеяния.

Другая возможность включения прибора в квантовую теорию связана с отказом от другой идеализации, имеющей место при выборе базисного набора ортогональных состояний: в "бесприборной" квантовой теории эти базисные состояния полагаются абсолютно ортогональными. Как показывалось на примере спинного газа, эта идеализация неявно опирается на предположение о возможности абсолютно точной настройки квантовых анализаторов, разделяющих эти состояния. Отказ от этой идеализации приводит к введению в физическую теорию частично ортогональных состояний, степень ортогональности которых зависит от разрешающей силы приборов.

Частым случаем абсолютно ортогональных состояний являются, очевидно, абсолютно различные частицы. Отказ от этой идеализации приводит к представлению о частично различных частицах. Возможный путь "операционализации" физических выражений в этом направлении был продемонстрирован в разд. 3 настоящей главы.

Понятия тождественных или разных частиц относятся к частицам *как они есть сами по себе*, понятия неразличимых или различимых частиц — к частицам *как они предстают перед нами*. Относя данные опыта, которые, как об этом неоднократно говорилось выше, всегда относятся к объектам как они предстают перед нами, к объектам как они есть сами по себе, мы осуществляем приближенное описание объектов как они есть сами по себе. Ясно поэтому, что и понятия тождественных или разных частиц — суть приближения, с помощью которых мы описываем объективно существующие частицы. С переходом к следующему приближению, более адекватно описывающему объекты как они есть сами по себе, частицы, ранее принимаемые нами за тождественные, могут оказаться разными, как то имело место, например, с электронными и мюонными нейтрино.

Еще один путь "операционализации" квантовой теории связан с возможностью трактовки волновой функции системы как амплитуды перехода между начальным и данным состояниями в представлении, определяемом выбором анализатора (см., например, [32, с. 182]), которая позволяет, таким образом, явно включить параметры прибора-анализатора, переводящего систему из одного состояния в другое, в выражение для волновой функции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью настоящего исследования была задача совместного анализа физического парадокса Гиббса и историко-научного парадокса парадокса Гиббса, уяснения закономерностей развития парадокса, его места в физике и той роли, которую он в ней играет. Необходимо было также установить, какие новые физические представления проявляются в форме парадокса Гиббса, оценить перспективы развития этих новых представлений.

Рассматривая парадокс Гиббса как "нелокальное противоречие", для устранения которого потребовались определенные сдвиги в физических представлениях, затрагивающие не только этот парадокс, но и другие верные и непротиворечивые положения физической теории, мы делали упор на выявление *исторической преемственности* существующих решений парадокса.

Такая постановка вопроса повлекла за собой необходимость исторической периодизации решений парадокса Гиббса, при создании которой целесообразным оказалось отталкиваться от истории понятия энтропии. В результате проведенного в гл. 1 под таким углом зрения анализа были выявлены термодинамический, классический статистический, квантово-статистический, информационный и операциональный этапы развития парадокса Гиббса. Распределение числа оригинальных решений парадокса Гиббса по десятилетиям и этапам дается в табл. 1, приведенной в разд. 6 гл. 1. Все эти (числом более пятидесяти) решения, взятые в своих позитивных моментах, и дают в своей совокупности полное решение парадокса.

Решение парадокса Гиббса: "горизонтальный" разрез. На множестве решений парадокса Гиббса могут быть произведены "горизонтальные" разрезы через каждый из этих этапов истории решения парадокса. В этой связи можно говорить о возможности разбиения всех решений на четыре варианта:

- 1) признается существование парадоксального скачка энтропии смешения;
- 2) отрицается существование парадоксального скачка энтропии смешения, энтропия смешения полагается всегда равной энтропии смешения одинаковых газов и равной нулю;
- 3) отрицается существование парадоксального скачка энтропии смешения, энтропия смешения полагается всегда равной энтропии смешения разных газов и равной $kN \ln 2$;
- 4) отрицается существование парадоксального скачка энтропии смешения, переход по энтропии смешения от разных газов к одинаковым мыслится непрерывным.

Условность такой классификации проявляется, в частности, в том, что некоторые решения не могут быть отнесены ни к одному из четырех названных вариантов, но могут быть охарактеризованы их комбинациями.

В табл. 4 дается поэтапное разбиение решений парадокса Гиббса на указанные варианты. Набор *возможных* вариантов не меняется при переходе от этапа к этапу, варьируется только набор *реализованных* вариантов. На каждом из этапов ученые как бы перебирали все возможные варианты и, исчерпав все возможности, переходили к следующему.

Одни "белые пятна" в табл. 4 объясняются, возможно, тем, что не все существующие решения парадокса Гиббса охвачены настоящим исследованием, другие — конечно, тем, что на каждом из этапов возможны не все варианты. Трудно, например, представить, чтобы на квантовом этапе появился второй вариант решения парадокса Гиббса, требующий равенства нулю энтропии смешения и в случае смешения разных газов.

Решение парадокса Гиббса: "вертикальный" разрез. Дж.В. Гиббс, сформулировавший в 1876–1878 гг. свой парадокс, фактически обсуждает три заключенные в нем вопроса:

I. Что такое смесь разных идеальных газов в отличие от "смеси" одинаковых?

II. Как обеспечить предельный переход от смешения разных идеальных газов к "смешению" одинаковых?

III. Почему величина парадоксального скачка энтропии смешения не зависит от природы смешиваемых газов, от степени их подобия?

Термодинамический этап решений парадокса Гиббса, кроме формулировки парадокса, дал, хотя и неполные, ответы на первые два вопроса, заключенные в нем. Ответ на первый вопрос состоит в указании, что отличие смеси разных газов от "смеси" одинаковых связано с разделяемостью компонент в первом случае и их неразделяемостью — во втором.

Ответ на второй вопрос состоит здесь в констатации того факта, что применение формулы для энтропии смешения разных газов в случае "смешения" одинаковых, связанное с распространением на этот случай теоремы Гиббса о сложении парциальных энтропий, означает логическую ошибку. Но причины этой неприменимости оставались пока неясными.

Ответ на третий вопрос состоял на этом этапе в ссылке на особенности уравнения состояния Клапейрона–Клаузиуса для бoльцмановского идеального газа. Оставалось неясным, почему эти особенности сказались лишь на энтропии смешения и не сказались на других термодинамических величинах. Оставался также неразъясненным смысл величины энтропии смешения $kN \ln 2$.

Одно направление последующих поисков решения парадокса Гиббса определено выяснившейся на этом этапе недостаточностью классических термодинамических средств анализа: поскольку "ближайшими" к термодинамическим являются представления статистические, то в первую очередь следовало искать решение задачи средствами статистической физики. Это направление было реализовано на двух последующих этапах.

