

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ВОПРОСЫ ИСТОРИИ
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ
И ТЕХНИКИ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

1

МОСКВА · 1983

ГИББС О «ПАРАДОКСЕ ГИББСА»

Ю. С. ВАРШАВСКИЙ, А. Б. ШЕЙНИН (Ленинград)

Одна из основных задач теоретического исследования в любой области знания состоит в том, чтобы найти такую точку зрения, с которой объект исследования представляется наиболее простым.

Дж. У. Гиббс [1]

Прошло более 100 лет со времени выхода в свет (1876—1878 гг.) фундаментального труда Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ». Разработка идей, высказанных Гиббсом в этом труде, развивалась в дальнейшем так, как это бывает обычно в истории науки: каждый исследователь делал очередной — более или менее значительный — шаг вперед, отправляясь от того, на чем остановились его предшественники. На фоне этого ламинарного движения научной мысли выделяется некое завихрение, возникшее вокруг одного из полученных Гиббсом результатов, а именно вокруг так называемого «парадокса Гиббса».

Гиббс показал, что образование одного моля бинарной смеси идеальных газов 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, разумеется, не приводит к возрастанию энтропии. Таким образом, появление малейшего различия между газами скачком увеличивает энтропию их смешения от 0 до $R \ln 2$, тогда как дальнейший рост степени различия не оказывает никакого влияния на эту величину. Этот вывод Гиббса возбудил споры, начавшиеся еще в прошлом веке и не умолкшие по сей день¹. Нам представляется, что участниками долгой дискуссии, порожденной этим «парадоксом», в недостаточной степени учитывались важные соображения, высказанные самим Гиббсом, прямо относящиеся к предмету разногласий и имеющие вместе с тем более общее значение². Цель настоящей публикации состоит в том, чтобы привлечь внимание к этим высказываниям Гиббса. Мы предлагаем читателю еще раз прочесть текст, непосредственно следующий в сочинении Гиббса за выражением для ΔS , и затем не спеша поразмыслить вместе с нами над его содержанием. Ниже приводится текст Гиббса в оригинале [17, с. 166, 167] и в нашем переводе³, который отличается от перевода [18, с. 226, 227] в немногих, но, как нам представляется, важных деталях. Для удобства обсуждения строки оригинала пронумерованы; ссылки на номера строк даны в угловых скобках.

It is noticeable that the value of this expression does not depend upon the kinds of gas which are concerned, if the quantities are such as has been supposed, except that the gases which are mixed must be of different kind. If we should bring into contact two masses of the same kind of gas, they would also mix, but there would be no increase of entropy. But in regard to the relation which this case bears to the preceding, we must bear in mind the fol-

Примечательно, что значение этого выражения, если количества рассматриваемых газов таковы, как было предположено, не зависит от рода смешиваемых газов; нужно только, чтобы эти газы были различны. Если мы приведем в соприкосновение две массы одного и того же газа, они также смешаются, но возрастания энтропии не произойдет. Однако, сопоставляя эти два случая, мы должны учитывать следующие соображения. Когда мы говорим, что в результате рассматри-

¹ «Парадокс Гиббса» обсуждали, в частности, Г. Лоренц, Я. Г. Ван-дер-Ваальс, М. Планк, Э. Шредингер, И. Е. Тамм, П. В. Бриджмен, Дж. фон Нейман, А. Ланде, Л. Бриллюэн. Ему посвящена обширная монография Б. М. Кедрова [2]. Недавно он оказался предметом острой журнальной дискуссии [3—8]. Критический обзор соображений, высказанных рядом авторов, содержится в монографиях [9, 10]; исчерпывающим образом история обсуждения «парадокса» представлена в диссертации [11].

² Среди авторов, которые в отличие от большинства рассматривали вопрос об энтропии смешения в духе воззрений Гиббса, могут быть названы, например, Дж. фон Нейман [12], П. В. Бриджмен [13], Е. Т. Джейнс [14], Р. М. Нойс [15], С. Д. Хайтун [11]; из учебной литературы укажем на курс Д. Тер Хаара и Г. Вергеланда [16].

