

К ИСТОРИИ КВАНТОВЫХ «НЕПРЕРЫВНЫХ» РЕШЕНИЙ ПАРАДОКСА ГИББСА

С. Д. ХАЙТУН

Парадокс Гиббса был сформулирован американским физиком Дж. В. Гиббсом в его основной термодинамической работе «О равновесии гетерогенных веществ», опубликованной частями в 1876—1878 гг. [1]. Этот парадокс принадлежит к числу задач науки, с решением которых связана ломка целых пластов представлений. На сегодняшний день насчитывается около 40 различных оригинальных решений парадокса, среди авторов которых мы находим таких известных ученых, как П. Дюгем (1892), А. Пуанкаре (1892), М. Планк (1897), Дж. В. Гиббс (1902), В. Нернст (1904), Г. Лоренц (1907), Я. Ван-дер-Ваальс (1908), Э. Шредингер (1921; 1948), Э. Ферми (1924), А. Эйнштейн (1924), И. Е. Тамм (1926), Дж. Нейман (1932), Р. Толмен (1938), П. В. Бриджмен (1941), А. Ланге (1955), Л. Бриллюэн (1956), П. Шамбадаль (1958) и др. Некоторые оригинальные решения парадокса даются в курсах физики для высшей школы (так что зачастую в разных курсах излагаются как «очевидные» разные решения), многие — в оригинальных статьях. Специально парадоксу Гиббса посвящены оригинальные монографии [2, 3]. Появление все новых и новых решений парадокса говорит, однако, об отсутствии его решения, которое примирило бы всех и вошло бы во все курсы физики.

При всей своей внешней «локальности» парадокс Гиббса занимает весьма заметное место в истории физики. Он существенным образом фигурирует в классических работах, сыгравших определяющую роль в создании фундаментальных физических статистик — классической статистики неразличимых частиц (Дж. В. Гиббс, 1902), квантовой статистики Бозе — Эйнштейна (А. Эйнштейн, 1924), квантовой статистики Ферми — Дирака (Э. Ферми, 1924). Он активно участвует в формировании физических представлений о взаимодействии прибора и объекта.

Для развития физики историко-научный анализ парадокса Гиббса представляется весьма актуальным. Краткие очерки истории парадокса Гиббса содержатся в работах [3—6]. Богатый историко-физический материал, доведенный, однако, лишь до середины 30-х годов, содержится в монографии [2]. Истории парадокса Гиббса посвящена диссертация [7].

Настоящая статья посвящена детальному историко-физическому анализу той группы решений парадокса Гиббса, которую мы называем квантовыми «непрерывными» решениями. Необходимо не только разобраться в том, в каком соотношении находятся существующие здесь решения парадокса, но и уяснить ту роль, какую играют квантовые «непрерывные» решения в истории парадокса Гиббса в целом.

1. *Введение в общую историю парадокса Гиббса.* Парадокс Гиббса возникает при рассмотрении идеальных бoльцмановских газов: энтропия смеси разных газов больше суммы энтропий этих же газов до смешения на величину

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

где N — число молекул в смеси, k — постоянная Больцмана. Эта величина, называемая энтропией смешения, не зависит от природы газов, и потому, если брать все более подобные газы, энтропия системы в результате смешения газов будет все так же возрастать на величину (1). В пределе смешение одинаковых газов вызывает возрастание

энтропии системы все на ту же величину (1). Но с другой стороны, при смешивании 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 газов равна величине, определяемой по формуле (1), с другой стороны, она же равна нулю. Эта ситуация действительно парадоксальна.

Гиббс, обсуждая проблему смешения газов, фактически выделяет три вопроса: 1) что такое смесь разных газов в отличие от «смеси» одинаковых; 2) как обеспечить предельный переход от смешения разных газов к «смешению» одинаковых; 3) почему величина парадоксального скачка энтропии смешения не зависит от рода газов?

В работе [8] дается краткий очерк истории парадокса Гиббса. Выделяются термодинамический, классический статистический, квантово-статистический информационный и «операциональный» этапы истории решений парадокса Гиббса, отвечающие, за исключением последнего, определенным стадиям развития понятия энтропии в рамках соответствующих наук. «Операциональный» этап связан с развитием представлений о зависимости количественного определения энтропии (и энтропии смешения, в частности) от наблюдателя, от выбора принимаемых им во внимание взаимодействий, от возможностей его экспериментальной аппаратуры. Последовательные этапы дают все более полные ответы на три заключенные в парадоксе вопроса, так что в результате последнего, «операционального» этапа парадокс Гиббса оказывается, по нашему мнению, *полностью решенным*.