Другое направление последующих поисков определено безуспешностью предпринятых на этом этапе попыток использовать разделяемость газов в качестве экспериментальной основы для установления их тождественности или различия. Это вплотную подвело к выводу о нетождественности

Таблица 4

"Горизонтальный" разрез множества решений парадокса Гиббса

Вариант	Этап				
	Термодинамический	Классический статистический	Квантовостатистический	Информационный	Операциональный
Дискретный	Гиббс, К. Нейман, Пуанкаре, Дюгем, Видебург, Планк, Нернст, Бик, Лоренц, Шредингер Шотки, Раковский, Кедров, Базаров, Лелюшье	Гиббс, Каспер и Фрайер	Вейхард, Ферми, Эйнштейн, Тамм, Кедров, Толмен, Шредингер, Базаров	Бриллюэн, Терентьева и Кобозев	Бриджмен, Хэстенс, Бойер, Леск
Скачка нет, $\Delta S = 0$	Шамбадаль	Постма, Шамбадаль	—	—	—
Скачка нет, $\Delta S = kN \ln 2$	Ван-дер- Ваальс	Грэд	—	Кобозев	—
Непрерывный	Р. Геворкян и Э. Геворкян	Губин	Ланде	Ланде, Барнет, Левитин	Нойс, Варшавский и Шейнин, Тер Хаар и Вергеланд, Поллавский
Комбиниро- ванный (дискрет- ный + не- прерывный)	Любошиц и Погорецкий	—	Фон Нейман, — Клайн, Любо- шиц и Под- горецкий, Ландсберг и Трахах, Хоум и Сенгупта	—	—

понятий разделяемости и различия газов, реализованному позднее в операциональных решениях.

Классический статистический этап решил ответ на второй вопрос, заключенный в парадоксе Гиббса, используя статистику неразличимых частиц, — в рамках классической статистики неразличимых частиц для энтропии смещения разных и одинаковых газов автоматически получаются разные значения. Направление ближайших поисков решения парадокса классический статистический этап задал, поставив на повестку дня проблему обоснования статистики неразличимых частиц.

Третий вопрос на этом этапе не пересматривался. Даваемое же здесь объяснение независимости энтропии смещения от рода газов ссылкой на статистическую природу энтропии оказывается недостаточным. Дальнейшие поиски ответа на этот вопрос привели в дальнейшем к информационным решениям парадокса.

На *квантостатистическом этапе* были развиты ответы на все три вопроса, заключенные в парадоксе Гиббса. Квантовые непрерывные решения привели к более острой и потому более плодотворной постановке первого из этих вопросов, повернув его следующим образом: каким образом один и тот же газ может являться смесью газов и одновременно не являться ею, будучи чистым газом? Ответ на этот вопрос был найден на основе операциональных представлений в решениях соответствующего этапа.

Квантовые дискретные решения, дав на основе соотношения неопределенностей физическое обоснование статистики неразличимых частиц, принесли, хотя, как выяснилось на операциональном этапе, и не единственно возможный, ответ на второй вопрос, заключенный в парадоксе Гиббса.

Квантовые решения привели и к обобщению третьего вопроса, скрытого в парадоксе, который может быть теперь сформулирован следующим образом: почему только скачок энтропии в отличие от скачков других физических величин содержит в общем случае парадоксальное слагаемое $kN \ln 2$, не зависящее от природы газов, и каков смысл этой величины? Необходимость ответа на этот вопрос определила направление ближайших поисков решения парадокса Гиббса, реализованное в решениях следующего этапа.

Информационный этап дал ответ на третий вопрос, заключенный в парадоксе Гиббса: парадоксальное слагаемое энтропии смешения имеет смысл информации, необходимой для разделения смеси на первоначальные компоненты. Тем самым объясняется и особенное поведение энтропии при смешении газов, поскольку из всех термодинамических величин только энтропии может быть сообщен информационный смысл.

Предпосылки дальнейшего развития парадокса Гиббса заключаются в том, что ответы на разные заключенные в нем вопросы пока в значительной степени разобщены. Необходимость найти единое решение всех заключенных в парадоксе вопросов на основе общих физических соображений и определила дальнейшие поиски его решения.

Операциональный этап на основе представлений о взаимодействии прибора и объекта дал единое решение вопросов, заключенных в парадоксе Гиббса. Операциональный ответ на первый вопрос: определение смеси разных газов в отличие от "смеси" одинаковых использует не *различия* газов, но их *различимость*, связанную не только со свойствами газов, но и со свойствами приборов, посредством которых они исследуются. Это разъясняет и то, каким образом один и тот же газ может рассматриваться и как смесь газов, и как однородный газ — в первом случае приборы полагаются различающимися компонентами, во втором — неразличающимися.

Операциональный ответ на второй вопрос: переход от смеси разных газов к "смеси" одинаковых является переходом от различных компонент смеси к неразличимым. Поскольку же различимость газов не носит дискретного характера ввиду классичности прибора, то и указанный переход является в общем случае непрерывным и описывается соответствующими выражениями, учитывающими параметры как газов, так и приборов.

Операциональный ответ на третий вопрос: парадоксальное слагаемое энтропии смешения имеет смысл информации, необходимой для разделения смеси газов на первоначальные компоненты при использовании идеального "абсолютно точного" опознающего устройства, дающего максимальную

Таблица 5

Степень решенности вопросов, содержащихся в парадоксе Гиббса, на каждом из этапов его истории

Вопрос	Э т а п				
	Термодинамический	Классический статистический	Квантовый статистический	Информационный	Операциональный
I					
II					
III					

информацию о газах. В общем случае информация, необходимая для разделения частично различимых компонент смеси, определяется выражениями, которые описывают и операциональную энтропию смешения.

Таким образом, можно утверждать, что на операциональном этапе решения парадокс Гиббса оказывается полностью решенным.

Если говорить о содержательной стороне вопроса, то основное направление развития парадокса Гиббса – это более явное подключение к его обсуждению представлений о взаимодействии прибора и объекта, в неявном виде присутствующих в решениях всех этапов.

"Вертикальное" развитие парадокса Гиббса иллюстрирует табл. 5, в которой степень решенности того или другого вопроса, заключенного в парадоксе, после очередного этапа определяется площадью заштрихованной части соответствующей клетки.

Теперь мы можем сформулировать, в чем состоит значение парадокса Гиббса для физики. Во-первых, этот парадокс активно участвует в формировании представлений о различных физических статистиках, во-вторых, он играет заметную роль в формировании операциональных представлений о взаимодействии прибора и объекта.

Решение историко-научного парадокса Гиббса. Ответим теперь на три заданных в предисловии вопроса, образующих историко-научный парадокс парадокса Гиббса. Одна из причин пристального внимания физиков к парадоксу Гиббса очевидна и состоит в фундаментальном значении для физики понятия энтропии, на разъяснении "темного пятна" в биографии которой и были сосредоточены усилия ученых, обсуждавших парадокс. Другая и основная причина становится понятной только теперь: парадокс Гиббса – это задача, содержание и простота которой наилучшим образом приспособлены к отработке на ней представлений о взаимодействии

прибора и объекта. Эта задача действительно настолько проста по своей формулировке, что ее изучают уже студенты первых курсов. Приспособленность же ее содержания к обсуждению в связи с ней операциональных представлений, как было отмечено выше, состоит в том, что только в случае парадокса Гиббса в чистом виде выделяется физическая величина — энтропия смешения больцмановского идеального газа $kN \ln 2$ — полностью операциональной природы.

Становится понятным теперь и то, почему такая простая задача вот уже сто лет не имеет общепринятого решения: эта задача опередила физику своего времени и не могла быть решена прежде, чем достаточно развились адекватные ей представления о взаимодействии прибора и объекта.

Постоянно же "закрывают" парадокс Гиббса в силу *простоты* и *неопределенности* его формулировки. Простота внешних атрибутов задачи создает иллюзию легкости ее решения. Неопределенность же ее постановки связана с содержанием этой задачи, и Гиббс в ней не повинен; мы видели, что парадокс Гиббса составляют три отдельных, хотя и связанных друг с другом, вопроса и ответ на один или два из них принимали за решение парадокса. Это необходимо происходило по чисто психологическим причинам — в силу невозможности ответить на содержащийся в парадоксе и четко сформулированный Гиббсом вопрос о независимости энтропии смешения от рода газов без привлечения "чужеродных" до недавнего времени для физики представлений о взаимодействии прибора и объекта.

