

В. Н. Игнатович

Парадокс Гиббса с точки зрения математика

В. Н. Игнатович

**Парадокс Гиббса
с точки зрения математика**

Киев – 2010

УДК 51-7:536.75

И26

Рекомендовано к печати

*Отделением математики Академии наук высшей школы Украины
(Протокол №3 от 13.04.2010)*

Рецензент

Н. А. Вирченко, д-р ф.-м. наук, проф.

Игнатович В. Н.

И 26 Парадокс Гиббса с точки зрения математика: Монография.
— Киев: Издательская группа «АТОПОЛ», 2010. — 80 с.:
Библиогр.: с.75-78.

ISBN 978-966-2459-01-2

Парадокс Гиббса возникает при теоретическом рассмотрении изменения энтропии при смешении идеальных газов, известен более 100 лет и до сих пор не имеет окончательного объяснения.

В монографии излагается исследование парадокса Гиббса, выполненное впервые с должным учетом его математической стороны. Благодаря использованию простого математического аппарата разъясняются многие спорные вопросы, касающиеся этого парадокса.

УДК 51-7:536.75

ISBN 978-966-2459-01-2

© В. Н. Игнатович, 2010

Содержание

Основные обозначения	4
Предисловие.....	5
Введение.....	6
О парадоксах вообще.....	10
Анализ литературы. Выявление различных формулировок парадокса Гиббса	13
Предварительный анализ парадокса Гиббса	17
Однозначно ли в классической термодинамике определяется изменение энтропии при смешении тождественных идеальных газов?	25
Вывод формул для энтропии смешения идеальных газов в классической термодинамике. Выявление слагаемого, поведением которого обусловлен скачок энтропии смешения	33
Определение логических оснований заключения о скачке энтропии смешения при переходе от различных к тождественным газам	38
Обсуждение различных интерпретаций скачка энтропии смешения (смеси) при переходе от различных к тождественным газам	44
О дискуссии И. П. Базарова с В. Л. Любошицем и М. М. Подгорецким по поводу парадокса Гиббса и его устранения.....	48
О парадоксе Гиббса в статистической термодинамике, квантовой механике, теории информации.....	52
Устранение заключения о парадоксальном скачке энтропии смешения в рамках классической термодинамики	56
Парадокс Гиббса – следствие некорректного определения энтропии смеси идеальных газов	60
Замечания к некоторым работам, посвященным парадоксу Гиббса.....	65
Заключение	72
Список литературы.....	75
Приложение. Список опубликованных работ автора по теме монографии.....	79

Основные обозначения

A – работа процесса.

c_{vi} – мольная теплоемкость газа при постоянном объеме.

c_{pi} – мольная теплоемкость газа при постоянном давлении.

H – энтальпия системы.

$\Delta H_{ik\phi}$ – изменение энтальпии в k -м фазовом переходе.

k – постоянная Больцмана.

n_i – число молей i -го газа.

N_i – число молекул i -го газа.

p_i – давление (либо парциальное давление в смеси) i -го газа.

p_c – давление смеси идеальных газов.

R – универсальная газовая постоянная.

S_I – энтропия системы в начальном состоянии.

S_{II} – энтропия в конечном состоянии.

S_{ovi} и S_{opi} – постоянные интегрирования в уравнениях для энтропии идеального газа.

S_c – энтропия смеси идеальных газов.

$S_{сн}$ – энтропия системы, состоящей из разделенных непроницаемыми перегородками подсистем.

ΔS_c – изменение энтропии при смешении различных идеальных газов.

ΔS_f – изменение энтропии при смешении тождественных идеальных газов.

$\Delta S_{сc}$ – изменение энтропии при смешении смесей идеальных газов.

T – термодинамическая температура.

T_c – температура смеси.

$T_{ik\phi}$ – температура k -го фазового перехода.

U – внутренняя энергия.

V – объем.

Q – количество теплоты, поглощаемой системой в процессе изменения состояния.

Q_p – количество теплоты, поглощаемая системой при постоянном давлении.

x_i – мольная доля i -го газа в смеси.

Предисловие

Парадокс Гиббса был сформулирован более века назад. Он излагается в любом курсе термодинамики и статистической физики. Причем как решенный. Имеется полсотни его решений, и время от времени появляются новые. Что еще можно сказать об этом парадоксе такого, что не было бы уже сказано, причем в таком объеме, чтобы для его изложения понадобилась не статья, а книга? Такой вопрос наверняка возникнет у читателя, который слышал о парадоксе Гиббса и увидел название этой монографии.

То новое, что имеется в настоящей книге в понимании парадокса Гиббса, можно кратко изложить в одном предложении: парадокс Гиббса получен не при сопоставлении данных измерений (экспериментов) с теорией, а в ходе рассуждений; в нем речь идет о физической величине, относящейся к идеальным газам, являющейся функцией многих переменных, для которой несложно вывести формулу.

Эти положения, с которыми согласится всякий, кто читал о парадоксе Гиббса, не учитывались всеми теми, кто обсуждал этот парадокс более века. Если же их учесть, то можно получить столько следствий, что даже краткое их изложение выходит за рамки любой статьи.

Исследование, результаты которого представлены в настоящей монографии, состоит из ряда частей. В каждой из них выясняются либо условия однозначности какого-то вывода из известных посылок, либо корректность вывода одной известной формулы из другой, либо особенности исходных формул, которыми обусловлены те или иные особенности конечных формул, либо влияние на конечную формулу замены одной исходной формулы другой формулой. В каждом случае автора интересовала главным образом формальная сторона выводов.

Именно поэтому в названии монографии стоят слова «с точки зрения математика».

Но это не означает, что автора не интересовала физика. Однако вести разговор о физике в связи с парадоксом Гиббса можно только после устранения логических и математических некорректностей, накопившихся за его более чем столетнюю историю. Именно такую задачу автор хотел бы решить в этой монографии.

Введение

Наиболее полное представление о парадоксе Гиббса, на наш взгляд, можно получить, ознакомившись с монографией С. Д. Хайтуна «История парадокса Гиббса» [56]¹. В предисловии этой монографии дается замечательная характеристика этого парадокса, позволяющая читателю ярко представить, насколько интересным он является.

Там, в частности, говорится:

«В науке особую роль играют так называемые великие задачи. Различаясь по своему содержанию, они имеют общие черты: их ставят, как правило, выдающиеся ученые; формулировка такой задачи, как правило, проста; все они длительное время не поддаются решению, привлекая внимание самых первоклассных ученых. И чем дольше задача не имеет решения, тем вернее с ее решением связана ломка целого пласта научных представлений, тем важнее оказывается в конечном счете ее решение для развития науки.

Задача, вошедшая в физику под названием «парадокс Гиббса», по всем своим параметрам является великой задачей. Она была поставлена выдающимся физиком, одним из создателей современной статистической механики Джозайя Виллардом Гиббсом в работе «О равновесии гетерогенных веществ», опубликованной частями в 1876–1879 гг. ...

Парадокс Гиббса по сей день не имеет общепринятого решения, хотя им занимались такие известные ученые, как сам Дж. Гиббс, А. Пуанкаре, Г. Лоренц, Я. Ван-дер-Ваальс, В. Нернст, М. Планк, Э. Ферми, А. Эйнштейн, Дж. фон Нейман, Э. Шредингер, И. Е. Тамм, П. В. Бриджмен, Л. Бриллюэн, А. Ланде и др., среди которых девять нобелевских лауреатов².

Принадлежа, таким образом, к числу великих задач науки, парадокс Гиббса, по-видимому, является одной из самых загадочных из

¹ Монография переиздавалась в 2005 и 2010 гг. [57, 58].

² К этому перечню известных ученых следует добавить имя известного советского философа, автора многочисленных работ в области философских вопросов естествознания, академика АН СССР Б. М. Кедрова, который в 1935 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «О парадоксе Гиббса» [31, с.264-268, с.282], а в 1969 г. опубликовал монографию «Три аспекта атомистики. Парадокс Гиббса. Логический аспект» [31] – одну из немногих в мировой литературе, посвященных парадоксу Гиббса. Думается, сам С. Д. Хайтун не включил Б. М. Кедрова в этот перечень по этическим соображениям: он обсуждал рукопись монографии с Б. М. Кедровым (см. [56, с.8]), и упоминание академика в ряду Нобелевских лауреатов могло быть расценено как лесть.

них. В самом деле, если спросить современного физика о парадоксе Гиббса, то он почти наверное скажет, что такой задачи для физики не существует, что парадокс Гиббса давным-давно решен. И он будет по-своему прав. Все физики когда-то изучали физику по учебникам. Парадокс Гиббса излагается во многих курсах термодинамики и статистической физики. Но всегда он излагается в них как решенный, нам не встретилось ни одного курса физики, в котором парадокс Гиббса давался бы как физическая проблема, не имеющая пока решения. В одних учебниках приводятся давно известные решения парадокса Гиббса, в других – оригинальное решение парадокса автором данного учебника. Однако, странное дело, если мы сравним решения парадокса Гиббса, приводящиеся в разных учебниках, то увидим, что общепринятого решения нет, в разных учебниках зачастую даются разные решения парадокса Гиббса.

Понятно, что учебники только отражают общую ситуацию, сложившуюся в науке. *На сегодняшний день насчитывается около пятидесяти различных оригинальных решений парадокса Гиббса и целый ряд его неоригинальных трактовок.* Причем каждый анализирующий парадокс Гиббса ученый почему-то считает своим долгом «закрыть» парадокс, полагая именно изложенное им решение окончательным. Однако появление все новых и новых решений парадокса, в том числе и в самые последние годы, говорит об отсутствии общепринятого решения» [56, с.3-4].

Монография С. Д. Хайтуна вышла в свет в 1986 г., однако вывод об отсутствии общепринятого решения остается в силе и сегодня: каждый год появляются работы, где предлагаются новые решения. С 1986 по 2009 г. было опубликовано более 80 статей, посвященных парадоксу Гиббса (согласно перечню [65]). В преамбуле к перечню его составитель констатировал: «Решение этого парадокса является весьма спорным» [65]. Об отсутствии общепринятого решения свидетельствует и то, что нам не встретилось ни одной работы, автор которой написал бы, что в работе другого автора дано правильное решение парадокса Гиббса.

Следует заметить, что С. Д. Хайтун не только дал замечательную характеристику парадокса Гиббса, но и сделал ряд выводов из его истории, сформулировав ряд проблем (насколько нам известно, впервые в литературе).

«Таким образом, *помимо физического парадокса Гиббса, существует историко-научный парадокс парадокса Гиббса.* Непонятно, во-первых, почему эта, казалось бы, периферийная, физическая задача привлекает постоянное внимание самых выдающихся умов. Непонятно, во-вторых, почему такая, казалось бы, простая задача вот уже

более ста лет не имеет общепринятого решения. И непонятно, в третьих, почему парадокс Гиббса, в отношении которого существует необычайно широкий спектр мнений, вновь и вновь объявляется «закрытым», хотя разные ученые и «закрывают» его на разных основаниях» [56, с.4].

К названным С. Д. Хайтуном «непонятностям» можно добавить еще одну: «для самого Гиббса парадокса не существовало вообще» [31, с.58]; «Гиббс не заметил «парадокса Гиббса» [15, с.70].

Во всяком случае, в работе «О равновесии гетерогенных веществ» [19, с. 61-349], в которой, если верить многочисленным авторам, содержится формулировка парадокса, в разделе «Соображения относительно возрастания энтропии при диффузионном смешивании газов» [там же, с.167–169] «полностью отсутствует указание на неясность или парадоксальность ситуации» [15, с.70], а результаты, полученные при этом, почти четверть века спустя Гиббс использовал «для разъяснения» одного положения относительно аддитивной постоянной энтропии (см. [19, с.503]).

С. Д. Хайтун сделал вывод, с которым нельзя не согласиться:

«Парадоксальная история парадокса Гиббса нуждается в объяснении не меньше, чем сам парадокс» [56, с.4].

Однако он не сделал еще один вывод, в определенной мере сам собой напрашивающийся: если за 100 с лишним лет множество ученых, в том числе великих, классиков естествознания, не нашли решение проблемы, то можно предположить, что проблема является неразрешимой.

Далее, если учесть, что имеется множество решений, и что различные авторы «закрывали» парадокс на различных основаниях, то можно предположить, что парадокс Гиббса является недостаточно определенной задачей, а существование множества решений и отсутствие общепринятого решения обусловлено тем, что различные авторы, стремясь найти решение, незаметно для себя доопределяли задачу, а затем решали доопределенную задачу. Так как эти дополнительные условия у различных авторов были различными, то решения получались тоже различными. А так как эти дополнительные условия представлялись авторам как «естественные», «само собой разумеющиеся», «очевидные», то они не обсуждались и оказывались вне рамок дискуссий.

В пользу таких предположений можно привести следующие аргументы.

Во-первых, для объяснения парадокса, возникшего первоначально в рамках классической термодинамики (термодинамики обратимых процессов, которую еще называют термостатикой), парадокса, который, по мнению Ван-дер-Ваальса и Констамма, «необъясним с термостатической точки зрения» [12, с.200-201], привлекали представления статистической термодинамики, квантовой механики, теории информации, операциональные [56], философские (переход количества в качество) [31].

Во-вторых, в работах, посвященных парадоксу Гиббса, часто сообщается о том, что другие авторы не только неверно решают, но и **неверно понимают, ошибочно формулируют** данный парадокс (см. например [6, с.169-170; 7, с.91-96; 8; 18, с.30-33; 56, с.48-49, с.65]).

А если «для самого Гиббса парадокса не существовало вообще» [31, с.58], то, возможно, он учитывал в своих рассуждениях какое-то существенное обстоятельство, которое затем никем не принималось во внимание, из-за чего задача стала недостаточно определенной.

Таким образом, если действительно сделать выводы из истории парадокса Гиббса, то к нему нужно подходить как к проблеме, которая, возможно, является некорректной (недостаточно определенной) задачей и допускает множество решений, а, возможно, и не имеет решения.

Соответственно, прежде чем начинать поиск решения этой проблемы, ее следует тщательно проанализировать и четко сформулировать.

О парадоксах вообще

Приступая к анализу парадокса Гиббса, следует иметь ясное представление о парадоксах вообще и о путях их разрешения.

«Парадокс (греч. *para* – против, *doxa* – мнение) – неожиданное, необычное, странное высказывание, резко расходящееся, по видимости или действительно, не согласующееся с общепринятым мнением, с господствующим убеждением или даже со здравым смыслом, хотя формально-логически оно правильно; рассуждение, приводящее к взаимоисключающим результатам, которые в равной мере доказуемы и которые нельзя отнести ни к числу истинных, ни к числу ложных, что в логике также называется антиномией...; логическое противоречие, из которого как будто бы невозможно найти выход.

Как правило, парадоксы появляются в такой теории, в которой еще не в полной мере уяснены ее фундаментальные закономерности и логическое основания» [35, с.431-432].

«ПАРАДОКС (от греч. *παράδοχος* – неожиданный, странный) – рассуждение, доказывающее как истинность, так и ложность некоторого предложения (или, что то же, доказывающее как это предложение, так и его отрицание)... Анализ любого рассуждения показывает, что оно опирается на некоторые (явные или скрытые) допущения... Поэтому в принципе всегда есть возможность избавиться от любого парадокса – для этого достаточно проанализировать рассуждение, выявить используемые в нем допущения и отказаться от любого из них» [54, с.207].

«Парадоксы возникают тогда, когда два взаимоисключающих (противоречащих) суждения оказываются в равной мере доказуемыми... Поскольку формально-логическое противоречие разрушает рассуждение как средство обнаружения и доказательства истины (в теории, в которой появляется парадокс, доказуемо любое, как истинное, так и ложное, предложение) возникает задача выявления источников парадоксов и нахождения способов их устранения... Не может быть дано универсального способа устранения всех парадоксов» [55, с.274].

Несложно заметить некоторые расхождения между тем, что говорится о парадоксах в различных книгах. Но так как настоящая монография посвящена не обсуждению понятия парадокса, а исследованию парадокса Гиббса, возникшего в физической теории, то кратко обобщим то главное, что сказано в этих фрагментах и что необходимо помнить при исследовании этого парадокса.

Главным является то, что парадоксы всегда связаны с противоречиями. Соответственно, прежде чем заниматься исследованием парадокса Гиббса, нужно иметь ясное представление о том, какие бывают противоречия и как следует действовать, встретившись с противоречием в том или ином рассуждении.

Противоречия, с которыми может встретиться физик, могут быть различного рода.

Во-первых, существуют противоречия между выводом (следствием) из какой-либо теории и результатами экспериментов, измерений. Примером такого противоречия является «ультрафиолетовая катастрофа» в теории излучения. Причинами появления таких противоречий могут быть либо ошибочность, либо неполнота, абстрактность теории. Разрешаются эти противоречия путем внесения изменений в теорию либо созданием новой теории.