Квантово-статистический этап решений парадокса Гиббса содержит две ветви работ. Первая ветвь — это дискретные решения (Г. Вейхард, 1918; Э. Ферми, 1924; А. Эйнштейн, 1924; И. Е. Тамм, 1926; Б. М. Кедров, 1929; Р. Толмен, 1938; Э. Шредингер, 1948), в которых парадоксальный скачок энтропии смешения объясняется следствием квантовой дискретности вещества. Поскольку квантовые «дискретные» решения не дают ответа на третий содержащийся в парадоксе Гиббса вопрос, т. е. вопрос о независимости энтропии смешения от рода газов, постольку они уже недостаточны. Но и даваемое ими объяснение скачка энтропии смешения квантовой дискретностью некорректно: как показали «операциональные» решения, этот скачок имеет иную, неквантовую природу.

Анализируемые в настоящей статье квантовые «непрерывные» решения парадокса Гиббса представляют собой вторую ветвь его квантовых решений. Решения этой ветви, несмотря на их недостаточность, наиболее стимулировали развитие новых направлений в поисках решений этой важной задачи.

2. *Квантовые «непрерывные» решения парадокса Гиббса.* В этих решениях непрерывность перехода по энтропии смешения от случая смешения разных газов к случаю «смешения» одинаковых достигается путем представления смешиваемых газов как суперпозиций ортогональных, априори абсолютно разделимых состояний.

Дж. Нейман в книге «Математические основы квантовой механики» (1932) [9] проводит обсуждение смешения газов на качественном уровне. Он говорит: «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» [9, с. 274] ¹.

В 1955 г. А. Ланде предпринимает попытку [10] ² возвести все здание квантовой механики на основе принципа непрерывности, который он формулирует следующим об-

¹ У Неймана (φ, ψ) есть интеграл от произведения φ и ψ^* (ψ^* комплексно сопряжена с ψ), что в современных обозначениях соответствует $\langle \varphi | \psi \rangle$. (Прим. ред.).

² См. также его работы [11, 12].

разом: «Непрерывное увеличение причин ведет к непрерывному же увеличению эффекта, или бесконечно малая причина никогда не произведет конечного эффекта» [10, с. 6]. Он полагает в связи с этим, что «постулата непрерывности энтропии достаточно для построения основной структуры квантовой теории» [10, с. 7—8].

Понятно, что при таком подходе первое, что он должен был объяснить с позиций постулата непрерывности энтропии,— это парадокс Гиббса. И Ланде весьма детально анализирует его, доводя обсуждение до количественного выражения. «Когда два газа, первоначально размещенные по отдельным сосудам— пишет он,— пускаются в общий сосуд, изменение энтропии δS и максимальная изотермическая работа (т. е. работа обратимого смешения.— С. Х.) должны быть непрерывными функциями степени подобия между двумя газовыми состояниями» [10, 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 непоподобно B » [10, с. 13].

Тогда в общем виде [4, с. 13]

$$\begin{aligned}\delta W &= f(l) 2nRT \ln 2; \\ \delta S &= f(l) 2nR \ln 2.\end{aligned}\quad (2)$$

Согласно Ланде, частица и фильтр образуют своеобразный «тандем»: A -фильтр, пишет Ланде, 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) [10, с. 17].

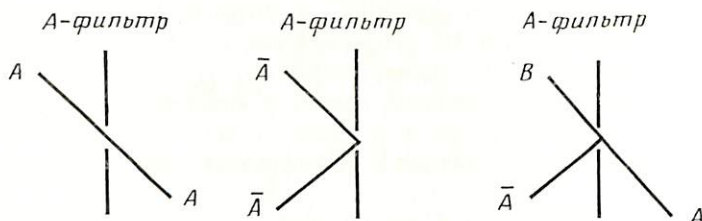


Рис. 1

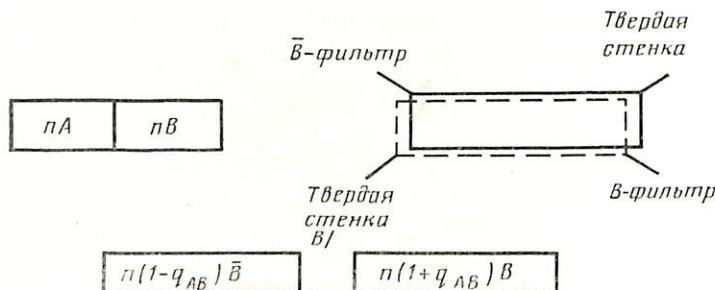


Рис. 2

Процесс обратимого разделения n молей газа A и n молей газа B с помощью двух полупроницаемых перегородок-фильтров, из которых один есть B -фильтр, а другой — $\bar{B}$ -фильтр, Ланде иллюстрирует рисунком (рис. 2) [10, с. 32]. « B -фильтр 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 $\bar{B}$, остающихся слева» [10, с. 32]. В результате, согласно Ланде, энтропия смешения оказывается равной [10, с. 36]

