

## ПАРАДОКС ГИББСА – РЕЗУЛЬТАТ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ НЕКОРРЕКТНОСТИ

**Игнатович В.Н.**, *Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, Украина*

Энтропия – функция состояния, которую для данной термодинамической системы можно вывести, исходя из начал термодинамики и уравнения состояния системы. Формулы (5) и (6) для энтропии  $i$ -го идеального газа в классической термодинамике получают, исходя из начал термодинамики (формулы (1) и (2)) и уравнений состояния идеального газа (3) и (4).

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (1)$$

$$dS = \delta Q/T, \quad (2)$$

$$p_i V_i = n_i RT, \quad (3)$$

$$dU_i = c_{vi} dT, \quad (4)$$

$$S_i = n_i(c_{vi} \ln T_i + R \ln(V_i/n_i) + S_{ov}), \quad (5)$$

$$S_i = n_i(c_{pi} \ln T_i - R \ln p_i + S_{opi}), \quad (6)$$

где:  $U$  – внутренняя энергия,  $A$  – работа,  $Q$  – теплота,  $p$  – давление,  $V$  – объем,  $T$  – термодинамическая температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $n$  – число молей,  $c_v$  и  $c_p$  – молярные теплоемкости, соответственно, при постоянном объеме и при постоянном давлении,  $S_{ov}$  и  $S_{op}$  – постоянные интегрирования.

Учитывая те обстоятельства, что энтропия термодинамической системы есть определенная функция ее параметров, что смеси идеальных газов характеризуются теми же параметрами  $n$ ,  $c$ ,  $T$ ,  $V$  что и чистые газы, и что формулы (1) – (4) справедливы для смесей идеальных газов, можно было бы ожидать, что энтропия смеси идеальных газов выражается формулами (5) и (6), в которых  $n$ ,  $c$ ,  $V$ ,  $p$ ,  $T$  означают параметры смеси. Однако энтропию смеси идеальных газов  $S_c$  определяют по теореме Гиббса (см. например [1]) как сумму энтропий компонентов смеси; для двухкомпонентной смеси:

$$S_c = S_1 + S_2. \quad (7)$$

Теорему Гиббса доказывают (см. например [1]), основываясь на законе Дальтона, согласно которому давление смеси идеальных газов  $p_c$  равно сумме парциальных давлений компонентов смеси:

$$p_c = p_1 + p_2. \quad (8)$$

Разумеется, исходя из формул (1) – (6), (8), математически можно получить только формулу (9), из которой формула (7) не следует.

$$\Delta S_c = \Delta S_1 + \Delta S_2, \quad (9)$$

**Следовательно, теорема Гиббса в действительности является не теоремой, а аксиомой используемой при определении энтропии смеси.**

Исходя из формул (6) – (8) для энтропии смеси, содержащей  $n_1$  и  $n_2$  молей газов 1 и 2, можно получить формулу:

$$S_c = n(c_{pc} \ln T_c - R \ln p_c + S_{opc}) - nR(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)), \quad (10)$$

где  $n = n_1 + n_2$ ,  $x = n_1/n$ ,

Второе слагаемое в формуле (10), равное  $R((n_1+n_2) \ln(p_1+p_2) - n_1 \ln p_1 - n_2 \ln p_2)$ , называется логарифмическим (парадоксальным) членом и обозначается  $L_x$ . Его появление обусловлено тем, что  $(a+b) \ln(a+b) \neq a \ln a + b \ln b$ . Поскольку формулу (10) применяют в том случае, когда не применяют формулу (6), и наоборот, их логическая несовместимость не обнаруживается.

Противоречие формул (10) и (6) обнаруживается в том случае, когда их можно применять одновременно – для нахождения энтропии чистого идеального газа. Это противоречие, Ван-дер-Ваальс и Констамм обсуждали в качестве одной из формулировок **парадокса Гиббса** [2].

В другой формулировке **парадокс Гиббса** получают, рассматривая поведение энтропии смеси (смешения) при сближении свойств компонентов. Считают, что при переходе к тождественным компонентам  $L_x$  (и энтропия смешения) скачком обращается в нуль [1, 3] (формула (10) переходит в формулу (6)). Поскольку  $L_x$  не зависит от свойств газов, в его скачке тоже усматривают парадокс, который считают необъяснимым в рамках классической термодинамики, для объяснения которого привлекают статистическую термодинамику, квантовую механику, теорию информации [3]. Однако, поскольку появление логарифмического члена обусловлено тем, что  $(a+b) \ln(a+b) \neq a \ln a + b \ln b$ , эти объяснения в действительности ничего не объясняют.

Следующий пример наглядно иллюстрирует некорректность, которая привела к парадоксу Гиббса.

$$\text{Пусть, по аналогии с (5) и (6),} \\ S(y) = R y \ln y; S(z) = R z \ln z. \quad (11)$$

$$\text{Согласно (7),} \\ S(y+z) = S(y) + S(z) = R y \ln y + R z \ln z. \quad (12)$$

$$\text{Если } y = nx; z = n(1-x), \text{ то, согласно (12),} \\ S(y+z) = R n x \ln n x + R n(1-x) \ln n(1-x) = R n \ln n - R n(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \quad (13)$$

$$\text{Но } S(y+z) = S(nx+n(1-x)) = S(n) = R n \ln n. \quad (14)$$

Формула (13) отличается от формулы (14) наличием парадоксального логарифмического члена. Получаем противоречие, подобное тому, которое обсуждали Ван-дер-Ваальс и Констамм.

Таким образом, **появление парадоксального логарифмического члена в формуле для энтропии смеси идеальных газов, с которым связан парадокс Гиббса, обусловлено использованием для определения энтропии смеси аксиомы (так называемой теоремы Гиббса), логически несовместимой с посылками, используемыми при выводе формул для энтропии чистого идеального газа.**

### Список литературы

1. Базаров И. П. Термодинамика /4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа. – 1991. – 376 с.
2. Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Ч. 1. – М.: ОНТИ, 1936. – 452 с.
3. Хайтун С. Д. История парадокса Гиббса. – М.: Наука, 1986. – 168 с.