

УДК 536.75

ПАРАДОКС ГИББСА И СМЫСЛ ПОНЯТИЯ ЭНТРОПИИ В КЛАССИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Д. С. Чернавский, М. Л. Хазин

Обсуждается проблема возрастания энтропии при смешении газов, известная под названием "парадокс Гиббса". Используются три подхода к решению проблемы: термодинамический, вероятностный и динамический. Показано, что во всех трех подходах понятие энтропии условно в той же мере, что и понятие тождественности частиц. В динамическом подходе условность связана с построением оболочки, охватывающей траекторию системы в многомерном фазовом пространстве. Выбор варианта построения оболочки определяется целью, с которой решается конкретная задача и в рамках этой цели производится расчет энтропии. Показано, что в рамках динамического подхода парадокс Гиббса решается естественным образом, и, более того, сам парадокс возник в результате абсолютизации понятия энтропии.

Парадокс был сформулирован Гиббсом примерно сто лет тому назад в рамках классической термодинамики (еще до возникновения квантовой механики) и разрешить его в тех же рамках не удалось. Дискуссии по этому вопросу продолжаются и по сей день.

Напомним в чем состоит суть дела. Пусть имеется два ящика с различными, но близкими по свойствам, газами A и B (например, изотопами), которые разделены непроницаемой перегородкой.

Обозначим N_a, N_b – числа частиц в сосудах A и B и V_a, V_b – объемы сосудов. Примем для простоты, что $N_a = N_b = N_1 = N/2$ и $V_a = V_b = V_1 = V/2$; где: $N = N_a + N_b$ – полное число частиц и $V = V_a + V_b$ – объем всей системы.

Полная энтропия равна сумме энтропий газов A и B . Пусть в момент времени t_0 заслонка открывается и газы смешиваются. Энтропия системы возрастает на величину $S = kN \ln 2$ (где k – постоянная Больцмана), которая называется энтропией смешения.

Проведем мысленный эксперимент. Допустим, что имеется возможность непрерывно изменять свойства газов A и B , приближая их друг к другу. В пределе, когда свойства полностью совпадают, мы имеем дело с одним газом (считать ли его газом A или B , уже безразлично). Тогда открытие заслонки и смешение одинаковых газов с точки зрения классической термодинамики ни к чему не приводит, и энтропия не возрастает. Если же исчезающе малое отличие в свойствах имеется (хотя и не регистрируется никакими приборами), то формально смешение приводит к росту энтропии на конечную величину, не зависящую от меры различия газов.

В классической физике рассматривается поведение макроскопических тел. Эти объекты могут быть как различными, так и одинаковыми. Иногда удобно считать их абсолютно одинаковыми, т.е. тождественными. Ясно, однако, что понятие тождественности в классической физике условно. Даже если свойства тел одинаковы, всегда можно указать некоторые признаки, по которым они будут отличаться. В частности, к каждому макроскопическому телу можно прикрепить свой инвентарный номер.

Условность понятия всегда связана с целесообразностью. Так, объекты можно считать тождественными, если они используются с какой-либо целью, в рамках которой их различия не существенны. Если ставится иная цель, такая, что различия уже существенны, тождественность исчезает.

Свойства ансамбля классических объектов (в частности, распределение их по скоростям) не зависят от того, тождественны они или слабо отличаются [1].

Понятие тождественности тесно связано с дискретностью свойств объектов. Так, если все свойства неразличимы (никакими доступными человечеству способами, ни сейчас ни в будущем), то их можно считать объективно тождественными. При этом важно, что отличие этих объектов от других не мало. В противном случае возникает вопрос о проведении границы, которая, как оказывается, всегда условна.

В классической физике все свойства макроскопических объектов могут изменяться непрерывно и поэтому тождественность может пониматься лишь условно.

