О НЕКОРРЕКТНОСТИ ДОКАЗАТЕЛЬСТВ ТЕОРЕМЫ ГИББСА ОБ ЭНТРОПИИ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

В. Н. Игнатович

Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского, Киев, Украина

v.ihnatovych@kpi.ua

В термодинамике известна теорема Гиббса, согласно которой энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий компонентов смеси. Эту теорему доказывают либо путем математического вывода из начал термодинамики и законов идеальных газов, либо рассматривая мысленные эксперименты по обратимому разделению смеси идеальных газов на отдельные газы. В настоящем сообщении показано, что в этих доказательствах, в том числе доказательстве, которое дал Дж. В. Гиббс, имеются ошибки. Теорема Гиббса эквивалентна ложному положению об аддитивности неаддитивной функции. Ее следствиями являются различные формулировки парадокса Гиббса, объяснение которого ищут более 100 лет.

Ключевые слова: идеальные газы, энтропия, теорема Гиббса, парадокс Гиббса.

Теорема Гиббса об энтропии смеси идеальных газов выражается формулой:

$$S_c = \sum_i S_i \, (\eta_c = \sum_i \eta_i), \tag{I}$$

где S_c (η_c) — энтропия смеси идеальных газов, S_i (η_i) — энтропия i-го идеального газа — компонента смеси. (Здесь и далее римскими цифрами обозначаются формулы, записанные автором, и ненумерованные формулы из различных источников).

Известно такое доказательство этой теоремы.

«По закону Дальтона, давление идеальной газовой смеси равно сумме парциальных давлений отдельных газов:

$$p = \sum_i p_i \, . \tag{II}$$

Поэтому энтропия смеси идеальных газов равна

$$S = \int \frac{dU + pdV}{T} = \sum_i \int \frac{dU_i + p_i dV}{T} = \sum_i S_i \, , \tag{III}$$

что выражает теорему Гиббса для энтропии смеси идеальной газовой смеси» (Базаров, 1991, с. 306).

В этом доказательстве кроме закона Дальтона (II) использовано допущение

$$dU = \sum_i dU_i \, . \tag{IV}$$

При этом упущены из виду следующие обстоятельства. Допущение (IV) применимо только к идеальным смесям, закон Дальтона (II) — только к смесям идеальных газов. Нижний предел интегрирования в формуле (III) равен 0 К. При температурах, близких к 0 К не существуют ни идеальные смеси (за редкими исключениями), ни идеальные газы. Следовательно, посылки (II) и (IV)

неприменимы ко всему интервалу интегрирования. Соответственно, приведенное доказательство теоремы Гиббса является некорректным.

Другое доказательство теоремы Гиббса выглядит так.

«Если имеется смесь различных идеальных газов, то с помощью полунепроницаемых перегородок (т. е. перегородок, проницаемых для одного газа и непроницаемых для другого) можно обратимо разделить эту смесь на составляющие ее компоненты, каждый из которых имеет объем смеси, без сообщения теплоты и затраты работы и, следовательно, без изменения энтропии системы…. Это приводит к следующей *теореме Гиббса* об энтропии газовой смеси: *энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий этих газов, когда каждый из них в отдельности занимает при температуре смеси тот же объем, что и вся смесь*» (Базаров, 1991, с.69). См. также (Базаров, 1991, с. 313—314; Лоренц, 1941, с. 100—104; Планк, 1925, с. 234—235; Робертс, 1950, с. 365—366).

Заметим, что в книге (Лоренц, 1941) разделение идеальных газов предложено осуществлять с помощью двух вертикальных цилиндров бесконечной высоты; в ней доказывается эквивалентное теореме Гиббса положение о том, что так называемая свободная энергия (изохорно-изотермический потенциал) смеси идеальных газов равна сумме свободных энергий компонентов смеси.

Не касаясь вопроса о возможности реализации процессов, в которых используются полунепроницаемые перегородки или цилиндры бесконечной высоты, заметим следующее. Из того, что после обратимого разделения смеси идеальных газов на отдельные компоненты энтропия системы не изменилась, не следует, что энтропия смеси равна сумме энтропий компонентов смеси.

Доказательство теоремы Гиббса, которое дал Дж. В. Гиббс, опубликовано в его работе «О равновесии гетерогенных веществ» (Гиббс, 1982, с. 61—349). Оно заключается в выводе формулы, выражающей теорему Гиббса, из других формул. Проанализируем это доказательство.

