

ПАРАДОКС ГИББСА — СЛЕДСТВИЕ НЕАДДИТИВНОСТИ ЭНТРОПИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

В. Н. Игнатович

КПИ им. Игоря Сикорского, Киев, Украина

v.ihnato vych@kpi.ua

Энтропию i -го идеального газа S_i в термодинамике выражают формулой, которая содержит слагаемое $-Rn_i \ln n_i$ (n_i — число молей газа), вследствие чего не является аддитивной величиной: при постоянном объеме $S(n_1 + n_2) \neq S(n_1) + S(n_2)$. Полагая, что энтропия смеси различных газов равна сумме энтропий компонентов, для смеси n_1 и n_2 молей физики получают формулу, содержащую слагаемое $R[(n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - (n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2)]$, равное разности $S(n_1) + S(n_2) - S(n_1 + n_2)$. Это же слагаемое имеется в формуле для энтропии смешения двух идеальных газов, первоначально разделенных непроницаемой перегородкой. При переходе к смеси (смешению) тождественных газов указанное слагаемое «исчезает». Необъяснимое в рамках физики появления и «исчезновение» указанного слагаемого, обусловленного неаддитивностью энтропии идеального газа, составляет суть различных формулировок парадокса Гиббса, поиски физического объяснения которого длятся более ста лет.

Ключевые слова: парадокс Гиббса, энтропия, идеальные газы, аддитивные свойства.

Парадокс Гиббса возникает при теоретическом рассмотрении вопроса об изменении энтропии при смешении двух идеальных газов, первоначально разделенных непроницаемой перегородкой. Значение энтропии смешения не зависит от свойств смешиваемых газов, пока они различные, однако скачком обращается в нуль при переходе к смешению тождественных газов. Такое поведение энтропии смешения является парадоксальным. Попытки объяснения парадокса Гиббса предпринимаются уже более ста лет (Хайтун, 2010).

В свое время автор проанализировал рассуждения, которые приводят к парадоксу Гиббса, и показал, что заключение о парадоксальном скачке энтропии смешения является следствием двух посылок: «формула для энтропии чистого идеального газа содержит слагаемое $-Rn_i \ln n_i$ » и «энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий компонентов смеси» (Игнатович, 2010). В настоящем сообщении автор намерен показать, что указанные две посылки логически несовместимы: функция, которая выражается формулой, содержащей слагаемое вида $an \ln n$, не является аддитивной.

«АДДИТИВНОСТЬ — свойство величин, состоящее в том, что значение величины, соответствующее целому объекту, равно сумме значений величин, соответствующих его частям при любом разбиении объекта на части» (Виноградов, 1977, с. 94).

$$A = \sum_i A_i, \quad (1)$$

где A — значение какой-то аддитивной величины, соответствующее целому объекту, A_i — значения величин, соответствующих его частям.

Теперь уточним, какие свойства в физике называют *аддитивными*.

«Когда численное значение x величины, являющейся представителем данного свойства, может быть вычислено по правилу смешения из численных значений x той же величины, взятых для составных частей, то такое свойство называется аддитивным. В этом случае

$$mx = \sum m_i x_i,$$

где m_i — массы... составных частей и $m = \sum m_i$ » (Хвольсон, 1933, с. 59) (x — удельное значение величины. — В. И.).

Удельные значения свойств определяются формулами:

$$a_i = \frac{A_i}{m_i}, \quad (2a)$$

$$a_c = \frac{A_c}{m_c}, \quad (2b)$$

где a_i — удельные значения свойств компонентов смеси, m_i — массы компонентов смеси, a_c — удельные значения свойств смесей, m_c — масса смеси.

$$m_c = \sum_i m_i. \quad (3)$$

Массовая доля компонента смеси x_i определяется формулой:

$$x_i = \frac{m_i}{m_c} = \frac{m_i}{\sum_i m_i}. \quad (4)$$

Из (1)—(4) следует формула, выражающая удельные значения аддитивных свойств смесей через удельные значения свойств компонентов:

$$a_c = \sum_i x_i a_i. \quad (5)$$

Если считать, что a_i обозначает не удельные, а мольные значения параметров компонентов, x_i — их мольные доли, то формулой (5) будут определяться средние мольные параметры смеси.

