

В. Л. ЛЮБОШИЦ, М. И. ПОДГОРЕЦКИЙ

## ЭНТРОПИЯ ПОЛЯРИЗОВАННОГО ГАЗА И ПАРАДОКС ГИББСА

(Представлено академиком В. М. Понтекорво 5 III 1970)

1. Как известно, энтропия смеси нескольких различающихся идеальных газов определяется по формуле

$$S = k \sum_i N_i \ln \frac{V}{N_i}. \quad (1)$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана;  $V$  — объем;  $N_i$  — число атомов газа  $i$ -го сорта (здесь и в дальнейшем мы опускаем несущественный для нас член вида  $\sum_i N_i f_i(T)$ , зависящий от температуры). На основе соотношения (1) возникает широко известный парадокс Гиббса<sup>(1)</sup>.

Представим себе два одинаковых объема  $V$ , разделенных непроницаемой перегородкой и заполненных разными газами А и В при одинаковых давлениях и температурах. После удаления перегородки в результате диффузии энтропия системы увеличивается на величину

$$\Delta S = k \left( 2N \ln \frac{2V}{N} - 2N \ln \frac{V}{N} \right) = 2kN \ln 2, \quad (2)$$

где  $N$  — число атомов каждого из газов. Существенно, что выражение (2) не зависит от природы различия смешивающихся газов А и В. С другой стороны, если оба объема заполнены одним и тем же газом, удаление перегородки не меняет состояния системы, и в согласии с (1)

$$\Delta S = k \left( 2N \ln \frac{2V}{2N} - 2N \ln \frac{V}{N} \right) = 0. \quad (3)$$

Скачкообразное изменение величины  $\Delta S$  при переходе от близких по своим свойствам (но чем-то различающихся) газов к абсолютно одинаковым газам и составляет упомянутый парадокс.

В литературе неоднократно обсуждались причины такого скачка и, в частности, отмечалась принципиальная роль дискретности состояний атомов рассматриваемых газов. Мы согласны с тем, что в условиях, когда свойства газов могут изменяться только дискретно, в разнице между значениями (2) и (3) нет ничего парадоксального. Парадокс действительно имел бы место, если бы удалось найти непрерывный параметр близости (различия) газов, и тем не менее скачок бы сохранился. В настоящей работе мы покажем, что такой непрерывный параметр существует. При этом парадокс не возникает, поскольку в зависимости от степени близости (различия) газов изменение энтропии системы в описанных выше условиях принимает непрерывный ряд значений в интервале

$$0 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2. \quad (4)$$

Соотношение (4) дает, на наш взгляд, окончательное решение парадокса Гиббса.

2. Предположим, что газы А и В представляют собой однородные смеси двух различных газов С и D. При этом газ А содержит  $Nx_1$  атомов С и  $Nx_2$  атомов D, а газ В —  $Ny_1$  атомов С и  $Ny_2$  атомов D ( $x_1 + x_2 = y_1 + y_2 = 1$ ).

Естественно возникает вопрос о степени близости таких смесей. В качестве соответствующего непрерывного параметра можно рассматривать величину  $\eta = |x_1 - x_2| = |y_1 - y_2|$ . При  $\eta = 0$  ( $x_1 = y_1, x_2 = y_2$ ) оба газа А и В абсолютно одинаковы, а при  $\eta = 1$  ( $x_1 y_1 = x_2 y_2 = 0$ ) мы имеем дело с двумя предельно различными газами С и D.

Применяя соотношение (1), мы получим для изменения энтропии после перемешивания газов А и В выражение

$$\begin{aligned} \Delta S &= kN \left[ \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^2 y_i \ln y_i - \sum_{i=1}^2 (x_i + y_i) \ln \frac{x_i + y_i}{2} \right] = \\ &= kN \left[ \sum_{i=1}^2 x_i \ln \frac{x_i}{x_i + y_i} + \sum_{i=1}^2 y_i \ln \frac{y_i}{x_i + y_i} \right] + 2kN \ln 2. \end{aligned} \quad (5)$$

Если  $\eta = 0, \Delta S = 0$ ; если же  $\eta = 1$ , то  $\Delta S = 2kN \ln 2$ . Поскольку при  $x_i \geq 0, y_i \geq 0$  величина  $x_i \ln \frac{x_i}{x_i + y_i} \leq 0$ , из второго равенства (5) следует, что  $\Delta S \leq 2kN \ln 2$ .