³ Выполненным вместе с И. Б. Комаровой, которой авторы выражают глубокую признательность.

lowing considerations. When we say that when two different gases mix by diffusion, as we have supposed, the energy of the whole remains constant, and the entropy receives a certain increase, we mean that the gases could be separated and brought to the same volume and temperature which they had at first by means of certain changes in external bodies, for example, by the passage of a certain amount of heat from a warmer to a colder body. But when we say that when two gas-masses of the same kind are mixed under similar circumstances there is no change of energy or entropy, we do not mean that the gases which have been mixed can be separated without change to external bodies. On the contrary, the separation of the gases is entirely impossible. We call the energy and entropy of the gas masses when mixed the same as when they were unmixed, because we do not recognize any difference in the substance of the two masses. So when gases of different kinds are mixed, if we ask what changes in external bodies are necessary to bring the system to its original state, we do not mean a state in which each particle shall occupy more or less exactly the same position as at some previous epoch, but only a state, which shall be undistinguishable from the previous one in its sensible properties. It is to states of systems thus incompletely defined that the problems of thermodynamics relate.

But if such considerations explain why the mixture of gas-masses of the same kind stands on a different footing from the mixture of gas-masses of different kinds, the fact is not less significant that the increase of entropy due to the mixture of gases of different kinds in such a case as we have supposed, is independent of the nature of the gases.

Now we may without violence to the general laws of gases which are embodied in our equations suppose other gases to exist than such as actually do exist and there does not appear to be any limit to the resemblance which there might be between two such kinds of gas. But the increase of entropy due to the mixing of given volumes

of the gases at a given temperature and pressure would be independent of the degree of similarity or dissimilarity between them. We might also imagine the case of two gases which should be absolutely identical in all the properties (sensible and molecular) which come into play while they exist as gases either pure or mixed with each other, but which should differ in respect to the attractions between their atoms and the atoms of some other substances, and therefore in their tendency to combine with such substances. In the mixture of such gases by diffusion

ваемого нами смешения двух газов посредством диффузии энергия всей системы остается постоянной, а энтропия возрастает на определенную величину, мы имеем в виду, что эти газы могли бы быть разделены и приведены к первоначальному объему и температуре с помощью определенных изменений во внешних телах, например за счет перехода определенного количества теплоты от более теплого тела к более холодному. Но когда мы говорим, что в результате смешения двух масс одного и того же газа при аналогичных условиях энергия и энтропия не изменятся, мы не имеем в виду, что смешавшиеся газы могут быть разделены без изменений во внешних телах. Напротив, разделение этих газов совершенно невозможно. Мы считаем энергию и энтропию после смешения газовых масс такими же, как и до смешения, поскольку мы не обнаруживаем никакого различия в веществе этих двух масс. Так и при смешении разных газов: если мы спрашиваем, какие изменения во внешних телах необходимо произвести для того, чтобы возратить систему в первоначальное состояние, то мы имеем в виду не такое состояние, в котором каждая частица занимает с большей или меньшей точностью то же положение, что и прежде, но лишь такое состояние, которое будет неотличимо от исходного по своим ощутимым свойствам. Проблемы термодинамики относятся именно к состояниям систем, определенным столь неполным образом.

Если, однако, такие соображения объясняют, почему смешение одинаковых газов принципиально отличается от смешения различных газов, то не менее значителен и тот факт, что приращение энтропии вызываемое смешением различных газов, в рассматриваемом нами случае не зависит от природы этих газов.

Не нарушая общих газовых законов, выраженных в наших уравнениях, мы можем предположить, что кроме реально существующих газов имеются и другие, и возможная степень сходства между такими газами, по-видимому, не имеет никакого предела. Но приращение энтропии, вызванное смешением данных объемов этих газов при данных температуре и давлении, не будет зависеть от степени сходства или различия между ними. Мы можем также вообразить случай двух газов, которые абсолютно одинаковы по всем своим свойствам (ощутимым и молекулярным), проявляющимся, когда эти газы находятся в чистом виде или в смеси друг с другом, но которые различаются в смысле притяжения между их атомами и атомами некоторых других веществ и, следовательно, в смысле их склонности к соединению с этими веществами. При смешении таких газов посредством диффузии произойдет возрастание энтропии, хотя сам процесс смешения, рассматриваемый динамически, может быть полностью идентичен в мельчайших деталях (вплоть до точного пути каждого атома) процессам,

или

an increase of entropy would take place, although the process of mixture, dynamically considered, might be absolutely identical in its minutest details (even with respect to the precise path of each atom) with processes which might take place without any increase of entropy. In such respects, entropy stands strongly contrasted with energy.

