

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

536.7

ПАРАДОКС ГИББСА

§ 1. В течение уже многих десятилетий парадокс Гиббса является объектом пристального внимания как физиков, так и философов. К сожалению, по ряду исторических и психологических причин в обширной литературе, касающейся парадокса Гиббса, возникла необычайная путаница; существует множество различных точек зрения даже в отношении определения самого содержания парадокса, еще больший разнобой связан с попытками его решения. Поэтому для того, чтобы разобраться в сути дела и выделить главное, необходимо начать с краткого изложения вещей, хорошо известных. При этом мы ограничимся анализом только термодинамической стороны вопроса.

Традиция, как будет видно ниже, — не слишком обоснованная, связывает парадокс Гиббса с особыми свойствами энтропии. Если интересоваться только изменением объема, т. е. изотермическими процессами, то энтропию разреженного идеального газа, состоящего из атомов одного типа, можно записать в виде

$$S = kN \ln V + S_0, \quad (1)$$

где N — число атомов, k — постоянная Больцмана. Важно подчеркнуть, что величина S_0 является константой только для *данного* рабочего тела, при переходе к другому рабочему телу она может изменяться.

Как узнать вид функции $S_0 = S_0(N)$? Для этого разделим объем V на две части V_1 и $V_2 = V - V_1$, содержащие соответственно N_1 и N_2 молекул ($N = N_1 + N_2$). Из термодинамического смысла понятия энтропии вытекает ее аддитивность по отношению к указанному разделению, т. е.

$$S(N_1 + N_2, V_1 + V_2) = S(N_1, V_1) + S(N_2, V_2). \quad (2)$$

Это равенство должно выполняться при условии $N_1/V_1 = N_2/V_2$. Из выражения (2) легко вывести общее выражение для энтропии

$$S(N, V) = Nf(V/N), \quad (3)$$

где f — произвольная функция.

В интересующем нас специальном случае разреженного идеального газа $f(z) = k \ln z$ и (3) переходит в

$$S = kN \ln(V/N) + S_0, \quad (4)$$

т. е.

$$S_0 = -kN \ln N.$$

Допустим, что в объеме V находится смесь двух различных газов A и B с числом атомов M и N . Хорошо известно **), что такую смесь можно с помощью обратимого адиабатического процесса с участием полупроницаемых перегородок разделить на составляющие ее газы, причем каждый из газов не изменит своей температуры

*) Следует специально подчеркнуть, что наличие N под знаком логарифма играет принципиальную роль во всех случаях, когда рассматриваются процессы с переменным числом частиц (по этому поводу см. ¹, гл. 8, а также исходную работу Гиббса ², стр. 206). Строго говоря, в (4) надо добавить член βN с коэффициентом β , не зависящим от N . В дальнейшем этот член никакой роли не играет, и мы его опускаем.

**) См., например, ³, § 16.

и будет по-прежнему занимать такой же объем V . Отсюда следует, что энтропия смеси равна сумме энтропий газов A и B :

$$S = kM \ln(V/M) + kN \ln(V/N). \quad (5)$$

Теперь можно сформулировать суть парадокса Гиббса. Представим себе два равных объема V , разделенных непроницаемой перегородкой; объемы заполнены разными газами A и B , температуры и давления газов совпадают. Тогда энтропия всей системы

$$S' = S'_A + S'_B = 2kN \ln(V/N), \quad (6)$$

где N — число атомов каждого из газов. Удаление перегородки приводит к увеличению энтропии, связанному с необратимой диффузией. После установления равновесия каждая компонента занимает объем $2V$, ее энтропия

$$S''_A = S''_B = kN \ln(2V/N),$$

а общая энтропия

$$S'' = S''_A + S''_B = 2kN \ln(2V/N). \quad (6')$$

Увеличение энтропии

$$\Delta S = 2kN \ln 2 \quad (7)$$

не зависит от природы смешиваемых идеальных газов.

С другой стороны, если оба объема заполнены одним и тем же газом, удаление перегородки не меняет термодинамического состояния системы и не должно вызывать изменение энтропии. Используя выражение (4), легко проверить, что так оно и получается в действительности. При этом надо учесть, что без перегородки число атомов становится равным $2N$, а объем — $2V$.

Таким образом, сколь бы ни были близки по своим свойствам два различающихся газа, при их смешивании энтропия увеличивается на одну и ту же величину (7), в то время как для одинаковых газов увеличение энтропии отсутствует. В этом скачке поведения ΔS при переходе от близких газов к одинаковым и состоит парадокс Гиббса *).

