

# ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИКИ ДЛЯ ПОИСКА ОБЪЯСНЕНИЯ ПАРАДОКСА ГИББСА

В. Н. Игнатович

*НТУУ «Киевский политехнический институт», Киев, Украина*

[v.ihnatovych@kpi.ua](mailto:v.ihnatovych@kpi.ua)

Парадокс Гиббса является, наверное, самым загадочным физическим парадоксом. Он известен более ста лет. Его обсуждали такие известные физики В. Нернст, М. Планк, Э. Ферми, А. Эйнштейн, Э. Шрёдингер. Имеется более 50 объяснений этого парадокса, однако каждый год публикуются статьи, излагающие новые объяснения (см. [1–4] и сайт arXiv.org). А ведь парадокс Гиббса возникает не при обсуждении какой-то экзотики — вроде суперструн, а в рассуждении, где фигурируют простейшие системы, изучаемые классической термодинамикой — идеальные газы, а также заурядный процесс их смешения.

Рассуждение, в котором возникает парадокс Гиббса, следующее.

Предположим, имеются два различных химически не взаимодействующих идеальных газа с одинаковыми температурами, давлениями и объемами, которые разделены непроницаемой перегородкой. После удаления перегородки газы смешиваются, а энтропия системы возрастает на величину  $\Delta S_c$ , равную  $2Rn \ln 2$ , где  $n$  — число молей каждого газа,  $R$  — универсальная газовая постоянная [1–3]. Величина  $\Delta S_c$ , именуемая энтропией смешения, не зависит от того, чем и насколько отличаются смешиваемые газы. Если при тех же начальных условиях происходит смешение двух одинаковых идеальных газов, то изменение энтропии равно нулю. Суть парадокса Гиббса заключается в скачке энтропии смешения от конечного значения, которое не зависит от свойств смешиваемых газов, до нуля при переходе от близких (даже бесконечно мало отличающихся) по свойствам газов к газам тождественным.

В свое время автор обратил внимание на то обстоятельство, что в работах, посвященных парадоксу Гиббса, не принималась его математическая сторона — не учитывалось то, что в этом парадоксе речь идет об особенностях математического поведения функции многих переменных, для которой можно вывести формулу. Ведь энтропию смешения находят не путем обработки опытных данных, а теоретически, путем расчета — как разность значений энтропии системы в конечном и начальном состояниях, причем последние величины тоже находят путем расчетов (см. например [1–3]). В расчетах используются формулы, выражающие энтропию идеальных газов через их параметры. Следовательно, можно вывести формулу, выражающую энтропию смешения через параметры идеальных газов. Поведение функции, которая выражается формулой, определяется видом формулы, особенностями поведения аргументов, а также возможными значениями параметров, которые входят в формулу. Следовательно, если вывести формулу для энтропии смешения, то можно легко установить причины особенностей ее математического поведения, и соответственно, объяснить парадокс Гиббса.

При вычислении энтропии смешения идеальных газов в классической термодинамике в качестве исходных используют следующие формулы.

$$\Delta S_c = S_c - S_{\Pi}, \quad (1)$$

$$S_i = n_i(c_{vi} \ln T_i + R \ln(V_i / n_i) + S_{0vi}), \quad (2)$$

$$S_i = n_i(c_{pi} \ln T_i - R \ln p_i + S_{0pi}) \quad (3)$$

$$S_{\Pi} = \sum S_j, \quad (4)$$

$$S_c = \sum S_i, \quad (5)$$

где  $S_c$  — энтропия смеси,  $S_{\Pi}$  — энтропия системы, состоящей из подсистем, разделенных непроницаемыми перегородками,  $S_j$  — энтропия  $j$ -й подсистемы в такой системе,  $S_i$  — энтропия  $i$ -го газа,  $n_i$  — число его молей,  $c_{vi}$ ,  $c_{pi}$  — мольные теплоемкости газов при постоянном объеме и давлении,  $T_i$  — температура,  $V_i$  — объем,  $p_i$  — давление,  $S_{0vi}$ ,  $S_{0pi}$  — постоянные, которые зависят от природы газа.