которые могли бы происходить без возрастания энтропии. В этом отношении энтропия коренным образом отличается от энергии.

Перед тем как приступить к подробному разбору текста, отметим, что в нем полностью отсутствуют указания на неясность или парадоксальность ситуации. Факт, о котором идет речь, Гиббс называет «примечательным» (noticeable), и только. Ни в лексике, ни в интонации нет признаков удивления, какой-либо озадаченности, ощущаемой автором или предполагаемой им у читателя. Гиббс не заметил «парадокса Гиббса». Но если это так и полученный результат представляется Гиббсу естественным и понятным, то в чем состоит цель его дальнейших рассуждений? Мы надеемся, что предлагаемый комментарий убедит читателя в обоснованности следующего предположения: этот результат «примечателен» для Гиббса прежде всего потому, что он дает повод и материал для обсуждения характерных особенностей термодинамического метода, и, в частности, для разъяснения существенных аспектов физического смысла энтропии.

Перейдем к анализу первого абзаца. Начало его <1—10> содержит формулировку результата в виде двух положений:

Тезис I. Величина $\Delta S = R \ln 2$ не зависит от природы смешиваемых газов, не считая того, что эти газы должны быть различны.

Тезис II. При смешении двух порций одного и того же газа энтропия системы остается постоянной.

Затем до конца абзаца обсуждается второй из этих тезисов. Утверждение, что при смешении двух различных газов энтропия системы возрастает, эквивалентно утверждению, что обратное разделение этих газов требует совершения работы <13—24>. Смешение двух порций одного и того же газа не сопровождается возрастанием энтропии; означает ли это, что исходные порции газа можно отделить друг от друга, не совершая работы? На этот вопрос Гиббс отвечает отрицательно <24—33>, но смысл этого ответа вполне разъясняется им несколько позже — после формулировки <33—38>, которая является здесь центральной. Согласно <33—38>, термодинамическое состояние системы при смешении двух порций одного и того же газа остается неизменным по той причине, что мы не обнаруживаем (because we do not recognize) <36> каких-либо различий между ними и, добавим, в силу этого не отличаем конечное состояние системы от исходного. Итак, энтропия системы осталась прежней из-за того, что смешиваемые газы невозможно отличить друг от друга; и этот пример «незаметного» смешения одинаковых газов побуждает читателя задуматься о специфическом содержании, которое приобретают «состояние» и «процесс», когда они применяются как термодинамические термины. По смыслу формулировки <33—38> для термодинамики различия являются лишь такие состояния, которые можно отличить друг от друга, и, следовательно, термодинамическими процессами могут быть лишь такие физические процессы, которые можно зарегистрировать. При таком понимании <33—38> становится ясно, что, хотя смешавшиеся порции одного и того же газа, действительно, невозможно вернуть в те части системы, которые они занимали первоначально, подобное «разделение» (а о нем и идет речь в <24—33>) вообще не может быть предметом термодинамического рассмотрения — точно так же, как не является термодинамическим процессом и смешение этих порций. Несмотря на то что они «также смешаются» <9>, для термодинамики в этой системе не произойдет ничего.