На основе известного неравенства (2)

$$\sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \geq \sum_{i=1}^m x_i \ln z_i \quad \left( \sum_{i=1}^m x_i = 1, \sum_{i=1}^m z_i = 1, x_i \geq 0, z_i \geq 0 \right)$$

мы приходим к заключению, что  $\Delta S \geq 0$ . Таким образом, имеет место соотношение (4). Легко видеть, что если А и В — смеси  $m$  различных компонент ( $m > 2$ ), формула для изменения энтропии при перемешивании бу-

дет иметь вид (5) с заменой  $\sum_{i=1}^2 \rightarrow \sum_{i=1}^m$ . Таким образом, в общем случае

$\Delta S$  непрерывно зависит от переменных  $x_i$  и  $y_i$  ( $x_i \geq 0, y_i \geq 0, \sum_{i=1}^m x_i = 1, \sum_{i=1}^m y_i = 1$ ) и удовлетворяет неравенству (4). При  $x_i = y_i,$

$x_2 = y_2, \dots, x_m = y_m$  величина  $\Delta S = 0$ . Максимальное изменение энтропии, равное  $2kN \ln 2$ , имеет место только при условии  $x_1 y_1 = x_2 y_2 = \dots = x_m y_m = 0$ , т. е. в случае, когда смеси А и В не содержат атомов совпадающих сортов.

3. В предыдущем разделе непрерывный параметр относился к газам в целом, но не касался отдельных атомов. С точки зрения квантовой механики понятие степени близости и различия имеет более глубокий смысл. Это связано с тем, что, согласно принципу суперпозиции, внутренние состояния атомов могут быть неортогональными друг другу и тем самым не полностью различимыми (см. (2)). Все дальнейшее рассмотрение мы для наглядности проведем на примере спиновой поляризации, хотя полученные ниже результаты имеют более общее значение.

Предположим, что газ А, заполняющий один из двух равных объемов, состоит из  $N$  атомов со спином  $1/2$  (например,  $\text{He}^3$ ), полностью поляризованных вдоль вектора  $\mathbf{n}$ , а газ В, заполняющий другой объем, содержит  $N$  таких же атомов, полностью поляризованных вдоль вектора  $\mathbf{m}$  ( $\mathbf{m}^2 = \mathbf{n}^2$ )\*. Легко видеть, что в этом случае непрерывным параметром близости атомов А и В является угол  $\theta$  между векторами  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{n}$ . При  $\theta = 0$  атомы А и В абсолютно одинаковы, при  $\theta = \pi$  полностью различимы. Покажем, что изме-

\* В связи с тем, что в последнее время созданы газовые мишени с высокой степенью поляризации (см., например, (4)), пример поляризованного газа не является чисто академическим.

нение энтропии при перемешивании таких газов непрерывно зависит от угла  $\theta$ .

Для этого прежде всего найдем зависимость энтропии от степени поляризации  $P$ . С макроскопической точки зрения газ, содержащий  $N$  атомов с поляризацией  $P$ , представляет собой некогерентную смесь  $N(1+P)/2$  атомов  $C$  с проекцией спина на вектор  $P$ , равной  $+1/2$ , и  $N(1-P)/2$  атомов  $D$  с проекцией спина на вектор  $P$ , равной  $-1/2$  (всюду  $P = |P|$ ). Поскольку состояния  $C$  и  $D$  полностью различимы, мы можем воспользоваться формулой (1) для энтропии смеси разнородных газов\*. Отсюда

$$S(P, V, N) = -kN \frac{1+P}{2} \ln \frac{1+P}{1} - kN \frac{1-P}{2} \ln \frac{1-P}{2} + kN \ln \frac{V}{N}, \quad (6)$$

Легко видеть, что энтропия — убывающая функция  $P$ . Ее максимальное значение ( $S = kN \ln 2 + kN \ln V/N$ ) соответствует неполяризованному газу, минимальное ( $S = kN \ln V/N$ ) — полностью поляризованному газу.

Будем считать, что при смешивании интересующих нас газов время спиновой релаксации во много раз больше характерного времени диффузии. Тогда после удаления непроницаемой перегородки получится газ, заполняющий объем  $2V$  и содержащий  $2N$  атомов с поляризацией  $P = 1/2(n+m)$ . При этом степень поляризации  $P = \cos \theta/2$ .