Если на основе формул (1)–(5) вывести формулы для энтропии смешения различных и тождественных идеальных газов, то можно заметить, что парадоксальный скачок энтропии смешения при переходе от различных к тождественным газам обусловлен тем, что при таком переходе обращается в нуль логарифмический (концентрационный) член  $L_x$  в формуле для энтропии смешения идеальных газов, который имеется и в формуле, выражающей энтропию смеси идеальных газов  $S_c$  через параметры газов.

$$L_x = -R(n_1 + n_2)(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (6)$$

где  $x_i$  — мольная доля в смеси  $i$ -го газа.

$$x_i = n_i / (n_1 + n_2). \quad (7)$$

С учетом (6) заключение о парадоксальном скачке энтропии смешения является логически корректным только в том случае, если в рассуждении используется посылка, из которой следует, что в тот момент, когда газы становятся тождественными, значение параметров  $x_i$  изменяются до 0 или 1 (нуль является пределом  $L_x$ , когда  $x_i$  стремятся к 0 и 1). Такой посылкой может быть следующая: смесь тождественных идеальных газов является чистым газом, для которого мольная доля основного вещества равна 1, а мольные доли примесей — нулю. В силу этой посылки, в тот момент, когда компоненты смеси становятся тождественными, смесь становится чистым газом, для которого значение одного  $x_i$  равно 1, а другого — нулю, что влечет скачок  $L_x$  до нуля.

Наряду с указанной посылкой заключение о парадоксальном скачке энтропии смешения обусловлено еще и такими особенностями исходных

формул: (I) формула для энтропии чистого идеального газа (2) содержит слагаемое вида  $Rn \ln n$ ; (II) энтропия системы, состоящей из разделенных непроницаемыми перегородками подсистем, согласно (4), равна сумме энтропий подсистем; (III) энтропия смеси идеальных газов, согласно (5) равна сумме энтропий компонентов (подробнее см. [5, с. 32–47]).

Поскольку появление парадокса Гиббса обусловлено особенностями исходных формул, то логически корректно устранить его можно только путем корректной замены, по меньшей мере, одной из этих формул какой-то иной формулой.

Формулы (2)–(5) выражают абсолютные значения энтропии, которые в классической термодинамике находят на основе третьего закона термодинамики. Следовательно, для логически корректного устранения парадокса Гиббса в рамках классической термодинамики необходимо исследовать, устраняется ли этот парадокс, если вывести формулу для энтропии смешения идеальных газов на основе третьего закона термодинамики.

Согласно второму и третьему законам термодинамики, абсолютная величина энтропии одного моля  $i$ -го чистого вещества, являющегося при  $T = 0$  идеальным кристаллом, равняется:

$$S_i = \int_0^T \frac{c_{pi}}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_{k\phi i}}{T_{k\phi i}}, \quad (8)$$

где  $\Delta H_{k\phi i}$  — изменения энтальпии в  $k$ -м фазовом переходе, а  $T_{k\phi i}$  — температура  $k$ -го фазового перехода.

Из формул (1) и (8) получаем формулу для энтропии смешения двух газов с одинаковыми температурами и давлениям (количество каждого — один моль):

$$\Delta S_c = \int_0^T \frac{C_{pc} - (c_{p1} + c_{p2})}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_{k\phi c}}{T_{k\phi c}} - \left( \sum \frac{\Delta H_{k\phi 1}}{T_{k\phi 1}} + \sum \frac{\Delta H_{k\phi 2}}{T_{k\phi 2}} \right) + S_{C0}, \quad (9)$$

где  $C_{pc}$  — теплоемкость смеси,  $\Delta H_{k\phi c}$  — изменение энтальпии в  $k$ -м фазовом переходе смеси,  $T_{k\phi c}$  — температура  $k$ -го фазового перехода смеси,  $S_{C0}$  — энтропия смеси при  $T = 0$ .

Функция, выражаемая формулой (9), зависит от свойств газов и не имеет тех особенностей поведения, о которых говорится в парадоксе Гиббса. Следовательно, использование третьего закона термодинамики для определения энтропии смешения идеальных газов приводит устранению парадокса Гиббса из классической термодинамики (подробнее см. [5, с. 56–59]).

Поскольку выводы, полученные на основе третьего закона термодинамики, противоречат выводам, полученным на основе формул (2)–(5), то, по меньшей мере, одна из формул (2)–(5) логически несовместима с третьим законом термодинамики. Можно показать, что формулы (2)–(4) логически совместимы с третьим законом термодинамики, а формула (5), выражающая так называемую теорему Гиббса об энтропии смеси идеальных газов, нет.