Отметим, что объекты, исходно не тождественные, могут стать таковыми по определенному признаку в результате взаимодействия. Так, набор связанных нелинейных осцилляторов начинает колебаться синхронно в результате захвата частот. Их общая частота отличается от собственных частот осцилляторов, которые, вообще говоря, раз-

личны, но находятся в полосе захвата. При этом изменяется распределение по частотам. В ансамбле осцилляторов, собственные частоты которых непрерывно распределены в интервале, превышающем полосу захвата, могут образоваться несколько частотных кластеров и непрерывное распределение переходит в дискретное. Подчеркнем, что при захвате тождественность по частоте является не свойством самих объектов, а результатом их взаимодействия. Кроме того, и в этом случае осцилляторы можно считать тождественными, если наша цель – определить распределение по частотам. Если цель другая (например, провести инвентаризацию оборудования), то связанные осцилляторы уже не тождественны.

Поэтому в рамках упомянутого мысленного эксперимента в шкале различия свойств должна существовать граница, такая что при превышении ее энтропия смешения существует и она велика, при меньшем различии энтропия смешения полностью отсутствует. Ясно, что такая граница может быть проведена лишь условно – в чем и заключается "парадокс".

Формальное решение парадокса в том, что согласно квантовой механике свойства атомов и молекул дискретны и, следовательно, упомянутый мысленный эксперимент не реален. Минимальное, но конечное различие свойств связано со свойствами изотопов – там и надо проводить объективную границу.

Более тонкий анализ вопроса проведен в работах [2, 3]. Там показано, что можно ввести непрерывно меняющийся параметр различия частиц, например, угол θ_0 между направлениями поляризации спинов. Если $\theta_0 = 0$, частицы тождественны, если $\theta_0 = \pi$, то их состояния ортогональны и полностью различимы. До смешения частиц их волновые функции являются собственными функциями разных гамильтонианов. После смешения их волновые функции представляют собою суперпозиции собственных функций нового (общего) гамильтониана и коэффициенты суперпозиции непрерывно зависят от угла θ (этот эффект аналогичен эффекту захвата частот в классической физике, о котором шла речь выше). После "термолизации", т.е. установления термодинамического равновесия, суперпозиция переходит в смесь. Частицы, отличающиеся друг от друга очень мало ($\theta \ll 1$), представляют смесь частиц с противоположно направленными спинами ($\theta = 0$ и $\theta = \pi$). Весовые коэффициенты смеси зависят от угла θ непрерывно, так, что при $\theta \rightarrow 0$ доля частиц с $\theta = \pi$ тоже стремится к нулю. Этим решается вопрос о непрерывности и дискретности, однако, вопрос о "термолизации" в квантовой механике остается открытым. Он связан с проблемой необратимости в квантовой механике, которая обсуждается, в частности, в [4]. Ниже мы ограничимся обсуждением

поставленных вопросов в классической физике.

Формальное решение парадокса Гиббса удовлетворяет не всех и дискуссии по этому поводу продолжают. Во-первых, не удовлетворяет апелляция к квантовой механике, поскольку и там есть проблемы, о чем упоминалось выше. Во-вторых, такое решение не конструктивно. Человек, занятый расчетами конкретного химического процесса, остается в недоумении, нужно ли ему учитывать энтропию смешения изотопов или нет. Реально в каждом конкретном случае этот вопрос решается правильно, но иногда в противоречии с представлением об энтропии, как объективной характеристике системы, что создает дискомфорт.

Для решения вопроса обсудим смысл понятия "энтропия" в классической физике.

Энтропия в вероятностном и динамическом подходах. Существуют три разных метода введения понятия "энтропия": термодинамический (классический), вероятностный и динамический. Последний был развит сравнительно недавно на основе работ [5 – 7]. Обсудим его детальнее.

Пусть ансамбль изображающих точек гамильтоновой системы в момент времени t_0 локализован в области фазового пространства $\Delta\Gamma$ и заполняет ее равно плотно. Окружим эту область всюду выпуклой оболочкой и зафиксируем объем внутри нее $\Delta\Gamma(t_0)$. Если система развивается устойчиво, то этот объем не изменяется с течением времени. Иными словами, ансамбль изображающих точек ведет себя как несжимаемая жидкость. Это утверждение известно как теорема Лиувилля.