Во-вторых, бывают противоречия между теорией и обыденным сознанием (здравым смыслом, очевидностью). Примером такого противоречия может служить положение теории Коперника о том, что Земля, как и другие наблюдаемые планеты, обращается вокруг Солнца, хотя каждый видит, что Солнце, как и Луна, обращается вокруг Земли. Такого рода противоречия наукой разъясняются, но, разумеется не служат основанием для изменения теорий.

В некоторых случаях могут обнаружиться противоречия между двумя выводами из одной теории. Их причинами могут быть либо логические ошибки в рассуждении, приводящие к ложному выводу из истинных посылок, либо противоречивость оснований теории. Разрешаются такие противоречия либо обнаружением ошибки в одном из рассуждений, либо видоизменением теории, либо отказом от нее.

Кроме того, существует четвертый вид противоречия, которое по незнанию часто не отличают от предыдущего, — диалектическое противоречие — такое противоречие, обе стороны которого являются отражением объективного положения вещей, противоречие, выражающее отношения действительного мира, являющееся отражением живого противоречия живой жизни.

«Так, например, Зенон ... показал относительно движения, что оно противоречит себе» [16, с.227]. То, что Зенон не ошибся, подтвердилось через 2000 лет — адекватное математическое описание самого механического движения (а не только его результатов) стало возможным после введения Декартом переменной ве-

личины, понятия, содержащего противоречивые признаки: величина — это нечто определенное, переменная — нечто неопределенное. «Поворотным пунктом в математике была декартова переменная величина. Благодаря этому в математику вошли движение и тем самым диалектика...» [62, с.573]. «Вошли движение и диалектика» — значит, в математике появилась логическая форма, пригодная для отражения противоречащего себе движения, форма, отражающая противоречие. Всегда для отражения диалектического противоречия требуется новая логическая форма, новое понятие, которое с точки зрения старой теории является неправильным как содержащее несовместимые предикаты.

Часто диалектическим оказывается противоречие между двумя теориями одного явления, примером чего может быть противоречие между волновой и корпускулярной теориями света.

Вполне понятно, что, встретившись с противоречием в теории, следует выяснять, к какому роду оно относится.

«Однако решить, с каким именно случаем мы столкнулись и на каком пути следует разрешить противоречие, по одной лишь формально-математической структуре уравнения невозможно. В обоих случаях нужен дополнительный конкретный анализ той действительности, в выражении которой появилось противоречие» [29, с.238].

«Нет никакого строгого и абсолютного критерия, который бы тут же устанавливал характер противоречий в мышлении. С каким противоречием мы имеем дело в теоретическом построении — это решается путем анализа самой теории и ее противоречий, в ходе развития теории» [36, с.156-157].

Поскольку в случае парадокса Гиббса имелись разногласия и в отношении того, как правильно его формулировать, можно предположить, что имеется не одна, а несколько формулировок данного парадокса. Разумеется, до проведения какого-то анализа проблемы нельзя утверждать, что одна формулировка является правильной, а другая нет. Соответственно, на первом этапе рассмотрения данного парадокса необходимо проанализировать работы, в которых он формулируется и обсуждается, выявить его различные формулировки, определить, какого рода противоречие имеется в каждой формулировке и, в соответствии с характером этих противоречий, предварительно определить, в чем должно заключаться решение парадокса в той или иной формулировке.

Анализ литературы. Выявление различных формулировок парадокса Гиббса

В предисловии к монографии С. Д. Хайтуна сказано:

«Парадокс Гиббса прост по формулировке. Он возникает при рассмотрении смешения идеальных газов: энтропия смеси разных идеальных газов больше суммы энтропий этих же газов до смешения на величину

$$\Delta S = kN \ln 2 \quad (1)$$

(N – число молекул в смеси, k – постоянная Больцмана). Эта величина, называемая энтропией смешения, не зависит от рода газов, и поэтому, если брать все более подобные газы, энтропия системы увеличивается на ту же величину (1). В пределе при смешении одинаковых газов ровным счетом ничего не происходит, в частности, не должна возрастать и энтропия системы. Таким образом, два верных рассуждения приводят к противоположным выводам: с одной стороны, энтропия смешения одинаковых газов равна величине (1), с другой – энтропия смешения таких газов равна нулю. Эта ситуация действительно парадоксальна» [56, с.3-4].

Суть парадокса в этой формулировке заключается в том, что имеется противоречие между результатами двух, по мнению С. Д. Хайтуна, верных рассуждений о величине энтропии смешения одинаковых газов.

В статье [8] такая формулировка названа неправильной. Думается, для такого утверждения нет достаточных оснований. Ведь по сути эта же формулировка приводится, в частности, в книгах А. Зоммерфельда [26, с.107], Ван-дер-Ваальса и Констамма [12, с.200-201], Б. М. Кедрова [31, с.176], Д. В. Сивухина [49, с.138].

Согласно А. Зоммерфельду энтропия смешения

«зависит от числа молекул, но не зависит от их свойств. Отсюда вытекает парадокс Гиббса: если перейти к предельному случаю смеси тождественных молекул, то формула (13.8) не меняется. Это нелепо, так как при удалении перегородки между газами, состоящими из совершенно одинаковых молекул, не может быть и речи ни о каком процессе диффузии» [266, с.107].

Д. В. Сивухин выводит формулу для изменения энтропии при смешении двух газов [49, с.137–138], получает, что по этой формуле величина энтропии возрастает и для тождественных газов, и заключает:

«Однако конечное состояние системы макроскопически ничем не отличается от начального. Энтропия возросла, а состояние системы не изменилось. В этом и состоит парадокс Гиббса» [49, с.138].

Поскольку возрастание энтропии при смешении двух идеальных газов разных объемов, взятых при равных давлениях и температурах, не зависит от рода газов, то, пишут **Ван-дер-Ваальс и Констамм**,

«следовало бы допустить, что расчет окажется правильным также и в случае введения одного и того же газа в оба объема. Однако если соединить оба сосуда, то по крайней мере с макроструктурной точки зрения ничего не произойдет, и поэтому трудно понять, каким образом могла бы благодаря этому увеличиться макроструктурно определяемая энтропия. Это затруднение называют парадоксом Гиббса (впервые его открывшего)» [12, с.200].

В курсе **Ван-дер-Ваальса и Констамма** имеется и другая формулировка парадокса Гиббса. В параграфе «Парадокс Гиббса» [12, с.198-201] они обсуждают полученную ими ранее формулу для энтропии смеси, специально рассматривают логарифмический член этой формулы $-MR\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\}$, где M – масса смеси, R – газовая постоянная.

Так как этот член не зависит от природы смеси и ее компонентов, то, полагают авторы, можно ожидать, что он останется неизменным, если смесь состоит из тождественных компонентов. Затем они вычисляют энтропию системы, содержащей M_1 , $M_1(1-x)$, M_1x граммов газа, и получают, что сумма энтропий двух последних количеств газа ($M_1(1-x)$ и M_1x) отличается от энтропии M_1 граммов газа на величину логарифмического члена.

Таким образом, согласно этой формулировке суть парадокса Гиббса – **противоречие между результатами двух вычислений значения энтропии чистого (однородного) газа.**

М. А. Леонтович, в параграфе «Свободная энергия смеси идеальных газов» [38, с.184-187], рассматривая процесс обратимого смешения идеальных газов, который осуществляется с помощью двух сосудов с полупроницаемыми стенками, приходит к заключению, что свободная энергия смеси идеальных газов F равна сумме свободных энергий компонентов.

Затем он рассматривает смешения двух различных идеальных газов (n_1 молей первого и n_2 молей второго, занимающих каждый объем $V/2$), разделенных первоначально перегородкой, и получает, что свободная системы энергия при этом уменьшается:

$$F_{II} - F_I = - RT (n_1 + n_2) \ln 2 < 0 \text{ (формула (3.162) [38, с.187].}$$

А далее М. А. Леонтович пишет:

«Существенно иметь в виду, что выражение (3.162) для смеси газов справедливо только для смеси двух различных газов. Им нельзя пользоваться в случае, когда все свойства входящих в смесь газов тождественны и когда, следовательно, провести рассуждение, связанное с разделением смеси принципиально невозможно. В этом случае справедливо только первоначальное выражение для свободной энергии химически однородного газа. Положив для смеси двух газов (n_1 и n_2 молей) $\chi_1 = \chi_2$, мы *не* получим выражения для свободной энергии одного газа, состоящего из n_1 и n_2 молей (так называемый парадокс Гиббса)» [38, с.187].

Таким образом, согласно этой формулировке суть парадокса Гиббса – **противоречие между результатами двух вычислений величины свободной энергии чистого (однородного) газа.**

Подобным образом парадокс Гиббса сформулировал **Г. А. Лоренц**. Он получил, что при смешении двух равных объемов идеальных газов, взятых в количестве по одному молю при постоянной температуре, свободная энергия системы уменьшается на величину $2RT\ln 2$ ¹. Г. А. Лоренц подчеркивает, что эта величина не зависит от природы газа, однако при смешении одинаковых газов свободная энергия системы не изменяется. Он заключает:

«Итак, случай двух идентичных газов нельзя рассматривать как предельный случай системы двух различных газов. Нельзя отрицать, что это звучит как парадокс...» [39, с.105-106].

Совершенно иначе парадокс Гиббса формулируется в работах [2, 6, 10, 13, 18, 40, 59]. Рассматривая смешение двух различных идеальных газов, имеющих равные начальные температуры, давления и объемы, разделенных первоначально перегородкой, получают, что после удаления перегородки энтропия увеличивается на величину ΔS , равную $2kM\ln 2$ либо $2Rn\ln 2$, где N – число молекул каждого газа, k – постоянная Больцмана, n – число молей каждого газа, R – универсальная газовая постоянная.

При смешении двух одинаковых газов, имеющих такие же начальные параметры, изменение энтропии равно нулю.

«Таким образом, создается впечатление, что, сколь бы ни были близки два чем-то различающихся газа, при их смешивании энтропия увеличивается на одну и ту же величину $2kM\ln 2$, в то время как для абсолютно одинаковых газов увеличение энтропии отсутствует. В этом скачке поведения энтропии при переходе от близких по

¹ В книге Лоренца написано в старом обозначении $\log 2$, а не $\ln 2$.

свойствам газов (но чем-то отличающихся) к газам абсолютно одинаковым и состоит суть парадокса Гиббса» [18, с.27-28].

«Скачкообразное изменение величины ΔS при переходе от близких по своим свойствам (но чем-то различающимся) газов к абсолютно одинаковым и составляет упомянутый парадокс» [40, с.547].

Здесь нет противоречия между выводами двух рассуждений. Здесь суть парадокса Гиббса – в необычном поведении (скачке) величины энтропии смешения ΔS («особенность в поведении ΔS » [41, с.1896]) при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов¹. Заметим, что последние полвека в литературе обсуждается именно эта формулировка парадокса Гиббса.

В тезисах кандидатской диссертации Б. М. Кедрова парадокс Гиббса формулируется следующим образом:

«Теорема об аддитивности энтропии приводит к парадоксу при ее распространении на химически однородный газ. Парадокс состоит в том, что логарифмический член L_x , входящий в выражение энтропии смеси двух газов:

$$L_x = -R(1-x)\ln(1-x) + x\ln x,$$

а) зависит исключительно от грамм-молекулярной концентрации газов x , но не от степени и характера различия взятых газов, и б) обращается в нуль, если x относится к частям одного и того же газа» [31, с.264].

В этой формулировке тоже говорится об особенности поведения, но не энтропии смешения, а логарифмического члена L_x , входящего в выражение энтропии смеси двух газов.

Все перечисленные формулировки парадокса Гиббса получены в рамках классической термодинамики.

В ряде работ (например [18, с.86; 20; 21; 31, с.121-150; 60, с.60-63]) обсуждаются формулировки парадокса Гиббса, полученные в рамках статистической термодинамики, квантовой механики, теории информации. О них речь пойдет ниже.

Отметим, что существование различных формулировок парадокса Гиббса практически никем из известных нам авторов не только не обсуждается, но и не отмечается. Утверждение о существовании двух родов парадоксов Гиббса автор встретил только в работах В. Б. Губина [20-22]. На наш взгляд, это свидетельствует о том, что различные авторы принимают за поиск решения парадокса Гиббса без должного анализа его содержания.

¹ Эта формулировка обсуждается в монографии [56], хотя в предисловии дана другая формулировка, приведенная выше.

Предварительный анализ парадокса Гиббса

Приведенные выше различные формулировки парадокса Гиббса можно разделить на два рода.

В формулировках первого рода речь идет о том, что возникают противоречия между результатами двух способов определения (вычисления) величины энтропии идеального газа (или его свободной энергии) — непосредственного и по сумме энтропий (свободной энергии) частей, либо противоречие между двумя заключениями о величине возрастания энтропии при смешении тождественных идеальных газов.

В формулировках второго рода речь идет об особенности поведения (скачке) энтропии смешения либо логарифмического члена L_x в формуле для энтропии смеси при переходе от различных газов к тождественным.

Во всех приведенных выше формулировках парадокс Гиббса возникает не при сопоставлении теории и фактов (результатов измерений), а в ходе определенных рассуждений и формулируется в рамках классической термодинамики.

Согласно законам формальной логики, причинами парадокса в формулировках первого рода могут быть либо ошибки в рассуждениях, либо невозможность в рамках классической термодинамики однозначного определения значения изменения энтропии при смешении двух тождественных идеальных газов либо значения энтропии чистого идеального газа.

Чтобы разрешить парадокс Гиббса в этих формулировках, необходимо установить причины появления противоречий. Для этого нужно воспроизвести и проанализировать рассуждения, в которых находят энтропию идеального газа, энтропию смеси, изменение энтропии при смешении газов, четко фиксируя возникающие при этом неясности и неопределенности.

Приступая к рассмотрению формулировок второго рода, прежде всего зададим вопрос: почему поведение энтропии смешения (или L_x — в формулировке Б. М. Кедрова) при переходе от различных к тождественным газам считается парадоксальным? Что парадоксального в этом поведении?

Чтобы найти ответ на этот вопрос, проанализируем ряд работ, посвященных парадоксу в этих формулировках, выясним, в чем, по мнению различных авторов, заключается проблема и в чем, по их мнению, должно заключаться решение этой проблемы.

В монографии Б. М. Кедрова читаем:

«В связи с его (парадокса Гиббса – В. И.) разбором перед нами встают два вопроса: во-первых, почему происходит энтропийный скачок при переходе от смеси к однородному газу, и, во-вторых, почему этот скачок кажется необъяснимым и парадоксальным» [31, с.201].

«...вопрос сводится к выяснению причины, почему при тождестве компонентов L_x математически обращается в нуль» [там же, с.24].

«Предлагая свое решение парадокса Гиббса, разъясним, прежде всего, что мы подразумеваем под выражением «решить парадокс». Это значит, во-первых, указать *физическую основу* возникновения и исчезновения логарифмического члена в выражении для энтропии газов, то есть указать, с каким конкретным физическим свойством связан этот член. Во-вторых, это значит предложить *принципиально осуществимый экспериментальный способ*, который давал бы возможность через измерение соответствующих физических свойств, с которыми связан парадоксальный член, установить факт энтропийного скачка. Тем самым будет установлена физическая причина скачка» [там же, с.205].

Согласно И. П. Базарову,

«Решить парадокс Гиббса означает установить физическое основание скачка величины ΔS при переходе от смеси сколь угодно близких по своим свойствам газов к смеси одинаковых газов» [2, с.1893] (см. также [6, с.70]).

Таким образом, по мнению Б. М. Кедрова и И. П. Базарова, для решения проблемы необходимо установить физическую причину (основу, основание) скачка энтропии смешения, выяснить, почему происходит скачок.

Эта точка зрения критиковалась В. Л. Любошицем и М. И. Подгорецким, которые, в частности, писали:

«Выявление тех или иных физических причин поведения энтропии смешивания может, конечно, способствовать выяснению и углублению смысла парадокса Гиббса, но оно никак не отменяет разрывности этого поведения, в которой как раз и состоит суть обсуждаемого парадокса.

И. П. Базаров прав, когда, следуя Гиббсу, связывает различие между (10) и (11) ¹ с вопросом разделяемости газов. Это правильное

¹ Формулы (10) и (11) (см. [18, с.27]) выражают изменение энтропии при смешении различных и тождественных газов, в начальном состоянии разделенных непроницаемой перегородкой и имеющих одинаковые начальные температуры и давления.

