

## Новый взгляд на парадокс Гиббса

Д. Дикс (Нидерланды)

Реферат подготовил М.Х. Шульман ([shulman@dol.ru](mailto:shulman@dol.ru))

---

arXiv:1003.0179v1 [quant-ph] 28 Feb 2010

### The Gibbs Paradox Revisited

Dennis Dieks

Institute for History and Foundations of Science

Utrecht University, P.O.Box 80.010 3508 TA Utrecht, The Netherlands

---

### Термодинамический подход

При смешивании двух газов происходит увеличение энтропии, которое может быть рассчитано следующим образом. Рассмотрим обратимый процесс с использованием полупроницаемых подвижных мембран, каждая из которых пропускает лишь один из двух газов. В течение этого процесса каждый из расширяющихся газов оказывает давление  $P$  на мембрану, которая его не пропускает, т.е. производит работу, перемещая эту мембрану. Для восполнения этой энергии и поддержания температуры требуется тепло  $\Delta Q$ , отбираемое от внешнего теплового резервуара. Результирующее изменение энтропии равно  $\Delta S = \int dQ/T$ , где  $T$  – температура. Приращение тепла  $dQ$  должно быть равно работе, производимой обоими газами, т.е.  $2PdV$ . Таким образом, мы получаем:

$$\Delta S = 2 \int PdV/T = 2 \int kNdV/V = 2kN \log 2, \quad (1)$$

где мы использовали закон идеального газа  $PV = kNT$ , причем  $N$  – число атомов или молекул в каждом из двух газов,  $k$  – постоянная Больцмана. Это и есть энтропия смешивания, причем не имеет значения, в чем именно состоит различие газов, важен только сам факт различия.

Однако в случае тождественных газов этого приращения энтропии, казалось бы, не возникает, т.е. факт различия оказывается дискретным фактором. Следовательно, при “плавном” уменьшении степени различия до нуля энтропия изменяется скачком. Это и называют парадоксом Гиббса.

### Энтропия смешивания в статистической механике

Мысленно введем новый вид полупроницаемой мембраны. Вообразим субмикроскопические компьютеры, встроенные в мембраны, обеспечивающие сверхбыстрое вычисление типа частицы. В общем случае это могло бы привести к нарушению второго закона термодинамики. Но в нашем мысленном эксперименте мы предлагаем ограничить использование этих необычных мембран демонстрацией того, что если газы смешиваются или разделяются путем выбора на основе анализа прошлых траекторий частиц и их происхождения, то это приводит к появлению энтропии смешивания. Действительно, мы снова обнаружим, что на мембраны действует давление со стороны газов, для которых

данные мембраны непрозрачны, следовательно, производится работа, и т.п. Таким образом, и в статистической механике возникает энтропия смешивания. В принципе, даже для случая одинаковых газов учет индивидуальных прошлых траекторий частиц делает их различимыми и приводит к появлению энтропии смешивания.

### Парадокс Гиббса в квантовой механике

Но теперь мы сталкиваемся с новым парадоксом. В квантовой механике “тождественность неразличимым частиц” долгое время понималась как основной принцип, воплощенный в постулатах (анти)симметрии волновой функции. Поэтому с квантовомеханической точки зрения деление на число возможных перестановок  $N!$  кажется полностью оправданным и необходимым, когда речь идет об определении полного числа возможных состояний для ансамбля одинаковых частиц. Поэтому возникает ощущение, что и энтропия смешивания в случае одинаковых газов отсутствует.

Рассмотрим ситуацию, когда в каждой половине сосуда, отделенной перегородкой, находится строго по одной частице. В квантовой механике эта ситуация описывается двух-частичной волновой функцией, причем эта функция в течение длительного времени может быть представлена в виде двух пространственно не перекрывающихся одно-частичных волновых пакетов.

В соответствии с хорошо известной теоремой Эренфеста эти одно-частичные волновые пакеты ведут себя подобно классическим частицам. Эти пакеты подчиняются принципам классической динамики и распространяются по классическим траекториям.

Но это означает, что постулаты симметризации квантовой механики не определяют различимость или неразличимость частиц! Реальное физическое различие связано с различием траекторий и происхождения частиц, с существованием энтропии смешивания, и все это в принципе доступно для эмпирической проверки.