Если развитие системы неустойчиво, то изображающие точки разбегаются друг от друга [5] и внутри ансамбля образуются пустоты. В этом случае ответ на вопрос о том, какой именно оболочкой окружать ансамбль, не однозначен. Во-первых, в каждый последующий момент времени можно окружить ансамбль точек поверхностью, не всюду выпуклой, так, чтобы объем внутри нее сохранялся. Тогда теорема Лиувилля сохранит силу по построению. Во-вторых, можно окружить ансамбль всюду выпуклой оболочкой, внутри которой могут оказаться пустоты, поскольку равноплотность при неустойчивом развитии нарушается. Внутренний объем такой оболочки $\Delta\Gamma(t)$ растет с ростом времени. В этом случае можно связать объем $\Delta\Gamma(t)$ с физической энтропией и обосновать второе начало термодинамики, что и является содержанием теоремы Синая [6, 7]. Связь проста: энтропия равна логарифму фазового объема внутри всюду выпуклой оболочки. В-третьих, можно окружить ансамбль оболочкой, внутри которой плотность точек примерно одинакова, хотя и меньше исходной. Объем внутри такой оболочки растет со временем. Общих рецептов построения такой оболочки не существует и такая процедура

возможна лишь в отдельных конкретных случаях.

В асимптотическом по времени пределе точки ансамбля равномерно заполняют все доступное фазовое пространство. В этом случае два последних варианта приводят к одинаковому результату. Такое состояние является термодинамически равновесным. При достижении его фазовый объем перестает увеличиваться (поскольку дальше некуда), хотя процессы (т.е. движение частиц и их соударения) в системе не прекращаются.

Аналогичную процедуру можно использовать, если рассматривать одну единственную фазовую траекторию. Последняя представляет собой линию, свернутую в хаотический клубок. В каждый момент можно построить оболочку, охватывающую этот клубок одним из трех упомянутых способов.

При вероятностном подходе энтропия определяется как логарифм числа микросостояний, что, строго говоря, имеет смысл только в условиях термодинамического равновесия.

В классической термодинамике энтропия является функцией состояния равновесной системы. Она определяется однозначно, если заданы температура, давление, число компонент и числа частиц каждой компоненты. Под компонентой понимается набор одинаковых частиц (молекул одного вещества). Условность в данном случае связана с понятием компоненты. Если два вещества (компоненты) отличаются мало (например, изотопическим составом), то встает вопрос: считать ли эти вещества одной компонентой или двумя разными. Забегая вперед, отметим, что именно эта условность лежит в основе парадокса Гиббса.

Во всех трех подходах содержится элемент условности. Так, динамическая энтропия условна в меру условности построения оболочки. Вероятностная энтропия условна в зависимости от того, считаем ли мы частицы одинаковыми или различными. Термодинамическая энтропия условна в связи с условностью понятия "компонента".

Возникает вопрос: связаны ли эти условности друг с другом? В термодинамическом и вероятностном подходах они одинаковы и связаны с понятием тождественности.

В динамическом подходе условность связана с выбором варианта построения оболочки. На первый взгляд это не имеет отношения к вопросу о тождественности частиц. Однако при более детальном рассмотрении оказывается, что условие тождественности (или не тождественности) предопределяет и выбор варианта построения оболочки. Покажем это на ряде конкретных примеров.

Построение оболочки Синая при смешении газов. Обсудим на примере парадокса Гиббса, как проявляется условность построения оболочки, окружающей ансамбль

изображающих точек (или клубок фазовой траектории) в динамическом подходе.