$$\delta S = kN [2 \ln 2 - (1+q) \lg(1+q) - (1-q) \lg(1-q)], \quad (3)$$

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

Парадоксу Гиббса посвящена серия работ В. Л. Любошица и М. И. Подгорецкого, опубликованная в 1970—1975 гг. [3, 13—17]. Свое решение парадокса авторы дают в рамках разрабатываемой ими концепции тождественности частиц в квантовой механике. В парадоксе Гиббса, по мнению Любошица и Подгорецкого, «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» [3, с. 13—14]. Согласно концепции авторов о тождественности частиц, «если... частицы не образуют из-за правил суперотбора суперпозиций (речь идет, скажем, об электроны 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» [3, с. 199—200]. Вместе с тем авторы 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 семейства (или каких-то непрерывных семейств) суперпозиций. В рамках каждого из таких семейств имеется непрерывный переход от полностью различных состояний к полностью тождественным» [3, с. 219—220]. Логически развивая это утверждение, Любошиц и Подгорецкий приходят к гипотезе «стерильных» частиц, согласно которой все известные сейчас элементарные частицы «являются суперпозицией каких-то неизвестных сейчас вырожденных состояний с ничтожной разностью масс, определяемой „экстремально слабым“ взаимодействием» [3, с. 226].

Постановка парадокса Гиббса Любошицем и Подгорецким характерна для квантовых решений. «Парадокс Гиббса заключается в том,— пишут они,— что утверждается существование скачка в поведении величины ΔS при непрерывном сближении некоторых параметров, характеризующих смешиваемые газы». «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» [3, с. 52].

Даваемое Любошицем и Подгорецким решение парадокса «заключается, во-первых, в утверждении, что существуют ситуации, когда параметры близости могут изменяться непрерывно, и, во-вторых, в доказательстве того, что в этом случае величина ΔS также меняется непрерывно... Обсуждение причин, по которым скачок ΔS не является (или является) парадоксальным, заменяется выводом об отсутствии какого-либо скачка. Данный подход... приводит, по нашему мнению, к окончательному решению парадокса Гиббса» [3, с. 53].

Любошиц и Подгорецкий рассматривают смешение идеальных спиновых газов. Исходя из неймановского определения энтропии спинового газа

$$S = kN \ln(V/N) - kN \operatorname{Sp} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} + kN f(T) \quad (4)$$

($\hat{\rho}$ — матрица плотности, V — объем), они получают для энтропии смешения выражение [3, с. 71]

$$\Delta S = -kN \left\{ \operatorname{Sp} [\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)}] \ln \frac{\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)}}{2} - \operatorname{Sp} \hat{\rho}^{(A)} \ln \hat{\rho}^{(A)} - \operatorname{Sp} \hat{\rho}^{(B)} \ln \hat{\rho}^{(B)} \right\}. \quad (5)$$

Для случая, когда газы A и B отвечают чистым ансамблям со спиновыми функциями $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$ (5), как показывают Любошиц и Подгорецкий, переходит в [3, с. 72]

$$\begin{aligned} \Delta S = & -kN(1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \ln \frac{1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|}{2} - \\ & - kN(1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \ln \frac{1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|}{2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Выражения (5) и (6) обеспечивают изменение энтропии смешения от 0 до $2kN \ln 2$.

«Таким образом,— пишут 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. 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 определяемое степенью неортогональности, „захватывает“ и атомы второго газа. Это обстоятельство специально подчеркивал фон Нейман» [3, с. 80].

«Существенно,—подчеркивают Любошиц и Подгорецкий,— 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» [3, с. 73].

Любошиц и Подгорецкий показывают, что формула А. Ланде (3) может быть переписана в виде

$$\Delta S = -kN(1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2) \ln \frac{1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2}{2} - \\ - kN(1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2) \ln \frac{1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2}{2}, \quad (7)$$

т. е. содержит $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2$ вместо $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$ формулы Любошица и Подгорецкого (6). «Точка зрения, в идейном отношении аналогичная нашей,—говорят они в этой связи,—была высказана ранее в ряде работ Ланде... Однако конкретная реализация этой точки зрения в работах Ланде является ошибочной... Ошибка Ланде заключается в том, что газ, образующийся после перемешивания атомов, находящихся первоначально в состояниях $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$, он рассматривает как смесь атомов, находящихся в состоянии $\psi^{(A)}$ и состоянии $\bar{\psi}^{(A)}$, ортогональном $\psi^{(A)}$ » [3, с. 82]. Мы увидим далее, что такое обвинение несостоятельно и что формулы Ланде и Любошица — Подгорецкого в равной мере являются частными случаями некоторой более общей формулы.