На с. 68 Гиббс записывает выражения для полного дифференциала внутренней энергии ε гомогенной термодинамической системы (по его терминологии — гомогенной массы) как функции экстенсивных параметров системы:

$$d\varepsilon = td\eta - pdv \qquad (11)$$

$$d\varepsilon = td\eta - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + ... + \mu_n dm_n, \qquad (12)\ (86)$$

где t, p, μ_1, μ_2…, μ_n — частные производные ε по η, v, m_1, m_2, …, m_n; t — температура, η — энтропия, p — давление, v — объем, μ_i — химический потенциал i-го вещества, m_i — масса i-го вещества.

Он указывает (там же), что формула (11) относится к случаю, когда род и количество веществ в системе неизменны, а формула (12) — к случаю, когда вещество массы (системы) может изменяться. Формулу (12) он повторяет на с. 91 под номером (86).

Далее Гиббс определяет ряд функций (ψ, χ, ζ) и, с учетом (86), выводит формулы для их полных дифференциалов. На с. 92 он записывает:

$$\zeta = \varepsilon - t\eta + pv, \tag{91}$$

$$d\zeta = -\eta dt + vdp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + ... + \mu_n dm_n. \tag{92}$$

Далее он пишет (там же):

«Если проинтегрировать (86), считая количество рассматриваемого составного вещества изменяющимся от нуля до некоторой конечной величины, а его природу и состояние неизменным, то получим

$$\varepsilon = t\eta - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + ... + \mu_n m_n \tag{93}$$»

Далее он получает подобные формулы для ψ, χ, ζ. К этому месту редактор книги дал такой комментарий: «Строгое оправдание этой процедуры интегрирования обычно производится со ссылкой на теорему Эйлера об однородных функциях…» (Гиббс, 1982, с. 516). Разъясним, что это значит.

Гиббс указывал: «…мы знаем a priori, что если количество любой гомогенной массы, содержащей *n* независимо изменяющихся компонентов, меняется при неизменных природе и состоянии этой массы, то все величины ε, η, v, m_1, m_2, …, m_n меняются в одинаковой пропорции» (там же, с. 90).

Поскольку Гиббс рассматривал равновесие в системах реагирующих веществ, то слова «при неизменных природе и состоянии… массы», означают: «при неизменном составе и состоянии веществ системы». Это имеет место при неизменных значениях температуры и давления. Слова «все величины ε, η, v, m_1, m_2, …, m_n меняются в одинаковой пропорции» применительно к ε означают, что ε является однородной функцией первой степени величин η, v, m_i:

$$\varepsilon(a\eta, av, am_i) = a\varepsilon(\eta, v, m_i). \tag{V}$$

Полный дифференциал внутренней энергии системы веществ имеет вид:

$$d\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\eta}d\eta - \frac{\partial\varepsilon}{\partial v}dv + \frac{\partial\varepsilon}{\partial m_1}dm_1 + \frac{\partial\varepsilon}{\partial m_2}dm_2 + ... + \frac{\partial\varepsilon}{\partial m_n}dm_n. \tag{VI}$$

Если ε — однородная функция первой степени величин η, v, m_i, то на основании теоремы Эйлера об однородных функциях (Корн, Корн, 1968, с. 108), из (VI) можно вывести формулу, эквивалентную формуле (93):

$$\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\eta}\eta - \frac{\partial\varepsilon}{\partial v}v + \frac{\partial\varepsilon}{\partial m_1}m_1 + \frac{\partial\varepsilon}{\partial m_2}m_2 + ... + \frac{\partial\varepsilon}{\partial m_n}m_n. \tag{VII}$$

Обращаем внимание на то, что формула (93) получена интегрированием (86) при «неизменных природе и состоянии… массы», т. е. при условии, что p, t, μ_i являются постоянными. Однако затем Гиббс дифференцирует формулу (93) так, будто все величины, стоящие в ее правой части, являются независимыми переменными, и, сравнив результат с (86), получает формулу (с. 92)

$$-vdp + \eta dt + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + ... + m_n d\mu_n = 0, \tag{97}$$

а из нее выводит формулу:

$$dp = \frac{\eta}{v}dt + \frac{m_1}{v}d\mu_1 + \frac{m_2}{v}d\mu_2 + ... + \frac{m_n}{v}d\mu_n. \qquad (98)$$

Формулу (98) Гиббс использовал в доказательстве теоремы Гиббса (с. 157—158) путем выведения формулы, выражающей энтропию смеси η через энтропии компонентов как функций t, v, m_i.

Рассмотрим подробно его выкладки.

На с. 152 Гиббс приводит уравнения для единицы массы идеального газа:

$$pv = at, \qquad (V)$$

$$d\varepsilon = cdt, \qquad (VI)$$

где a и c постоянные.