объяснение того, почему для разных газов имеет место (10), а для одинаковых – (11). Однако это объяснение ни в коем случае не может считаться *решением* парадокса Гиббса. Действительно, разрывное поведение энтропии смешения газов сводится здесь к разрывному же поведению их разделяемости: сколь бы ни были близки друг другу смешиваемые газы, их можно полностью разделить, но одинаковые газы разделить нельзя. Таким образом, парадокс разрывности поведения газов при непрерывном изменении параметров их близости остается, он только *переносится* на другие свойства газов» [18, с.35].

В главе «Решение парадокса Гиббса», в параграфе «Смысл нового подхода к парадоксу Гиббса» В. Л. Любошиц и М. И. Подгорецкий так изложили суть парадокса Гиббса и его решения:

«...Парадокс Гиббса заключается в том, что утверждается существование скачка в поведении величины ΔS при непрерывном сближении некоторых параметров, характеризующих смешиваемые газы. Возникает, однако, существенный вопрос: возможно ли фактически такое сближение, не противоречит ли оно законам физики? Если такое сближение возможно, а скачок величины ΔS остается, ситуацию следует считать действительно парадоксальной. Если же различия между газами могут меняться только дискретно, парадокс исчезает, поскольку нет ничего удивительного в том, что при дискретном изменении свойств газов свойства смеси также меняются дискретно.

В литературе неоднократно высказывалась точка зрения, связывающая решение парадокса Гиббса с утверждением, что реально имеет место как раз ситуация второго рода... Действительно, говоря о различных газах, обычно подразумевают, что их атомы отличаются друг от друга каким-либо *дискретным* и сохраняющимся квантовым числом (зарядом, числом нуклонов и т. д.). В этих условиях параметры, определяющие различие между газами, не могут изменяться непрерывно...

Сказанным исчерпывается первый этап решения парадокса Гиббса, достаточно четко отраженный в литературе и относящийся к тем случаям, когда смешиваемые газы не могут переходить друг в друга и параметры, определяющие их различие (или близость), изменяются дискретно. Второй этап решения парадокса Гиббса... заключается, во-первых, в утверждении, что существуют ситуации, когда параметры близости могут изменяться непрерывно, и, во-вторых, в доказательстве того, что в этом случае величина ΔS также меняется непрерывно и не испытывает никакого скачка при переходе от близких газов к одинаковым... Обсуждение причин, но кото-

рым скачок ΔS не является (или является) парадоксальным, заменяется выводом об отсутствии какого-либо скачка» [18, с.52–53].

В дискуссии по поводу парадокса Гиббса, в которой участвовали, с одной стороны — И. П. Базаров, а с другой — В. Л. Любошиц и М. И. Подгорецкий, которая прошла на страницах «Журнала физической химии» в 1972 г. (см. [2, 4, 41]), а затем продолжилась в последующих работах ее участников [4, 5, 6, 18], обсуждался ряд вопросов, касающихся парадокса Гиббса, по которым оппоненты высказали противоположные мнения и не смогли переубедить друг друга. В частности, В. Л. Любошиц и М. И. Подгорецкий приводили пример, который, по их мнению доказывает отсутствие скачка при непрерывном сближении свойств компонентов [40, с.547-548]), а И. П. Базаров утверждал, что этот пример не имеет отношения к парадоксу Гиббса [2, с.1893-1895].

В литературе есть разногласия и в отношении того, в рамках какой теории необходимо искать решение парадокса Гиббса.

Этот парадокс был сформулирован и первоначально рассматривался в рамках классической термодинамики. Однако, как сообщалось выше, различные авторы использовали для его решения представления других теорий.

Излагая историю поиска решений парадокса Гиббса, С. Д. Хайтун [56] выделил в ней ряд этапов: термодинамический, классический статистический, кванвостатистический, информационный, операциональный. По его мнению, на каждом этапе происходило частичное решение парадокса Гиббса.

С другой стороны, В. Б. Губин утверждал:

«...Правильная теория должна быть в состоянии разрешать парадоксы Гиббса в классическом случае без обращения к квантовой механике и без запрета плавного изменения свойств частиц, причем энтропия при непрерывном переходе к одинаковым частицам не должна испытывать скачка» [20, с.517; 22, с.46].

Ю. С. Варшавский и А. Б. Шейнин предложили решение парадокса Гиббса, «основанное на представлении об энтропии как о мере недостатка информации о микросостоянии системы» [13, с.1099].

Однако такой подход критиковали В. Л. Любошиц и М. И. Подгорецкий, утверждавшие:

«...Даже правильные сами по себе информационные построения, привлекающие неидеальные «опознающие устройства», не

имеют прямого отношения к поведению термодинамической энтропии смешивания и не могут, следовательно, помочь в решении *термодинамического* парадокса Гиббса» [18, с.50].

В заключении своей книги С. Д. Хайтун утверждал:

«именно операциональное решение парадокса Гиббса в отличие от всех остальных существующих его решений является тем истинным решением парадокса, выявить которое было одной из основных задач настоящего исследования» [56, с.154].

А. П. Зарайский в статье «О так называемом операциональном разрешении парадокса Гиббса» по поводу решения С. Д. Хайтуна выразился так:

«истинность операционального решения остается воображаемой» [25, с.1994].

Таким образом, можно констатировать, что на протяжении многих лет в отношении формулировки парадокса Гиббса, в которой речь идет о скачке энтропии смешения, существовали разногласия по следующим вопросам:

1. Существует ли причина (физическое основание) скачка энтропии смешения или его появление обусловлено использованием физически необоснованного допущения о невозможности непрерывного перехода от одного газа к другому, отказ от которого позволяет устранить заключение об этом скачке?

2. Связан ли скачок энтропии смешения со скачком параметра или он имеет место и при непрерывном сближении параметров смешиваемых газов?

3. Можно ли найти причину указанного скачка в рамках классической термодинамики или нет?

4. Можно ли привлекать для объяснения (и устранения) скачка статистическую термодинамику, квантовую механику, теорию информации или нет?

5. Можно ли считать проблему решенной, если будет найдена причина скачка, или необходимо предложить способ его устранения?

Вполне понятно, что до тех пор, пока нет единого мнения в отношении ответов на указанные вопросы, не может быть общепринятого решения парадокса Гиббса.

Соответственно, для того чтобы продвинуться в решении проблемы, необходимо рассмотреть вопрос о скачке энтропии смешения с такой точки зрения, которая была бы логически совместимой с любыми ответами на перечисленные вопросы и на-

столько общей, чтобы на ее основе можно было бы обсуждать все эти вопросы.

Итак, можно ли высказать суждение о скачке энтропии смешения, которое было бы более общим, чем высказанные до сих пор, и более содержательным, чем утверждение, что этот скачок существует?

Да. Это следующее суждение: **утверждение о существовании скачка энтропии смешения при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов получено не на основе обработки эмпирических данных, а теоретически, путем рассуждений.**

Это суждение, в истинности которого легко убедиться, ознакомившись с работами, посвященными парадоксу Гиббса, можно взять как исходное при рассмотрении этого парадокса, поскольку из него вытекает определенный порядок рассмотрения парадокса Гиббса.

Если какое-то заключение получено в ходе рассуждений и в рассуждениях нет ошибок, то должны существовать логические основания этого заключения, т. е. посылки, на основе которых оно получено. Соответственно, независимо от того, существуют **физические основания (причина) скачка энтропии смешения**, или нет, **логические основания заключения о скачке энтропии смешения** существовать должны. В противном случае появление заключения о существовании скачка энтропии смешения обусловлено нарушением *закона достаточного основания* [35, с.163-164]. Разумеется, должны существовать логические основания того утверждения, что величина скачка энтропии смешения не зависит от свойств газов, а также логические основания всех иных утверждений, касающихся энтропии смешения.

Соответственно, если задаться целью найти физические основания скачка энтропии смешения, то сначала нужно найти посылки, которые используются при получении заключения об этом скачке, а затем установить физические основания этих посылок.

С другой стороны, если кто-то считает, что вывод о парадоксальном скачке обусловлен использованием какого-то физически необоснованного допущения, то, чтобы это доказать, нужно сначала проанализировать рассуждение, в котором получают вывод о скачке, и показать, где в этом рассуждении используется физически необоснованное допущение, из которого следует заключение о скачке.

Если кто-то считает, что при получении заключения о скачке энтропии смешения посылка о скачке параметров газов не используется, то он может доказать это таким же способом: проанализировать рассуждения, ведущие к заключению о скачке энтропии смешения, и показать, что в этом рассуждении допущение о скачке параметров не используется.

Таким образом, какой бы точки зрения ни придерживаться относительно скачка энтропии смешения, какие бы ответы ни давать на названные выше пять вопросов, исследование парадоксального скачка энтропии смешения необходимо начинать с определения логических оснований заключения об этом скачке.

Теперь обратим внимание на две особенности парадокса Гиббса, благодаря которым логические основания заключения о парадоксальном скачке энтропии смешения можно установить совершенно определенно, а их поиск не должен вызывать затруднений.

Во-первых, в парадоксе Гиббса речь идет не о реальных конкретных объектах, имеющих бесчисленное множество свойств, связи которых друг с другом и с окружающей действительностью можно изучать десятилетиями, а об идеальных газах – абстрактных, идеализированных объектах, подобных таким объектам, как, например, треугольники в геометрии. Свойства идеальных газов постулируют известными аксиомами – законами идеальных газов – либо находят путем рассуждений (вычислений), – подобно тому, как в геометрии находят свойства треугольников. Все, что можно высказать об идеальных газах, получается путем рассуждений. Соответственно, для любого из заключений, касающихся идеальных газов, можно установить логические основания.

Во-вторых, в формулировке парадокса Гиббса, касающейся скачка энтропии смешения, речь идет об особенностях поведения определенной функции – энтропии смешения идеальных газов, которая равна разности энтропии системы в конечном и начальном состояниях, – поскольку энтропия является функцией состояния и ее изменение в каком-то процессе определяется начальным и конечным состоянием системы. Для энтропии идеальных газов и систем, состоящих из идеальных газов, в термодинамике имеются формулы, выражающие эту функцию через параметры систем. Не составляет никакого труда вывести формулу, выражающую энтропию смешения идеальных газов в общем случае. Если вывести эту формулу, то

вопрос о скачке энтропии смешения сведется к вопросу об особенностях поведения функции, для которой известна формула. Особенности поведения функции, для которой известна формула, определяются особенностями поведения аргументов и особенностями формулы. В частности, если некоторая функция является непрерывной, то изменение ее значения на конечную величину может быть обусловлено только изменением на конечную величину значения ее аргумента или параметра (которые входят в формулу).

Если учесть названные два обстоятельства, для исследования формулировки парадокса Гиббса, касающейся скачка энтропии смешения, следует вывести формулу для энтропии смешения идеальных газов, а затем обсуждать указанный скачок и все спорные вопросы, связанные с ним, основываясь на этой формуле.

Поскольку парадокс Гиббса первоначально был сформулирован в рамках классической термодинамики и чаще всего формулируется в рамках этой теории, рассмотрим парадокс Гиббса сначала в рамках классической термодинамики.

Однозначно ли в классической термодинамике определяется изменение энтропии при смешении тождественных идеальных газов?

Чтобы ответить на указанный вопрос, составляющий суть первой из рассмотренных выше формулировок парадокса Гиббса, воспроизведем рассуждения, в которых находится изменение энтропии при смешении тождественных идеальных газов.

Сначала запишем исходные формулы. Поскольку они имеются в любом курсе термодинамики, будем считать их общеизвестными и приведем без ссылок на литературу.

Согласно второму закону термодинамики, для равновесных систем существует функция состояния энтропия S , такая, что ее изменение при изменении состояния термодинамической системы определяется формулами:

$$dS \geq \delta Q/T, \quad (1)$$

$$\Delta S \geq \int \delta Q/T, \quad (2)$$

где Q – количество теплоты, поглощаемой системой в процессе изменения состояния; T – температура источника теплоты.

Знак равенства относится к обратимым процессам, знак неравенства – к необратимым.

Энтропия – функция состояния, следовательно,

$$\Delta S = S_{II} - S_I, \quad (3)$$

где S_I – энтропия системы в начальном состоянии; S_{II} – энтропия в конечном состоянии.

Согласно первому закону термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (4)$$

где U – внутренняя энергия системы, δA – работа процесса.

Для идеальных газов справедливы уравнения:

$$p_i V_i = n_i R T_i, \quad (5)$$

$$\delta A = p dV, \quad (6)$$

$$(\partial U / \partial V)_{(T=\text{const})} = 0, \quad (7)$$

где p_i – давление, V_i – объем, T_i – температура, R – универсальная газовая постоянная, n_i – число молей i -го газа.

В классической термодинамике энтропия идеального газа выражается следующими эквивалентными формулами:

$$S_i = n_i (c_{vi} \ln T_i + R \ln(V_i/n_i) + S_{ovi}), \quad (8)$$

$$S_i = n_i(c_{pi} \ln T_i - R \ln p_i + S_{opi}), \quad (9)$$

$$S_i = n_i(c_{vi} \ln T_i + R \ln(V_i/N_i) + S_{ovi}), \quad (10)$$

где: n_i – число молей i -го газа, N_i – число молекул i -го газа, c_{vi} и c_{pi} – его мольные теплоемкости, соответственно, при постоянном объеме и при постоянном давлении, T_i – термодинамическая температура, p_i – давление i -го газа, S_{ovi} и S_{opi} – постоянные интегрирования, которые зависят от природы газа и не зависят от n , c , V , p , T .

Формулы (8) – (10), получают, основываясь на формулах (1), (4) – (7).

Согласно закону Дальтона, давление смеси идеальных газов p_c выражается формулой:

$$p_c = \Sigma p_i, \quad (11)$$

где p_i – парциальное давление i -го газа в смеси; суммирование производится по всем компонентам смеси.

Основываясь на формулах (1)–(7) или формулах (9)–(10), можно получить, что изменение энтропии при изменении состояния постоянного количества идеального газа выражается следующими формулами:

$$\Delta S_i = n_i c_{vi} \ln(T_{II}/T_I) + n_i R \ln(V_{II}/V_I), \quad (12)$$

$$\Delta S_i = n_i c_{pi} \ln(T_{II}/T_I) - n_i R \ln(p_{II}/p_I). \quad (13)$$

Энтропия системы, состоящей из разделенных непроницаемыми перегородками подсистем ($S_{сн}$), равна сумме энтропий ее подсистем $S_{ин}$:

$$S_{сн} = \Sigma S_{ин} \quad (14)$$

Энтропия смеси идеальных газов S_c , согласно теореме Гиббса, равна сумме энтропий компонентов смеси S_i :

$$S_2 = S_c = \Sigma S_i. \quad (15)$$

Определим теперь, чему равно изменение энтропии при смешении идеальных газов.

При смешении различных идеальных газов начальное состояние системы – газы одинаковой температуры, разделенные перегородками, конечное – смесь газов, имеющая тот же суммарный объем.

Для нахождения изменения энтропии при изменении состояния какой-либо термодинамической системы можно вообще применить два подхода.

При первом рассматривают какой-то обратимый процесс, переводящий систему из начального состояния в конечное (или

последовательность обратимых процессов), и, зная параметры процесса, находят ΔS по формуле (2). При втором определяют значения энтропии системы в начальном и конечном состоянии и находят ΔS по формуле (3).

Первый подход к определению изменения энтропии при смешении двух различных идеальных газов применяют, предполагая существование полупроницаемых перегородок – проницаемых для одного газа и непроницаемых для другого. Процесс смешения представляют следующим образом. В начальном состоянии полупроницаемые перегородки сдвинуты вместе и разделяют различные газы (перегородка, пропускающая газ 1, находится со стороны газа 2). Затем эта перегородка перемещается в среде газа 2 (который она пропускает), и первый газ обратимо расширяется от объема V_1 до объема V_1+V_2 . Потом вторая перегородка перемещается в среде газа 1 (который она пропускает), и второй газ обратимо расширяется об объема V_2 до объема V_1+V_2 (более подробное описание см., например, [24, 96-97] или [49, с.137-138]).

В каждом процессе изменение энтропии при расширении идеального газа можно найти, основываясь на формулах (1)–(7) или формуле (12), с учетом того, что расширение газов осуществляется при постоянной температуре. Изменение энтропии при смешении равно сумме изменений энтропии в каждом процессе. С учетом того, что начальные температуры газов T_i равны, из (12) следует:

$$\Delta S_c = n_1 R \ln[(V_1+V_2)/V_1] + n_2 R \ln[(V_1+V_2)/V_2]. \quad (16)$$

Если смешиваются два различных идеальных газа с равными начальными давлениями, и, кроме того, $n_1 = n_2 = 1$, то

$$\Delta S_c = 2R \ln 2. \quad (17)$$

При втором подходе изменение энтропии при смешении двух идеальных газов равно разности энтропий системы в начальном и конечном состояниях. Исходя из формул (3), (8)–(10), (14), (15), можно получить, что изменение энтропии при смешении двух идеальных газов для рассмотренных случаев выражается формулами (16) и (17).