Следует отметить, что иногда (см., например, ^{3, 5}) без каких-либо оснований записывают энтропию идеального газа в виде

$$S = kN \ln V,$$

т. е. опускают член $S_0 = -kN \ln N$. Тогда удаление перегородки приводит к увеличению энтропии (7) не только для разных газов, но также и для одинаковых, хотя термодинамическое состояние системы в последнем случае не изменяется. Именно этот результат в цитируемых работах как раз и именуют парадоксом Гиббса.

Нам кажется, что речь здесь идет не о парадоксе, а о недоразумении, которое устраняется, если пользоваться правильным выражением для энтропии (4).

§ 2. Некоторые физики считали, что парадокс Гиббса неразрешим в рамках термодинамики. Позднее в литературу проникла другая точка зрения **). На наш взгляд, в ней есть зерно истины, и мы изложим ее несколько детальней, чем это было сделано до сих пор.

Парадокс Гиббса сводится к скачку в поведении величины ΔS при непрерывном сближении некоторых параметров, характеризующих смешиваемые газы. Возникает, однако, существенный вопрос: возможно ли фактически такое непрерывное сближение, не противоречит ли оно законам физики? Если да, парадокс остается. Если нет, т. е. если различия между газами могут изменяться только дискретно, парадокс исчезает: нет ничего удивительного в том, что при дискретном изменении параметров свойства смеси также изменяются дискретно.

Обсуждаемая точка зрения основана на утверждении, что реально имеет место как раз ситуация второго рода. Действительно, говоря о различных газах, обычно подразумевают, что их атомы отличаются друг от друга каким-либо *дискретным* и *сохраняющимся* квантовым числом (зарядом, числом нуклонов и т. д.). В этих условиях параметры, определяющие различие между газами, не могут изменяться непрерывно. Указанное различие дискретных квантовых чисел может оказаться в каких-то отношениях несущественным, однако именно оно в интересующем нас сейчас смысле является принципиально важным. Действительно, само определение понятия энтропии предполагает возможность обратимого разделения и смешивания газов, а эта возмож-

*) Указанную формулировку можно, например, найти в работах Шрёдингера ¹ и Тамма ⁴. Она же, но существу, приведена и у Гиббса ².

**) См., например, § 13.

ность может быть связана только с теми свойствами газов, в отношении которых они различаются.

Изложенный подход к парадоксу Гиббса ограничивается только теми случаями, когда смешиваемые газы не могут переходить друг в друга и параметры, определяющие их различие, изменяются дискретно. Если бы эти параметры могли изменяться непрерывно, скачок в поведении ΔS следовало бы считать действительно парадоксальным. Важно подчеркнуть, что такое поведение «параметров различия» физически вполне реализуемо, но, как будет сейчас показано, величина ΔS также изменяется при этом непрерывно и не испытывает никакого скачка при переходе от близких газов к одинаковым. Указанное обстоятельство является, по нашему мнению, окончательным решением парадокса. Обсуждение причин, по которым скачок ΔS не является (или является) парадоксальным, заменяется утверждением об отсутствии какого-либо скачка ^{7,8}.

Начнем с самого простого случая. Предположим, что в каждом из рассматриваемых объемов V находятся различные смеси газов A и B , отличающиеся друг от друга только относительными концентрациями (один объем содержит M_1 атомов газа A и $N_1 = N - M_1$ атомов B , другой — M_2 атомов A и $N_2 = N - M_2$ атомов B). Ясно, что с термодинамической точки зрения обе смеси следует рассматривать как *различные* по своим свойствам рабочие тела. Ясно также, что степень близости между ними зависит только от соотношения концентраций и может изменяться непрерывно. Максимальное различие отвечает случаю, когда в одном из объемов находится чистый газ A , в другом — B , отсутствие отличия (совпадение всех свойств) достигается при равенстве относительных концентраций A и B в обоих объемах.