Дальнейшее обсуждение <38—48> подтверждает такое толкование отрывка <24—38>. Гиббс обращается здесь к другому, более наглядному примеру «заметного» смешения двух разных газов и указывает, что при термодинамическом подходе (конкретно — при вычислении работы разделения смеси) под возвращением системы в исходное состояние следует понимать всего лишь ее перевод в состояние, неотличимое (undistinguishable <46>) от исходного по своим ощутимым (sensible <47>) свойствам. Разделить смесь означает перевести ее в любое из множества таких неотличимых друг от

друга состояний, но вовсе не означает возвратить каждую частицу в положение, более или менее близкое к первоначальному; такое возвращение в случае смеси разных газов так же невыполнимо, как и в случае, «смеси» одинаковых, и также представляет собой операцию, лишенную смысла с точки зрения термодинамики. Таким образом, второй пример иллюстрирует то же положение, что и первый: вся совокупность неотличимых друг от друга состояний системы соответствует одному термодинамическому состоянию.

Абзац заключается краткой формулировкой, которая резюмирует рассуждения Гиббса, помогая читателю выделить в них главное. Этой формулировкой Гиббс четко ограничивает область компетенции термодинамики: «Проблемы термодинамики относятся именно к состояниям систем, определенным столь неполным образом» <48—50>. Вслед за уточнением понятий «состояние» и «процесс» Гиббс уточняет здесь совместимое с их термодинамическим смыслом понятие «система». Согласно <48—50>, возможность термодинамического рассмотрения системы зависит не только от того, что она собой представляет, но и от того, каким образом определено (описано, задано — defined <49>) ее состояние. Необходимая степень «неполноты описания» охарактеризована Гиббсом выше: речь идет о существенно макроскопическом и феноменологическом описании, для которого неразличимые состояния тождественны, т. е. об описании, в которое не включены сведения о микросостоянии системы (см. замечание о пространственном положении частиц <43—44>).

Прежде чем продолжить чтение, обратим еще раз внимание на некоторые выражения, употребленные Гиббсом в разобранный части текста. Гиббс говорит о неотличимых друг от друга состояниях <46>, об *ощутимых* свойствах <47>. Выделенные курсивом слова, по-видимому, предполагают существование некоего «наблюдателя», «субъекта», для которого определенные состояния системы могут быть различимы или неразличимы. Выше <36> Гиббс назвал этого наблюдателя «мы», как бы отождествив его с собой и читателем. Ниже <73—83> он обсуждает также экспериментальные возможности, от которых зависит «ощутимость» для наблюдателя тех или иных свойств смешиваемых газов.

Следующий абзац, состоящий всего из нескольких строк <51—60>, является, по-видимому, не столько содержательным, сколько структурным элементом текста: Гиббс поясняет, что до сих пор его анализ исходил из тезиса II <51—55> и что дальнейшее обсуждение будет опираться на тезис I <55—60>. В этом обсуждении независимость величины энтропии смешения различных газов от их природы Гиббс использует для того, чтобы продемонстрировать особенности энтропии как функции состояния. По существу Гиббс обсуждает здесь два мысленных эксперимента, описание которых <61—73>, <73—91> вместе с заключительной сентенцией <91—93> составляет содержание последнего абзаца.

Первый эксперимент <61—73> состоит в постепенном и неограниченном увеличении сходства, подобия (resemblance <66>, similarity <72>) между смешиваемыми газами. Гиббс рассматривает серию газов, все более и более подобных по своим свойствам некоторому эталонному газу, и устанавливает, что смешение 0,5 моль любого из газов этой серии с 0,5 моль эталонного газа приводит к одному и тому же изменению энтропии $\Delta S = R \ln 2$. Результат эксперимента <61—73> Гиббс не сопровождает никаким выводом, вновь побуждая читателя к самостоятельному размышлению. Предполагая, что этот вывод должен находиться в логической связи с соображениями, развитыми Гиббсом выше, мы вправе истолковать полученный результат следующим образом. «Значительный» (significant <55>) факт, о котором идет речь, еще раз — теперь уже на основании тезиса I — подтверждает заключение, сделанное Гиббсом ранее <33—38> на основании тезиса II: величина энтропии смешения идеальных газов зависит именно и только от возможности отличать их друг от друга. Пока такая возможность имеется, энтропия смешения сохраняет постоянное значение (в рассматриваемом случае $R \ln 2$) независимо от того, каковы характер и степень различия, обеспечивающего эту возможность⁴. Очевидно, такое толкование мысленного опыта Гиббса подразумевает уча-

⁴ В работах, посвященных «парадоксу Гиббса», внимание чаще концентрируется на том факте, что энтропия смешения двух различных газов не зависит от степени

стие в нем некоего «экспериментатора», т. е. того самого «наблюдателя», неявное, но необходимое присутствие которого в рассуждениях Гиббса было отмечено нами выше. Оба тезиса, сформулированные Гиббсом в начале текста, получают теперь единую интерпретацию: величина энтропии смешения идеальных газов определяется не тем, насколько они различны, а тем, различимы ли они для наблюдателя.