Парадоксально, что при этом полностью сохраняется справедливость постулатов симметризации. Решение парадокса как раз и состоит в том, что хотя индексы частиц в много-частичном квантовом формализме играют полностью симметричную роль и не характеризуются физическими различиями, это не означает, что не возникают различия при перестановке двух частиц в обычном смысле этого слова (т.е. локализованных объектов, которые мы привыкли называть частицами в классической физике). Поэтому энтропия смешивания может возникать даже при полной справедливости постулатов симметризации: существование этой энтропии зависит от различимости самих частиц, а не от различимости соответствующих им индексов. Требование деления на  $N!$  числа состояний в классической теории одинаковых газов остается в противоречии со статусом частиц в квантовой механике [5, 7].

Таким образом, мы должны думать о частицах в классическом понимании в соответствии с возможностью их представления в квантовой механике в виде локализованных волновых пакетов [5, 7]. Другими словами, если мы имеем дело с состоянием  $|\Psi\rangle$ , определенным  $n$ -мерным тензорным произведением гильбертовых пространств  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_3 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_n$ , и хотим понять, можно ли его интерпретировать в терминах частиц, нам следует спросить себя, может ли оно быть записано в виде (анти-) симметричного произведения локальных одночастичных состояний. Легко показать, что если такое “разложение на частицы” функции  $|\Psi\rangle$  существует, то оно единственно [5].

В большинстве случаев состояния не допускают одночастичной интерпретации; например, когда мы имеем дело с двумя перекрывающимися волновыми пакетами, каждый из которых определен в соответствующей области пространства. Нам же – в терминах разложения на отдельные локализованные частицы – требуются именно неперекрывающиеся (и, следовательно, взаимно ортогональные) состояния, которых, очевидно, не существует в данном примере: конечно, здесь существует би-ортогональное разложение Шмидта, но возникающие при этом состояния оказываются линейными комбинациями базисных состояний и, следовательно, будут пространственно перекрываться. Произвольно взятое квантовое состояние не будет поэтому представлять частицу в классическом понимании. Это имеет место только при соответствующих частных обстоятельствах, которые в качестве классического предела возникают, например, вследствие декогеренции.

В этом смысле можно сказать, что концепция классической частицы рождается из понятий квантового мира. Это же обстоятельство объясняет тот факт, что в классическом пределе и статистика Ферми-Дирака, и статистика Бозе-Эйнштейна переходят в одну и ту же статистику Больцмана [2, 6].

Таким образом, квантовая механика говорит нам, что хотя при смешивании одинаковых газов на макроскопическом уровне, казалось бы, ничего не происходит, в действительности на микроскопическом уровне возникает реальная энтропия смешивания, поскольку два изначально взаимно ортогональных состояния (с неперекрывающимися и невзаимодействующими, а следовательно, различимыми волновыми функциями, локализованными, соответственно, в левой и правой части сосуда) переходят в новое состояние, которое теперь уже описывается новой общей волновой функцией, определенной сразу для всего объема сосуда. Существование такой энтропии смешивания эффективно разрешает парадокс Гиббса.

## Литература:

- [1] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu and Frank Laloe, *Quantum Mechanics, Vol. 2*. Hoboken: Wiley-Interscience 1978, Ch. XIV.
- [2] Dennis Dieks, “Quantum Statistics, Identical Particles and Correlations”, in: *Synthese*, 82, 1990, pp./ 127-155.
- [3] Dennis Dieks and Marijn Versteegh, “Identical Particles and Weak Discernibility”, in: *Foundations of Physics*, 38, 2008, pp. 923-934.
- [4] Dennis Dieks, “Are ‘Identical Quantum Particles’ Weakly Discernible Objects?”, in: Mauricio Suarez, Mauro Dorato and Miklos Redei (Eds.), *EPSA Philosophical Issues in the Sciences: Launch of the European Philosophy of Science Association, Volume 2*. Heidelberg: Springer 2010.
- [5] Dennis Dieks and Andrea Lubberdink, “How Classical Particles Emerge From the Quantum World”, in: *Foundations of Physics*, 2010, to appear.
- [6] Steven French and Decio Krause, *Identity in Physics: A Historical, Philosophical, and Formal Analysis*. Oxford: Oxford University Press 2006.

- [7] Andrea Lubberdink, “Identical Particles in Quantum Mechanics”, at <http://arxiv.org/abs/0910.4642>
- [8] N.G. van Kampen, “The Gibbs Paradox”, in: W.E. Parry (Ed.), *Essays in Theoretical Physics*. Oxford: Pergamon Press 1984, pp. 303-312.
- [9] Wojciech H. Zurek, “Decoherence and the Transition from Quantum to Classical Revisited”, in: B. Duplantier, J.-M. Raimond and M. Rivasseau (Eds.), *Quantum Decoherence, Poincaré Seminar 2005 (Progress in Mathematical Physics, vol. 48)*. Basel: Birkhäuser 2007, pp. 1-31.