Таким образом, операциональное решение парадокса Гиббса не только обеспечивает единое решение всех заключенных в нем вопросов, но и позволяет объяснить все особенности столетнего развития парадокса. Это дает, на наш взгляд, основание для заключения о том, что именно операциональное решение парадокса Гиббса в отличие от всех остальных существующих его решений является тем истинным решением парадокса, выявить которое было одной из основных задач настоящего исследования.

ПОСЛЕСЛОВИЕ

В предисловии была сформулирована стоящая перед настоящим исследованием задача — выявить решение парадокса Гиббса, которое не только полностью объясняло бы физический парадокс Гиббса, но и обеспечивало бы разъяснение историко-научного парадокса парадокса Гиббса. Эту задачу можно считать выполненной — таким решением оказалось операциональное решение парадокса.

Выполненной можно считать и поставленную в предисловии (воспользуемся термином Станиславского) сверхзадачу исследования: вскрыты новые физические представления, проявляющиеся в форме парадокса Гиббса, ими оказались представления о взаимодействии прибора и объекта, называемые нами "операциональными", уяснена роль парадокса Гиббса в развитии этих представлений, кратко рассмотрено их прошлое и оценены перспективы их дальнейшего развития.

Исследование выполнено с позиции операциональных представлений. Конечно, автор пришел к операциональной точке зрения до ознакомления с основной массой решений парадокса, утвердился в ней, проводя анализ этих решений и убедившись в том, что никакое другое из них не позволяет разложить "по полочкам" все эти решения, а затем уже попытался последовательно изложить весь материал с операциональной точки зрения. Но это обстоятельство является, конечно, не более чем фактом личной биографии автора и не может влиять на оценку достоверности проведенного им рассмотрения. Книга написана, читатель ее прочел и хочет знать, что в ней "от бога", а что — от автора. В своем естественном стремлении помочь читателю в этом отношении автор наталкивается на, казалось бы, непреодолимую трудность — ему необходимо вычленив из исследования ...самого себя.

Трудность эта, однако, не такая непреодолимая, как это может показаться на первый взгляд. В аналогичной ситуации оказывался, например, и неизвестный марсианин из повести японского писателя Кобо Абэ "Совсем как человек": столкнувшись с непробиваемой логикой человека и потерпев неудачу в попытках доказать тому, что он действительно марсианин, только в целях самозащиты принявший человеческий облик, он нашел все-таки выход, "просто" перейдя на другой уровень логических рассуждений. И делал он это всякий раз, как человек запирает его в угол своими безошибочными на данном логическом уровне рассуждениями.

Чтобы понять, что сделал марсианин и что предстоит сделать нам, полезно вспомнить о диалогике В.С. Библера [18]: мышление представимо как диалог субъекта с самим собой. Таким образом, чтобы автор установил, что им привнесено в настоящее исследование, ему необходимо "просто" поручить другому своему "я", так сказать, суперавтору выйти за пределы

логического уровня автора, сформулировав "инвариантное ядро" выводов, не зависящее от точки зрения на парадокс Гиббса. Следует заметить (и при этом мы будем следовать духу и букве всего нашего исследования, в котором, по сути дела, на материале конкретной физической задачи обсуждается общая проблема соотношения субъекта и объекта познания), что, конечно же, логический уровень суперавтора также далек от идеала объективности, но тем не менее это будет попытка сделать определенный шаг к этому идеалу.

Итак, укажем следующие результаты проведенного исследования, инвариантные, на наш взгляд, по отношению к выбору точки зрения на парадокс Гиббса:

а) сформулирован историко-научный парадокс парадокса Гиббса и обращено внимание на то, что истинное решение физического парадокса Гиббса должно обеспечивать и решение этого историко-научного парадокса;

б) показано, что выявленное и развитое в ходе исследования "операциональное" решение парадокса Гиббса позволяет дать и решение историко-научного парадокса парадокса Гиббса;

в) установлено, что в решениях парадокса Гиббса многих авторов явно или неявно присутствуют представления о взаимодействии прибора и объекта, причем обсуждение парадокса Гиббса в значительной степени способствует формированию этих представлений;

г) указаны методологические основания представлений о взаимодействии прибора и объекта, намечены некоторые их приложения и оценены перспективы развития этих представлений в физике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркс К. Тезисы о Фейербахе. — В кн.: Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд., т. 3, с. 1—4.
2. Ленин В.И. Философские тетради. — Полн. собр. соч. Т. 29, 782 с.
3. Акопян А.А. Общая термодинамика. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1955. 696 с.
4. Алексеев И.С. О принципах и средствах методологического подхода к анализу измерений. — В кн.: Проблемы методологии научного познания. Новосибирск: Наука, 1968, с. 91—104.
5. Алексеев И.С. Проблема реальности в физике. — В кн.: Современная физика и проблемы марксистско-ленинской теории познания. М.: МФТИ, 1972, с. 68—75.
6. Алексеев И.С. Концепция дополнителности: Историко-методологический анализ. М.: Наука, 1978. 276 с.
7. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973. 423 с.
8. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Физматгиз, 1961. 292 с.
9. Базаров И.П. Парадокс Гиббса и его решение. — Журн. физ. химии, 1972, т. 46, № 7, с. 1892—1895.
10. Базаров И.П. Об ответе В.Л. Любошница и М.И. Подгорецкого. — Журн. физ. химии, 1973, т. 47, № 9, с. 2456.
11. Базаров И.П. Квантовый парадокс Гиббса. — В кн.: История и методология естественных наук. М.: Изд-во МГУ, 1975, вып. 17, с. 3—6.
12. Базаров И.П. Парадокс Эйнштейна и новый парадокс смещения. — Изв. вузов. Физика, 1975, № 5, с. 39—43.
13. Базаров И.П. Парадоксы смещения газов. — Успехи физ. наук, 1976, т. 118, № 3, с. 539—543.
14. Базаров И.П. Методологические проблемы статистической физики и термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1979. 88 с.
15. Базаров И.П. Существует ли парадокс Гиббса. — В кн.: История и методология естественных наук. М.: Изд-во МГУ, вып. 22, 1979, с. 51—54.
16. Базаров И.П. Термодинамика. 3-е изд. М.: Высш. шк., 1976. 447 с.
17. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский А.П. Релятивистская квантовая механика. М.: Наука, 1968. Ч. 1. 480 с.
18. Библер В.С. Мышление как творчество: (Введение в логику мысленного диалога). М.: Политиздат, 1975. 400 с.
19. Борн М. Замечания о статистической интерпретации квантовой механики. — В кн.: Борн М. Физика в жизни моего поколения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 440—463.
20. Борн М. Действительно ли классическая механика детерминистична? — В кн.: Борн М. Физика в жизни моего поколения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 285—293.
21. Бриллюэн Л. Наука и теория информации. М.: Физматгиз, 1960. 392 с.
22. Бриллюэн Л. Научная неопределенность и информация. М.: Мир, 1966. 271 с.
23. Де Бройль Л. По тропам науки. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 408 с.
24. Ван-дер-Ваальс Я., Констант Ф. Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936. Т. 1. 452 с.
25. Вант-Гофф Я. Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов. М.: Дом Нормана, 1902. 114 с.
26. Варшавский Ю.С., Шейнин А.Б. Об энтропии систем, содержащих трудно различимые компоненты. — Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 5, с. 1099—1101.
27. Варшавский Ю.С., Шейнин А.Б. К дискуссии о парадоксе Гиббса. —