Очевидная для Гиббса связь между изменениями энтропии системы при тех или иных процессах и степенью осведомленности наблюдателя о деталях состояния этой системы, по-видимому, не была отчетливо осмыслена вплоть до конца 20-х годов нашего столетия. С полной ясностью она была сформулирована Л. Сцилардом [19] в 1929 г. и вслед за ним (в 1932 г.) Дж. фон Нейманом. Кардинальные соображения, развитые Дж. фон Нейманом [12, с. 293—295], можно рассматривать как подробный и весьма прозрачный комментарий к ряду положений Гиббса, и в частности к его замечанию о неполноте описания физической системы как об условии ее принадлежности к предметам термодинамики <48—50>. Подчеркнем также, что в своем рассуждении Дж. фон Нейман использует величину «энтропийного эквивалента информации» (термодинамическую цену двойного выбора), вычисленную Л. Сцилардом задолго до того, как К. Шеннон придал понятию информации количественный смысл. Задача об энтропии смешения рассмотрена с этих позиций в книге Л. Бриллюэна [20], в которой подробно анализируются различные аспекты «информационного» понимания «физической» энтропии.

На материале второго эксперимента <73—92> Гиббс продолжает варьировать ту же мысль, но теперь его аргументация становится настолько наглядной, что достигает впечатляющей силы художественного образа. Представим себе «аппаратурное оформление» этого мысленного опыта. Имеется сосуд, разделенный перегородкой на две равные по объему части, содержащие одинаковые количества (по 0,5 моль) идеальных газов *A* и *B*. Частицы этих газов тождественны друг другу по всем своим свойствам, за исключением того, что они способны по-разному взаимодействовать с некоторым третьим веществом *C*, которое помещено в отдельный сосуд, физически никак не связанный с первым. После удаления перегородки газы *A* и *B* смешиваются. Сопровождается ли этот процесс возрастанием энтропии? Разумеется, да: энтропия системы возрастает на величину $\Delta S = R \ln 2$. Если, однако, вещества *C*, способного по-разному реагировать с газами *A* и *B*, не существует, то эти газы оказываются полностью тождественными друг другу и при их смешении $\Delta S = 0$. Таким образом, два процесса, совершенно идентичные в динамическом отношении (вплоть до точного пути каждого атома <89—90>), могут приводить к термодинамически различным результатам; величина изменения энтропии оказывается зависящей от свойств «других веществ» (other substances <81>), т. е. вообще говоря, некоторых изолированных от системы внешних агентов. Свойства таких внешних агентов оказывают влияние на термодинамическое состояние системы, хотя она с этими агентами никак актуально не взаимодействует. Не менее очевиден и другой вывод: процессы, динамически отличающиеся друг от друга сколь угодно сильно, могут приводить к одному и тому же термодинамическому результату. В самом деле, рассматриваемое Гиббсом смешение динамически тождественных газов, которые различаются лишь своим отношением к веществу *C*, приводит к такому же возрастанию энтропии ($\Delta S = R \ln 2$), что и смешение других пар идеальных газов, как бы сильно ни различалось динамическое поведение частиц этих газов.