Таким образом, на основе приведенных выше формул значение величины изменения энтропии при смешении различных идеальных газов определяется однозначно.

Для определения величины изменения энтропии **при смешении тождественных газов** подход, основанный на переходе системы из начального состояния в конечное путем обратимых про-

цессов, неприменим, поскольку произвести обратимое расширение порции идеального газа в объеме, заполненном этим же газом с помощью полупроницаемой перегородки невозможно.

Величину изменения энтропии при смешении тождественных газов можно определить при втором подходе как разность энтропий системы в начальном и конечном состояниях, основываясь на формулах (3), (8)–(10), (14). В частности, если смешиваются два равных количества одного и того же газа, имеющие одинаковые начальные температуры и давления, то из формул (3), (5), (8), (14) следует:

$$\Delta S_c = 2n_i [c_{v_i} \ln T + R \ln(V/n) + S_{ov}] - 2n [c_v \ln T + R \ln(2V/2n) + S_{ov}] = 0. \quad (18)$$

Таким образом, если исходить из формул (3), (5), (8)–(10), (14), используемых в классической термодинамике, то изменение энтропии при смешении тождественных идеальных газов определяется однозначно.

Возникает вопрос: почему в таком случае некоторые авторы утверждали, будто при рассмотрении вопроса об изменении энтропии при смешении тождественных идеальных газов возникает противоречие? Чтобы найти ответ на этот вопрос, рассмотрим, каким образом тот или иной автор приходит к этому противоречию.

С. Д. Хайтун получает, что при смешении разных идеальных газов энтропия увеличивается на $kM \ln 2$ [56, с.3]. Так как эта величина не зависит от рода газов, то, заключает он, и для смешения одинаковых газов должно получиться такое же значение. Но «при смешении одинаковых газов равным счетом ничего не происходит, в частности, не должна возрастать и энтропия системы» [56, с.3]. Получается противоречие.

Противоречия не появилось бы, если бы С. Д. Хайтун не экстраполировал результат, полученный для смешения различных газов на случай тождественных газов, а произвел расчет изменения энтропии при «смешении» тождественных газов. Если произвести такой расчет, то можно получить, что изменение энтропии в этом случае равно нулю – в соответствии с формулой (18). Парадокс возник вследствие ошибки в рассуждении.

Таким же образом пришли к этому противоречию и другие авторы – Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм [12, с.200], А. Зоммерфельд [26, с.107], Б. М. Кедров [31, с.176], Д. В. Сивухин [49, с.138], которые экстраполировали результат, полученный для энтропии смешения различных идеальных газов на случай смешения тождественных газов и заявляли, что энтропия увеличилась,

чего быть не должно, так как состояние системы после смешения тождественных идеальных газов не изменяется.

Обратим внимание на такой факт. Рассматривая вопрос об изменении энтропии при смешении тождественных идеальных газов, Дж. В. Гиббс написал:

«Если привести в соприкосновение две массы одного и того же газа, то они также перемешаются, но при этом не произойдет увеличения энтропии» [19, с.168].

Интересно, что, в отличие от названных выше авторов, Гиббс не привел никаких аргументов в пользу того, что для тождественных газов $\Delta S=0$. Если учесть, что величину ΔS для смешения двух различных газов Гиббс нашел как разность энтропии смеси в объеме V и энтропии чистых газов в объемах $V/2$ (см. [19, с.167]) – фактически на основе формул вида (3), (8), (14), (15), то можно предположить, что он таким же способом находил значение изменения энтропии при смешении тождественных газов и получил для этого случая $\Delta S=0$.

Обсуждая полученный результат, Гиббс написал:

«Мы считаем, что энергия и энтропия (тождественных, – В. И.) газовых масс после смешивания остаются такими же, как и до смешивания, потому что не видим никакой разницы в веществе этих двух масс» [19, с.168].

Противоречия с результатом вычисления нет. Наверное поэтому, как отмечалось в литературе, «описываемую ситуацию Гиббс нигде не называет парадоксальной» [18, с.28], «для самого Гиббса парадокса не существовало вообще» [31, с.58].

«Термин «парадокс Гиббса» был, вероятно, впервые введен О. Видебургом» [18, с.28].

О. Видебург находил изменения энтропии при смешении газов, основываясь на мысленном круговом процессе с использованием полупроницаемых перегородок (см. [56, с.30]). Как сказано выше, такой подход не распространяется на случай смешения тождественных газов, что приводит к проблеме определения изменения энтропии при смешении тождественных газов.

Сегодня же, когда во всех учебниках термодинамики приводятся формулы для энтропии идеального газа вида (8)–(10), неоднозначность в определении изменения энтропии при «смещении» тождественных газов появляется только тогда, когда вычисление значения изменения энтропии подменяют необоснованными утверждениями о величине этого изменения.

Совершенно справедливо написали И. П. Базаров и П. Н. Николаев по поводу того, как сформулировал парадокс С. Д. Хайтун в начале своей монографии:

«Чтобы выяснить, чему равна энтропия смешения ΔS при смешении одинаковых газов, необходимо не ограничиваться словами, что при этом «ровным счетом ничего не происходит», а по известным формулам термодинамики для энтропии идеального газа вычислить ΔS в данном случае. Такое вычисление элементарно и показывает, что энтропия смешения одинаковых газов равна нулю» [8, с.2567].

Добавим, что, на наш взгляд, утверждения, будто при удалении непроницаемой перегородки, разделяющей тождественные идеальные газы с равными давлениями и температурами, «ничего не происходит» [56, с.3] («никакого изменения состояния системы вообще не будет» [44, с.237], «конечное состояние системы макроскопически ничем не отличается от начального» [49, с.138]), являются ошибочными, хотя бы потому, что система с перегородкой имеет больше число термодинамических степеней свободы, чем система без перегородки.

На наш взгляд, нелогично поступают те авторы, которые заявляют, что «удаление перегородки не изменяет термодинамического состояния макроскопических количеств газа» [201, с.27], а затем, вычисляя изменение энтропии при смешении тождественных идеальных газов, принимают, что в начальном состоянии в двух равных объемах V находится по N атомов газа, а «без перегородки число атомов становится $2N$, а объем $2V$ » [там же].

Если состояние системы не изменилось, то должны оставаться неизменными параметры состояния системы. Если же начальное состояние системы характеризуется параметрами V, V, N, N , а конечное — $2V, 2N$, причем эти значения фигурируют в формулах, по которым вычисляется функция состояния — энтропия, то следует признать, что состояние системы после устранения перегородки изменилось — даже если в начальном состоянии в различных объемах находились тождественные идеальные газы с равными давлениями и температурами. Однако при таком изменении системы ее энтропия не изменяется, как следует из соответствующих формул.

Обратим внимание и на такое обстоятельство. Рассматривая вопрос об однозначности вывода формулы для изменения энтропии при смешении идеальных газов, мы взяли в качестве исходных те формулы, которые имеются практически во всех современных курсах термодинамики, в частности, формулы (8)–(10). Меж-

ду тем, в литературе (см. например [47, с.632]) можно встретить формулу для энтропии идеального газа, отличающуюся от формулы (8) тем, что она вместо слагаемого $n_i R \ln(V_i/n_i)$ содержит слагаемое $n_i R \ln V_i$:

$$S_i = n_i(c_{v_i} \ln T_i + R \ln V_i + S_{ov_i}). \quad (19)$$

Если вместо формулы (8) использовать формулу (19), то можно получить значение энтропии смешения тождественных идеальных газов с равными начальными температурами и давлениями – такое же, как и для различных газов:

$$\Delta S = 2n(c_v \ln T + R \ln V + S_{ov}) - 2n(c_v \ln T + R \ln 2V + S_{ov}) = 2nR \ln 2. \quad (20)$$

Некоторые авторы считают такой результат ошибочным – состояние не изменилось, а энтропия изменилась. На наш взгляд, такое мнение не обоснованно, поскольку, как сказано выше, есть веские основания утверждать, что при устранении непроницаемой перегородки, разделяющей газ на два объема, состояние системы изменяется¹.

Какой формулой определяется изменение энтропии при смешении тождественных газов, (18) или (20), – определяется тем, какой формулой, (8) или (19), определяется энтропия чистого идеального газа.

Но если в качестве исходной взята какая-то одна из формул – независимо от того, какая именно – то энтропия смешения как различных, так и тождественных газов определяется однозначно.

¹ Кстати, в недавно вышедшей статье [33] «доказывается», что энтропия возрастает при смешении одинаковых газов с равными начальными температурами и давлениями.

Вывод формул для энтропии смешения идеальных газов в классической термодинамике. Выявление слагаемого, поведением которого обусловлен скачок энтропии смешения

Выше говорилось, что в ходе исследования формулировки парадокса Гиббса, в которой говорится о парадоксальном поведении величины энтропии смешения, прежде всего необходимо определить логические основания заключения о парадоксальном скачке энтропии смешения, а для начала – вывести формулу для энтропии смешения, выражающую эту величину через параметры смешиваемых газов.

Чтобы получить наиболее общую формулу, примем, что до смешения газы могут иметь различные температуры, давления и объемы.

При смешении двух различных идеальных газов образуется бинарная смесь. Если температуры газов до смешения равны T_1 и T_2 , то после смешения температуры компонентов смеси равны температуре смеси T_c , которую можно определить на основе формулы Рихмана:

$$T_c = (n_1 c_{v1} T_1 + n_2 c_{v2} T_2) / (n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2}). \quad (21)$$

Для этого случая (с учетом того, что объем смеси равен $V_1 + V_2$) из (8), (14), (15) можно получить:

$$S_I = S_{\text{сн}} = n_1 c_{v1} \ln T_1 + n_2 c_{v2} \ln T_2 + \\ + n_1 R \ln(V_1/n_1) + n_2 R \ln(V_2/n_2) + n_1 S_{\text{ов1}} + n_2 S_{\text{ов2}}, \quad (22)$$

$$S_{II} = S_c = (n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2}) \ln T_c + \\ + R [n_1 \ln(V_1 + V_2)/n_1 + n_2 \ln(V_1 + V_2)/n_2] + n_1 S_{\text{ов1}} + n_2 S_{\text{ов2}}. \quad (23)$$

Преобразуем формулу (23):

$$S_c = (n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2}) \ln T_c + R(n_1 + n_2) \ln[(V_1 + V_2)/(n_1 + n_2)] + \\ + L_x + n_1 S_{\text{ов1}} + n_2 S_{\text{ов2}}, \quad (24)$$

где

$$L_x = -R(n_1 + n_2) \{ [n_1/(n_1 + n_2)] \ln [n_1/(n_1 + n_2)] + [n_2/(n_1 + n_2)] \ln [n_2/(n_1 + n_2)] \}. \quad (25)$$

Если определить:

$$x_i = n_i / (n_1 + n_2), \quad (26)$$

где x_i – мольная доля в смеси i -го газа,

то формула (25) примет вид:

$$L_x = -R(n_1 + n_2)(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (27)$$

Из (3), (21) – (24) следует:

$$\Delta S_c = \{(n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2}) \ln[(n_1 c_{v1} T_1 + n_2 c_{v2} T_2) / (n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2})] - n_1 c_{v1} \ln T_1 - n_2 c_{v2} \ln T_2\} + \\ + \{R(n_1 + n_2) \ln[(V_1 + V_2) / (n_1 + n_2)] - R[n_1 \ln(V_1/n_1) + n_2 \ln(V_2/n_2)]\} + L_x \quad (28)$$

При смешении двух порций газа 1 образуется чистый газ 1. Для этого случая, если начальные параметры порций газа равны, соответственно, T_1 , V_1 и T_2 , V_2 , а количества газа в порциях n_1 и n_2 , из (3), (8), (14), (21) следует:

$$S_I = S_{\text{сп}} = c_{v1}(n_1 \ln T_1 + n_2 \ln T_2) + R[n_1 \ln(V_1/n_1) + n_2 \ln(V_2/n_2)] + (n_1 + n_2) S_{\text{ov1}}, \quad (29)$$

$$S_{II} = c_{v1}(n_1 + n_2) \ln[(n_1 T_1 + n_2 T_2) / (n_1 + n_2)] + (n_1 + n_2) R \ln[(V_1 + V_2) / (n_1 + n_2)] + \\ + (n_1 + n_2) S_{\text{ov1}} \quad (30)$$

$$\Delta S_f = \{c_{v1}(n_1 + n_2) \ln[(n_1 T_1 + n_2 T_2) / (n_1 + n_2)] - c_{v1}(n_1 \ln T_1 + n_2 \ln T_2)\} + \\ + \{R(n_1 + n_2) \ln[(V_1 + V_2) / (n_1 + n_2)] - R[n_1 \ln(V_1/n_1) + n_2 \ln(V_2/n_2)]\}, \quad (31)$$

где ΔS_f – изменение энтропии при смешении тождественных газов.

Как и следовало ожидать, в формулах (22) – (24), (28) (с учетом (25)) и (29) – (31) нет ничего такого, чего не было бы в формулах (3), (8), (14), (15), (21). Поскольку в формулах (28) и (31) имеются члены, зависящие от c_{vi} и начальной температуры газов, а c_{vi} определяется природой газа, величина энтропии смешения как различных, так и тождественных газов в общем случае зависит от природы газа. В силу очевидных особенностей формул (3), (8), (14), (15), формулы (28) и (31) не содержат членов, зависящих от S_{ovi} , а энтропия смешения как различных, так и тождественных газов не зависит от параметров S_{ov1} и S_{ov2} (подобно величине ΔS_i , которая выражается формулой (12)).

Обращаем внимание на то, что величина изменения энтропии при смешении тождественных идеальных газов в общем случае не равна нулю.

Если смешиваемые газы имеют одинаковые начальные температуры, то величины ΔS_c и ΔS_f не зависят от природы газа, поскольку зависящие от c_{vi} слагаемые в ΔS_c и ΔS_f обращаются в нуль.

Если, как это обычно делается при рассмотрении парадокса Гиббса, принять, что у смешиваемых газов равны не только начальные температуры, но и давления (а, значит, как это следует из (5), равны и величины V_i/n_i), то из (28) следует:

$$\Delta S_c = L_x. \quad (32)$$

Если, кроме того, $n_1 = n_2 = 1$, то

$$\Delta S_c = 2R \ln 2. \quad (33)$$

При условии равенства начальных температур и давлений для случая смешения тождественных газов из (31) следует:

$$\Delta S_f = 0. \quad (34)$$

Результаты, аналогичные тем, которые выражаются формулами (22) – (24) и (29) – (31), можно получить в том случае, если вместо формулы (8) использовать формулу (9). Мы не будем их здесь приводить. Укажем только, что при использовании формулы (9) энтропия смеси выражается формулой:

$$S_c = (n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2}) \ln T_c - R(n_1 + n_2) \ln p_c + L_x + n_1 S_{op1} + n_2 S_{op2}, \quad (35)$$

а энтропия компонента смеси формулой:

$$S_i = n_i (c_{pi} \ln T_c - R \ln p_c + S_{opi}) - n_i R \ln x_i. \quad (36)$$

Теперь приступим к исследованию поведения энтропии смешения при переходе от различных к тождественным газам.

Предположим, что переход от смешения различных к смешению тождественных газов происходит путем перехода (превращения) газа 2 в газ 1, т. е. переходом от смешения газов 1 и 2 к смешению двух порций газа 1. При таком условии значение энтропии смешения изменяется от ΔS_c , выражаемого формулой (28), до ΔS_f , выражаемого формулой (31). Рассмотрим, что происходит при этом с различными слагаемыми формулы (28).

В формулах (28) и (31) фигурными скобками выделено по два слагаемых. Первое такое слагаемое в формуле (28) зависит от теплоемкостей и начальных температур газов. При переходе к тождественным газам это слагаемое изменяется скачком только в том случае, если параметр c_{v2} переходит в параметр c_{v1} со скачком. В случае смешения различных газов с равными значениями молярных теплоемкостей это слагаемое при переходе от различных газов к тождественным не изменяется. Если в формуле (28) положить c_{v2} равным c_{v1} , получим первое слагаемое формулы (31). Можно заключить, что особенности поведения этого слагаемого определяется особенностями поведения параметра c_{v2} и особенностями формулы (28), не имеют ничего парадоксального и не имеют никакого отношения к парадоксальному скачку энтропии смешения.

Особенности поведения второго слагаемого в фигурных скобках формул (28) и (31) тоже не имеют отношения к парадоксу Гиббса. Это слагаемое является функцией числа молей и начальных объемов газов, не зависит от свойств газов и при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов не изменяется.

Сопоставляя формулы (32) и (34), а также (28) и (31), можно заключить, что при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов обращается в нуль логарифмический член L_x . Именно скачком L_x до нуля обусловлен скачок величины ΔS_c на величину L_x (в частном случае от $2R\ln 2$ до нуля) при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов.