В общем случае удаление перегородки приводит к дополнительному перемешиванию и увеличению энтропии. Применяя соотношение (5) первый раз для двух объемов V , второй — для одного объема $2V$, получим

$$\Delta S = k(N_1 + N_2) \ln \left(\frac{2V}{N_1 + N_2} \right) + k(M_1 + M_2) \ln \left(\frac{2V}{M_1 + M_2} \right) - \\ - [kN_1 \ln(V/N_1) + kM_1 \ln(V/M_1) + kN_2 \ln(V/N_2) + kM_2 \ln(V/M_2)]. \quad (8)$$

Как легко видеть, величина ΔS непрерывно стремится к нулю при $N_1 \rightarrow N_2$ и $M_1 \rightarrow M_2$; если $M_1 = N_2 = 0$ или $M_2 = N_1 = 0$, то

$$\Delta S = 2kN \ln 2.$$

Для произвольных концентраций

$$0 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2. \quad (9)$$

Обратимся к более интересной ситуации, когда атомы газа имеют какую-либо внутреннюю степень свободы. Для определенности будем говорить о спине, хотя все последующие результаты имеют общее значение. Пусть спин $j = 1/2$, что отвечает, в частности, газу ^3He .

С помощью «оптической накачки» можно, как известно, получить значительную поляризацию ^3He , которая сохраняется в течение длительного времени (см., например, ⁹). Пусть в объеме V находится N атомов ^3He , полностью поляризованных в некотором фиксированном направлении, во втором объеме V — столько же атомов, поляризованных в другом направлении. Не подлежит сомнению, что это два различных по своим свойствам газа; степень их различия зависит от непрерывного параметра — угла θ между направлениями поляризации. Следует поэтому ожидать, что при смешивании будет иметь место увеличение энтропии ΔS , непрерывно зависящее от θ . Будем считать, что время спиновой релаксации во много раз превышает характерное время диффузии. Тогда ясно, что после смешивания образуется газ, поляризованный вдоль биссектрисы угла между направлениями исходных поляризаций; степень его поляризации

$$P = \cos \theta/2. \quad (10)$$

Для вычисления энтропии такого газа надо определить число атомов, спины которых ориентированы вдоль и против направления поляризации ($N_1 = 2N \frac{1+P}{2}$, $N_2 = 2N \frac{1-P}{2}$), и воспользоваться соотношением (5) для объема $2V$. Если учесть, что до смешивания энтропия системы была $2kN \ln(V/N)$, то для величины ΔS получим выражение

$$\Delta S = -kN(1 + \cos(\theta/2)) \ln \left(\frac{1 + \cos(\theta/2)}{2} \right) - kN(1 - \cos(\theta/2)) \ln \left(\frac{1 - \cos(\theta/2)}{2} \right). \quad (11)$$

Легко видеть, что из (11) снова следует неравенство (9). Крайние значения достигаются при $\theta = 0$ (исходные газы одинаковы, спиновые волновые функции атомов совпадают) и $\theta = \pi$ (исходные газы полностью различимы, спиновые волновые функции ортогональны). Если волновые функции не совпадают и не ортогональны, величина ΔS принимает промежуточные значения, непрерывно изменяясь вместе с изменением $\cos(\theta/2)$.

Принципиально важным является то обстоятельство, что при выводе соотношения (11) мы рассматривали газ с поляризацией $\mathbf{P}$ как смесь двух газов, полностью поляризованных *вдоль* и *против* вектора $\mathbf{P}$. Дело в том, что если с помощью полупрозрачного фильтра адиабатически разделить частично поляризованный газ именно на такие компоненты, энтропия газа после разделения не изменится. Это и дает нам право пользоваться формулой (5) для смеси двух разнородных газов. При использовании же любых других фильтров происходит необратимое изменение спинового состояния газа, в результате которого энтропия увеличивается. При этом формула (5) уже не дает истинного значения энтропии газа до разделения.

§ 3. Для произвольного статистического ансамбля детальное обоснование процедуры вычисления энтропии было дано фон Нейманом (см. ¹⁰, гл. 5). В соответствии с ¹⁰ энтропию идеального газа со спиновой матрицей плотности $\hat{\rho}$ можно представить в виде

$$S = -kN \text{Sp } \hat{\rho} \ln \hat{\rho} + kN \ln V; \quad (12)$$

здесь $\text{Sp } \hat{\rho} \ln \hat{\rho} = \sum_{i=1}^{2j+1} \rho_i \ln \rho_i$, где j — спин, ρ_i — собственные значения матрицы плотности $\hat{\rho}$. Согласно (12) энтропия S представляет собой сумму энтропий $(2j+1)$ газов, спиновые состояния которых описываются собственными функциями матрицы $\hat{\rho}$. При этом справедливо неравенство фон Неймана

$$\text{Sp } \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \geq \sum_i \rho_{ii} \ln \rho_{ii}, \quad (13)$$

где ρ_{ii} — диагональные элементы матрицы плотности в произвольном представлении (знак равенства соответствует $\rho_{ii} = \rho_i$). Из соотношения (13) непосредственно следует, что при измерении энтропия газа не изменяется только в том случае, когда собственные функции, характеризующие измерительный прибор (фильтр), совпадают с собственными функциями матрицы плотности. Если же такое совпадение не имеет места, энтропия при измерении обязательно увеличивается.

