

Ю. С. ВАРШАВСКИЙ, А. Б. ШЕЙНИН

**ОБ ЭНТРОПИИ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ТРУДНО  
РАЗЛИЧИМЫЕ КОМПОНЕНТЫ**

(Представлено академиком А. А. Гринбергом 23 VII 1962)

Макроскопическое описание физической системы содержит существенно неполную информацию относительно ее детальных свойств, входящих в понятие «микросостояние системы». Мерой информации, отсутствующей в макроскопическом описании системы, является ее энтропия. В обычно рассматриваемых случаях недостаток информации сводится к неопределенности в координатах, импульсах и внутренних состояниях частиц, составляющих систему. Для многокомпонентных систем характерна неопределенность еще одного типа, именно, неопределенность относительно принадлежности данной частицы к тому или иному компоненту. Этой дополнительной неопределенности соответствует известный логарифмический член в выражении энтропии. В случае, если система состоит из компонентов с весьма близкими свойствами, возникают некоторые новые отношения, приводящие к изменению величины логарифмического члена. Эти отношения рассматриваются ниже в связи с частным вопросом об энтропии смешения идеальных газов.

Как известно, образование 1 моля бинарной идеально газовой смеси из равных количеств компонентов при постоянных температуре и давлении сопровождается возрастанием энтропии на величину  $\Delta S = R \ln 2$ , не зависящую от природы смешиваемых газов. Смешение двух порций одного и того же газа не приводит к возрастанию энтропии:  $\Delta S = 0$ . Таким образом, возникновение малейшего различия между смешиваемыми газами скачком увеличивает энтропию смешения от 0 до  $R \ln 2$ , причем дальнейший рост степени различия не оказывает никакого влияния на эту величину. Этот факт составляет содержание так называемого парадокса Гиббса.

Подробное рассмотрение вопроса, основанное на представлении об энтропии как о мере недостатка информации о микросостоянии системы, приводит, однако, к существенно иным результатам. В соответствии с этим представлением энтропия термодинамической системы пропорциональна тому количеству информации, которое может быть получено в результате детального исследования всех составляющих систему частиц. Для рассмотрения вопроса об изменении энтропии при каком-либо процессе существенны не все свойства частиц, а лишь те из них, информация о которых изменяется в результате протекания процесса. В случае смешения идеальных газов таким свойством является принадлежность частицы к тому или иному компоненту. В этом случае исследование системы на молекулярном уровне может быть сведено к опознаванию всех составляющих систему частиц. Совокупность средств, с помощью которых могло бы быть выполнено такое исследование, будем называть «опознающим устройством». Количество информации, получаемое с помощью опознающего устройства, будем обозначать  $I_0$  или  $I$  в зависимости от того, идет ли речь об исходном (до смешения) или конечном (по смешении) состоянии системы. Величина энтропии смешения  $\Delta S$  определится тогда очевидным выражением  $\Delta S = a(I - I_0)$ , где  $a$  — коэффициент пропорциональности. Если  $I_0$  и  $I$  измеряются в двоичных единицах (битах), а  $\Delta S$  — в термодинамических энтропийных единицах, то, как известно (<sup>1</sup>, стр. 22),  $a = k \ln 2$  ( $k$  — постоянная Больцмана). Таким образом,

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

Рассматриваемый нами процесс состоит в смешении равных количеств (по 0,5 моля) чистых веществ А и В, 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 А и В, использование опознающего устройства не привело бы в этом случае к получению какой-либо информации:  $I_0 = 0$ , и, следовательно,

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

Уравнение (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 А и В, целесообразно рассмотреть отдельно три случая.

1. Газы А и В тождественны. В этом случае, очевидно, опознающее устройство неспособно различать частицы А и В, и количество информации  $I$ , которое может быть получено с его помощью, равно нулю. Следовательно, в соответствии с (2), для этого случая

$$\Delta S = 0. \quad (3)$$

2. Газы А и В 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 (2) следует, что в этом случае

$$\Delta S = R \ln 2. \quad (4)$$

3. Газы А и В 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 А отождествляется как В или наоборот. В этом случае процедура опознавания частицы не полностью устраняет неопределенность относительно ее принадлежности к тому или иному компоненту. Например, если молекула опознана как А, то вероятность ее принадлежности к А равна  $1 - w$ , а вероятность ее принадлежности к В 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 (2),

$$\Delta S = R \ln 2 [1 + w \log_2 w + (1 - w) \log_2 (1 - w)]. \quad (5)$$

Уравнение (5) является вполне общим для рассматриваемого процесса. Тривиальные результаты, выражаемые уравнениями (3) и (4), легко получаются из (5) в качестве предельных случаев, соответствующих  $w = 1/2$  (тождественные или неразличимые газы) и  $w = 0$  (хорошо различимые газы). Существенно, что (5) обеспечивает непрерывный переход между этими предельными случаями, устраняя тем самым затруднения, связанные с парадоксом Гиббса.