Анализируя вывод формул для энтропии смешения, можно увидеть, что член L_x имеется в формуле (24) для энтропии смеси и из этой формулы переходит в формулу для энтропии смешения различных идеальных газов (28). Слагаемых, подобных L_x , нет в формулах классической термодинамики для внутренней энергии, теплоемкости, давления или температуры смеси идеальных газов — физических величин, которые при переходе от различных к тождественным газам не испытывают парадоксальных скачков.

Можно поэтому утверждать, что **парадоксальный скачок энтропии смешения на величину L_x (в частном случае от $2R\ln 2$ до 0) при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов обусловлен поведением слагаемого L_x , которое переходит в формулу для энтропии смешения различных газов из формулы для энтропии смеси идеальных газов.** Скачок энтропии смешения ΔS_c не зависит от свойств смешиваемых газов, поскольку L_x изменяется от значения, которое определяется только количествами смешиваемых газов (в соответствии с формулой (25)), до постоянного значения, равного нулю.

Поскольку парадоксальный скачок энтропии смешения обусловлен скачком слагаемого L_x , имеющегося в формуле для энтропии смеси идеальных газов, то формулировка парадокса Гиббса, содержащаяся в кандидатской диссертации Б. М. Кедрова, в которой речь идет об особенности поведения L_x в формуле для энтропии смеси идеальных газов, не просто близка, как было сказано выше, а эквивалентна формулировке, в которой речь идет о скачке энтропии смешения.

Поскольку скачок энтропии смешения, о котором идет речь в парадоксе Гиббса, обусловлен скачком L_x , а L_x , согласно (25), является функцией только количеств газов (n_i), то ошибочными являются утверждения об обусловленности скачка энтропии смешения тем фактом, что «химическое различие двух газов, или вообще двух веществ, не может быть представлено непрерывно изменяющейся величиной» [44, с.237], или тем, что «между различными видами атомов (например, атомами Н и He) нет ника-

кого непрерывного перехода» [26, с.108]. Эти факты не имеют к парадоксальному скачку энтропии смешения идеальных газов никакого отношения, поскольку могут влиять только на различия параметров чистых газов, а параметры чистых газов, от которых зависит энтропия, $-s_i$ или S_{ovi} не входят в формулу (25) и не могут влиять на функцию, которая выражается этой формулой.

Чтобы у некоторых читателей не сложилось ложное впечатление, будто вывод о том, что парадоксальный скачок энтропии обусловлен поведением члена L_x в формуле для энтропии смеси, основан на каком-то искусственном приеме, благодаря которому из формулы, не содержащей члена L_x , получена формула, содержащая L_x , обращаем внимание на то, что формула для энтропии смеси (24), содержащая L_x , тождественна формуле (23) и получена из нее путем тождественных преобразований. Заметим также, что суть парадокса Гиббса в парадоксальном поведении члена L_x усматривал Б. М. Кедров еще в 1929 г. (см. [31, с.23–24]).

Обращаем также внимание на то, что формулы (28), (31) – (34), которыми выражается парадокс Гиббса, получены из формул (3), (8), (14), (15) путем логического вывода. Следовательно, в формулах (28), (31) – (34) не может быть иного содержания, чем то, которое имеется в формулах (3), (8), (14), (15) и иных посылах, использованных в приведенном рассуждении, заключением которого является вывод о скачке энтропии смешения.

Отсюда следуют три важных заключения.

Во-первых, физическими основаниями парадокса Гиббса являются физические основания формул (3), (8), (14), (15) и иных посылок, использованных в рассуждении. Соответственно, область поиска причин парадоксального скачка энтропии смешения является очень узкой. Если бы заключение о скачке энтропии смешения было получено путем обработки экспериментальных данных и о его причинах ничего не было бы известно, его можно было бы объяснять какими угодно факторами, вплоть до влияния лунного света и пятен на Солнце. Но так как заключение о скачке получено в определенном рассуждении, для его объяснения нельзя привлекать ничего, кроме того, что написано выше на страницах 25-26, 32-34. Привлечение другого содержания для объяснения парадоксального скачка L_x есть софистический прием, подобный тому, когда для «объяснения» «уравнения» $2+1=2$, полученного в рамках арифметики, привлекают представления химии, где $2\text{H}_2+\text{O}_2=2\text{H}_2\text{O}$.

Во-вторых, утверждение, будто парадокс Гиббса необъясним в рамках классической термодинамики, влечет заключение, что, по меньшей мере, одна из формул (3), (8), (14), (15), или какая-то иная посылка, использованная в рассуждении, необъяснима в рамках классической термодинамики.

И, в третьих, чтобы логически корректно устранить заключение о скачке энтропии смешения при переходе от различных к тождественным газам, нужно определить величину энтропии смешения, не используя хотя бы одну из формул (3), (8), (14), (15) или какую-то иную посылку, использованную в рассуждении. Если энтропию смешения находят в таком рассуждении, как приведено выше, то устранение заключения о скачке энтропии смешения (смеси) при переходе от различных к тождественным газам будет логически некорректным.

Определение логических оснований заключения о скачке энтропии смешения при переходе от различных к тождественным газам

После того как мы установили, что скачок энтропии смешения при переходе от различных идеальных газов к тождественным обусловлен скачком слагаемого L_x в формуле для энтропии смеси идеальных газов, для определения логических оснований заключения о парадоксальном скачке энтропии смешения необходимо выяснить, какими особенностями каких исходных формул обусловлено появление слагаемого L_x в формуле для энтропии смеси, а также какими посылками известных рассуждений обусловлено обращение L_x в нуль при переходе к тождественным газам.

Анализируя вывод формулы (24) для энтропии смеси, легко заметить, что появление L_x в этой формуле обусловлено, во-первых, тем, что формула (8) содержит слагаемое $-Rn_i \ln n_i$, и, во-вторых, тем, что в силу (15) слагаемые такого вида для различных газов суммируются при определении S_c . (Соответственно, появление L_x в формуле (35) обусловлено тем, что формула (36) содержит слагаемое $-n_i R \ln x_i$, и формулой (15)). Член L_x не зависит от свойств компонентов смеси, поскольку слагаемые $-Rn_i \ln n_i$ (и $-n_i R \ln x_i$) не зависят от свойств газов.

Обратим внимание на роль слагаемых $-Rn_i \ln n_i$ в том, что энтропия смеси содержит член L_x . Именно с тем обстоятельством, что эти слагаемые имеются в формулах для энтропии идеального газа и отсутствуют в формулах для внутренней энергии, теплоемкости, давления идеального газа, связано то, что при переходе к тождественным газам скачок на величину L_x испытывает энтропия смеси (и энтропия смешения) идеальных газов, а не теплоемкость или давление. Ошибочными является утверждения, будто L_x «полностью основан на законе Дальтона» [31, с.49] или будто «физической основой энтропийного члена $R \ln 2$ служил закон Дальтона» [31, с.207]. Появление слагаемых $-Rn_i \ln n_i$ в формуле для энтропии чистого идеального газа (8) не связано с законом Дальтона.

Можно сказать, что «полностью на законе Дальтона» основана аналогичная формуле (15) формула (11), которая, однако, не содержит члена, подобного L_x , поскольку парциальное давление

идеального газа не содержит слагаемого, пропорционального $n_i \ln n_i$.

Теперь установим посылки, которыми обусловлено обращение L_x в нуль при переходе к тождественным газам.

Согласно формулам (25) и (27) (с учетом (26)), полученным на основе формул (8) и (15), L_x является функцией только количеств смешиваемых газов n_1 и n_2 . Рассматривая переход от смешения различных к смешению тождественных газов, мы, подобно другим авторам, предполагали, что этот переход происходит при неизменных количествах газов. Но если n_1 и n_2 не изменяются, то логарифмический член L_x , выражаемый формулами (25) и (27), не должен изменяться. Если бы заключения о скачке энтропии смешения и об обращении L_x в нуль были получены на основе результатов измерений, следовало бы сделать заключение, что формулы (25) и (27), а также теория, на основе которой они получены, неадекватно описывает поведение функции L_x , а также функций S_c и ΔS_c при переходе от различных газов к тождественным.

Но вывод о скачке L_x до нуля получен нами в ходе рассуждений. Мы должны поэтому либо заключить, что этот вывод является логически некорректным, т. к. он не согласуется с формулами (25) и (27), либо указать посылку, использование которой позволяет сделать логически корректное заключение об обращении L_x в нуль при переходе к тождественным газам, причем посылку, логически совместимую с исходными формулами (3), (8), (14), (15), на основе которых получены формулы (25) и (27).

Прежде всего выясним, можно ли вообще согласовать обращение L_x в нуль с формулами (25) и (27).

Согласно формулам (25) и (27), L_x стремится к 0, если величины $n_i/(n_1+n_2)$ (т.е. величины x_i) стремятся к 1 либо 0 (т. е. при $x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 0$; $x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 1$; $x_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0$; $x_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 1$).

Из (26) следует, что для смеси

$$\sum x_i = 1, \quad (37)$$

а для i -го чистого газа величина x_i равна 1.

Можно принять, что для чистого газа 1 величина x_2 равна нулю, а для чистого газа 2 величина x_1 равна нулю. Соответственно, чистый газ можно определить как вид (частный случай) двухкомпонентной смеси, как такую двухкомпонентную смесь, в которой мольная доля одного компонента равна 1, а второго — нулю. Чистый газ можно рассматривать также как такую много-

компонентную смесь, в которой значение одного x_i равно 1, а остальных — нулю.

Рассматривая чистый газ и то, что принято называть смесью, как виды смесей, как качественно однородные объекты, можно обнаружить специфическое количественное различие чистых газов и смесей: для чистых газов x_i постоянны, причем значение одного x_i равно 1, а остальных — нулю, для смесей значения x_i могут изменяться в пределах: $0 < x_i < 1$, с учетом (37).

Далее,

$$x \ln x_{(x=1)} = 0, \quad (38)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} (x \ln x) = 0, \quad (39)$$

откуда следует:

$$\lim_{\substack{x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0}} L_x = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1}} L_x = 0. \quad (40)$$

Следовательно, если переход от смеси к чистому газу осуществляется путем устремления мольной доли одного компонента к 1, а второго — к нулю при постоянном значении сумм Σn_i и Σx_i , то L_x будет стремиться к нулю в соответствии с формулами (25) и (27).

Учитывая (39), можно принять **допущение**:

$$x \ln x_{(x=0)} = 0, \quad (41)$$

с учетом которого

$$L_x(x_1=1, x_2=0) = L_x(x_1=0, x_2=1) = 0, \quad (42)$$

а формула (34) оказывается частным случаем формулы (32) при $x_1=0, x_2=1$ либо $x_1=1, x_2=0$ ¹.

С учетом (41) обращение L_x в нуль при переходе к тождественным газам можно согласовать с формулами (25) и (27), если указать посылку, из которой следует, что мольная доля одного компонента становится равной 1, а второго — нулю в том случае, когда второй компонент становится тождественным первому.

Такой посылкой может быть следующая: **смесь считается смесью, если состоит из различных компонентов; смесь тождественных газов является (надлежит считать) чистым газом.**

¹ Обращаем внимание читателя на то, что исследование того, каким образом функция L_x , выражаемая формулами (25) и (27), может обратиться в нуль, автор предпринял не для обоснования своей особой точки зрения на парадокс Гиббса, а с целью получения математически корректного заключения об обращении L_x в нуль при переходе от различных к тождественным газам.

Особенностью этой посылки обусловлен как скачок энтропии смешения при переходе от различных газов к тождественным, так и то, что этот скачок происходит именно в момент перехода от различных газов к тождественным. Если свойства газов изменяются, а их количества остаются постоянными, то — до тех пор пока сохраняется различие между компонентами смеси — логарифмический член L_x сохраняет постоянное значение: величины x_i и n_i и, соответственно, L_x не зависят от свойств газов. Переход от смеси различных газов 1 и 2 к смеси тождественных газов 1 и 1, в силу названной посылки считается переходом к чистому газу 1, для которого $x_1=1$, $x_2=0$, а величина L_x в силу (38) и (41) обращается в нуль. Поскольку x_1 и x_2 обращаются, соответственно, в 1 и 0 скачком независимо от того, со скачком или без скачка происходит переход от различных газов к тождественным, L_x обращается в нуль тоже скачком, независимо от характера перехода от различных газов к тождественным; как следует из (25), L_x является непрерывной функцией, если x_i — непрерывные величины¹.

Рассматривая логические основания заключения о скачке ΔS_c при переходе к тождественным газам, в качестве основания для заключения о скачке параметров x_1 и x_2 можно использовать и такую посылку: **при смешении тождественных газов образуется чистый газ**. Именно эта посылка была использована нами выше при выводе формул (30) и (31).

Эту посылку явно или неявно используют и другие авторы, когда выводят формулу для энтропии смешения тождественных газов.

Например, И. П. Базаров писал:

«...Для вычисления изменения энтропии при смешении двух порций одного и того же газа надо пользоваться или непосредственно выражением для энтропии химически однородного газа... или видоизмененной теоремой Гиббса...» [2, с.1893; 6, с.70].

О видоизмененной теореме Гиббса будет сказано ниже, а сейчас заметим, что использовать формулу для энтропии химически однородного (чистого) газа в случае **смешения** (т. е. образования смеси) одинаковых газов можно лишь на том основании, что при смеше-

¹ Обращаем внимание на то, что при получении заключения о скачке L_x посылка о переходе одного газа в другой со скачком или о дискретном различии между параметрами газов не использовалась.

нии одинаковых газов образуется чистый (химически однородный) газ.

Однако посылка «при смешении тождественных газов образуется чистый газ» не распространяется на случай перехода от смеси различных газов к чистому газу путем перехода к тождественным компонентам и, соответственно, не может служить основанием для заключения о переходе формулы (24) в формулу (30) при переходе к тождественным газам. В свою очередь, суждение «при смешении тождественных газов образуется чистый газ» следует из суждения «смесь тождественных газов является чистым газом», а проведенный выше анализ демонстрирует неразрывную связь скачков функций ΔS_c и S_c . Поэтому, на наш взгляд, в качестве основания для заключения о скачке величин x_i предпочтительнее использовать посылку «смесь тождественных газов является чистым газом».

Скачок L_x при переходе от различных газов к газам тождественным можно сравнить со скачком суммы углов при преобразовании четырехугольника в треугольник путем преобразования ломаного отрезка, соединяющего три вершины четырехугольника, в отрезок прямой. Сумма углов многоугольника является функцией только числа его углов и не зависит от степени его отличия от другого многоугольника. Используя посылки «четыреугольник является треугольником, если одна из его вершин лежит на прямой, соединяющей две другие вершины», или «четыреугольник надлежит считать треугольником, если один из его углов равен 180° », можно получить заключение о скачке суммы (и числа) углов в тот момент, когда в ходе преобразования четырехугольник примет форму треугольника.

Без использования такого рода посылок нельзя получить заключение о скачке суммы углов, поскольку нет оснований считать четырехугольник, имеющий форму треугольника, треугольником, а не «четыреугольником, один угол которого равен 180° ». Соответственно, без посылки «смесь тождественных газов является чистым газом» (из которой следует, что при переходе к тождественным газам x_i изменяются) нельзя сделать заключение об обращении L_x в нуль при переходе к тождественным компонентам, если, разумеется, не сделать абсурдное допущение, будто функция, выражаемая формулой (27), может обращаться в нуль при значениях x_i , отличающихся от 0 и 1, т. е. может вести себя не так, как это вытекает из формулы (27).

Обратим внимание на следующее обстоятельство. Обнаружить, что скачок энтропии смешения обусловлен скачком параметров x_i при переходе от различных к тождественным газам, автор сумел потому, что, в отличие от подавляющего большинства тех, кто занимался парадоксом Гиббса, вывел общее выражение для изменения энтропии смешения двух идеальных газов, обнаружил, что скачок обусловлен скачком слагаемого L_x до нуля и начал выяснять, каким образом это может произойти, с учетом того, что L_x есть определенная функция, которая выражается формулами (25) или (27).

Разумеется, если поступить так, как поступает большинство — исходить из того, что величина энтропии смешения двух молей различных газов, имеющих одинаковые начальные давления и температуры, равна $2R\ln 2$, а величина энтропии смешения двух молей тождественных газов, имеющих одинаковые начальные давления и температуры, равна нулю, то выявить связь скачка энтропии смешения со скачком параметров x_i невозможно.

Более того, невозможно решить проблему, если сформулировать ее так, как обычно формулируют: для различных газов энтропия смешения равна $2R\ln 2$, а для тождественных нулю. Ведь здесь требуется объяснить невозможное: обращение в нуль не равной нулю постоянной величины. Обсуждать причины скачка энтропии смешения можно только в том случае, когда эта величина рассматривается как величина переменная, причем функция.