Теперь обратим внимание на то, что энтропия смеси и энтропия чистого газа характеризуют соответствующие системы в разных отношениях: энтропия чистого идеального газа является функцией давления газа, а энтропия смеси идеальных газов — функцией парциальных давлений компонентов смеси, хотя смесь имеет параметр, соответствующий давлению чистого газа, — давление смеси. Качественное различие  $S_c$  и  $S_i$  обнаруживается тогда, когда энтропию смеси выражают через такие же параметры, которые имеет чистый газ ( $n, p, V, T$ ) — в формуле для энтропии смеси появляется член  $L_x$ . Однако появления этого члена, как и парадоксальный скачок энтропии смешения, связывают с качественным (специфическим) отличием смесей от чистых газов [3]. В действительности парадоксальный скачок энтропии смешения обусловлен тем, что энтропию смесей и энтропию чистых газов определяют по качественно отличающимся формулам (подробнее см. [5, с. 60–63]).

Выводы о том, что парадокс Гиббса является ошибочным положением, который выглядит правдоподобным, и об устранении этого парадокса в случае использования третьего закона термодинамики ранее сделал В. А. Эткин (см. например [6; 7, с. 165–177]). Однако он не дал убедительного обоснования этих выводов из-за недостаточного внимания к математической стороне проблемы.

Недостаточное внимание к математической стороне парадокса Гиббса помешало найти решение проблемы будущему академику Б. М. Кедрову. В 1929 г. в начале своей первой статьи, посвященной этому парадоксу, он привел формулу, выражающую  $L_x$  через  $x$ , написал: «вопрос сводится к выяснению причины, почему при тождестве компонентов  $L_x$  математически обращается в нуль» [3, с.24], однако не стал выяснять, при каких значениях  $x$  это происходит.

Следует также заметить, что в статье академика РАН В. П. Маслова «Математическое разрешение парадокса Гиббса» [8] не приведена формулировка парадокса Гиббса и не показано, какое отношение к парадоксу Гиббса имеют исследования, результаты которых представлены в статье.

### Список литературы

1. Хайтун С. Д. История парадокса Гиббса. — М.: Наука, 1986. — 168 с.
2. Базаров И. П. Термодинамика. — М.: Высш. шк., 1991. — 376 с.
3. Кедров Б. М. Три аспекта атомистики. Парадокс Гиббса. Логический аспект. — М.: Наука, 1969. — 294 с.
4. Gibbs paradox and its resolutions / Compiled by Shu-Kun Lin. Last change: 7 November 2009. URL: <http://www.mdpi.org/lin/entropy/gibbs-paradox.htm>.
5. Игнатович В. Н. Парадокс Гиббса с точки зрения математика. — К.: Издательская группа «АТОПОЛ», 2010. — 80 с. URL: <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/8755>.
6. Эткин В. А. О термодинамической недопустимости парадокса Гиббса // Тольятти, 1985. — 11 с. — Деп. ВИНТИ 12.03.85. — №2089-85.
7. Эткин В. А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). — СПб.: Наука, 2008. — 409 с.
8. Маслов В. П. Математическое разрешение парадокса Гиббса // Математические заметки. — 2011. — Т.89, вып. 2. — С. 272–284.

**УДК 51 (082)**  
**ББК 22.1я43**

**Математика** в сучасному технічному університеті : матеріали III Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 25–26 груд. 2014 р.). — К. : НТУУ «КПІ», 2015. — 386 с. — Укр., рос., англ., білорус.

**Математика** в современном техническом университете : материалы III Межд. науч.-практ. конф. (Киев, 25–26 дек. 2014 г.). — К. : НТУУ «КПИ», 2015. — 386 с. — Укр., рус., англ., белорус.

**ISBN 978-617-7021-10-9**

**Оргкомітет III Міжнародної науково-практичної конференції «Математика в сучасному технічному університеті»:**

Проф. О. І. Клесов (Україна) (голова)  
Проф. Н. О. Вірченко (Україна)  
Проф. О. В. Іванов (Україна)  
Доц. О. О. Диховичний (Україна)  
Доц. В. О. Гайдей (Україна) (секретар)

**Оргкомитет III Международной научно-практической конференции «Математика в современном техническом университете»:**

Проф. О. И. Клесов (Украина) (председатель)  
Проф. Н. А. Вирченко (Украина)  
Проф. А. В. Иванов (Украина)  
Доц. А. А. Дыховичный (Украина)  
Доц. В. А. Гайдей (Украина) (секретарь)

УДК 51 (082)  
ББК 22.1я43

*Матеріали подано в авторській редакції*

**ISBN**

©Автори  
©НТУУ «КПІ», 2015