В 1972—1979 гг. появились работы И. П. Базарова [18—20]. Он указал на коренной недостаток «непрерывных» решений парадокса Гиббса: в этих решениях смешиваемые газы различаются только весами, с которыми в них входят те или иные «чистые» компоненты, так что смешение каждой из присутствующих в газах A и B компонент рассматривается независимо от смешения других компонент. Таким образом, говорит Базаров, здесь фактически рассматриваются независимые друг от друга процессы диффузии двух порций одного и того же газа, занимающих до смешения одинаковые объемы, но имеющие разные давления, т. е. разные числа частиц, соответствующие весам, с которыми та или другая компонента входит в каждый из смешиваемых газов A и B . Этот процесс диффузии, утверждает Базаров, является процессом Гей-Люссака и никакого отношения к парадоксу Гиббса не имеет.

Любошиц и Подгорецкий в связи с критикой Базарова приводят в [17] два контраргумента. Во-первых, говорят они, неверно утверждение, что рассмотрение смешения смесей нарушает условия задачи о смешении чистых идеальных газов. Никто не обязан, пишут они, догматически ограничивать себя традиционными рамками, если центр тяжести проблемы переместился в другую область. Дело не в том, чистые ли газы. 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 было бы менее парадоксальным, чем разрывное поведение свойств чистых газов.

Во-вторых, утверждают Любошиц и Подгорецкий, они смешивают не смеси, но чистые газы. «Обратимся теперь,—пишут они,—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 имеются 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» [17, с. 1897].

Легко видеть, что аргументация Базарова не совсем точна, когда он утверждает о «гей-люссакости» рассмотренных Любошицем и Подгорецким случаев смешения квантовых поляризованных газов. Ведь чтобы данный процесс являлся процессом Гей-Люссака, необходимо по определению, чтобы в ходе смешения смесей не изменялось число молекул каждой из компонент 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.

Можно видеть также, что аргументация Любошица и Подгорецкого не совсем достаточна, когда они говорят о том, что имеют право рассматривать смешение *смесей* газов, поскольку центр тяжести обсуждения парадокса Гиббса сместился в сторону «парадокса разрывности», при анализе которого совершенно несущественно, берется ли смешение разных газов или смешение смесей. Конечно, такое смещение центра тяжести проблемы оказалось в известной степени плодотворным, поскольку связано с разрабатываемой Любошицем и Подгорецким и не обсуждаемой нами здесь оригинальной концепцией тождественности частиц в квантовой механике. Но и парадокс Гиббса на этом ведь не исчерпался. 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 полной формулировке парадокса Гиббса, в которой говорится прежде всего о смешении не смесей, но однородных газов. И действительно, именно на этом пути на информационном и «операциональном» этапах истории парадокса Гиббса были получены новые с физической точки зрения результаты.

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

3. *Предпосылки дальнейшего развития парадокса Гиббса, содержащиеся в его квантовых «непрерывных» решениях.* Недостаточность квантовых «непрерывных» решений для полного решения парадокса Гиббса вытекает из соображений двух родов. Соображения первого рода, связанные с тем обстоятельством, что в этих решениях упускается из вида вопрос о независимости энтропии смешения от природы газов, характеризуют квантовые «непрерывные» решения как эквивалентные в этом плане квантовым «дискретным». Соображения второго рода, связанные с невозможностью однозначно определить, не смешиваются ли в квантовых «непрерывных» решениях смеси газов, характеризуют «непрерывные» решения в отличие от «дискретных». Далее будут последовательно изложены эти соображения.

а. Квантовые «непрерывные» решения не объясняют независимости энтропии смешения от природы газов.