Интегрируя второе уравнение, Гиббс получает:

$$\varepsilon = ct + E. \qquad (VII)$$

Из этих уравнений и (11) Гиббс получает формулу:

$$d\varepsilon = \frac{\varepsilon - E}{c}d\eta - \frac{a}{v}\frac{\varepsilon - E}{c}dv. \qquad (VIII)$$

Формулу (VIII) он преобразовывает следующим образом:

$$c\frac{d\varepsilon}{\varepsilon - E} = d\eta - a\frac{dv}{v}, \qquad (IX)$$

а затем интегрирует:

$$c\ln\frac{\varepsilon - E}{c} = \eta - a\ln v - H. \qquad (X)$$

Далее (с. 152) Гиббс пишет: «Область применимости этого уравнения можно распространить на любое количество газа, не изменяя значений всех констант, если подставить ε / m, η / m, v / m вместо ε, η, v соответственно. В результате такой подстановки получим

$$c\ln\frac{\varepsilon - Em}{cm} = \frac{\eta}{m} - H + a\ln\frac{m}{v}. \qquad (255)»$$

Переход от формулы (X) к формуле (255) основан на упомянутом выше положении о том, что ε является однородной функцией первой степени величин η, v, m_i. Дифференцируя формулу (255) и сравнивая полученный результат с (86), Гиббс получает формулы (257) — (259) для t, p, μ (с.153). Потом выводит ряд формул для ψ, ξ, η, p, μ, в том числе следующие:

$$\eta = m\left(H + c\ln t + a\ln\frac{v}{m}\right). \qquad (262)$$

$$\xi = Em + mt\left[c + a - H - (c + a)\ln t + a\ln\frac{p}{a}\right]. \qquad (265)$$

Дифференцируя (265) и сравнивая с (92), Гиббс получает формулы (с. 154):

$$\eta = m\left[H + (c+a)\ln t - a\ln\frac{p}{a}\right], \tag{266}$$

$$\mu = E + t\left[c + a - H - (c+a)\ln t + a\ln\frac{p}{a}\right] \tag{268}$$

Из (268) Гиббс выводит формулу:

$$p = a\exp\left(\frac{H-c-a}{a}\right)t^{\frac{c+a}{a}}\exp\left(\frac{\mu - E}{at}\right). \tag{270}$$

Из (270) на основе закона Дальтона Гиббс получает выражение для давления смеси идеальных газов (с.157):

$$p = \sum_i a_i \exp\left(\frac{H_i - c_i - a_i}{a_i}\right)t^{\frac{c_i+a_i}{a_i}}\exp\left(\frac{\mu_i - E_i}{a_i t}\right). \tag{273}$$

Дифференцируя (273) и сравнивая с (98), Гиббс получает (с.158):

$$\frac{\eta}{V} = \sum_i\left(\left(c_i + a_i - \frac{\mu_i - E_i}{t}\right)\exp\left(\frac{H_i - c_i - a_i}{a_i}\right)t^{\frac{c_i}{a_i}}\exp\left(\frac{\mu_i - E_i}{a_i t}\right)\right), \tag{274}$$

$$\frac{m_i}{V} = \exp\left(\frac{H_i - c_i - a_i}{a_i}\right)t^{\frac{c_i}{a_i}}\exp\left(\frac{\mu_i - E_i}{a_i t}\right), \tag{275}$$

поскольку, согласно (98), $\partial p / \partial t = \eta / v$, $\partial p / \partial \mu_i = m_i / v$.

При этом Гиббс упустил из виду то обстоятельство, что формула (98) является следствием формулы (93), полученной при том условии, что p, t, μ_i являются постоянными. Соответственно, в формуле (98) $dp = 0$, $dt = 0$, $d\mu_i = 0$, и заключения $\partial p / \partial t = \eta / v$, $\partial p / \partial \mu_i = m_i / v$ являются некорректными.

Из (275) Гиббс выводит формулу (276) для μ_i, исключает с ее помощью μ_i из (274) и получает формулу, являющуюся вариантом теоремы Гиббса (I):

$$\eta = \sum_i\left(m_i H_i + m_i c_i \ln t + m_i a_i \ln\frac{v}{m_i}\right). \tag{278}$$

Вывод формулы (I) из (274) и (275) можно сделать и по-другому. Из (266) и (268) следует, что в формуле (274) первый сомножитель в скобках равен η_i. Произведение трех последних сомножителей формулы (274), согласно (275), равно m_i / V. Из этого следует (I).

Несложно заметить, что в доказательстве Гиббса существенную роль играют некорректные следствия формулы (98):

$$\partial p / \partial t = \eta / v,\ \partial p / \partial \mu_i = m_i / v.$$

Формула (I) означает, что энтропия является аддитивным свойством смеси идеальных газов: энтропия целого (смеси) равна сумме энтропий частей смеси (отдельных газов). Формула (II) означает, что давление является аддитивным свойством смеси идеальных газов. Поскольку энтропия — функция давления, то для смеси двух газов из (I) и (II) следует:

$$S(p_1 + p_2) = S(p_1) + S(p_2). \qquad \text{(XI)}$$

Формула (XI) означает, что энтропия является аддитивной функцией давления. А это возможно только в том случае, если энтропия является линейной функцией давления, поскольку аддитивными являются только линейные функции (см., например, (Фихтенгольц, 1962, с. 157—158)).