- Журн. физ. химии, 1975, т. 49, № 2, с. 564.
28. *Варшавский Ю.С., Шейнин А.Б.* Гиббс о "парадоксе Гиббса". — *Вопр. истории естествознания и техники*, 1983, № 1, с. 68–75.
 29. *Вейхард Г.* К парадоксу Гиббса. — *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Часть физ.*, 1918, т. 50, № 1/3, с. 21–26.
 30. *Геворкян Р.Г., Геворкян Э.В.* О парадоксе Гиббса в классической термодинамике. — В кн.: *Проблемы статистической физики и теории поля*. М.: Ун-т дружбы народов им. Патриса Лумумбы, 1976, с. 133–141.
 31. *Гельфер Я.М.* История и методология термодинамики и статистической физики. М.: Высш. школа, 1969–1973. Т. 1. 475 с.; Т. 2. 280 с.
 32. *Гельфер Я.М., Любошиц В.Л., Подгорецкий М.И.* Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. М.: Наука, 1972. 272 с.
 33. *Гиббс Д.В.* Термодинамика: Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 590 с.
 34. *Гольдберг М.М.* Термодинамика Гиббса, ее генезис и развитие: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИИЕТ АН СССР, 1972. 17 с.
 35. К вопросу о парадоксе Гиббса/Губин В.Б. М., 1975. 7 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 20.03.76, № 293–76 Деп.
 36. *Губин В.Б.* Энтропия как характеристика управляющих действий. — *Журн. физ. химии*, 1980, т. 54, № 6, с. 1529–1536.
 37. *Губин В.Б.* Некоторые требования к правильному разрешению парадокса Гиббса. — *Журн. физ. химии*, 1985, т. 59, № 2, с. 517–520.
 38. *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика. М.: Изд-во иностр. лит., 1965. 480 с.
 39. *Исихара А.* Статистическая физика. М.: Мир, 1973. 471 с.
 40. *Каплан И.Г.* Принцип запрета и неразличимость тождественных частиц в квантовой механике. — *Успехи физ. наук*, 1975, т. 117, № 4, с. 691–705.
 41. *Кармин А.С., Майзель И.А.* К анализу субъектно-объектного отношения в научном познании. — В кн.: *Вопросы теории познания и методологии научного исследования*. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969, вып. 1, с. 3–14.
 42. *Кедров Б.М.* Три аспекта атомистики. 1. Парадокс Гиббса. Логический аспект. М.: Наука, 1969. 293 с.
 43. *Кедров Б.М.* Энгельс и диалектика естествознания. М.: Политиздат, 1970. 472 с.
 44. *Кобозев Н.И.* О физико-химическом моделировании процессов информации и мышления. — *Журн. физ. химии*, 1966, т. 40, № 2, с. 281–294.
 45. *Кобозев Н.И.* Парадокс Гиббса и физико-химическое моделирование нешенноновской информации. — *Журн. физ. химии*, 1967, т. 41, № 6, с. 1539–1541.
 46. *Колобова И.* Операционализм. — В кн.: *Философская энциклопедия*. М.: Сов. энциклопедия, 1967, т. 4, с. 145.
 47. *Копнин П.В.* Диалектика, логика, наука. М.: Наука, 1973. 464 с.
 48. *Костарев А.И.* Переопределение статистической вероятности в классической статистике Больцмана–Гиббса. — *Изв. вузов. Физика*, 1967, № 10, с. 137–141.
 49. *Крылов Н.С.* Работы по обоснованию статистической физики. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950. 208 с.
 50. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
 51. *Кудрявцев П.С.* История физики. М.: Учпедгиз. 1948. Т. 1. 536 с.; 1956. Т. 2. 487 с.; 1971. Т. 3. 422 с.
 52. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963. 702 с.
 53. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
 54. *Левин Л.Э.* О термодинамических критериях упорядоченности. IV. Информация и термодинамика. — *Журн. физ. химии*, 1971, т. 46, № 3, с. 544–546.
 55. *Левин В.П.* Введение в статистическую физику. М.: Гостехиздат, 1954. 528 с.
 56. *Лекторский В.А.* Проблема субъекта и объекта в классической и современной буржуазной философии. М.: Высш. шк., 1965. 122 с.
 57. *Леонтович М.А.* Введение в термодинамику. М.; Л.: Гостехиздат, 1952. 200 с.
 58. *Лоренц Г.А.* Лекции по термодинамике. М.: Гостехиздат, 1946. 166 с.
 59. *Льюис М.* История физики. М.: Мир, 1970. 463 с.
 60. *Любошиц В.Л., Подгорецкий М.И.*

- Энтропия поляризованного газа к парадокс Гиббса. — Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 3, с. 547—550.
61. Любошиц В.Л., Подгорецкий М.И. Экстремальные свойства энтропии при смешении поляризованных газов. — Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 1, с. 63—66.
 62. Любошиц В.Л., Подгорецкий М.И. Парадокс Гиббса: Сообщ. ОИАИ, Р4-5257, 1970, 21 с.; см. также: Успехи физ. наук, 1971, т. 105, № 2, с. 353—359.
 63. Любошиц В.Л., Подгорецкий М.И. О работе И.П. Базарова "Парадокс Гиббса и его решение". — Журн. физ. химии, 1972, т. 46, № 7, с. 1896—1898.
 64. Марков М.А. О природе физического знания. — Вопр. философии, 1947, № 2, с. 140—176.
 65. Моисеев В.Д. Вопросы кибернетики в биологии и медицине. М.: Медгиз, 1960. 302 с.
 66. Морс Ф. Теплофизика. М.: Наука, 1968. 416 с.
 67. Нейман Дж. фон. Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964. 367 с.
 68. Нерист В. Теоретическая химия. СПб., 1904. 619 с.
 69. Планк М. Термодинамика. Л.; М.: ГИЗ, 1925. 310 с.
 70. Планк М. Единство физической картины мира. М.: Наука, 1966. 287 с.
 71. Полаковский Р.П. Термодинамика информационных процессов. М.: Наука, 1981. 124 с.
 72. Радужкевич Л.В. Курс термодинамики. М.: Просвещение, 1971. 288 с.
 73. Развитие физики в СССР. М.: Наука, 1967. Кн. 1. 451 с.; Кн. 2. 363 с.
 74. Рейхенбах Г. Направление времени. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 396 с.
 75. Рюэль Д. Статистическая механика. Строгие результаты. М.: Мир, 1971. 367 с.
 76. Сакер Дж. Вклад энтропии в умирание и старение. — В кн.: Теория информации в биологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 312—324.
 77. Самойлович А.Г. Термодинамика и статистическая физика. М.: Гостехиздат, 1953. 368 с.
 78. Семенченко В.К. Примечания редактора. — В кн.: Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.; Л.: Гостехиздат, 1950. с. 447—486.
 79. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. М.: Учпедгиз, 1966. 396 с.
 80. Сивухин Д.В. Общий курс физики: Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1979. 551 с.
 81. Спасский Б.И. История физики. М.: Изд-во МГУ, 1963. Ч. 1. 330 с.; 1964. Ч. 2. 300 с.
 82. Стратонович Р.Л., Комкова М.С. Элементы молекулярной физики, термодинамики и статистической физики. М.: Изд-во МГУ, 1981. 176 с.
 83. Сычев Н.И. Объективное и субъективное в научном познании. Ростов: Изд-во Рост. ун-та, 1974. 180 с.
 84. Тамм И.Е. Новые принципы статистической механики Бозе—Эйнштейна в связи с вопросом физической природы материи. — Успехи физ. наук, 1926, т. 6, № 2, с. 112—141.
 85. Тер Хаар Д., Вергеланд Г. Элементарная термодинамика. М.: Мир, 1968. 219 с.
 86. Терентьева З.А., Кобозев Н.И. О возможной связи между энтропией теории информации и термодинамической энтропией. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, № 4, с. 877—888.
 87. Терлецкий Я.П. Статистическая физика. М.: Высш. шк., 1966. 236 с.
 88. Трайбус М. Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970. 501 с.
 89. Турсунов А. Новейшие идеи и методологические проблемы физики. — Вопр. философии, 1972, № 5, с. 130—141.
 90. Фейнман Р., Хиббс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям. М.: Мир, 1968. 382 с.
 91. Ферми Э. Научные труды. М.: Наука, 1971. т. 1. 818 с.
 92. Фирц М. Статистическая механика. — В кн.: Теоретическая физика 20 в. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 189—216.
 93. Франкфурт У.И., Френк А.М. Джо-зайя Виллард Гиббс. М.: Наука, 1964. 279 с.
 94. Хайтун С.Д. К понятию энтропии. — В кн.: Проблемы истории и методологии научного познания. М.: Наука, 1974, с. 281—294.
 95. Хайтун С.Д. История парадокса Гиббса: Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. М.: ИИЕТ АН СССР, 1975. 32 с.
 96. Хайтун С.Д. К истории парадокса Гиббса. — В кн.: Вопросы истории