Для расчета мольных параметров x_i находят по формуле:

$$x_i = \frac{n_i}{n_c} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{N_i}{N_c} = \frac{N_i}{\sum_i N_i}, \quad (6)$$

где n_i — число молей компонентов, n_c — суммарное число молей в смеси, N_i — число молекул компонентов, N_c — суммарное число молекул в смеси.

Из формулы (5) следует, что удельные (мольные) аддитивные свойства смеси зависят от удельных (мольных) свойств и удельных (мольных) долей компонентов смеси, однако не зависят от массы смеси. Из этого следует, что аддитивными могут быть такие свойства веществ, удельные (мольные) значения которых не зависят от их количества, т. е. такие свойства, значения которых для некоторого количества вещества прямо пропорциональны количеству вещества, т. е. параметрам m_i, n_i, N_i . Из формулы (5) также следует, что удельные свойства смесей тождественных компонентов равны удельным свойствам компонентов.

Аддитивными свойствами смесей идеальных газов являются (см., например Беляев (1987)): масса, вес, теплоемкость, внутренняя энергия, а также — если различные части имеют одинаковые давления — объем, и — если различные части имеют одинаковые объемы — плотность и давление. Легко заметить, что все указанные свойства прямо пропорциональны количествам газов. Обращаем внимание на то, что давление и плотность являются аддитивными свойствами смеси при условии постоянства ее объема, а объем смеси является аддитивным свойством при условии постоянства давления: только при таких условиях указанные свойства идеального газа прямо пропорциональны его количеству (параметрам m, n, N).

Давление, температура и объем идеального газа связаны между собой термическим уравнением состояния идеального газа:

$$p_i V_i = \frac{m_i}{M_i} RT = n_i RT = N_i kT, \quad (7)$$

где p_i — давление, V_i — объем, T — термодинамическая (абсолютная) температура, M_i — молекулярная масса газа, R — универсальная газовая постоянная, k — постоянная Больцмана.

Таким же уравнением связаны соответствующие свойства смесей идеальных газов. Если из формулы (7) вывести формулы, выражающие какое-то аддитивное свойство газа (p_i, V_i, m_i, M_i) через другие свойства газов, то эти формулы будут справедливыми и для аддитивных свойств смесей идеальных газов. И другие формулы, связывающие какие-то аддитивные свойства чистых газов, справедливы для соответствующих аддитивных свойств смесей. Это следует из формулы (5) и пропорциональности аддитивных свойств количествам газов.

Энтропия идеального газа в термодинамике выражается формулой:

$$S_i = n_i \left(c_{V_i} \ln T + R \ln \frac{V}{n_i} + S_{0i} \right), \quad (8)$$

где c_{V_i} — мольная теплоемкость газа при постоянном объеме, S_{0i} — постоянная, зависящая только от природы газа.

Согласно (8), энтропия не является величиной, пропорциональной количеству газа, соответственно, не является аддитивной величиной. Вследствие этого

для двухкомпонентной смеси из формулы (8), следует формула (вывод см. Игнатович (2010)):

$$S_1 + S_2 = S_c + R[(n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - (n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2)] = \quad (9)$$

$$= S_c - n_c R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

где S_c выражение, получаемое на основе формулы (8) при подстановке в нее соответствующих параметров смеси.

Принято считать, что энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий компонентов смеси, а формула вида (9) выражает энтропию смеси. Поэтому появление второго слагаемого в этой формуле не связывают с неаддитивностью функции энтропии идеального газа, а более 100 лет пытаются объяснить какими-то специфическими свойствами смесей по сравнению с чистыми газами, что составляет одно из направлений поиска решения парадокса Гиббса.