В «непрерывных» решениях полагается, что, во-первых, различие между газами в предельном случае может быть дискретным, и в этом случае энтропия смешения равна $kN \ln 2$; во-вторых, параметры различия газов могут изменяться непрерывно, и тогда энтропия смешения непрерывно изменяется от 0 до $kN \ln 2$. Здесь, как и в «дискретных» решениях, практически не рассматривается заключенный в парадоксе Гиббса вопрос о независимости величины $kN \ln 2$ от рода газов. Только в книге Я. М. Гельфера, Р. Л. Любошица и М. И. Подгорецкого [3] в одном месте говорится, что независимость

энтропии смешения от рода газов объясняется просто особенностями уравнения состояния для бoльцмановского идеального газа. Что это за особенности, почему они проявляются только для энтропии (см. далее), в чем смысл величины $kN \ln 2$ и почему Гиббс в свое время не довольствовался этим «очевидным» объяснением — этими вопросами авторы не задаются. На эти вопросы ответы принесли лишь последующие информационный и «операциональный» этапы истории решений парадокса Гиббса. Они позволили установить, что «таинственная» величина $kN \ln 2$ просто-напросто равна информации, необходимой для идентификации всех N молекул смешиваемых газов в приближении абсолютно точного опознающего устройства. Тем самым с величины $kN \ln 2$ окончательно срывается покров таинственности.

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. 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, Любошиц и Подгорецкий обнаруживают в общем случае зависимость соответствующих скачков от природы газов. На этом основании они утверждают несвязанность решения парадокса Гиббса со специфическими свойствами энтропии.

Однако в общем случае скачок любой термодинамической величины может быть разложен на два слагаемых, первое из которых равно соответствующему скачку для бoльцмановского идеального газа и потому не зависит от природы газов, а второе отвечает за отличие данного идеального или реального газа от бoльцмановского и в общем случае зависит от рода газов. Оказывается, не зависящее от рода газов собственно парадоксальное слагаемое существует только для энтропии и не существует для других термодинамических величин.

Проиллюстрируем это на примерах. Для энтропии смешения справедлива формула

$$\Delta S = \Delta S' + \Delta S'', \quad (8)$$

где $\Delta S' = kN \ln 2$, а $\Delta S''$ зависит в общем случае от рода газов. Например, для фермионного (верхний знак) и бозонного невырожденных газов энтропия смешения равна

$$\Delta S = kN \ln 2 \pm \frac{k^{-1/2} \pi^{3/2} \hbar^3 N^2}{4g T^{3/2} m^{3/2} 4V}. \quad (9)$$

Аналогичное выражение для энергии смешения имеет только второе, непарадоксальное слагаемое

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E' + \Delta E''; \\ \Delta E' &= 0; \\ \Delta E'' &= \mp \frac{3\pi^{3/2} \hbar^3}{4g (kT)^{3/2}} \frac{N^2}{V}. \end{aligned} \quad (10)$$

В формулах (9) и (10) T — температура, m — масса частицы, $g = 2s + 1$, s — спин, $\hbar$ — постоянная Планка.

Таким образом, специфика энтропии заключается не в том, что только она испытывает скачок при переходе от смешения разных газов к «смешению» одинаковых. На самом деле, и это показали Любошиц и Подгорецкий, скачок испытывают при этом переходе и другие термодинамические величины. Специфика энтропии заключается здесь 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, каковы корни такого особенного поведения энтропии и каков все-таки смысл парадоксальной величины $kN \ln 2$. Ответы на эти вопросы, как говорилось, принесли лишь последующие информационный и «операциональный» этапы в истории парадокса Гиббса.

б. Квантовые «непрерывные» решения не дают доказательства того, что в них смешиваются не смеси газов.

Обвинение рассматриваемых в квантовых «непрерывных» решениях процессов смешения в «гей-люссаковости», выдвинутое Базаровым, как было показано, несостоятель-

но. Однако его утверждение, что в этих решениях рассматривается смешение смесей, остается в силе. Действительно, рассмотрим общий случай 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 смешиваемые газы в этом случае однородными, да и обращаются с ними совершенно как со смесями. Пусть судит читатель. «Согласно концепции фон Неймана,—пишут, например, 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

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

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

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

Здесь $\operatorname{Sp} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} = \sum_{i=1}^{2s+1} \rho_i \ln \rho_i$, ρ_i — собственные значения матриц плотности ($0 \leq \rho_i \leq 1$)

[3, с. 88], т. е. здесь полагается действующей теорема Гиббса о сложении парциальных энтропий. Очевидно, таким же образом поступят авторы «непрерывных» решений и с парциальным давлением. Но ведь теорема Гиббса и закон Дальтона действуют в смеси газов и не действуют в однородном газе. Таким образом, авторы квантовых «непрерывных» решений парадокса Гиббса фактически рассматривают смешиваемые ими в общем случае газы как смеси газов, атомы которых находятся в собственных состояниях соответствующих этим газам матриц плотности.

Таким образом, утверждение Любошица и Подгорецкого, что они рассматривают смешение чистых (т. е. однородных) газов (см. с. 103), остается только утверждением. Фактически они рассматривают их как смеси газов.