Работа опознающего устройства любого типа должна быть, очевидно, основана на измерении каких-либо свойств, характеризующих частицы А и В. Величина  $w$  (а следовательно, и  $\Delta S$ ) зависит от степени различия между А и В в отношении свойств, используемых при опознавании, а так-

же от точности измерения этих свойств. В качестве иллюстрации вычислим величину  $\Delta S$  как функцию степени различимости частиц смешиваемых газов для одного типичного случая

Пусть отождествление частиц производится на основании измерения некоторого свойства  $X$ , значения которого для молекул А и В равны  $X_A$  и  $X_B$  соответственно. Положим для определенности  $X_B \gg X_A$  и обозначим  $X_B - X_A = 2\Delta$ . Примем, что ошибки измерения  $X$  подчинены нормальному закону распределения с дисперсией  $\sigma^2$ . Очевидно, что молекула А будет ошибочно опознана как В в том случае, если отклонение измеренной величины  $X$  от истинного значения  $X_A$  превзойдет  $+\Delta$ . Вероятность этого события

$$\omega = \frac{1}{2} \left[ 1 - \Phi \left( \frac{\Delta}{\sigma} \right) \right],$$

где

$$\Phi \left( \frac{\Delta}{\sigma} \right) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\Delta/\sigma} e^{-\Delta^2/2\sigma^2} d \left( \frac{\Delta}{\sigma} \right).$$

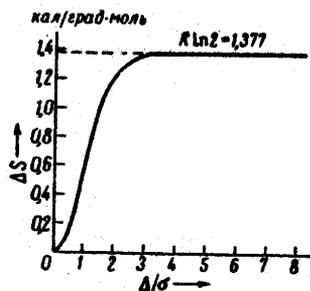


Рис. 1. Зависимость энтропии смешения идеальных газов от степени различимости их молекул

Из этого выражения для  $\omega$  с помощью таблиц интеграла вероятности по уравнению (5) может быть вычислена величина  $\Delta S$  при различных  $\Delta/\sigma$ . Результаты такого расчета использованы для построения графика (см. рис. 1), выражающего зависимость энтропии смешения от степени различимости частиц А и В, характеризуемой отношением  $\Delta/\sigma$ . При условиях  $\Delta \ll \sigma$  и  $\Delta \gg 4\sigma$  с высокой степенью точности выполняются равенства  $\Delta S = 0$  и  $\Delta S = R \ln 2$ , соответствующие двум крайним случаям, рассматриваемым в классической теории.

Тот факт, что величина энтропии смешения определяется возможностью опознавать молекулы смешиваемых газов как различные, был отмечен еще Гиббсом. Рассматривая случай смешения тождественных газов, Гиббс писал ((<sup>2</sup>), стр. 166), что энергия и энтропия этих газовых масс после смешения остаются теми же, как и до того, как эти массы были смешаны, потому что мы не в и д и м никакой разницы в веществе этих двух масс. Традиционная точка зрения признавала лишь две градации этой возможности: либо мы совершенно не в состоянии различать смешиваемые газы, либо мы различаем их безошибочно. Парадокс Гиббса оказывается тривиальным следствием этой постулированной прерывности в степени различимости газов\*.

Отметим, что результат, выражаемый уравнением (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.

Авторы считают своим приятным долгом выразить признательность проф. Л. Э. Гуревичу за полезное обсуждение.

Поступило  
20 VII 1962

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Бриллюэн, Наука и техника информации, М., 1960. <sup>2</sup> J. Willard Gibbs, Collected Works, I, Thermodynamics, N. Y.—London—Toronto, 1928. <sup>3</sup> R. M. Noyes, J. Chem. Phys., 34, № 6, 1961 (1961).

\* Именно такой взгляд на происхождение парадокса Гиббса высказывает Р. М. Нойс (<sup>3</sup>) в связи с вопросом об энтропии смешения газов, взаимно превращающихся друг в друга.