Для случая смешения двух различных идеальных газов с одинаковыми начальными температурами и давлениями из формулы (9) (и ряда других) следует, что значение энтропии смешения равно второму слагаемому в формуле (9). Поскольку в случае тождества компонентов формула (9) не превращается в формулу (8), возникает необходимость объяснить «исчезновение» второго слагаемого в формуле (9) при переходе от смеси (смешения) различных к смеси (смешению) тождественных идеальных газов. Это составляет содержание других формулировок парадокса Гиббса.

Гельфер, Любошиц и Подгорецкий (1975) выводят формулу для энтропии идеального газа, содержащую слагаемое вида $kN \ln(V / N)$ на основе требования «аддитивности энтропии по отношению к разделению системы на подсистемы» Гельфер и др. (1975, с. 16), причем подсистемы образуются делением объема газа на части. Иначе говоря, называют аддитивной величину, значение которой для целого равно сумме значений для частей не при любом разбиении системы на части, а только при условии равенства давлений в частях. То, что определенная с учетом такого условия функция оказывается неаддитивной при условии постоянства объема, авторами далее рассматривается как парадокс, разрешению которого они прилагают много усилий.

Терлецкий (1984) получает выражение для энтропии идеального газа, содержащее слагаемое $kN \ln V$ и утверждает, что оно не удовлетворяет принципу аддитивности, поскольку энтропия не увеличивается в α раз при одновременном увеличении в α раз N и V (Терлецкий, 1984, с. 3). Чтобы энтропия имела это свойство (аддитивность при равенстве давлений в частях) автор вводит в формулу слагаемое $kN \ln(V / N)$, а затем начинает обсуждать парадокс, обусловленный неаддитивностью полученной им функции при условии равенства объемов.

Таким образом, в основе парадокса Гиббса лежит вопиющее противоречие. Формулу для энтропии идеального газа получают на основе требования аддитивности энтропии идеального газа при условии равенства давлений частей, что

приводит к неаддитивности энтропии при условии равенства объемов частей. Энтропию смеси находят исходя из предположения ее аддитивности при условии равенства объемов частей. Рациональное объяснение результатам, получаемым на основе этих логически несовместимых посылок, ищут более 100 лет.

Список литературы

- Беляев, Н. М. (1987). *Термодинамика*. Киев: Вища школа.
- Виноградов, И. М. (Гл. ред.). (1977). *Математическая энциклопедия* (Т. 1. А—Г). Москва: Советская Энциклопедия.
- Гельфер, Я. М., Любошиц, В. Л., & Подгорецкий, М. И. (1975). *Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике*. Москва: Наука.
- Игнатович, В. Н. (2010). *Парадокс Гиббса с точки зрения математика: Монография*. Киев: Издательская группа «АТОПОЛ».
- Терлецкий, Я. П. (1984). Парадокс Гиббса в классической статистической механике. В кн. *Теплофизические свойства метастабильных систем* (с. 3—7). Свердловск: УНЦ АН СССР.
- Хайтун, С. Д. (2010). *История парадокса Гиббса* (3-е изд.). Москва: КомКнига.
- Хвольсон, О. Д. (1933). *Курс физики* (Т. 1). (7-е изд., доп.). Москва: ГТТИ.

УДК 51:061.2/.3

Матеріали Вісімнадцятої міжнародної наукової конференції імені академіка Михайла Кравчука, 7—10 жовтня 2017 року, Київ: Т. 2. — Київ: НТУУ «КПІ», 2017. — 320 с.

Proceedings of Eighteenth International Scientific Mykhailo Kravchuk Conference, October 7–10, 2017, Kyiv: Vol. 2. — Kyiv: NTUU «KPI», 2017. — 320 p.

Материалы Восемнадцатой международной научной конференции имени академика Михаила Кравчука, 7—10 октября 2017 года, Киев: Т. 2. — Киев: НТУУ «КПИ», 2017. — 320 с.

ISBN 978-617-7021-58-1

ISBN 978-617-7021-58-1

©Автори

©НТУУ «КПІ», 2017