- естествознания и техники. М.: Наука, 1976, вып. 3 (52), с. 52–56.
97. Хайтун С.Д. К истории квантовых "непрерывных" решений парадокса Гиббса. — *Вопр. истории естествознания и техники*, 1983, № 3, с. 98–108.
 98. Хартли Р.В.Л. Передача информации. — В кн.: *Теория информации и ее приложения*. М.: Физматгиз, 1959, с. 5–35.
 99. Хинчин А.Я. Математические основания статистической механики. М.: Гастехиздат, 1951. 256 с.
 100. Хир К. Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976. 600 с.
 101. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
 102. Шамбадалл П. Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Физматгиз, 1967. 278 с.
 103. Шефер К. Теория теплоты. М.; Л.: Гостехтеориздат, 1933. Ч.1. 356 с.
 104. Шредингер Э. Статистическая термодинамика. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 113 с.
 105. Эйнштейн А. Собр. науч. тр. М.: Наука, 1966. Т. 4. 599 с.
 106. Barnett J.V. Entropia de mezela y senejansa. — *Acta cient. Venez.*, 1964, vol. 15, N 4, p. 129–133.
 107. Bayer W., Ochs W. Quantum states with maximum information entropy. — *Ztschr. Naturforsch. A*, 1973, Bd. 28, N 5, S. 693–701.
 108. Boltzmann L. Wissenschaftliche Abhandlungen. Leipzig: Barth, 1909. Bd. II. 595 S.
 109. Boyer T.H. Sharpening Bridgman's resolution of the Gibbs paradox. — *Amer. J. Phys.*, 1970, vol. 38, N 6, p. 771–773.
 110. Bridgman P.W. The nature of thermodynamics. Cambridge (Mass.): Harvard Univ. press, 1943. 229 p.
 111. Byk A. Zu den Ausnahmen von der Phasenregel besonders bei optisch-aktiven Körpern. — *Ztschr. phys. Chem.*, 1903, Bd. 43/45, S. 465–495.
 112. Casper B., Freier S. "Gibbs paradox" paradox. — *Amer. J. Phys.*, 1973, vol. 41, N 4, p. 509–511.
 113. Chambadal P. Les paradoxes en physique. P.: Dunod, 1971. 195 p.
 114. Clausius R. Veber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Warmetheorie. — *Ann. Phys.* 1865. Bd. 75, S. 353–400.
 115. Codegone C. L'entropie. — *G. fis.*, 1956, vol. 1, N 1, p. 20–27.
 116. Colloz F., Boumokra M., Ricard J., Cassé R. Le concept d'information de Shannon, ses rapports avec l'entropie thermodynamique et a théorie de la structure, notion de p-information, de p-information totale et de p-information des classes-codes. — *Rev. bio-math.*, 1977, N 59, p. 175–221.
 117. A commentary on the scientific writing of Gibbs. New Haven, 1936. Vol. 1. 742 p.; Vol. 2. 605 p.
 118. Duhem P. Le potentiel thermodynamique et ses applications. P.: Hermann, 1886. 247 p.
 119. Duhem P. Sur la dissociation dans les systems qui renferment un melange de gas faits. Lille, 1892. 215 p. (Trav. et mem. fac. Lille; Vol. 2; N 8).
 120. Dutta M. A hundred years of entropy. — *Phys. Today*, 1968, vol. 21, N 1, p. 75–79.
 121. Ehrenfest P. und T. Begriffliche der Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik. — In: *Encykl. math. Wiss.*, 1911, Bd. 4, H. 6, T. 2, S. 32–131.
 122. Fast J.D. Entropy. Einhaven: Phylips Techn. Library, 1962. 313 p.
 123. Fong P. Semipermeable membrane and the Gibbs paradox. — *Amer. J. Phys.*, 1964, vol. 32, N 2, p. 170–171.
 124. Friedman K., Shimony A. Jaynes's maximum entropy prescription and probability theory. — *J. Statist. Phys.*, 1971, vol. 3, N 4, p. 381–384.
 125. Gage D.W., Hestenes D. Comment on the paper "Jaynes's maximum entropy prescription and probability theory" by Kenneth Friedman and Abner Shimony. — *J. Statist. Phys.*, 1973, vol. 7, N 1, p. 89–90.
 126. Grad H. Statistical mechanics, thermodynamics and fluid dynamics of systems with an arbitrary number of integrals. — *Commun. Pure and Appl. Math.*, 1952, vol. 5, N 4, p. 455–494.
 127. Haar D. *ter*. Elements of statistical mechanics. L.: Constable, 1955. 468 p.
 128. Hestenes D. Entropy and indistinguishability. — *Amer. J. Phys.*, 1970, vol. 38, N 7, p. 840–845.
 129. Home D., Sengupta S. Extensivity of entropy and modern form of

