

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).

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

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

$$p_i V_i = n_i R T, \quad (3)$$

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

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

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

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 – мольные 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:

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

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.

Пусть, по аналогии с (5) и (6),

$$S(y) = R y \ln y; \quad S(z) = R z \ln z. \quad (11)$$

Согласно (7),

$$S(y+z) = S(y) + S(z) = R y \ln y + R z \ln z. \quad (12)$$

Если $y = nx$; $z = n(1-x)$, 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. – 168с.