Обсуждение различных интерпретаций скачка энтропии смешения (смеси) при переходе от различных к тождественным газам

Сопоставляя формулы (31) и (28), а также (32) и (34), автор заключил, что при переходе от смешения (смеси) различных газов к смешению (смеси) тождественных газов член L_x обращается в нуль. Однако в литературе встречаются и другие интерпретации скачка энтропии смешения.

Согласно Б. М. Кедрову, логарифмический член L_x ($R \ln 2$) «возникает исключительно благодаря парциальным давлениям ... связан только с ними и представляет их в математических уравнениях для энтропии» [31, с.212], «в уравнении S_i однородного газа... этот член отсутствует, ибо составные части тогда не обладают парциальными P_i » [там же, с.49].

Согласно И. П. Базарову, при вычислении энтропии смеси тождественных газов необходимо пользоваться или формулой для энтропии чистого газа (что обсуждалось выше), или «видоизмененной теоремой Гиббса, согласно которой энтропия газовой смеси двух одинаковых порций одного и того же газа равна сумме энтропий обеих порций, когда каждая из них в отдельности занимает весь объем без $2kM \ln 2$ » [2, с.1893; 6, с.70] (в общем случае, соответственно, L_x).

Таким образом, если автор интерпретировал переход формул (28) в (31) и (32) в (34) (в части поведения L_x) как **обращение L_x в нуль**, то, согласно Б. М. Кедрову, этот переход обусловлен **исчезновением L_x** в формуле для энтропии смеси, а, согласно И. П. Базарову – **появлением** в той же формуле слагаемого $-L_x$ (при этом подразумевается, что смесь одинаковых газов характеризуется такими же, отличающимися от 0 и 1, значениями параметров x_1 и x_2 , как и смесь различных газов, из которой она образуется).

Разумеется, такие интерпретации логически допустимы. Но так как при этих интерпретациях подразумевается, что при переходе от различных к тождественным газам изменяются не только значения параметров системы, но и формулы, по которым определяется энтропия системы, то возникает ряд проблем логического характера.

В тех случаях, когда речь идет о физических величинах, появление или исчезновение слагаемых в формулах, которыми они выражаются, может привести к переходу от одной функции к другой. Например, если в формуле для энтальпии $H = U + pV$ исчезнет член pV , то получится формула для внутренней энергии.

Если энтропия смеси является функцией парциальных давлений p_i — параметров, которыми, по мнению Б. М. Кедрова, чистый газ не обладает, то логично заключить, что функция, именуемая энтропией смеси, для чистого газа не существует (как не существует сумма углов окружности). Соответственно, связывая скачок энтропии при переходе от смеси к чистому газу с исчезновением парциальных давлений, необходимо предварительно доказать, что энтропия смеси и энтропия чистого газа — функции одного рода, несмотря на то, что одна является функцией парциальных давлений компонентов, а вторая — функцией полного давления газа. Такого доказательства у Б. М. Кедрова нет.

И. П. Базаров приводит доказательство «видоизмененной теоремы Гиббса» [6, с.315]. Однако если принять его интерпретацию различия формул для энтропии смеси и чистого газа, то можно прийти к заключению, что параметры чистого газа x_i зависят от того, каким образом происходит переход от смеси к чистому газу: путем устремления одного x_i к 1, а второго к нулю, или путем перехода к тождественным компонентам при постоянных значениях x_i . Кроме того, И. П. Базаров писал о скачке изменения парциальной плотности газа при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов [4, с.539; 6, с.70-71]. А так как плотность i -го газа (величина n_i/V_i) зависит от n_i , то скачку изменения плотности должен соответствовать скачок изменения n_i и x_i , чему противоречит использование видоизмененной теоремы Гиббса, поскольку ее применение предполагает постоянство n_i и x_i при переходе к тождественным газам. Поэтому представляется наиболее логичным принять допущение (41) и считать, что при переходе от различных газов к тождественным L_x обращается в нуль.

В то же время рассуждения Б. М. Кедрова и И. П. Базарова подтверждают сделанный выше вывод, что для получения заключения о скачке энтропии смешения при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов недостаточно только формул (3), (8), (14), (15). На основе этих формул можно получить только заключение о переходе первого слагаемого в фигурных скобках формулы (28) в аналогичное слагаемое формулы (31).

А чтобы получить заключение о скачке энтропии смешения, обусловленном скачком слагаемого L_x , необходима **еще одна посылка** – такая, какая была принята автором настоящей монографии, либо такие, какие использовались Б. М. Кедровым и И. П. Базаровым.

Но при любой интерпретации различия формул (28) и (31) заключение о скачке энтропии смешения получается без использования допущения о существовании дискретных различий между параметрами смешиваемых газов, следовательно, допущение о возможности непрерывного перехода от одного газа к другому не приведет к устранению заключения об указанном скачке.

В работах И. П. Базарова и Б. М. Кедрова [2, 6, 31] много внимания уделяется обоснованию того, почему смесь тождественных газов необходимо считать чистым газом и нельзя считать смесью. Мы не будем обсуждать этот вопрос как относящийся к физическим основаниям парадокса Гиббса. Выскажем только **мнение**: подобно тому, как невозможно доказать, что четырехугольник нельзя считать четырехугольником, если один из его углов равен 180° , невозможно доказать на основе фактов, что смесь одинаковых газов нельзя считать смесью ¹. В то же время, если в теории используются формулы (8)–(10), (15), но нет запрета рассматривать чистый идеальный газ как смесь тождественных газов, то энтропия чистого идеального газа не будет однозначной функцией состояния, поскольку тогда для одного и того же состояния идеального газа можно получать различные значения энтропии, приписывая газу различные значения x_i , сумма которых равна 1.

С нарушением этого запрета связаны формулировки парадокса Гиббса, которые касаются вроде бы особенностей применения теоремы Гиббса об энтропии смеси идеальных газов.

Согласно (8) и (15), энтропия смеси xn и $(1-x)n$ (соответственно n) молей одного и того же газа равна

$$S(xn, V, T) + S((1-x)n, V, T) = S(n, V, T) + L_x, \quad (43)$$

где $S(n, V, T)$ – величина, определяемая формулой (8).

Этот результат противоречит формуле (8). Обнаружив это противоречие, Ван-дер-Ваальс и Констамм написали:

«...кажется, что наш общий принцип для вычисления энтропии (принцип аддитивности энтропии (теорема Гиббса), выражаемый формулой (15) – В.И.) всегда применим к двум количествам различ-

¹ На основе фактов в химии доказывают различие смесей и химических соединений.

ных газов, но не применим к отдельным порциям одного и того же газа» [12, с.199].

Это противоречие обусловлено тем, что при вычислении энтропии одного состояния одной и той же системы один раз принимается $x_1=1$, $x_2=0$, а второй раз — $0 < x_i < 1$, а энтропия системы, будучи определенной функцией, при таком изменении параметра изменяется, в силу того, что $(n_1+n_2)\ln(n_1+n_2) \neq n_1\ln n_1+n_2\ln n_2$. Подобным образом можно прийти к противоречию, вычисляя сумму углов, если одну и ту же геометрическую фигуру рассматривать то как треугольник, то как четырехугольник с одним углом, равным 180° .

Поскольку так называемая свободная энергия F связана с энтропией соотношением $F = U - TS$, а смешение идеальных газов происходит при постоянных T и U , некоторые математические свойства величины F смеси идеальных газов аналогичны математическим свойствам энтропии смеси. В частности, то, что значение свободной энергии газа зависит от того, рассматривается он как чистый газ или как смесь одинаковых газов [38, 39], связано с тем, что для одной и той же системы принимается один раз $x_1=1$, $x_2=0$, а другой раз — $0 < x_i < 1$.

Подобные противоречия не возникнут, а S и F будут определяться однозначно, если смесь тождественных газов принято считать чистым газом.

С другой стороны, рассмотрение чистого газа как смеси не повлияет на вычисление его теплоемкости или внутренней энергии, подобно тому, как рассмотрение треугольника как четырехугольника не приводит к противоречию при определении его площади или периметра. Это еще раз демонстрирует то обстоятельство, что появление парадокса Гиббса неразрывно связано с тем, что формула для энтропии идеального газа содержит слагаемое вида $n_i R \ln n_i$ — обстоятельство, которое почти всеми упускается из виду.

О дискуссии И. П. Базарова с В. Л. Любошицем и М. И. Подгорецким по поводу парадокса Гиббса и его устранения

Основываясь на изложенных выше результатах, можно высказаться совершенно определенно по спорным вопросам, обсуждавшимся в дискуссии по поводу парадокса Гиббса, в которой участвовали, с одной стороны – И. П. Базаров, а с другой – В. Л. Любошиц и М. И. Подгорецкий (см. [2, 3, 6, 18, 40, 41]).

В этой дискуссии, в частности, обсуждался вопрос об отношении к парадоксу Гиббса случая **смещения газов с различными давлениями** (и равными начальными температурами). По мнению В. Л. Любошица и М. И. Подгорецкого, то обстоятельство, что в этом случае энтропия является непрерывной функцией давлений, демонстрирует возможность устранения парадоксального скачка в случае газов с плавно изменяющимися параметрами близости [41, с.1897]. По мнению И. П. Базарова, случай смещения газов с различными начальными давлениями не имеет отношения к парадоксу Гиббса, поскольку относится к другому виду смещения – процессу Гей-Люссака [2, с.1893-1894; 6, с.315-316]. Этот спор легко разрешается на основе проведенного выше анализа.

Из формул (28) и (31) следует, что изменение энтропии при смещении как различных, так и тождественных газов с различными начальными давлениями и равными температурами равно сумме L_x и второго слагаемого в фигурных скобках формул (28) и (31), которое зависит от соотношения начальных давлений газов. То обстоятельство, что второе слагаемое в фигурных скобках непрерывно стремится к нулю при непрерывном стремлении к нулю разности начальных давлений газов, разумеется, не имеет никакого отношения к парадоксу Гиббса, появление которого, как показано выше, связано со слагаемым L_x .

Те же оппоненты дискутировали по вопросу об отношении к парадоксу Гиббса особенностей поведения энтропии смещения в **случае смещения смесей**. Согласно В. Л. Любошицу и М. И. Подгорецкому, то обстоятельство, что энтропия смещения смесей непрерывно переходит в нуль при непрерывном переходе от смещения различных к смешению тождественных смесей, демонстрирует возможность устранения скачка для газов с плавно изменяющимися параметрами различия [18, с.53-56; 40, с.547-

548; 41, с.1897]. По мнению И. П. Базарова, случай смешения смесей не имеет отношения к парадоксу Гиббса, т.к. обусловлен процессом Гей-Люссака [2, с.1894; 6, с.316-317].

Чтобы разобраться в этом вопросе, запишем выражение для энтропии смешения двух бинарных смесей и проанализируем ее поведение при сближении состава смесей.

Пусть первая смесь содержит n_{11} молей газа 1 и n_{12} молей газа 2, вторая, соответственно, n_{21} молей газа 1 и n_{22} молей газа 2. После смешения образуется смесь, содержащая n_1 молей газа 1 и n_2 молей газа 2.

Для упрощения анализа предположим, что смешиваемые смеси имеют одинаковые начальные температуры, давления и объемы, и что $n_1 = n_2 = 1$.

При таких допущениях $n_{11} + n_{12} = n_{21} + n_{22} = 1$; $x_{11} = x_{22}$; $x_{12} = x_{21}$; $x_{11} + x_{12} = x_{21} + x_{22} = 1$; для тождественных смесей $x_{11} = x_{22} = x_{12} = x_{21} = 0,5$.

С учетом перечисленных допущений из (3), (8), (14), (15), (24), (25) следует:

$$\begin{aligned} \Delta S_{cc} &= L_x - (L_{x_1} + L_{x_2}) = \\ &= (n_1 + n_2)R \ln(n_1 + n_2) + R(n_{11} + n_{12})(x_{11} \ln x_{11} + x_{12} \ln x_{12}) + \\ &\quad + R(n_{21} + n_{22})(x_{21} \ln x_{21} + x_{22} \ln x_{22}) = \\ &= 2R(\ln 2 + x_{11} \ln x_{11} + x_{12} \ln x_{12}) = \\ &= 2R[\ln 2 + x_{11} \ln x_{11} + (1 - x_{11}) \ln(1 - x_{11})], \end{aligned} \quad (44)$$

где ΔS_{cc} – энтропия смешения смесей; L_{x_j} , x_{j_i} – параметры j -той смеси в начальном состоянии системы; n_i , x_i , L_x – параметры смеси, образовавшейся после устранения перегородки.

Для случая смешения чистых газов 1 и 2: $x_{11} = x_{22} = 1$; $x_{21} = x_{12} = 0$ и, с учетом (41), формула (44) переходит в формулу (33).

Как следует из (44), при непрерывном сближении составов первой и второй смеси, т. е. при непрерывном стремлении величин x_{11} , x_{12} , x_{21} , x_{22} к 0,5, функция ΔS_{cc} непрерывно стремится к нулю и при переходе от смешения различных к смешению одинаковых смесей обращается в нуль без скачка (формула (44) переходит в формулу (34)).

Нетрудно заметить, что такое отличие поведения ΔS_{cc} от ΔS_c обусловлено тем, что формула (44), в отличие от формул (32) и (33), содержит отличающиеся от нуля и зависящие от состава смесей слагаемые L_{x_1} и L_{x_2} . Появление этих отличающихся от нуля слагаемых в формулах для энтропии смесей обусловлено тем, что для смесей – в отличие от чистых газов – параметры x_i отличаются от 1 и могут изменяться. Таким образом, случай смешения сме-

сей принципиально отличается от случая смешения чистых газов и не имеет отношения к парадоксу Гиббса¹.

В.Л.Любошиц и М.И.Подгорецкий посвятили ряд работ обоснованию тезиса:

«когда параметры близости (смешиваемых газов, — В.И.) могут изменяться непрерывно, ...величина ΔS также меняется непрерывно и не испытывает никакого скачка при переходе от близких газов к одинаковым» [18, с.53].

В качестве примера таких газов они называли поляризованные газы и утверждали, что энтропия смешения таких газов ΔS является непрерывной функцией непрерывного параметра близости — угла между направлениями поляризации (см. [18, 40, 41]) и что при непрерывном переходе этого угла в нуль ΔS без скачка обращается в нуль — «парадокс Гиббса исчезает» [41, с.1898] (см. также [18, 40]). Вывод об исчезновении парадокса Гиббса авторы основывают на соответствующих формулах.

Обратим внимание на то, что при выводе этих формул В. Л. Любошиц и М. И. Подгорецкий использовали не только формулы вида (1) — (8), но и следующую посылку:

«с макроскопической точки зрения газ, содержащий N атомов с поляризацией P , представляет собой некогерентную смесь...» [40, с.549] (см. также [18, с.59]).

На основании этой посылки энтропию газа, содержащего поляризованные атомы В. Л. Любошиц и М. И. Подгорецкий определили по формуле для энтропии смеси различных газов [18, с.58; 40, с.549].

Таким образом, выводы о зависимости энтропии смешения от угла между направлениями поляризации и, соответственно, «исчезновение парадокса Гиббса» у этих авторов обусловлены не только особенностями поведения параметров поляризованных газов, но и приписыванием чистым газам специфических особенностей смесей — переменности и отличия от 1 величин x_i , а

¹ Еще раз подчеркнем: дело не в том, что в исторически первой формулировке парадокса Гиббса «говорится прежде всего не о смешении смесей, но однородных газов» [56, с.75]. Случай смешения смесей не имеет отношения к парадоксу Гиббса потому, что смеси, в отличие от чистых газов, характеризуются переменными параметрами x_i , а формула энтропии смешения смесей содержит слагаемые, которых нет в формуле для энтропии смешения чистых газов.

также использованием для определения энтропии чистого газа формулы вида (24) вместо формулы вида (8).

Разумеется, такой способ устранения парадокса Гиббса, при котором, наряду с декларируемым допущением о существовании непрерывного перехода от одного газа к другому, производится замена одной исходной формулы другой, а чистым газам приписываются специфические особенности смесей, является логически некорректным.

Таким образом, в дискуссии с В. Л. Любошицем и М. И. Подгорецким по всем рассмотренным вопросам И. П. Базаров оказался прав. Однако он не сумел привести убедительные аргументы в подтверждение своей точки зрения, поскольку не уделил должного внимания математической стороне парадокса Гиббса.

О парадоксе Гиббса в статистической термодинамике, квантовой механике, теории информации...

Парадокс Гиббса был сформулирован в рамках классической термодинамики, и его объяснение сначала искали в рамках этой теории. Затем, поскольку парадокс воспринимали как вывод, противоречащий фактам, для его объяснения (решения) начали привлекать представления других теорий, что подробно описано в монографии С. Д. Хайтуна [56].