Пусть в объеме V находится газ, содержащий N атомов в спиновом состоянии с матрицей плотности $\hat{\rho}^{(A)}$, а в другом таком же объеме, отделенном от первого непроницаемой перегородкой, находится газ, содержащий N таких же атомов в спиновом состоянии с матрицей плотности $\hat{\rho}^{(B)}$. После полного перемешивания в объеме $2V$ матрица плотности будет иметь вид

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} (\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)}). \quad (14)$$

С учетом (12) изменение энтропии после перемешивания можно записать в виде

$$\Delta S = kN \left\{ \text{Sp} (\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)}) \ln \left(\frac{\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)}}{2} \right) - \text{Sp } \hat{\rho}^{(A)} \ln \hat{\rho}^{(A)} - \text{Sp } \hat{\rho}^{(B)} \ln \hat{\rho}^{(B)} \right\}^* \quad (15)$$

Рассмотрим важный частный случай, когда A и B отвечают чистым ансамблям со спиновыми функциями $\psi^{(A)}$ и $\psi^{(B)}$. Для чистых состояний одно из собственных значений матрицы плотности равно единице, остальные — нулю. Следовательно, в формуле (15) мы должны положить $\text{Sp } \hat{\rho}^{(A)} \ln \hat{\rho}^{(A)} = \text{Sp } \hat{\rho}^{(B)} \ln \hat{\rho}^{(B)} = 0$. Решая далее стандартную задачу об определении собственных значений эрмитовской матрицы

*) В случае спина $1/2$

$$\hat{\rho}^{(A)} = \frac{1}{2} (1 + \sigma \mathbf{P}^{(A)}), \quad \hat{\rho}^{(B)} = \frac{1}{2} (1 + \sigma \mathbf{P}^{(B)}), \quad \rho = \frac{1}{2} (1 + \sigma \mathbf{P}),$$

где σ — векторный оператор Паули, $\mathbf{P}^{(A)}$ и $\mathbf{P}^{(B)}$ — векторы поляризации газов, $\mathbf{P} = \frac{1}{2} (\mathbf{P}^{(A)} + \mathbf{P}^{(B)})$. При этом, если $|\mathbf{P}^{(A)}| = |\mathbf{P}^{(B)}| = 1$, из общей формулы (15) сразу следует (11).

плотности $\hat{\rho}$, получим

$$\begin{aligned}\rho_1 &= \frac{1}{2} (1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|), \\ \rho_2 &= \frac{1}{2} (1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|), \quad \rho_3 = \rho_4 = \dots = \rho_{2j+1} = 0.\end{aligned}\quad (16)$$

Собственным значениям ρ_1 и ρ_2 соответствуют собственные функции

$$|\psi_1\rangle = \frac{|\psi^{(A)}\rangle + |\psi^{(B)}\rangle e^{i\eta}}{\sqrt{2(1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|)}}, \quad \psi_2 = \frac{|\psi^{(A)}\rangle - |\psi^{(B)}\rangle e^{i\eta}}{\sqrt{2(1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|)}}, \quad (17)$$

где

$$\eta = \arg \langle \psi^{(B)} | \psi^{(A)} \rangle.$$

Подставляя (16) в (15), приходим к соотношению

$$\begin{aligned}\Delta S &= -kN (1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \ln \left(\frac{1 + |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|}{2} \right) - \\ &\quad - kN (1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|) \ln \left(\frac{1 - |\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|}{2} \right).\end{aligned}\quad (18)$$

При $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle| = 1$ величина $\Delta S = 0$, в случае ортогональности волновых функций величина $\Delta S = 2kN \ln 2$. При промежуточных значениях $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$ выполняется неравенство

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

Подчеркнем, что выражение (18) справедливо при любом значении спина (и вообще для внутренних степеней свободы любой природы). Если спин равен $1/2$, то $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle| = \cos(\theta/2)$ и соотношение (18) эквивалентно (11).