Теорему Гиббса (I) можно вывести из закона Дальтона (II) только в том случае, если энтропия является линейной функцией давления. Такой она выглядит по формуле (93), если не учитывать, что эта формула получена при условии $p = const$, которое неприменимо к смеси, поскольку давление смеси не равно давлениям компонентов.

Согласно (266), энтропия является логарифмической функцией давления газа, соответственно, не является аддитивной функцией давления. Из формулы (266) не следует, что $\partial p \,/\, \partial t = \eta \,/\, v$. Из формул (266) и (II) нельзя вывести формулу (XI): сумму энтропий компонентов смеси $S(p_1) + S(p_2)$ нельзя привести к виду $S(p_1 + p_2)$. Вследствие этого для энтропии смеси двух идеальных газов на основе формул (I) и (262) (или (I) и (266)) получаются формулы, содержащие так называемый логарифмический или концентрационный член L_x:

$$S_1(p_1) + S_2(p_2) = S(p_1 + p_2) + L_x$$

(вывод см., например, (Игнатович, 2010)).

Поскольку сумма энтропий компонентов смеси идеальных газов не приводится к виду (262) или (266), можно заключить, что функции «сумма энтропий компонентов смеси» и «энтропия идеального газа» характеризуют смесь и чистый идеальный газ в разных отношениях. Однако физики, вслед за Гиббсом считают, что энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий компонентов смеси. Определяя энтропию смеси на основе формул (I) и (262) (или (I) и (266)), получают формулу, содержащую слагаемое L_x. Используя эту формулу, физики выводят формулы для величины изменения энтропии при смешении идеальных газов, первоначально разделенных непроницаемой перегородкой. Затем, исследуя поведение величин энтропии смеси и энтропии смешения идеальных газов при переходе от смеси (смешения) различных к смеси (смешению) тождественных газов, обнаруживают ряд необъяснимых (парадоксальных) следствий, которые составляют содержание различных формулировок парадокса Гиббса (Хайтун, 2010; Игнатович, 2010).

Этот парадокс пытаются объяснить на основе представлений различных теорий (Хайтун, 2010), упуская из виду то, что он получен путем логического

вывода в рамках классической термодинамики, и что его появление обусловлено использованием в рассуждениях некорректно доказанной теоремы, согласно которой неаддитивная функция ошибочно считается аддитивной.

Автор выражает благодарность доценту В. А. Гайдею и профессору В. Н. Горшкову за полезные замечания.

Список литературы

Базаров, И. П. (1991). *Термодинамика* (4-е изд., перераб. и доп). Москва: Высшая школа.

Гиббс, Дж. В. (1982). *Термодинамика. Статистическая механика*. Москва: Наука.

Игнатович, В. Н. (2010). *Парадокс Гиббса с точки зрения математика: Монография*. Киев: Издательская группа «АТОПОЛ».

Корн, Г., Корн, Т. (1968). *Справочник по математике*. Москва: Наука.

Лоренц, Г. А. (1941). *Лекции по термодинамике*. Москва: ОГИЗ ГТТЛ.

Планк, М. (1925). *Термодинамика*. Москва: Госиздат.

Робертс, Дж. (1950). *Теплота и термодинамика*. Москва: ГИТТЛ.

Фихтенгольц, Г. М. (1962). *Курс дифференциального и интегрального исчисления*. (Т. 1.) (Изд. 5-е). Москва: ГИФМЛ.

Хайтун, С. Д. (2010). *История парадокса Гиббса* (3-е изд.). Москва: КомКнига.

УДК 51 (082)
М 34

Матеріали VI Міжнар. наук.-практ. конф. «Математика в сучасному технічному університеті», Київ, 28—29 грудня 2017 р. — Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. — 382 с. — Укр., рос., англ., білорус.

Материалы VI Межд. науч.-практ. конф. «Математика в современном техническом университете», Киев, 29—30 декабря 2017 г. — Киев: КПИ им. Игоря Сикорского, 2018. — 382 с. — Укр., рус., англ., белорус.

Proceeding of Sixth International Scientific-Practical Conference “Mathematics in Modern Technical University”, Kyiv, December, 28–29, 2017. Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2018. 382 pp.

ISBN 978-617-7021-61-1

Оргкомітет VI 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 VI 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)

Матеріали подано в авторській редакції

ISBN 978-617-7021-61-1

©Автори
©КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018