Для определенности расположим ящики так, что левый из них (A) занимает координатное подпространство: $-1 < x_a < 0$; $0 < y_a < 1$; $0 < z_a < 1$, а правый (B) — $0 < x_b < 1$; $0 < y_b < 1$; $0 < z_b < 1$. Заслонка расположена в плоскости $x = 0$. (Импульсное подпространство мы рассматривать не будем, поскольку при смешении частиц распределение по импульсам не изменяется.) Обозначим координаты частиц, исходно находившихся в левом ящике x_i , а в правом — x_j ($i, j = 1, 2, \dots, N_1$).

В начальный момент все $x_i < 0$ и все $x_j > 0$. В этот момент всю фазовую траекторию в N -мерном подпространстве можно окружить всюду выпуклой оболочкой, охватывающей только эту область. Объем внутри нее будет равен: $\Gamma_{in} = V_a^{N/2} V_b^{N/2} = V_1^N$. Энтропия при этом равна: $S_{in} = k \ln \Gamma_{in} = k N \ln V_{in} = 2k N_1 \ln V_1$.

В конце процесса, после перемешивания, координаты частиц равномерно заполняют все квадранты подпространства, т.е. x_i и x_j принимают значения: $-1 < x_i < +1$, $-1 < x_j < +1$. В этот момент тоже можно окружить фазовую траекторию всюду выпуклой оболочкой, такой, что объем внутри нее будет равен: $\Gamma_{fin} = V^N$ и энтропия равна: $S_{fin} = k N \ln V = k N \ln 2 V_1$. Прирост энтропии $\Delta S = S_{fin} - S_{in} = k N \ln 2 = 2k N_1 \ln 2$ представляет собой энтропию смешения.

Этот результат не зависит от того, тождественны частицы или нет, он отражает реальный физический процесс перемешивания частиц, ранее находившихся в разных ящиках.

В любой промежуточный момент тоже можно окружить траекторию выпуклой оболочкой. Однако, при этом внутри нее окажутся пустые места и распределение не будет равноплотным. Можно в промежуточный момент t_1 построить оболочку так, что все координаты $x_i < \sqrt{Dt_1}$, а $x_j > -\sqrt{Dt_1}$, где D — коэффициент диффузии. Внутри такой оболочки будет приближенно соблюдаться условие равноплотности, что позволяет вычислить зависимость энтропии смешения от времени вплоть до установления равновесия.

Можно построить оболочку так, чтобы исключить заведомо пустые области, не изменяя при этом важные, в рамках поставленной цели, макроскопические свойства системы. Так, если частицы тождественны, можно выделить заведомо пустые места, используя пространственную симметрию. Например, если изображающая точка системы находится в данный момент в малой области вблизи точки $x_i = a$; $x_j = b$, то область вблизи точки $x_i = b$; $x_j = a$; заведомо пуста. То же можно сказать и о симметричном состоянии, где заведомо пуста первая область. Если эти состояния в рамках поставленной

задачи одинаковы, то заведомо пустые места целесообразно удалить из фазового пространства и соответственно построить оболочку. Отметим, что такая оболочка заведомо не будет всюду выпуклой и односвязной. Для ее построения можно воспользоваться следующей процедурой.

Рассмотрим ансамбль изображающих точек и разобьем фазовое пространство на ячейки, так, чтобы в начальный момент в каждой ячейке была одна точка ансамбля. В конце процесса распределим эти ячейки в расширенном фазовом пространстве равномерно, не изменяя их объемов. Тогда между ячейками образуются пустоты, которые мы (согласно условию) исключим из фазового объема Γ_{fin} , оставшийся объем будет равен объему Γ_{in} по построению. Энтропия смешения при этом будет отсутствовать. Фактически такая процедура соответствует лиувиллевской и рост энтропии при этом исключен.

Обсудим это на конкретных примерах очистки и разделения изотопов урана. При этом решаются три разных задачи: выделение чистого природного урана (смеси изотопов U_{235} и U_{238}) из руды, разделение изотопов в газовой смеси (шестифтористый уран – UF_6) и восстановление металлического урана из UF_6 .