Однако, поскольку в парадоксе Гиббса речь идет о выводе, полученном в определенных рассуждениях, основанных на определенных посылах, объяснение парадокса Гиббса в рамках какой-либо теории не может служить объяснением этого парадокса, если он получен в рамках другой теории.

Но так как математические соотношения, как и законы логики, имеют силу для любой теории, можно ожидать, что математические и логические аспекты парадокса Гиббса, получаемого в различных теориях, если не тождественны, то подобны. В связи с этим, основываясь на результатах рассмотрения парадокса Гиббса в рамках классической термодинамики, выскажем ряд замечаний о формулировках этого парадокса, получаемых различными авторами в рамках статистической термодинамики, квантовой механики, теории информации.

Вот одна из формулировок парадокса Гиббса в рамках статистической термодинамики:

«Как известно, в стандартном статистическом подходе аддитивное выражение для энтропии получается после деления статсуммы на $M!$ где M — число одинаковых частиц... Если все частицы одинаковы, то статсумму следует делить на $M!$, если есть два сорта частиц, то ее следует делить на $N_1!N_2!$. Трудность возникнет, когда при сближении свойств частиц $N_2!$ скачком меняется до нуля и $(N_1+N_2)!$ не является пределом $N_1!N_2!$ по плавно меняющемуся параметру, различающему частицы. Данная особенность порождает скачкообразное изменение энтропии...» [20, с.517, 21; 22, с.46-47].

Математически скачок энтропии при переходе от смеси к чистому газу обусловлен в данном случае тем, что деление на $(N_1! N_2!)$ при определении энтропии смеси при переходе к тождественным компонентам заменяют делением на $(N_1 + N_2)!$ (как для чистого газа). Такая замена будет логически корректной, ес-

ли используется посылка: смесь тождественных газов является чистым газом.

В монографии [18] парадокс Гиббса в рамках статистической термодинамики формулируется следующим образом.

«В больцмановском случае, как бы ни были близки по своим свойствам газы А и В, энтропия смеси N_1 атомов А и N_2 атомов В равна

$$S = kN_1 \ln(V/N_1) + kN_2 \ln(V/N_2) + (N_1 + N_2)f(T),$$

где $f(T)$ - функция, не зависящая от объема и числа частиц. В то же время энтропия смеси $(N_1 + N_2)$ полностью тождественных атомов равна

$$S' = k(N_1 + N_2) \ln[V/(N_1 + N_2)] + (N_1 + N_2)f(T),$$

т.е. $S \neq S'$ [18, с.86].

И здесь перейти от первой формулы ко второй можно логически корректно только в том случае, если используется посылка «смесь тождественных газов надлежит считать чистым газом». Заметим, что приведенные здесь формулы подобны формулам (23) и (30), полученным в рамках классической термодинамики, поскольку в рамках статистической термодинамики получаются формулы для энтропии чистого идеального газа, содержащие слагаемые вида $kN_i \ln N_i$ ($Rn_i \ln n_i$), а энтропия смеси определяется как сумма энтропий компонентов. Соответственно, парадокс Гиббса, получаемый в рамках статистической термодинамики, математически эквивалентен парадоксу, получаемому в рамках классической термодинамики.

Скачок энтропии смешения в рамках квантовой статистики подробно исследовал С. Д. Хайтун. Он пришел к выводу, что указанный скачок состоит из двух слагаемых. Первое зависит от природы смешиваемых газов и не является парадоксальным, а второе – парадоксальное – равно $kM \ln 2$ в случае смешения равных количеств газов, взятых при одинаковых начальных давлениях и температурах [56, с.68-78]¹. Учитывая результаты анализа логических оснований парадокса Гиббса в рамках классической термодинамики и то обстоятельство, что значение указанного парадоксального слагаемого совпадает с тем, которое получается

¹ С. Д. Хайтун подчеркивает, что «независящее от рода газов собственно парадоксальное слагаемое существует для энтропии и не существует, скажем, для энергии и давления, что и говорит о специфичности поведения энтропии по сравнению с этими термодинамическими величинами» [56, с.69].

в рамках классической термодинамики, можно утверждать, что появление парадокса Гиббса в рамках квантовой механики имеет те же логические основания, что и в рамках классической термодинамики, в частности, использование формул для энтропии идеального газа, содержащих слагаемые $kM \ln N$, и определение энтропии смеси как суммы энтропий компонентов смеси.

Ю. С. Варшавский и А. Б. Шейнин рассматривают парадокс Гиббса в статье «Об энтропии систем, содержащих трудно различимые компоненты». В самом начале статьи авторы провозглашают посылки, основанные на теории информации:

«Мерой информации, отсутствующей в макроскопическом описании системы, является ее энтропия... Для многокомпонентных систем характерна неопределенность еще одного типа, именно, неопределенность относительно принадлежности данной частицы к тому или иному компоненту. Этой дополнительной неопределенности соответствует известный логарифмический член в выражении энтропии» [13, с.1099].

Затем они формулируют парадокс Гиббса как утверждение о скачке энтропии смешения двух идеальных газов (для различных газов $\Delta S = R \ln 2$, для двух порций одного газа $\Delta S = 0$) [13, с.1099].

После этого авторы начинают рассуждение, в результате которого устраняют заключение о скачке энтропии смешения. В рассуждении используется положение об опознающем устройстве, а величину энтропии смешения определяют как величину, пропорциональную разности в количествах информации, получаемых с помощью опознающего устройства до и после смешения.

Основываясь на этих положениях, авторы приходят к заключениям, что если газы тождественные, то $\Delta S = 0$, если настолько отличаются друг от друга, что устройство распознает их безошибочно, то $\Delta S = R \ln 2$, а если трудно различимы, то

$$\Delta S = R \ln 2 [1 + w \log_2 w + (1-w) \log_2 (1-w)],$$

где w – вероятность ошибки [13, с.1100].

Они заключают, что последнее выражение «обеспечивает непрерывный переход между этими предельными случаями ($\Delta S = 0$ и $\Delta S = R \ln 2$. – В. И.), устраняя тем самым затруднения, связанные с парадоксом Гиббса» [там же]. Они также утверждают, что «Парадокс Гиббса оказывается тривиальным следствием... постулированной прерывности в степени различимости газов» [13, с.1101].

Разумеется, такие выводы, противоречащие выводам, получаемым в рамках классической термодинамики, Ю. С. Варшавский и А. Б. Шейнин получили потому, что исходили из иных посылок и применяли иные исходные формулы, чем при рассмотрении парадокса Гиббса в рамках классической термодинамики.

Нельзя не согласиться с утверждением В. Л. Любошица и М. И. Подгорецкого:

«...Сведения о состоянии системы ни в коем случае нельзя смешивать с самим ее состоянием, и, следовательно, информационная энтропия не совпадает с термодинамической энтропией системы. Последняя является функцией состояния системы и полностью определяется этим состоянием, в то время как первая зависит еще и от свойств применяемого «опознающего устройства». Поэтому даже правильные сами по себе информационные построения, привлекающие неидеальные «опознающие устройства», не имеют прямого отношения к поведению термодинамической энтропии смешивания и не могут, следовательно, помочь в решении *термодинамического парадокса Гиббса*» [18, с.50].

С. Д. Хайтун применил к рассмотрению парадокса Гиббса операциональные представления. Он, в частности, писал:

«“Операционализация” понятия энтропии означает, по сути дела, обобщение этого понятия, когда энтропия перестает уже относиться к одной лишь физической системе, но относится к системе объект-прибор. Таким образом, операциональная энтропия не есть только функция состояния объекта, но есть функция состояния системы объект-прибор» [56, с.18].

Разумеется, можно определить энтропию так, что она будет функцией состояния не объекта, а системы объект-прибор. Но так как парадокс Гиббса получается путем логического вывода на основе определенных посылок, то, используя новые определения энтропии, получают какие-то решения (объяснения) новых парадоксов Гиббса, уходя все дальше от той проблемы, обсуждение которой началось более 100 лет назад.

Устранение заключения о парадоксальном скачке энтропии смешения в рамках классической термодинамики

Поскольку парадоксальные особенности поведения энтропии смешения (и энтропии смеси) идеальных газов обусловлены поведением логарифмического члена L_x в формуле для энтропии смеси, а появление последнего связано с особенностями формул (8) – (10), (14), (15), используемых при нахождении энтропии смешения (смеси), то логически корректно устранить заключение о парадоксальном скачке в рамках классической термодинамики можно только в том случае, если вместо указанных формул будут использованы иные формулы, полученные корректно в рамках классической термодинамики ¹.

Формулы (8) – (10), (14), (15) выражают абсолютные значения энтропии термодинамических систем. В классической термодинамике абсолютное значение энтропии можно определить, используя третий закон термодинамики, согласно которому энтропия чистого вещества – идеального кристалла – при абсолютном нуле температуры ($T=0$) равняется нулю.

Исследуем, к каким заключениям можно прийти, если при определении энтропии смешения идеальных газов использовать третий закон термодинамики.

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

$$S_i = \int_0^T \delta Q_p / T. \quad (45)$$

где Q_p – количество теплоты, поглощаемая системой при постоянном давлении.

Если учесть, что при изменении температуры в системе могут происходить фазовые переходы, то абсолютная величина энтро-

¹ Альтернативным является обсуждавшийся выше логически некорректный способ, при котором для определения энтропии чистых газов применяется формула для энтропии смеси, а чистым газам приписываются специфические свойства смесей – переменность состава и отличие от 1 мольной доли основного вещества.

пии i -го чистого вещества, являющегося при $T=0$ идеальным кристаллом, равняется:

$$S_i = \int_0^T dH/T + \Sigma(\Delta H_{ik\phi}/T_{k\phi}) = \int_0^T (C_{pi}/T)dT + n_i \Sigma(\Delta H_{ik\phi}/T_{ik\phi}). \quad (46)$$

где H – энтальпия системы; $\Delta H_{ik\phi}$ – изменение энтальпии в k -м фазовом переходе, а $T_{ik\phi}$ – температура k -го фазового перехода¹.

Формулу (46) можно применить для определения энтропии вещества, которое при данных $T \geq T_i$ и p является идеальным газом. Разумеется, при понижении температуры при постоянном давлении такое вещество становится неидеальным (реальным) газом (при $T < T_i$), при дальнейшем понижении температуры – жидкостью, наконец, твердым телом.

При $T = T_i$ энтропию такого чистого вещества можно определять по формулам (9) и (46), из которых следует:

$$S_{0PI} = \int_0^{T_i} (C_{pi}/T)dT + n_i \Sigma(\Delta H_{ik\phi}/T_{ik\phi}) - c_{pi} \ln T_i + R \ln p_i. \quad (47)$$

Для энтропии системы, являющейся при $T \geq T_i$ и p смесью идеальных газов, из (46) получаем:

$$S_c = \int_0^T (C_{pc}/T)dT + n_i \Sigma(\Delta H_{ck\phi}/T_{ck\phi}) + S_{c0}. \quad (48)$$

где C_{pc} – теплоемкость смеси, $\Delta H_{ck\phi}$ – изменение энтальпии в k -м фазовом переходе смеси, $T_{ck\phi}$ – температура k -го фазового перехода смеси, S_{c0} – энтропия смеси при $T=0$.

S_{c0} может отличаться от нуля².

Для системы, состоящих из разделенных непроницаемой перегородкой двух различных газов, температуры которых равны,

$$\delta Q_{p1} = \delta Q_{p1} + \delta Q_{p2}. \quad (49)$$

Из (49) и (45) следует (14).

Для энтропии смешения двух идеальных газов, имеющих одинаковые начальные температуры и давления, взятых в количестве по одному молю, из (3), (46), (48), (49) получаем:

¹ Если в системе не происходят фазовые переходы, то $\delta Q_p = C_p dT$.

Для фазовых переходов $\delta Q_p = \Delta H_{ik\phi}$

² По мнению С. Д. Хайтуна, «При $T=0$ энтропия смеси равна нулю лишь при условии отсутствия парадоксального слагаемого в энтропии смешения» [56, с.72].

$$\Delta S_c = \int_0^T \{[(c_{pc} - (c_{p1} + c_{p2}))/T]\} dT + \Sigma(\Delta H_{ckf}/T_{ckf}) - \Sigma\Sigma(\Delta H_{ikf}/T_{ikf}) + S_{co}. \quad (50)$$

Несложно убедиться в том, что энтропия смешения двух идеальных газов, выраженная формулой (50), не имеет тех особенностей поведения, о которых речь идет в парадоксе Гиббса.

Согласно (50), величина энтропии смешения идеальных при температуре T газов зависит от различия в поведении функций c_{pc} , c_{p1} , c_{p2} , ΔH_{ckf} , ΔH_{ikf} в интервале температур $0 - T$. Это поведение сложным образом зависит от отличий между газами, поскольку при низких температурах газы и их смеси не являются идеальными, тем более в конденсированном состоянии. Известно, что чем ближе по своим свойствам компоненты смеси, тем ближе значения c_{pc} и $(c_{p1} + c_{p2})$; $\Sigma(\Delta H_{ckf}/T_{ckf})$ и $\Sigma\Sigma(\Delta H_{ikf}/T_{ikf})$. Следовательно, при определении энтропии газов и смесей на основе третьего закона термодинамики величина энтропии смешения зависит от рода газов. Соответственно, не возникает вопрос о независимости энтропии смешения от рода газов, который, по мнению С. Д. Хайтуна [56, с.24], является неотъемлемой частью парадокса Гиббса. Если принять, что смешиваемые газы имеют одинаковые объемы, то формула (50) не перейдет в формулу (17).

Идеальными являются смеси оптических изомеров, а также изотопов [37, с.308]. Для таких пар смешиваемых различных газов величина ΔS_c , определяемая по формуле (50), равна нулю.

Если величина ΔS_c имеет какие-либо особенности поведения при сближении свойств смешиваемых газов, и переходе от различных газов к тождественным, то, как следует из формулы (50), они могут быть обусловлены только особенностями поведения величин c_{pc} , c_{p1} , c_{p2} , ΔH_{ckf} , ΔH_{ikf} . В частности, скачок энтропии смешения при переходе от различных к тождественным газам может иметь место только в том случае, если какая-то из указанных величин изменяется скачком. Соответственно, определенная с использованием третьего закона термодинамики энтропия смешения не может иметь никаких особенностей поведения, не связанных с особенностями поведения теплоемкости, энтальпии или внутренней энергии идеальных газов.

Таким образом, если при определении энтропии идеальных газов и их смесей исходить из третьего закона термодинамики, то выводы об особенностях поведения энтропии смешения идеальных газов, составляющие содержание парадокса Гиббса, получить невозможно. Соответственно, применяя третье начало

термодинамики для определения энтропии идеальных газов, можно устранить парадокс Гиббса в рамках классической термодинамики.

К такому же выводу — об устранении парадокса Гиббса при использовании для определения энтропии идеальных газов и смесей идеальных газов третьего закона термодинамики, но другим путем, пришел ранее В. А. Эткин [63; 64, с.165-177]. Об его исследовании будет сказано ниже.

Парадокс Гиббса – следствие некорректного определения энтропии смеси идеальных газов

В связи с тем, что результаты, полученные с использованием третьего закона термодинамики, противоречат результатам, полученным на основе формул (9), (14), (15), по меньшей мере одна из этих формул не согласуется с третьим законом термодинамики. Выше было показано, что формулы (9) и (14) согласуются с третьим законом термодинамики. Можно предположить, что с третьим законом термодинамики не согласуется формула (15), которая выражает теорему Гиббса об энтропии смеси идеальных газов.

В пользу такого предположения говорит то обстоятельство, что для случая смешения тождественных газов, когда теорема Гиббса не используется, результаты, полученные на основе формулы (49) и на основе формул (3), (9), (15), совпадают: в том и другом случае получается $\Delta S_c = 0$.

Несложно убедиться в том, что, используя третье начало термодинамики, невозможно вывести формулу, выражающую теорему Гиббса.

Если представить смесь идеальных газов, имеющих равные парциальные давления, то энтропия каждого чистого газа, имеющего данное давление и объем, выразится формулой (46), энтропия смеси формулой (48). Чтобы теорема Гиббса была истинной, необходимо, чтобы для любых пар идеальных газов выполнялось равенство:

$$\int_0^T [C_{p1} + C_{p1}]/T dT + \Sigma(\Delta H_{kф}/T_{kф}) = \int_0^T (C_{pc}/T) dT + n_i \Sigma(\Delta H_{ckф}/T_{ckф}) + S_{c0}. \quad (51)$$

Это равенство ниоткуда не следует. Таким образом, так называемая теорема Гиббса об энтропии смеси невыводима из начал термодинамики.

Но ведь теорему Гиббса об энтропии смеси идеальных газов доказывают – может возразить читатель. Рассмотрим эти доказательства.