Итак, второй эксперимент еще раз подтверждает, что величина энтропии смешения идеальных газов определяется возможностью отличать их друг от друга. Существенно новый момент состоит, однако, в том, что теперь Гиббс конкретизировал представление об этой возможности, явным образом введя в рассмотрение средства, которые могут

различия между ними. Не менее замечательна, однако, независимость ее величины от характера этого различия. Так, например, значение $\Delta S = R \ln 2$ оказывается одним и тем же для пар идеальных газов, различающихся химическим составом при равной массе (типа пары CO и N₂), массой при одинаковой структуре (изотопические молекулы), строением при одинаковом составе и массе (изомеры) и т. п. Одно это наблюдение кажется достаточным для признания того, что различие между газами в данном случае важно не само по себе, а единственно как условие их различимости. Инвариантность величины ΔS относительно физической природы различия между газами наглядно (быть может, наиболее наглядно) выявляет связь между энтропией смешения газов и способностью наблюдателя различать их между собой.

быть использованы наблюдателем для того, чтобы различать между собой смешиваемые газы. «Другие вещества» Гиббса (о которых он не сообщает ничего, кроме того, что они по-разному взаимодействуют с частицами смешиваемых газов) обозначают в его рассуждении именно совокупность таких аналитических средств. Если эти средства обеспечивают возможность различать смешиваемые газы (наблюдатель располагает хотя бы одним веществом C , способным по-разному реагировать с частицами A и B), то $\Delta S = R \ln 2$; если не обеспечивают (среди других веществ отсутствуют вещества, отвечающие этому требованию), то $\Delta S = 0$.

Как явствует из текста, Гиббс принимает во внимание лишь две крайние возможности: наблюдатель либо совершенно не различает смешиваемые газы, либо различает их безошибочно. От промежуточного случая, когда различия в свойствах газов сравнимы по величине с разрешающей способностью аналитических средств, Гиббс отвлечается, как бы счтя точность соответствующих измерений неограниченно высокой. «Парадокс Гиббса» является в сущности тривиальным следствием этой постулированной прерывности в степени различимости газов. Гиббс, как мы видели, не был смущен прерывным поведением энтропии смешения, и, можно не сомневаться, именно потому, что ясно видел связь между результатом, который он получил, и моделью, на которой он основывался. Понятно, однако, что возможность различать смешиваемые газы (как и вообще любые объекты) зависит не только от свойств этих газов, но и от точности методов, применяемых для определения их природы. Это означает, что любая количественная характеристика степени различимости газов является величиной, существенно непрерывной. Если мы пожелали бы дополнить модель Гиббса, учтя это обстоятельство, то анализ такой более общей ситуации привел бы нас к выражению для энтропии смешения как непрерывной функции этой непрерывной переменной. Возможность такого подхода была намечена Дж. фон Нейманом [12, с. 274]. В качественной форме эта идея была конкретизирована Р. М. Нойсом [15]; мы показали [21], что она допускает и простую количественную формулировку. В [21] нами было получено уравнение

$$\Delta S = R[\ln 2 + w \ln w + (1-w) \ln(1-w)], \quad (*)$$

связывающее энтропию смешения идеальных газов с вероятностью w ошибочной идентификации, при которой молекула одного газа опознается как молекула другого. Выражение (*) обеспечивает непрерывный переход от случая хорошо различимых газов ($w=0$; $\Delta S = R \ln 2$) к случаю неразличимых газов ($w=1/2$; $\Delta S=0$). Простое рассуждение, из которого следует (*), было проведено в [21] с использованием понятий теории информации, аппарат которой позволяет получить уравнение и для общего случая смешения произвольного числа трудноразличимых газов:

$$\Delta S = R \left(\sum_i \sum_j m_i p_{ij} \ln(m_i p_{ij}) - \sum_i m_i \ln m_i - \sum_j f_j \ln f_j \right),$$

где m_i — молярная доля компонента A_i ; p_{ij} — вероятность опознать частицу A_i как частицу A_j ; $f_j = \sum_i m_i p_{ij}$. Это уравнение совпадает с результатом решения абстрактной задачи об эксперименте, не до конца устраняющем неопределенность исходной ситуации [22]. Результат (*) и наша работа [21] в целом были подвергнуты критике в [9]. Не находя уместным вступать здесь в полемику, выразим лишь надежду, что настоящая публикация будет способствовать лучшему пониманию нашего подхода.