Первая и третья задачи решаются химическими методами. Отличия химических свойств изотопов малы, поэтому перестановка атомов U_{235} и U_{238} в пространстве не влияет на течение процесса. Энтропией смешения можно пренебречь и в этом случае оправдано построение лиувиллевой оболочки. Именно так и поступает инженер-химик.

Однако в ядерных реакциях та же перестановка приводит к существенному изменению свойств. Так, если в ящике A находится U_{235} , а в ящике B – U_{238} , то из ящика A можно сделать атомную бомбу, а из ящика B – нельзя. После смешения изотопов (перестановки атомов урана в пространстве) бомбу уже нельзя сделать ни в одном из ящиков. Поэтому инженер-физик энтропию смешения обязательно учитывает и конструирует разделительную машину так, чтобы энтропия смешения была минимальной.

Из этих примеров видно, что в практических задачах парадокс Гиббса всегда решается, исходя из поставленной цели.

Из изложенного выше следует, что понятия: тождественность, число микросостояний, число компонент и энтропия суть понятия условные и не однозначные, т.е. допускающие выбор варианта. В каждом конкретном случае выбор делается, исходя из целей расчета, чем и разрешается проблема условности.

Это утверждение противоречит сложившемуся в научной общественности мнению. Однако это противоречие скорее носит психологический и исторический характер. По-

Понятие "энтропия" было введено в начале прошлого века именно как удобная для расчетов величина ("полный дифференциал"). Конкретно речь шла о расчетах процессов преобразования тепловой энергии в механическую. О связи энтропии с вероятностью и вообще с молекулярными процессами еще не было известно. Более того, считалось, что термодинамика и механика суть вещи несовместимые. Предпринимались попытки построить термодинамику как обособленную науку со своей аксиоматикой, не связанной с другими науками (в частности, механикой). В такой ситуации "энтропия" поневоле воспринималась как некая "божественная субстанция", но не как удобная условность. По существу такая фетишизация энтропии сохранилась и по сей день.

В начале 20-го века благодаря работам Больцмана энтропия была связана с вероятностью. Понятие "вероятность" большинством воспринимается интуитивно. При попытке более строгого определения "вероятности" (которое обсуждается в математических книгах) оказывается, что это понятие отнюдь не так тривиально, как кажется на первый взгляд.

В конце 20-го века были заложены основы теории динамического хаоса. Эта теория позволила связать воедино динамику, статистическую физику и термодинамику. Сейчас попытки построить термодинамику как обособленную науку, выглядят не только как безуспешные, но и как неконструктивные и ненужные. В рамках динамического подхода условность упомянутых понятий проявляется наиболее четко. При этом видно, что парадоксы возникают в результате склонности человечества абсолютизировать и фетишизировать понятия и величины, вводимые для удобства расчетов. Растерянность и парадоксы возникают тогда, когда оказывается, что введенная величина удобна лишь в определенных условиях и необходимо уточнение области ее конструктивной применимости.

В заключение авторы выражают благодарность В. М. Любошицу и Л. А. Блюменфельду за плодотворные дискуссии. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Х а з и н М. Л., Ч е р н а в с к и й Д. С. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 11, 28 (2000).
- [2] Л ю б о ш и ц В. М., П о д г о р е ц к и й М. И. ДАН СССР, 194, вып. 3, 547 (1970); УФН, 105, вып. 2, 354 (1971).
- [3] Л ю б о ш и ц В. М. ДАН СССР, 195, вып. 1, 63 (1970).

- [4] Чернавский Д. С., Чернавская О. Д. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5, 19 (1999).
- [5] Крылов Н. С. Работы по обоснованию статистической физики. М., Наука, 1948.
- [6] Синай Я. Г. ДАН СССР, **158**, 1261 (1963).
- [7] Аносов Д. В., Синай Я. Г. Успехи Мат. Наук, **22**, N 5, 107 (1967).

Поступила в редакцию 17 октября 2001 г.