- Gibbs paradox. — *Pramana J. Phys.*, 1981, vol. 17, N 6, p. 509–514.
130. *Huber A.* On the definition for entropy for arbitrary phase space densities in classical statistical mechanics. — *Ann. Isr. Phys. Soc.*, 1978, vol. 2, N 2, p. 1004–1007.
 131. *Hund F.* Geschichte der physikalischen Begriffe. Mannheim: Bibliogr. Inst., 1972. 440 S.
 132. *Ingarden R.S.* Quantum information theory. — *Rep. Math. Phys.*, 1976, vol. 10, p. 43–72.
 133. *Ingarden R.S., Urbanik K.* Quantum information theory: Dynamics. — *Acta phys. pol.*, 1962, vol. 21, p. 281–304.
 134. *Jauch J., Bärn J.* Entropy information and Szilard's paradox. — *Helv. phys. acta*, 1972, vol. 45, N 2, p. 220–232.
 135. *Jaynes E.T.* The theory of information and statistical mechanics. — *Phys. Rev.*, 1957, vol. 106, p. 620–630; vol. 108, p. 171–190.
 136. *Jaynes E.T.* Information theory and statistical physics. N.Y.: Benjamin, 1963. 463 p. (Lect. Theor. Phys.; Vol. 3).
 137. *Jaynes E.T.* Gibbs vs Boltzmann entropies. — *Amer. J. Phys.*, 1965, vol. 33, N 5, p. 391–398.
 138. *Jauho P.* A central theorem of statistical mechanics. — *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, 1954, vol. A1, N 172, p. 1–11.
 139. *Jauho P.* A remark on the definition of entropy in Bose–Einstein and Fermi–Dirac statistics. — *Ann. Acad. Sci., Fenn.*, 1954, vol. A1, N 180, p. 1–6.
 140. *Klein M.J.* Entropy and the Ehrenfest URN model. — *Physica*, 1956, vol. 22, N 7, p. 569–575.
 141. *Klein M.J.* Note on a problem concerning the Gibbs paradox. — *Amer. J. Phys.*, 1958, vol. 26, N 2, p. 80–81.
 142. *Klein M.J.* Remarks on the Gibbs paradox. — *Nederl. tijdschr. natuurk.*, 1959, bd. 25, blz. 73–76.
 143. *Kouzmenn W.* Thermal properties of matter. N.Y.: Benjamin, 1967. Vol. 2. Thermodynamics and statistics with applications to gases. 384 p.
 144. *Lande A.* Foundations of quantum theory. New Haven: Yale Univ. press, 1955. 106 p.
 145. *Lande A.* From dualism to unity in quantum physics. Cambridge: Univ. press, 1960. 114p.
 146. *Lande A.* New foundations of quantum mechanics. Cambridge: Univ. press, 1965. 171 p.
 147. *Landsberg P.T., Tranah D.* The Gibbs paradox and quantum gases. — *Amer. J. Phys.*, 1978, vol. 46, N 3, p. 228–230.
 148. *Lelouchier P.* Le paradoxe de Gibbs relatif aux melanges gazeux parfaits. — *Inst. roy. météorol. Belg. Publ. Sér. A*, 1975, N 91, p. 159–164.
 149. *Lesk A.* On the Gibbs' paradox: What does indistinguishability really mean? — *J. Phys. A: Math. Nucl. and Gen.*, 1980, vol. 13, N 4, p. L111–L114.
 150. *Levitin L.B.* Quantum amount of information and maximum work. — *Ann. Isr. Phys. Soc.*, 1978, vol. 2, N 2, p. 1012–1015.
 151. *Liboff B.L.* Gibbs vs Shannon entropies. — *J. Statist. Phys.*, 1974, vol. 11, N 4, p. 343–357.
 152. *Lindblad G.* Entropy, information and quantum measurements. — *Commun. Math. Phys.*, 1973, vol. 33, N 4, p. 305–322.
 153. *Mastrangelo M., Manstrangelo V.* Entropie, paramètres thermodynamiques, information associée événements et aux expériences. — *Ann. Inst. H. Poincaré A*, 1979, vol. 30, N 4, p. 295–314.
 154. *Nartonts D.K.* Using the ideal gas to illustrate the connection between the Clausius and Boltzmann definitions of entropy. — *Amer. J. Phys.*, 1976, vol. 44, N 10, p. 1008–1009.
 155. *Neumann C.* Bemerkungen zur mechanischen Theorie der Wärme. — *Leipzig Math.-phys. Ber.*, 1891, Bd. 43, S. 75–156.
 156. *Noyes R.M.* Entropy of mixing of interconvertible species: Some reflection on the Gibbs paradox. — *J. Chem. Phys.*, 1961, vol. 34, N 6, p. 1983–1985.
 157. *Nyquist H.* Certain factors affecting telegraph speed. — *Bell Syst. Techn. J.*, 1924, vol. 3, p. 324.
 158. *Ochs W., Bayer W.* Quantum states with maximum information entropy. II. — *Ztschr. Naturforsch. A*, 1973, Bd. 28, N 10, S. 1571–1585.
 159. *Pierce F.J.* Microscopic thermodynamics. Scranton (Pa): Intern. Textbook co, 1968. 492 p.
 160. *Plank M.* Eine neue statistische Definition der Entropie. — *Ztschr. Phys.*, 1925, Bd. 35, S. 155–169.

161. *Poincaré H.* Thermodynamique. P.: Carre, 1892. 432 p.
162. *Postma O.* Over de kinetische afleiding van tweede hoofdwet der thermodynamics. — Versl. Akad. K. Wetensch. Amsterdam, 1908, bd. 17, blz. 330–342.
163. *Rayleigh J.* Scientific papers. Cambridge: Univ. press, 1899. Vol. 1. 562 p.
164. *Raysky J.* The possibility of a more realistic interpretation of quantum mechanics. — Found. Phys., 1973, vol. 3, N 1, p. 89–100.
165. *Reichenberg H.* Ist das Gibbsche Paradoxon Paradox? — Phys. Bl., 1975, Bd. 31, N 10, S. 456, 461–470.
166. *Reif F.* Fundamentals of statistical and thermal physics. N.Y.: McGraw-Hill, 1965. 651 p.
167. *Rosen R.* The Gibbs paradox and distinguishability of physical systems. — Philos. Sci., 1964, vol. 31, N 3, p. 232–236.
168. *Rothstein J.* Loschmidt's and Zermelo's paradoxon do not exist. — Found. Phys., 1974, vol. 4, N 1, p. 83–89.
169. *Sackur O.* Die universelle Bedeutung des sogenannt elementaren Wirkungsquantums. — Ann. Phys., 1913, Bd. 40, N 1, S. 67–86.
170. *Shannon C.E.* A mathematical theory of communication. — Bell Syst. Techn. J., 1948, vol. 27, p. 379–424; vol. 27, p. 623–657.
171. *Schottky W.* Zur statistischen Fundamentierung der chemischen Thermodynamic. — Ann. Phys., 1922, Bd. 68, S. 481–544.
172. *Schrödinger E.* Isotopie und das Gibbs'sche Paradoxon. — Ztschr. Phys., 1921, Bd. 5, S. 163.
173. *Seeger R.J.* Men of physics: J. Willard Gibbs. American mathematical physicist par excellence. Oxford: Pergamon press, 1974. 290 p.
174. *Szilard L.* Über die Entropie Verminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen. — Ztschr. Phys., 1929, Bd. 53, S. 840.
175. *Tetrode H.* Die chemische Konstante der Gase und das elementare Wirkungsquantum. — Ann. Phys., 1912, Bd. 38, S. 434–442.
176. *Tetrode H.* Theoretical determination of entropy constant of gases and liquids. — Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 1915, vol. 17, p. 1167–1184.
177. Thermodynamic paradoxes. — Phys. Today, 1977, vol. 30, p. 1, 13, 15, 83.
178. *Tolman R.C.* The principles of statistical mechanics. Oxford: Univ. press, 1938. 660 p.
179. *Uhlmann A.* Remarks on the relation between quantum and classical entropy as proposed by A. Wehrl. — Rep. Math. Phys., 1980, vol. 18, N 2, p. 177–182.
180. *Wanner M.* Sur les propriétés thermodynamiques des mélange de gas par P. Chambadal. — Châl. et industr., 1959, vol. 40, N 410, p. 295–298.
181. *Wehrl A.* General properties of entropy. — Rev. Mod. Phys., 1978, vol. 50, N 2, p. 221–269.
182. *Wehrl A.* On the relation between classical and quantummechanical entropy. — Rep. Math. Phys., 1979, vol. 16, N 3, p. 363–368.
183. *Wiedeburg O.* Das Gibbs'sche Paradoxon. — Ann. Phys., 1894, Bd. 53, N 12, S. 684–697.
184. *Yourgrau W., Merwe A., Raw G.* Treatise on irreversible and statistical thermodynamics. N.Y.: Macmillan, 1966. 268 p.
185. *Zemansky M.W.* Heat and thermodynamics. N.Y.: McGraw-Hill, 1957. 484 p.