Более того. Очевидно, в контексте концепции Неймана, которой, как мы видели, руководствуются Любошиц и Подгорецкий, *продукт смешения эквивалентен смешиваемым газам*, его также следует рассматривать как смесь газов, атомы которых находятся в собственных состояниях соответствующей матрицы плотности. Именно так и поступают Любошиц и Подгорецкий. Но тогда остается совсем уж непонятным, почему они, считая продукт смешения смесью газов, смешиваемые газы считают тем не менее однородными.

При определении однородного газа следует опираться в соответствии со сложившимися традициями термодинамики и статистической физики на критерий обратимой разделимости газа на компоненты. Но тогда, например, один и тот же газ, описываемый чистым ансамблем, необходимо предстает то как однородный (если матрица плотности рассматривается в диагональном представлении), то как смесь (если матрица плотности рассматривается в одном из недиагональных представлений).

Таким образом, без прибора, т. е. в данном случае без квантового анализатора, проецирующего спины частиц на задаваемую этим квантовым анализатором ось, здесь не разобраться. Если мы рассматриваем, например, спиновый газ, описываемый чистым ансамблем, с помощью квантового анализатора, направление оси которого z обеспечивает матрице плотности 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 ось квантового анализатора так, чтобы она была направлена по направлению оси z' , образующей с осью z некоторый угол. В этом случае мы уже вынуждены говорить, что имеем дело со смесью частиц, обладающих разными проекциями спина на ось z' . Число частиц каждого такого сорта равно, очевидно, $N\rho'_{ii}$, где N — суммарное число частиц газа, а ρ'_{ii} — диагональные элементы матрицы плотности в этом новом представлении. Таким образом, отнесение данного спинового газа к «смеси» или к «однородному газу» зависит от того, как мы направляем ось квантового анализатора.

В общем случае оси трех квантовых анализаторов, посредством которых мы анализируем смешиваемые газы A и B и продукт смешения, могут быть фиксированы в разных направлениях. Находим «операциональное» выражение для энтропии смешения:

$$\Delta S = \frac{kN}{2} [2A^{(n)} - (A^{(A)} + A^{(B)})];$$

$$A = - \sum_i \rho_{ij} \ln \rho_{ij}. \quad (11)$$

В этом общем случае энтропия смешения меняется от $-kN \ln 2$ до $kN \ln 2$ (к уменьшению энтропии в процессе смешения может приводить потеря приборами информации о смешиваемых газах).

Рассмотрим два частных случая фиксации осей квантовых анализаторов. Из соображений наглядности ограничимся спином $1/2$ и возьмем $|\mathbf{P}^{(A)}| = |\mathbf{P}^{(B)}| = 1$, т. е. возьмем случай смешения спиновых газов A и B , описываемых чистыми ансамблями. Тогда, очевидно, модуль вектора поляризации $\mathbf{P}^{(n)}$ продукта смешения газов равен

$$|\mathbf{P}^{(n)}| = \left| \frac{\mathbf{P}^{(A)} + \mathbf{P}^{(B)}}{2} \right| = \cos \theta = \alpha, \quad (12)$$

где θ — угол между векторами $\mathbf{P}^{(A)}$ и $\mathbf{P}^{(B)}$ поляризации газов A и B , $\alpha = |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$.

Для случая Ланде (рис. 3) по формуле (11) имеем

$$\rho_{11}^{(A)} = 1; \quad \rho_{11}^{(B)} = 1; \quad \rho_{11}^{(n)} = \frac{1 + \alpha^2}{2};$$

$$\rho_{22}^{(A)} = 0; \quad \rho_{22}^{(B)} = 0; \quad \rho_{22}^{(n)} = \frac{1 - \alpha^2}{2};$$

$$\Delta S = -kN \left(\frac{1 + \alpha^2}{2} \ln \frac{1 + \alpha^2}{2} + \frac{1 - \alpha^2}{2} \ln \frac{1 - \alpha^2}{2} \right). \quad (13)$$

В случае Любошница и Подгорецкого (рис. 4) будет

$$\rho_{11}^{(A)} = 1; \quad \rho_{11}^{(B)} = 1; \quad \rho_{11}^{(n)} = \frac{1 + \alpha}{2};$$

$$\rho_{22}^{(A)} = 0; \quad \rho_{22}^{(B)} = 0; \quad \rho_{22}^{(n)} = \frac{1 - \alpha}{2};$$

$$\Delta S = -kN \left(\frac{1 + \alpha}{2} \ln \frac{1 + \alpha}{2} + \frac{1 - \alpha}{2} \ln \frac{1 - \alpha}{2} \right). \quad (14)$$