С учетом (9) изменение энтропии после перемешивания газов  $A$  и  $B$  равно

$$\begin{aligned} \Delta S(\theta) &= S\left(\cos \frac{\theta}{2}, 2V, 2N\right) - 2kN \ln \frac{V}{N} = \\ &= -kN \left(1 + \cos \frac{\theta}{2}\right) \ln \frac{1 + \cos \theta/2}{2} - kN \left(1 - \cos \frac{\theta}{2}\right) \ln \frac{1 - \cos \theta/2}{2}. \end{aligned} \quad (7)$$

При  $\theta = 0$  величина  $\Delta S = 0$ , а при  $\theta = \pi$  величина  $\Delta S = 2kN \ln 2$ . В промежуточном случае  $d(\Delta S)/d\theta > 0$ , и, следовательно, выполняется неравенство (4). Таким образом, парадокс Гиббса не имеет места.

Заметим, что в случае спина  $1/2$  величина  $\cos \theta/2 = |\langle \psi_A | \psi_B \rangle|$ , где  $\psi_A$  и  $\psi_B$  — спиновые функции атомов в первом и втором объемах. Таким образом,  $\Delta S$  представляет собой непрерывную функцию степени неортогональности  $|\langle \psi_A | \psi_B \rangle|$ . Соответствующая формула имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta S &= -kN (1 + |\langle \psi_A | \psi_B \rangle|) \ln \frac{1 + |\langle \psi_A | \psi_B \rangle|}{2} - \\ &- kN (1 - |\langle \psi_A | \psi_B \rangle|) \ln \frac{1 - |\langle \psi_A | \psi_B \rangle|}{2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Можно показать, что выражение (8), в отличие от (7), справедливо уже при произвольных значениях спина (и вообще для суперпозиций любой природы).

Для атомов  $A$  и  $B$  со спином  $1/2$  и произвольными векторами поляризации  $P_1$  и  $P_2$  изменение энтропии, согласно (6), равно

$$\Delta S(\theta, P_1, P_2) = S(P, 2V, 2N) - S(P_1, V, N) - S(P_2, V, N), \quad (9)$$

где  $P = 1/2|P_1 + P_2| = 1/2(P_1^2 + P_2^2 + 2P_1P_2 \cos \theta)^{1/2}$ . При  $P_1 = P_2 = 1$  выражение (9) переходит в (7). Легко видеть, что если  $P_1 = P_2$  (одинаковые газы), величина  $\Delta S = 0$ . Поскольку  $\partial S(P, V, N)/\partial P|_{V, N} \leq 0$ , при фиксированных  $P_1$  и  $P_2$  выполняется очевидное неравенство

$$\Delta S(0, P_1, P_2) \leq \Delta S(\theta, P_1, P_2) \leq \Delta S(\pi, P_1, P_2). \quad (10)$$

\* Строгое обоснование см. в (3).

Иными словами, максимальное изменение энтропии при перемешивании поляризованных газов соответствует антипараллельной ориентации  $P_1$  и  $P_2$ , минимальное — параллельной. При этом, если  $P_1 \neq P_2$ , справедливы неравенства

$$\Delta S(0, P_1, P_2) > 0; \quad \Delta S(\pi, P_1, P_2) < \Delta S(\pi, 1, 1) = 2kN \ln 2. \quad (11)$$

В заключение заметим, что точка зрения на парадокс Гиббса, аналогичная нашей, была ранее развита в работах Ланде (<sup>5-7</sup>). Однако вследствие принципиальной ошибки, допущенной автором при определении энтропии смеси двух не полностью различных газов, конкретные формулы, полученные в (<sup>5-7</sup>), неверны.

Объединенный институт ядерных исследований  
Дубна, Моск. обл.

Поступило  
12 II 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Дж. Гиббс, Термодинамические работы, М.—Л., 1950. <sup>2</sup> Л. Бриллюэн, Наука и теория информации, т. 2, М., 1960. <sup>3</sup> И. фон Нейман, Математические основы квантовой механики, «Наука», 1964, стр. 258. <sup>4</sup> W. A. Fitzsimmons, G. K. Walters, Phys. Rev. Lett., 19, 943 (1967). <sup>5</sup> A. Lande, Foundations of Quantum Theory, Yale University Press, 1955. <sup>6</sup> A. Lande, From Dualism to Unity in Quantum Physics, Cambridge, 1960. <sup>7</sup> A. Lande, New Foundations of Quantum Mechanics, Cambridge, 1965.