Приложение

**АВТОРЫ ОРИГИНАЛЬНЫХ РЕШЕНИЙ
ПАРАДОКСА ГИББСА**

Автор	Год	Автор	Год
Дж.В. Гиббс	1876	А. Ланде	1955*
К. Нейман	1891	Л. Бриллюэн	1956
П. Дюгем	1892	П. Шамбадаль	1958
А. Пуанкаре	1892	М.Дж. Клайн	1959
О. Видебург	1894	Р.М. Нойс	1961
М. Планк	1897	Ю.С. Варшавский, А.Б. Шейнин	1963
Дж.В. Гиббс	1902	Х. Барнет	1964
В. Нернст	1904	Д. Тер Хаар, Г. Вергеланд	1966
А. Бик	1907	Н.И. Кобозев	1967
Г. Лоренц	1907	Т. Бойер	1970
Я. Ван-дер-Ваальс	1908	В.Л. Любошниц, М.И. Подгорецкий	1970*
О. Постма	1908	Д. Хэстенс	1970
Г. Вейхард	1918	П. Шамбадаль	1971
Э. Шредингер	1921	И.П. Базаров	1972
Э. Шотки	1922	Б. Каспер, С. Фрайер	1973
Э. Ферми	1924	И.П. Базаров	1975
А. Эйнштейн	1924	В.Б. Губин	1975
И.Е. Тамм	1926	П. Лелюшье	1975
А.В. Раковский	1927	Р.Г. Геворкян, Э.В. Геворкян	1976
Б.М. Кедров	1929*	З.А. Терентьева, Н.И. Кобозев	1976
Дж. фон Нейман	1932	П.Т. Ландсберг, Д. Транах	1978
Р. Толмен	1938	Л.Б. Левитин	1978
П.В. Бриджмен	1941	А. Леск	1980
Э. Шредингер	1948	Р.П. Пошпавский	1981
Г. Грэд	1952	Д. Хоум, С. Сенгупта	1981

*Согласно принятой в книге классификации решений парадокса Гиббса данный автор дал два таких решения.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
<i>Глава 1</i>	
Очерк истории развития понятия энтропии и периодизация решений парадокса Гиббса	9
1. Термодинамическая энтропия	9
2. Классическая статистическая энтропия	11
3. Квантовая энтропия	13
4. Информационная энтропия	15
5. Операциональная энтропия	17
6. Периодизация решений парадокса Гиббса	20
<i>Глава 2</i>	
Термодинамический этап решений парадокса Гиббса	22
1. Рождение и "созревание" парадокса	22
2. Решение парадокса на логическом уровне	27
3. "Экспериментальные" решения	28
4. Осознание исследователями невозможности "экспериментального" обсуждения парадокса	38
5. Попытка Шамбадала	40
6. Предпосылки дальнейшего развития парадокса	42
<i>Глава 3</i>	
Классический статистический этап решений парадокса Гиббса	44
1. Оригинальные решения	44
2. Предпосылки дальнейшего развития парадокса	50
<i>Глава 4</i>	
Квантостатистический этап решений парадокса Гиббса	51
1. "Дискретные" решения	51
2. "Непрерывные" решения	58
3. Предпосылки дальнейшего развития парадокса	78
<i>Глава 5</i>	
Информационный этап решений парадокса Гиббса	79
1. "Дискретные" решения	79
2. "Непрерывные" решения	80
3. Попытка Кобозева	81
4. Предпосылки дальнейшего развития парадокса	83
<i>Глава 6</i>	
Операциональный этап решения парадокса Гиббса	84
1. Оригинальные решения	84
2. Итоги	94

Глава 7

Операциональные представления в физике и роль парадокса Гиббса в их становлении	95
1. Квантовомеханическое направление развития операциональных представлений	96
2. Экспериментальное направление	97
3. Информационное направление. Формализм Джейнса и парадокс Гиббса	97
4. Место и роль парадокса Гиббса в физике	100

Глава 8

Методологические основания операциональных представлений	103
---	------------

Глава 9

Операциональные представления как физический подход	108
1. Дополнительный анализ смещения газов. Критерии различимости частиц	108
2. Упругое рассеяние и критерии различимости частиц	122
3. Статистики частично различимых частиц	133
4. Проблема обоснования статистической физики	142
5. О перспективах операциональных представлений в физике	146
Заключение	149
Послесловие	155
Литература	157
Приложение. Авторы оригинальных решений парадокса Гиббса	163

Уважаемые читатели! Уважаемые авторы!

Наше издательство специализируется на выпуске научной и учебной литературы, в том числе монографий, журналов, трудов ученых Российской академии наук, научно-исследовательских институтов и учебных заведений. Мы предлагаем авторам свои услуги на выгодных экономических условиях. При этом мы берем на себя всю работу по подготовке издания — от набора, редактирования и верстки до тиражирования и распространения.



Среди вышедших и готовящихся к изданию книг мы предлагаем Вам следующие:

- Хайтун С. Д. Проблемы количественного анализа социальных явлений.
Хайтун С. Д. Феномен человека на фоне универсальной эволюции.
Квасников И. А. Термодинамика и статистическая физика. В 4 т.
Квасников И. А. Молекулярная физика.
Базаров И. П. Заблуждения и ошибки в термодинамике.
Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах.
Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов.
Мюнстер А. Химическая термодинамика.
Крылов Н. С. Работы по обоснованию статистической физики.
Зайцев Р. О. Введение в современную статистическую физику.
Варикаш В. М., Болсун А. И., Аксенов В. В. Сборник задач по статистической физике.
Баранов А. А., Колпацников В. Л. Релятивистская термомеханика сплошных сред.
Шапкин А. И., Сидоров Ю. И. Термодинамические модели в космохимии и планетологии.
Бриллюэн Л. Квантовая статистика.
Гейзенберг В. Философские проблемы атомной физики.
Гейзенберг В. Часть и целое (беседы вокруг атомной физики).
Карнап Р. Философские основания физики. Введение в философию науки.
Бунге М. Философия физики.
Поппер К. Р. Объективное знание. Эволюционный подход.
Джеммер М. Понятие массы в классической и современной физике.
Рейхенбах Г. Философия пространства и времени.
Рейхенбах Г. Направление времени.
Уитроу Дж. Естественная философия времени.
Грюнбаум А. Философские проблемы пространства и времени.
Эддингтон А. Пространство, время и тяготение.
Могилевский Б. М. Природа глазами физика.
Захаров В. Д. Физика как философия природы.
Минасян Л. А. Философский анализ современных проблем физики элементарных частиц и космологии: опыт синергетического осмысления.
Сачков Ю. В. Научный метод: вопросы и развитие.
Койре А. Очерки истории философской мысли.
Планк М. Введение в теоретическую физику. Кн. 1–5: Общая механика; Механика деформируемых тел; Теория электричества и магнетизма; Оптика; Теория теплоты.