Вернемся к общему выражению (15). Легко видеть, что в случае коммутирующих матриц плотности мы получим формулу типа (8). Для одинаковых газов

$$\hat{\rho}^{(A)} = \hat{\rho}^{(B)} \quad (19)$$

и величина $\Delta S = 0$. Критерием полной различимости газов является выполнение матричного равенства

$$\hat{\rho}^{(A)} \hat{\rho}^{(B)} = 0. \quad (20)$$

В этом случае изменение энтропии $\Delta S = 2kN \ln 2$. Можно показать⁸, что изменение энтропии ΔS , определенное по формуле (15), всегда удовлетворяет неравенству (9). При этом указанные выше условия достижения минимального и максимального значений ΔS являются не только достаточными, но и необходимыми.

Таким образом, можно констатировать, что традиционный подход к парадоксу Гиббса недостаточен, поскольку смешиваемые газы считаются во всех случаях либо полностью различными, либо полностью тождественными. Соответственно этому полагают, что их можно полностью разделить или же разделение абсолютно неосуществимо. Никакие промежуточные ситуации не рассматриваются. Такая точка зрения не соответствует действительности, поскольку имеются состояния, различающиеся (либо 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 некоторой мере, определяемой степенью неортогональности, «захватывает» и атомы второго типа (см. также¹⁰, гл. 5).

Таким образом, полное решение парадокса Гиббса связано с переходом от абсолютизированного взгляда на природу тождественности и различимости газов к более широкому взгляду, согласно которому эти понятия отражают только предельные случаи общей ситуации, когда рассматриваемые газы частично различимы и частично неразличимы *).

*) Следует заметить, что аналогичная точка зрения была уже высказана ранее в ряде работ А. Ландэ (см., например, ^{11, 12, 13}). К сожалению, в этих работах содержатся физические ошибки, относящиеся к самой сути вопроса. В частности, А. Ландэ использует неправильное выражение для величины ΔS , по виду сходное с (18), но содержащее $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|^2$ вместо $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$, и приходит к выводу об отсутствии самого понятия энтропии смеси, если количества смешиваемых газов неодинаковы, и т. д. В работе ¹⁴ непрерывное поведение ΔS анализируется в рамках информационной интерпретации энтропии.

§ 4. В большинстве работ парадокс Гиббса явно или неявно связывается с особыми свойствами энтропии. Мы придерживаемся противоположной точки зрения и считаем, что парадокс Гиббса связан с энтропией главным образом исторически и может быть в действительности сформулирован совершенно независимо от этого понятия.

Действительно, выведенное ранее соотношение (3) очевидным образом относится не только к энтропии, но и к любой другой аддитивной функции состояния. В частности, для внутренней энергии также можно записать (при фиксированной температуре)

$$U = N\varphi(V/N). \quad (21)$$

Поэтому, если в одном из двух равных объемов V находится N атомов идеального газа A , а в другом — столько же атомов газа B , то до смешивания внутренняя энергия системы

$$U' = 2N\varphi(V/N).$$

После смешивания каждый из газов занимает объем $2V$, а полная внутренняя энергия смеси U'' равна сумме внутренних энергий компонент. Поэтому в случае изотермического перемешивания

$$U'' = 2N\varphi(2V/N),$$

т. е. имеет место изменение

$$\Delta U = 2N\{\varphi(2V/N) - \varphi(V/N)\}, \quad (22)$$

не зависящее от степени близости смешиваемых газов. С другой стороны, в случае одинаковых газов использование (21) приводит к равенству

$$\Delta U = 2N\varphi(2V/2N) - 2N\varphi(V/N) = 0.$$

В логическом плане указанная ситуация ничем не отличается от парадокса Гиббса, хотя понятие внутренней энергии можно сформулировать независимо от энтропии и оно непосредственно не связано со вторым началом термодинамики. Следует, правда, отметить, что для разреженных идеальных газов введенная нами функция φ оказывается константой, и скачок в величине внутренней энергии $\Delta U = 0$. Однако в интересующем нас сейчас отношении это обстоятельство не является существенным. Если от разреженных идеальных газов перейти к газам настолько плотным, чтобы начало играть заметную роль квантовомеханическое вырождение (см., например, ¹⁶, § 55), то $\varphi \neq \text{const}$ и величина ΔU оказывается конечной *).