В [21] мы отмечали, что уравнение (*) может быть получено и без привлечения понятий теории информации — на основе прямого подсчета числа микросостояний системы. Покажем это. Конфигурационная часть энтропии

$$S = k \ln(V^n/P), \quad (1)$$

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

При образовании одного моля эквимолярной смеси газов A и B значения энтропии в исходном и конечном состояниях системы

$$S_0 = kN \ln(V/2) - k \ln P_0 \quad \text{и} \quad S = kN \ln V - k \ln P$$

соответственно (V — общий объем сосуда, N — число Авогадро). Изменение энтропии

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

Напомним, что множитель $\frac{1}{P}$ был введен в выражение для энтропии Гиббсом. Необходимость его введения Гиббс обосновал тем, что в соответствии с духом статистического метода [23, с. 185] все неразличимые конфигурации частиц должны рассматриваться как отвечающие одному и тому же микросостоянию. В анализе Гиббса соответствующими одному микросостоянию признаются конфигурации, возникающие при взаимных перестановках неотличимых друг от друга частиц. Для исходного состояния рассматриваемой системы такое понимание неразличимости конфигураций остается точным независимо от значения вероятности ω ошибки идентификации: $P_0 = (N/2)!^2$ при любом ω . 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 им обозначения B , \underline{B} , \bar{B} и (B) .

Независимо от величины ω исследование частиц смеси обнаружит среди них $N/2$ частиц (A) и $N/2$ частиц (B) . Существенно при этом, что в качестве частиц \bar{A} , входящих в число (A) , могут фигурировать любые $\omega N/2$ из $N/2$ частиц B , так же как в качестве частиц \bar{B} , входящих в число (B) , — любые $\omega N/2$ из $N/2$ частиц A ; совокупности остальных $(1-\omega)N/2$ частиц \underline{B} и $(1-\omega)N/2$ частиц \underline{A} , соответствующие каждой из возможных совокупностей частиц \bar{A} и \bar{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 конфигураций частиц смеси может быть представлено, следовательно, как произведение четырех сомножителей, соответствующих четырем указанным способам перераспределения частиц, не изменяющим микросостояние системы:

$$P = (N/2)! (N/2)! C_{N/2}^{\omega N/2} C_{N/2}^{\omega N/2}. \quad (3)$$

Подстановка (3) и $P_0 = (N/2)!^2$ в (2) дает уравнение

$$\Delta S = kN \ln 2 - 2k \ln C_{N/2}^{\omega N/2}, \quad (4)$$

которое, как легко убедиться, эквивалентно уравнению (*).

Свое рассуждение Гиббс заканчивает указанием на существенное различие между двумя функциями состояния: «В этом отношении энтропия коренным образом отличается от энергии» [91—93]. Как и <48—50>, это заключительное указание выделяет то, что следует считать главным в предшествующем тексте: изменения энтропии системы (в отличие от изменений ее энергии) зависят от свойств изолированных от системы внешних агентов — средств исследования, находящихся в распоряжении наблюдателя; поэтому динамическое описание системы, полностью определяющее ее энергию, не определяет ее энтропию.

Разобранный нами краткий отрывок из сочинения Гиббса содержит, таким образом, два фундаментальных высказывания, которые, судя по их положению и лаконичной «резюмирующей» форме, подводят итог предыдущим рассуждениям и ретроспективно направляют внимание читателя на то, что составляет суть этих рассуждений. Характер этих высказываний недвусмысленно свидетельствует о том, что основным содержанием текста является обсуждение предмета термодинамики и физического смысла энтропии. Может возникнуть вопрос: почему Гиббс счел нужным дать характеристику энтропии как функции состояния именно в этом месте своего труда, непосредственно вслед за выражением для энтропии смешения идеальных газов? Ответ представляется нам очевидным: Гиббс с проницательностью, присущей гению, усмотрел в полученном результате пример, наиболее отчетливо выявляющий связь между энтропией и теми сведениями о состоянии системы, которыми располагает наблюдатель (или которые он может получить). Нынешний читатель, знакомый с работами Л. Сциларда, Дж. фон Неймана, Л. Бриллюэна, может оценить наглядность этого примера гораздо полнее, чем это могли сделать современники Гиббса. В самом деле, новая неопреде-

ленность, возникающая при смешении эквимольных количеств двух газов, будучи отнесена к одной частице, в точности равна неопределенности альтернативного выбора, т. е. той элементарной неопределенности, которая является общепринятой единицей измерения информации и информационной энтропии.