Таким образом, здесь по-новому предстает недостаточность квантовых «непрерывных» решений парадокса Гиббса: в этих решениях Ланде, с одной стороны, и Любошниц и Подгорецкий — с другой, дали для энтропии смешения формулы, являющиеся, как мы показали, частными случаями «операционального» выражения (11), соответствующие фиксированным в определенных (в разных решениях в разных положениях) направлениях осей квантовых анализаторов. Такая, неявно предполагаемая ими фиксация параметров приборов, в результате которой в выражении для энтропии смешения уничтожается зависимость этой величины от свойств опознающих устройств, и приводит к невозможности полного разрешения парадокса Гиббса.

Недостаточность квантовых «непрерывных» решений парадокса Гиббса послужила предпосылкой появления информационного (Л. Бриллюэн, 1956; А. Ланде, 1955; Х. Барнет, 1964; Н. И. Кобозев, 1966) и «операционального» (П. В. Бриджмен, 1941; Р. М. Нойс, 1961; Ю. С. Варшавский и А. Б. Шейнин, 1963; Д. Тер Хаар и Г. Вергеланд, 1966; Д. Хэстенс, 1970) этапов в истории решений парадокса Гиббса. Особенно большое значение имеет «операциональное» направление. Именно на этом пути и следовало искать полное решение парадокса Гиббса. Отметим, что советские ученые Ю. С. Варшавский и А. Б. Шейнин [21, 22] впервые получили «операциональное» количественное выражение для энтропии смешения, содержащее зависимость как от свойств смешиваемых газов, так и от ошибки измерения опознающего устройства.

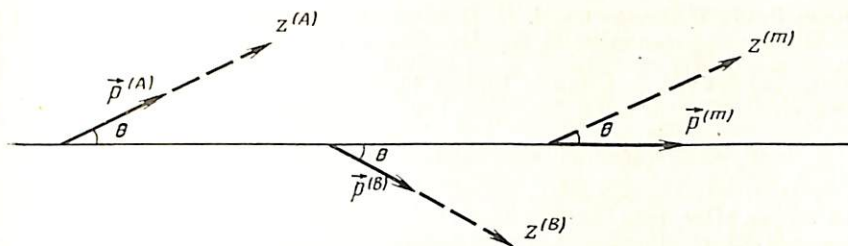


Рис. 3

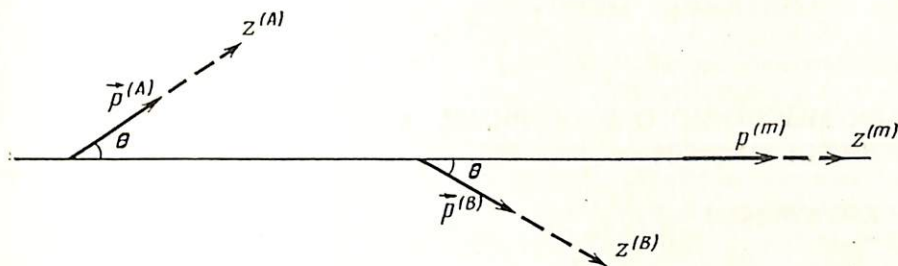


Рис. 4

Заклучая статью, подведем некоторые итоги. Дан историко-физический анализ квантовых «непрерывных» решений парадокса Гиббса. Выявлены корни недостаточности этих решений и предпосылки дальнейшего развития парадокса. Этот анализ позволил уяснить соотношение различных квантовых «непрерывных» решений, снять проводимое авторами этих решений противопоставление последних. Выяснилось, что отдельные квантовые «непрерывные» решения парадокса являются частными случаями более общего «операционального» решения парадокса Гиббса. Тем самым определена роль квантовых «непрерывных» решений как предтечи «операциональных» решений парадокса Гиббса, реализованных на следующих этапах истории его решения.