По всем вопросам Вы можете обратиться к нам:
тел./факс (095) 135–42–16, 135–42–46
или **электронной почтой** URSS@URSS.ru
Полный каталог изданий представлен
в **Интернет-магазине**: <http://URSS.ru>

**Научная и учебная
литература**

Представляем Вам наши лучшие книги:



URSS

Теория поля

- Рубаков В. А. Классические калибровочные поля. В 2 кн.
Конюлева Н. П., Попов В. Н. Калибровочные поля.
Иваненко Д. Д., Сардашвили Г. А. Гравитация.
Сардашвили Г. А. Современные методы теории поля. Т. 1—4.
Волобуев И. П., Кубышин Ю. А. Дифференциальная геометрия и алгебры Ли и их приложения в теории поля.
Маслов В. П., Шведов О. Ю. Метод комплексного роста в задаче многих частиц и квантовой теории поля.
Розенталь И. Л., Архангельская И. В. Геометрия, динамика, Вселенная.
Богуш А. А. Введение в калибровочную полевую теорию электрослабых взаимодействий.
Богуш А. А., Мороз Л. Г. Введение в теорию классических полей.

Колесания и волны

- Стрэтт (Рэлей) Дж. В. Волновая теория света.
Добролюбов А. И. Бегущие волны деформации.
Добролюбов А. И. Скольжение, качение, волна.
Добролюбов А. И. Волновой перенос вещества.
Кравченко И. Т. Теория волновых процессов.
Шашков А. Г., Бубнов В. А., Янковский С. Ю. Волновые явления теплопроводности.
Гончаренко А. М., Карпенко В. А. Основы теории оптических волноводов.
Гончаренко А. М. Гауссовы пучки света.
Бардзокас Д. И. и др. Распространение волн в электромагнитоупругих средах.
Кабисов К. С., Камалов Т. Ф., Лурье В. А. Колесания и волновые процессы.

Теория групп и ее применения

- Хамермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам.
Вигнер Э. Инвариантность и законы сохранения. Этюды о симметрии.
Вейль Г. Симметрия.
Менский М. Б. Группа путей: измерения, поля, частицы.
Менский М. Б. Метод индуцированных представлений.
Ляховский В. Д., Болохов А. А. Группы симметрии и элементарные частицы.
Эйзенхарт Л. П. Непрерывные группы преобразований.
Федоров Ф. И. Группа Лоренца.

Квантовая механика

- Петрашень М. И., Трифонов Е. Д. Применение теории групп в квантовой механике.
Ван дер Верден Б. Л. Метод теории групп в квантовой механике.
Галицкий В. М., Карнаков Б. М., Коган В. И. Задачи по квантовой механике. Ч. 1, 2.
Горбачевич А. К. Квантовая механика в общей теории относительности.
Горбачевич А. К. Основы квантовой механики в искривленном пространстве-времени.
Килин С. Я. Квантовая оптика: поля и их детектирование.
Вильф Ф. Ж. Логическая структура квантовой механики.
Эддингтон А. Относительность и кванты.
Бройль Л. де. Введение в волновую механику.

Представляем Вам наши лучшие книги:



Воронов В. К., Подоплелов А. В. Современная физика.

Иванов Б. Н. Законы физики.

Иванов Б. Н. Мир физической гидродинамики.

Капитонов И. М. Введение в физику ядра и частиц.

Окунь Л. Б. Физика элементарных частиц.

Окунь Л. Б. Лептоны и кварки.

Борн М. Лекции по атомной механике.

Бройль Л. де. Введение в волновую механику.

Магницкий Н. А., Сидоров С. В. Новые методы хаотической динамики.

Табор М. Хаос и интегрируемость в нелинейной динамике. Пер. с англ.

Эбелинг В., Энгель А., Файстель Р. Физика процессов эволюции. Пер. с нем.

Пригожин И. От существующего к возникающему.

Серия «Синергетика: от прошлого к будущему»

Трубецков Д. И. Введение в синергетику. В 2 кн.: Колебания и волны; Хаос и структуры.

Арнольд В. И. Теория катастроф.

Малинецкий Г. Г. Математические основы синергетики.

Малинецкий Г. Г., Потапов А. Б. Современные проблемы нелинейной динамики.

Капица С. П., Курдюмов С. П., Малинецкий Г. Г. Синергетика и прогнозы будущего.

Хакен Г. Информация и самоорганизация.

Чернавский Д. С. Синергетика и информация (динамическая теория информации).

Баранцев Р. Г. Синергетика в современном естествознании.

Баранцев Р. Г. и др. Асимптотическая математика и синергетика.

Котов Ю. Б. Новые математические подходы к задачам медицинской диагностики.

Гельфанд И. М. и др. Очерки о совместной работе математиков и врачей.

Чумаченко Е. Н., Смирнов О. М., Цепин М. А. Сверхпластичность: материалы, теория, моделирование, технологии.

Редько В. Г. Эволюционная кибернетика. На пути к теории происхождения мышления.

Пригожин И. Неравновесная статистическая механика.

Пригожин И., Стенгерс И. Время. Хаос. Квант. К решению парадокса времени.

Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой.

Пригожин И., Николис Г. Познание сложного. Введение.

Пригожин И., Гленсдорф П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.

Наши книги можно приобрести в магазинах:

- «Библио-Глобус» (м. Лубянка, ул. Мясницкая, 5. Тел. (095) 925-2457)
«Московский дом книги» (м. Арбатская, ул. Новый Арбат, 8. Тел. (095) 203-8242)
«Москва» (м. Охотный ряд, ул. Тверская, 8. Тел. (095) 229-7355)
«Молодая гвардия» (м. Полянка, ул. Б. Полянка, 28. Тел. (095) 238-5083, 238-1144)
«Дом деловой книги» (м. Пролетарская, ул. Марксистская, 9. Тел. (095) 270-5421)
«Гнозис» (м. Университет, 1 г-м. корпус МГУ, комн. 141. Тел. (095) 939-4713)
«У Кентавра» (РГТУ) (м. Новослободская, ул. Чаянова, 13. Тел. (095) 973-4301)
«СПб. дом книги» (Невский пр., 28. Тел. (812) 311-3954)

Тел./факс:

(095) 135-42-46,
(095) 135-42-16,

E-mail:

URSS@URSS.ru

<http://URSS.ru>

Книга посвящена исследованию парадокса Гиббса, связанного со скачкообразным возрастанием энтропии газов при их смешении. Хотя этот парадокс был сформулирован уже более 100 лет назад, он до сих пор не получил общепринятого решения. Историко-научный и физический анализ, проведенный в книге, вносит определенную стройность в понимание как самого парадокса Гиббса, так и различных точек зрения на его решение.

Наше издательство рекомендует следующие книги:



С. Вайнберг
Мечты об окончательной теории: физика в поисках самых фундаментальных законов природы



Б. Трин
Элегантная Вселенная. Суперструны, скрытые размерности и поиски окончательной теории

Р. Пенроуз
Новый ум короля. О компьютерах, мышлении и законах физики



**Р. Фейнман,
Р. Лейтон, М. Сэндс**
Фейнмановские лекции по физике. Т.1-9;

Задачи и упражнения с ответами и решениями



История парадокса Гиббса
изд. Э. Хейтун С.Л.



9 785484 010776

Цена: 242 00 ID: 10432

НАУЧНАЯ И УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Тел./факс: 7 (095) 135-42-16
Тел./факс: 7 (095) 135-42-46



URSS

E-mail:
URSS@URSS.ru
Каталог изданий
в Интернете:
<http://URSS.ru>