*
*
*

Перечитаем слова Гиббса, процитированные в эпитафии. Мы полагаем, что именно в выражении для энтропии смешения идеальных газов Гиббс нашел ту «точку зрения», которая позволила ему наиболее наглядно разъяснить специфику термодинамического подхода к описанию физических явлений.

Литература

1. *Gibbs J. W.* To the American Academy of Arts and Sciences.—Proc. Amer. Acad. Art. Sci., 1881, v. 16, p. 420—421.
2. *Кедров Б. М.* Парадокс Гиббса. М.: Наука, 1969.
3. *Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И.* Энтропия поляризованного газа и парадокс Гиббса.—Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 3, с. 547—550.
4. *Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И.* Парадокс Гиббса.—Успехи физ. наук, 1971, т. 105, № 2, с. 353—359.
5. *Базаров И. П.* Парадокс Гиббса и его решение.—Ж. физ. химии, 1972, т. 46, № 7, с. 1892—1895.
6. *Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И.* О работе Базарова И. П. «Парадокс Гиббса и его решение».—Ж. физ. химии, 1972, т. 46, № 7, с. 1896—1898.
7. *Базаров И. П.* Об ответе Любошица В. Л. и Подгорецкого М. И.—Ж. физ. химии, 1973, т. 47, № 9, с. 2456—2458.
8. *Варшавский Ю. С., Шейнин А. Б.* К дискуссии о парадоксе Гиббса.—Ж. физ. химии, 1975, № 2, с. 564.
9. *Гельфер Я. М., Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И.* Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. М.: Наука, 1975.
10. *Базаров И. П.* Методологические проблемы статистической физики и термодинамики. М.: МГУ, 1979.
11. *Хайтун С. Д.* История парадокса Гиббса: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М., ИИЕиТ, 1975.
12. *Фон Нейман И.* Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964.
13. *Bridgman P. W.* The Nature of Thermodynamics. Cambridge—Massachusetts: Harvard Univ. Press, 1943.
14. *Jaynes E. T.* Gibbs vs Boltzmann Entropies.—Amer. J. Phys., 1965, v. 33, № 5, p. 391—398.
15. *Noyes R. M.* Entropy of Mixing of Interconvertible Species. Some Reflections on the Gibbs Paradox.—J. Chem. Phys., 1961, v. 34, № 6, p. 1983—1985.
16. *Тер Хаар Д., Вергеланд Г.* Элементарная термодинамика. М.: Мир, 1968.
17. *Gibbs J. W.* The Collected Works. N. Y. etc.: Longmans, Green Co., 1928, v. 1.
18. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. М.—Л.: Гостехиздат, 1950.
19. *Szilard L.* Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen.—Z. Phys., 1929, B. 53, № 11—12, S. 840—856.
20. *Бриллюэн Л.* Наука и теория информации. М.: Физматгиз, 1960.
21. *Варшавский Ю. С., Шейнин А. Б.* Об энтропии систем, содержащих трудноразличимые компоненты.—Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 5, с. 1099—1101.
22. *Схоутен Ж. Ф.* Незнание, знание и информация.—В кн.: Теория передачи сообщений. М.: Изд-во иностр. лит., 1957, с. 19—27.
23. *Гиббс Дж. В.* Основные принципы статистической механики. М.—Л.: Гостехиздат, 1946.

Любарский

К ИССЛЕДОВАНИЮ β -РАСПАДА СВОБОДНОГО НЕЙТРОНА

Э. ТЕШИНСКАЯ (ЧССР)

Вопрос о вероятной нестабильности нейтрона возник сразу же после его открытия. Эта вероятность была связана с представлениями о нейтроне как тесной комбинации протона и электрона. Более конкретные очертания проблема приобрела благодаря определению нейтронной массы.