Литература

1. Gibbs J. W. On the equilibrium of heterogeneous substances.—Trans. Conn. Acad., 1876, v. 3, p. 108—248; 1978, p. 343—524. Русск. пер. в кн.: Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.—Л.: Гостехиздат, 1950.
2. Кедров Б. М. Три аспекта атомистики. I. Парадокс Гиббса. Логический аспект. М.: Наука, 1969.
3. Гельфер Я. М., Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. М.: Наука, 1975.
4. Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. Т. 1, 2. М.: Высш. школа, 1969—1973.
5. Гольдберг М. М. Термодинамика Гиббса, ее генезис и развитие: Канд. дис. Дрогобыч, 1972.
6. Франкфурт У. И., Франк А. М. Джозайя Виллард Гиббс. М.: Наука, 1964.
7. Хайтун С. Д. История парадокса Гиббса: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М., 1975.
8. Хайтун С. Д. К истории парадокса Гиббса.—Вопр. ист. естествозн. и техники, 1976, вып. 3 (52).
9. Нейман Дж. фон. Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964.
10. Lande A. From Dualism to Unity in Quantum Physics. Cambridge, 1960.
11. Lande A. Foundations of Quantum Theory. New Haven.—L.: Yale Univ. Press, 1955.
12. Lande A. New Foundations of Quantum Mechanics. Cambridge, 1965.
13. Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Энтропия поляризованного газа и парадокс Гиббса.—Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 547.
14. Любошиц В. Л. Экстремальные свойства энтропии при смешении поляризованных газов.—Докл. АН СССР, 1970, т. 195, с. 63.
15. Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Парадокс Гиббса.—Успехи физ. наук, 1971, т. 105, с. 353.

16. Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Проблема тождественности в квантовой механике.— В кн.: Сообщения ОИЯИ, Р2-6116. Дубна, 1971.
17. Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. О работе И. П. Базарова «Парадокс Гиббса и его решение».— Журн. физ. химии, 1972, т. 46, с. 1896.
18. Базаров И. П. Парадокс Гиббса и его решение.— Журн. физ. химии, 1972, т. 46, с. 1892.
19. Базаров И. П. Об ответе В. Л. Любошица и М. И. Подгорецкого.— Журн. физ. химии, 1973, т. 47, с. 2456.
20. Базаров И. П. Методологические проблемы статистической физики и термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1979.
21. Варшавский Ю. С., Шейнин А. Б. Об энтропии смеси, содержащей трудно различимые компоненты.— Докл. АН СССР, 1963, т. 148, с. 1099.
22. Варшавский Ю. С., Шейнин А. Б. Гиббс о парадоксе Гиббса.— Вopr. ист. естествозн. и техники, 1983, № 1.

О РОЛИ МЫСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В РАЗВИТИИ ФИЗИКИ

НГУЕН ЗУЙ КУН (СРВ)

С давних пор в физике широко используются две формы эксперимента: реальный и мысленный эксперимент.

Взаимосвязь между реальным и мысленным экспериментом глубоко диалектична, она непосредственно затрагивает такие фундаментальные проблемы, как отношение между практикой и теорией, конкретным и абстрактным. Мысленный эксперимент предполагает существование в сознании теоретической конструкции, в процессе создания которой использовались данные, почерпнутые из наблюдений над материальными объектами и полученные при исследовании их средствами реального эксперимента [1, с. 101].

Мысленный эксперимент — одно из средств создания новой теории. Его можно рассматривать как своеобразную форму познания, в которой абстрактное тесно связано с чувственным, наглядным [2, с. 10]. Мысленный эксперимент начинается с построения идеальной модели. Он является экспериментом с идеализированными объектами, проведенным в соответствии с законами той или иной теории. При этом оценка истинности его результатов не абсолютна и достигается косвенным путем, при помощи реального эксперимента [3, с. 37].

А. В. Славин [4, с. 264] делит мысленные эксперименты на два вида (или типа): эксперимент, который служит частью подготовительной работы для последующего проведения реального эксперимента, и такой идеализированный эксперимент, который на практике невозможно осуществить. Мы придерживаемся классификации А. В. Славина, но при этом нам кажется не лишним подчеркнуть, что первый тип мысленного эксперимента применяется относительно широко в исследовательской работе с целью выбора наилучшего варианта проведения реального эксперимента (и именно здесь видна тесная связь между мысленным и реальным экспериментами); второй тип мысленного эксперимента обычно используется в фундаментальных научных исследованиях.

Рассмотрим некоторые применения мысленного эксперимента в истории физики. Античные ученые обращались к мысленному эксперименту, не выделяя его как особую форму познания. Атомисты, например, оперировали такими гипотетическими телами, которые в принципе могли быть объектом экспериментального исследования, но фактически оказывались мысленными аналогами реальных макротел [5, с. 14—15].

Анализ трудов Архимеда также свидетельствует о том, что в античной науке использовались простейшие формы мысленного эксперимента [6].

Галилей использовал этот метод в создании основ механики. Принцип инерции по существу опирался на мысленный эксперимент, поскольку в реальном эксперименте невозможно полностью исключить влияния трения и других внешних воздействий на движущиеся тела. Галилей раскрыл стороны движения, принципиально недоступные наблюдению, именно поэтому Эйнштейн столь высоко оценивал этот мысленный экспе-