Так же как и в случае энтропии, скачок в изменении внутренней энергии при переходе от одинаковых газов к различающимся отсутствует, если ввести непрерывный параметр близости газов, например степень неортогональности суперпозиций $|\langle \psi^{(A)} | \psi^{(B)} \rangle|$. При этом формула для ΔU (аналогичная формуле (18) для изменения энтропии) будет иметь вид

$$\Delta U = N(1+x)\varphi\left(\frac{2V}{N[1+x]}\right) + N(1-x)\varphi\left(\frac{2V}{N[1-x]}\right) - 2N\varphi(V/N), \quad (23)$$

где

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

Легко видеть, что при $x = 1$ величина $\Delta U = 0$, а при $x = 0$ выражение (23) совпадает с (22). В интервале $0 < x < 1$ величина ΔU принимает промежуточные значения.

Для реальных газов внутренняя энергия будет зависеть не только от температуры (кинетическая энергия атомов), но и от среднего расстояния между атомами (потенциальная энергия). Последняя часть включает в себя также так называемую обменную энергию, связанную с добавочным квантовомеханическим взаимодействием между тождественными атомами.

При смешивании даже очень близких, но все же различающихся атомов (например, изотопов) среднее расстояние между идентичными атомами увеличивается, что приводит к изменению обменного взаимодействия и внутренней энергии смеси. Поэтому при адиабатическом смешивании сколь угодно близких газов имеет место конечный скачок температуры, отсутствующий при «смешивании» идентичных газов. Итак, снова парадокс, сходный с парадоксом Гиббса.

При желании можно было бы указать еще несколько парадоксов такого рода. Наиболее глубокий из них вообще не связан с термодинамикой и может быть сформу-

*) По существу именно это явление упомянуто в одной из работ Эйнштейна (см. ¹⁶, стр. 488).

лирован для системы, содержащей всего лишь две частицы. Если частицы одинаковы, волновая функция системы должна быть симметризована, в случае разных частиц волновая функция произвольна. Отсюда, как известно, заключают, что поведение системы сколь угодно близких частиц резко отличается от поведения системы тождественных частиц.

Все указанные парадоксы сходны с парадоксом Гиббса. Если свойства рассматриваемых газов или частиц могут изменяться только дискретно, ситуацию нельзя считать парадоксальной: дискретное изменение причин приводит к дискретному изменению следствий. Парадоксы имели бы место, если бы поведение изменялось скачком при непрерывном изменении «параметров близости»; однако в этом случае и поведение изменяется непрерывно. Для внутренней энергии это было показано выше. В отношении скачка температуры (и давления) при смешивании реальных газов такой же вывод следует из сходных рассуждений. Нам кажется, что поведение системы двух частиц также может быть рассмотрено аналогичным образом (см. ¹⁷⁻¹⁹).

В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Шрёдингер, Статистическая термодинамика, М., ИЛ, 1948.
2. Дж. Гиббс, Термодинамические работы, М., Гостехиздат, 1950.
3. А. Г. Самойлович, Термодинамика и статистическая физика, М., Гостехиздат, 1953.
4. И. Е. Тамм, УФН 6, 112 (1926).
5. В. К. Семенченко, Избранные главы теоретической физики, М., Учпедгиз, 1960.
6. А. Зоммерфельд, Термодинамика и статистическая физика, М., ИЛ, 1955.
7. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, ДАН СССР 194, 547 (1970).
8. В. Л. Любошиц, ДАН СССР 195, 63 (1970).
9. W. A. Fitts, G. K. Walters, Phys. Rev. Lett. 19, 943 (1967).
10. Дж. фон Нейман, Математические основы квантовой механики, М., «Наука», 1964.
11. A. Landé, Foundation of Quantum Theory, Yale Univ. Press, 1955.
12. A. Landé, From Dualism to Unity in Quantum Physics, Cambridge, 1960.
13. A. Landé, New Foundations of Quantum Mechanics, Cambridge, 1965.
14. Ю. С. Варшавский, А. Б. Шейнин, ДАН СССР 148, 1099 (1963).
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1964.
16. А. Эйнштейн, Собрание научных трудов, т. 3, М., «Наука», 1966.
17. В. Л. Любошиц, Сообщение ОИЯИ Р2-4631, Дубна, 1969.
18. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, ЖЭТФ 60, 9 (1971).
19. В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий, Сообщение ОИЯИ Р4-5227, Дубна, 1970.