У многих авторов (см. например [6, с.69; 18, с.14-15; 31, с.152-153]) можно прочесть, что теорема Гиббса доказывается на основе закона Дальтона (формула (11)).

Однако нам не встретилась ни одна работа, в которой было бы показано, как из закона Дальтона, уравнений состояния иде-

ального газа, начал термодинамики, формул для энтропии чистого идеального газа (формул (1) – (11)) можно получить формулу (15). Это неудивительно. Исходя из формул (1), (5) – (10), и полагая, что теплоемкость смеси равна сумме теплоемкостей компонентов ($c_c = c_1 + c_2$) можно получить только формулу, выражающую изменение энтропии смеси при изменении состояния смеси через изменения энтропии компонентов:

$$\Delta S_c = \Delta S_1 + \Delta S_2, \quad (52)$$

Из формулы (53) формула (15) не следует.

Ряд авторов доказывают теорему Гиббса, рассматривая обратимое смешение двух газов при помощи полупроницаемых перегородок.

Но, во-первых, предположение о существовании таких перегородок для любых пар газов, на наш взгляд, более сомнительно, чем существование демона Максвелла – различить и разделить линейные молекулы-изомеры $C_{20}H_{41}Cl$, отличающиеся тем, что в одной атом хлора связан с 10-м атомом углерода, а в другой – с 11-м, намного сложнее, чем молекулы, имеющие скорости 400 и 600 м/с.

Во-вторых, и это главное, если такие перегородки и существуют, то, осуществив обратимое смешение различных газов, можно доказать формулы (16) или (17), из которых теорема Гиббса, выражаемая формулой (15), не следует.

У самого Гиббса уравнение, выражающее теорему Гиббса, выводится в разделе «Фундаментальные уравнения идеальных газов и газовых смесей» работы «О равновесии гетерогенных веществ» [19, с.152-166] следующим образом.

Исходя из закона Дальтона (13) и выражения для дифференциала давления смеси вида:

$$dp = (S_c/V)dT + \Sigma(n_i/V)dm_i,$$

Гиббс получает выражение вида

$$dp = (\Sigma S_i/V)dT + \Sigma(n_i/V)dm_i.$$

Поскольку в выражении для дифференциала давления смеси величина ΣS_i играет ту же роль, что и величина энтропии в выражении для дифференциала давления идеального газа, Гиббс заключает, что величина ΣS_i есть энтропия смеси [19, с.158]. Заключение необоснованное. Из того, что величина ΣS_i в одном отношении ведет себя подобно энтропии (занимает в одном уравнении то место, которое в аналогичном уравнении занимает энтропия), не следует, что она является энтропией.

Можно поэтому заключить, что так называемая теорема Гиббса в действительности является не теоремой, а аксиомой, которая логически несовместима с третьим законом термодинамики.

Теперь покажем, каким образом отождествление суммы энтропий компонентов смеси с энтропией смеси приводит к различным формулировкам парадокса Гиббса.

Энтропия – функция состояния. Соответственно, для определенной термодинамической системы – определенная функция параметров состояния системы.

Энтропия i -го идеального газа – определенная функция его температуры T_i , теплоемкости c_i , объема V_i , давления p_i , числа молей n_i , числа молекул N_c , которая выражается эквивалентными формулами (8) – (10).

Формулы (8) – (10) в классической термодинамике получают, исходя из начал термодинамики (формулы (1), (2), (4)), уравнений состояния идеального газа (5) и (7) и формулы (6) для работы, совершаемой идеальным газом.

Смеси идеальных газов характеризуются такими же параметрами, как и чистые газы – T , c , V , p , n – и, кроме того, мольными долями компонентов x_i , и парциальными давлениями компонентов p_i . Формулы (1), (2), (4) – (7), на основе которых для чистых идеальных газов получают формулы (8) – (10), справедливы и для смесей идеальных газов.

Можно поэтому ожидать, что энтропия смеси идеальных газов выражается формулами (8) – (10), в которых T_i , c_i , V_i , p_i , n_i , N_i означают соответствующие параметры смеси. Во всяком случае, вполне понятно, что функция состояния смеси идеальных газов, выражаемая такими формулами, характеризует смесь идеальных газов в таком же отношении, как функция состояния идеального газа, выражаемая формулами (8) – (10), характеризует идеальный газ.

Однако энтропию смеси идеальных газов S_c определяют иначе, чем энтропию чистых газов – используя аксиому, выражаемую формулой (15) (так называемую теорему Гиббса).

В силу обсуждавшихся выше особенностей формул (8), (9), (15), получаемые при этом формулы (24) и (35) для энтропии смеси, в отличие от формул (8) и (9), содержат парадоксальный член L_x , равный $R((n_1+n_2)\ln(p_1+p_2)-n_1\ln p_1-n_2\ln p_2)$ или $R((n_1+n_2)\ln(n_1+n_2)-n_1\ln n_1-n_2\ln n_2)$.

Поскольку формулы (24) и (35) применяют для смесей, а формулы (8) и (9) для чистых газов, наличие в формулах (24) и

(35) члена L_x рассматривается как проявление особенности смесей.

Противоречие формул (24) и (8), а также (35) и (9) обнаруживается, когда чистые газы рассматривают как смеси тождественных газов. Как говорилось выше, это противоречие Ван-дер-Ваальс и Констамм обсуждали в качестве одной из формулировок парадокса Гиббса [12, с.198-201].

Устранить это противоречие можно только одним способом: запретить применять формулу, выражающую энтропию смеси для случая тождественных компонентов. Обосновать этот запрет фактически, на наш взгляд, невозможно.

Думается, еще сложнее обосновать ошибочность определения энтропии смеси с помощью формул вида (8) – (10) через соответствующие параметры смеси.

Некорректность, которая привела к парадоксу Гиббса в этой формулировке, наглядно демонстрирует следующий пример.

Пусть, по аналогии членом $nR \ln n$ формулы (8),

$$S(y_i) = R y_i \ln y_i. \quad (53)$$

Согласно (15),

$$S(y_1 + y_2) = S(y_1) + S(y_2) = R y_1 \ln y_1 + R y_2 \ln y_2. \quad (54)$$

Если $y_1 = nx$; $y_2 = n(1-x)$, то из (54) следует:

$$S(y_1 + y_2) = R n \ln n - R n (x \ln x + (1-x) \ln (1-x)). \quad (55)$$

В то же время

$$S(nx + n(1-x)) = S(n) = R n \ln n. \quad (56)$$

Формула (55) противоречит формуле (56), поскольку содержит логарифмический член L_x , который пропорционален величине $(n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2$ и появился потому, что $(n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) \neq n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2$.

Если считать формулу (15) истинной, то необходимо объяснить, почему, если $y_1 = nx$; $y_2 = n(1-x)$, то

$$S(y_1 + y_2) \neq S(nx + n(1-x)). \quad (57)$$

Можно заключить, что, приняв без должного обсуждения определение энтропии смеси по «теореме Гиббса» (формуле (15)), физики более столетия ищут физические причины неравенства вида $(a+b) \ln(a+b) \neq a \ln a + b \ln b$.

Еще одно замечание по поводу теоремы Гиббса. Расчет энтропии различных систем (и с высокой точностью для газов) выполняют на основе спектральных данных (измерения молекулярных спектров) методами статистической термодинамики (см., например, [24, с.198-284; 30, с.496-521; 48, с.142-183]). Если ис-

пользовать теорему Гиббса, то на основе одних и тех же спектральных данных можно получать различные значения энтропии — в зависимости от того, рассматривать ли находящееся в системе вещество как чистое или как смесь. Это приводит к неоднозначности энтропии, которая отсутствует в том случае, когда руководствуются, например, формулами (1) и (45).

Заметим: считая, что сумма энтропий компонентов смеси идеальных газов не является энтропией этой смеси, автор вовсе не берется утверждать, что сумма энтропий компонентов смеси не имеет физического смысла.

Для ряда задач знание суммы энтропий может оказаться полезным. К примеру, Макс Планк формулировал закон возрастания энтропии так: «В каждом процессе, имеющем место в природе, сумма энтропий всех тел, претерпевающим в этом процессе какие-либо изменения, возрастает» [45, с.37] (см. также [44, с.111; 46, с.54]). Соответственно, для случая смешения газов закон возрастания энтропии можно сформулировать как положение о возрастании суммы энтропий газов при их смешении.

Но не следует называть сумму энтропий компонентов смеси идеальных газов энтропией смеси, подобно тому как сумму синусов углов треугольника не следует называть синусом треугольника.

Замечания к некоторым работам, посвященным парадоксу Гиббса

С. Д.Хайтун писал:

«решение утверждает себя как истинное решение парадокса Гиббса, когда оно даст ключ к пониманию и упорядочению всех остальных решений» [56, с.4-5].

Хотя автор не берется утверждать, что полученные им результаты исследований парадокса Гиббса являются истинным решением этой проблемы, однако они дают ключ к пониманию других работ, посвященных парадоксу Гиббса, в частности, позволяют в ряде случаев с полной определенностью указывать на ошибки – в тех случаях, когда ошибки обусловлены игнорированием логической и математической стороны парадокса Гиббса.

Прежде всего заметим, что в работах, посвященных парадоксу Гиббса, имеется множество ошибок, обусловленных тем, что упускается из виду то, что парадокс Гиббса получен в ходе рассуждений; и к нему подходят как к теоретическому выводу, который противоречит действительности. Примеры таких ошибок приводились выше. Сейчас приведем еще несколько.

В последнем абзаце статьи «Квантовая теория одноатомного идеального газа» [61, с. 488] А. Эйнштейн написал о парадоксе, обнаруженном им: газ, состоящий из двух сортов молекул, отличающихся сколь угодно мало, имеет иное распределение состояний, чем чистый газ. В статье «Квантовая теория одноатомного идеального газа. Второе сообщение» Эйнштейн дал такое объяснение этого парадокса [61, с.496–497]. По его мнению, частице, в соответствии с идеями Л. де Бройля, сопоставляется определенная частота. Чтобы два цуга волн могли интерферировать, они должны обладать почти одинаковыми значениями фазовой скорости и частоты. А для этого необходимо, чтобы газы обладали почти совпадающими значениями масс частиц и их скоростей.

«Поэтому волновые поля, сопоставляемые двум газам с заметно отличающимися массами молекул, не могут давать заметной интерференции друг с другом. Отсюда можно заключить, что, согласно изложенной здесь теории, энтропия газовой смеси складывается из энтропий ее компонент точно так же, как и в классической теории, по крайней мере пока молекулярные веса компонент хоть сколько-нибудь отличаются друг от друга» [61, с.497].

Это решение более подробно изложил И. Е. Тамм. Он писал:

«С точки зрения теории «молекулярных» волн легко также разъясняется физический смысл известного «парадокса Гиббса». Как известно, взаимная диффузия двух химически разнородных газов влечет за собой увеличение их энтропии, причем величина приращения энтропии зависит только от числа грамм-молекул каждого из диффундирующих газов, и вовсе не зависит от того, насколько эти газы отличаются друг от друга по своей химической природе. Если, однако, перейти к пределу и предположить, что оба диффундирующих газа совершенно тождественны между собой, то приращение энтропии при диффузии, как известно, сведется к нулю, ибо в этом случае диффузия никакого изменения состояния газа не вызывает. Таким образом мы приходим к парадоксальному выводу, что при сравнении химической природы двух газов, или вообще каких-либо двух веществ, нет и *не может быть* места непрерывным соотношениям, так что можно говорить либо об их полной тождественности, либо о нетождественности.

Совершенно не вяжущееся с привычными физическими воззрениями обстоятельство это становится, однако, совершенно понятным с точки зрения излагаемой нами теории. Действительно, интерференция двух систем волн может иметь место только при условии полной (или почти полной) тождественности этих волн и скорости их распространения. «Молекулярные» волны удовлетворяют этому условию только в том случае, если они принадлежат молекулам тождественной массы и одинаковой скорости. Стало быть, интерференционное взаимодействие имеет место только между тождественными молекулами, и совершенно исчезает даже при чрезвычайно малом отличии природы взаимодействующих молекул. В этом факте коренится физическая причина парадокса Гиббса» [50, с.140]).

И. Е. Тамм и А. Эйнштейн упустили из виду то обстоятельство, что парадоксальные выводы получены путем рассуждений, в которых представления о «молекулярных» волнах не использовались. На эту ошибку в свое время указал Б. М. Кедров:

«...Ни А. Эйнштейн, ни И. Е. Тамм не показывают конкретно: каким образом, исходя из наличия молекулярных волн, можно математически доказать отсутствие члена $R \ln 2$ в значении энтропии однородного газа?» [31, с.200].

Ошибку такого же рода допустил и С. Д.Хайтун, когда утверждал, что «парадоксальное слагаемое энтропии смешения не зависит от природы смешиваемых газов потому, что имеет смысл информации...» [56, с.95]. Если бы это было так, то в формулах, полученных теоретически в рамках классической термодинами-

ки, не было бы этого слагаемого, поскольку классическая термодинамика не оперирует понятием информации.

Ошибки другого рода, встречающиеся в работах, посвященных парадоксу Гиббса, обусловлены тем, что не принимается во внимание математическая сторона этого парадокса, игнорируется то, что в нем речь идет об определенной функции многих переменных, для которой можно вывести формулу, и не замечается, что скачок энтропии смешения обусловлен скачком L_x .

В работе [18] есть такое рассуждение:

«парадокс Гиббса заключается в том, что утверждается существование скачка в поведении величины ΔS при непрерывном сближении некоторых параметров, характеризующих смешиваемые газы. Возникает, однако, существенный вопрос: возможно ли фактически такое сближение, не противоречит ли оно законам физики? Если такое сближение возможно, а скачок величины ΔS остается, ситуацию следует считать действительно парадоксальной. Если же различия между газами могут меняться только дискретно, парадокс исчезает, поскольку нет ничего удивительного в том, что при дискретном изменении свойств газов свойства смеси также меняются дискретно» [18, с.52].

Авторы почему-то не упомянули о том, что величина парадоксального скачка энтропии смешения не зависит от различия в свойствах газов. Неудивительно, что при дискретном изменении свойств газов свойства смеси изменяются дискретно, но обычно величина скачка какой-либо функции, обусловленного скачком аргумента, зависит от величины скачка аргумента, а в случае парадокса Гиббса скачок энтропии смешения не зависит от характера и величины скачка параметра различия.

Б. М. Кедров так излагал парадокс Гиббса:

«Значение энтропии любых бинарных смесей, независимо от природы различия смешанных компонентов, содержит логарифмический член, обозначаемый нами далее через L_x :

$$L_x = -R((1-x)\ln(1-x) + x\ln x).$$

Этот член является функцией исключительно взаимной концентрации газов x и совершенно не зависит от того, насколько химически различны смешанные газы. Как раз на этот же член происходит увеличение энтропии при диффузии газов. Однако по совершенно непонятным на первый взгляд причинам значение энтропии не изменяется, если мы смешиваем $(1-x)$ моля одного компонента с x молями того же самого компонента, и в этом случае концентрационный член L_x отсутствует. Но с точки зрения отдельных молекул процесс смешения газов, состоящих из одного компонента, не отличается от обыч-

ного процесса диффузии разных газов. Таким образом, вопрос сводится к выяснению причины, почему при тождестве компонентов L_x **математически** обращается в нуль» (выделено мной – В.И.) [31, с.23-24].

Похоже, будучи человеком гуманитарного склада ума, Кедров не задал вопрос, напрашивающийся сам собой, когда видишь приведенную им формулу: при каких значениях аргумента x функция L_x обращается в нуль, и, далее: как согласовать обращение L_x в нуль с приведенной формулой? Вместо этого он для объяснения обращения L_x в нуль стал привлекать представление о переходе количества в качество (неоднородной смеси в однородный газ), не учитывая того, что энтропия и L_x – совершенно определенные функции определенных аргументов, и что среди этих аргументов нет такого, как «однородность-неоднородность».

Будучи не-математиком, неточно понимая значение термина «математическая функция», Б. М. Кедров ошибочно утверждал:

«Оперируя энтропией как чисто математической функцией свойств системы, физики и математики полностью отвлеклись от лежащего в основе соответствующих математических выражений физического закона (закона Дальтона)» [31, с.11].

В действительности физики оперировали энтропией не как определенной функцией (некоторой переменной величиной, определенным образом связанной с другими переменными величинами), а как неизученной физической величиной, найденной путем измерений, свойства которой могут быть связаны с любыми свойствами систем, для которых она измерена. Если бы физики оперировали энтропией как функцией, то, разумеется, стали бы выяснять, с изменением каких аргументов связан скачок этой функции, как это сделал автор настоящей монографии.

Выше говорилось, что посылка «смесь тождественных газов надлежит считать чистым газом», по-видимому, не имеет физических оснований. Но без этой посылки нельзя получить заключение о парадоксальном скачке энтропии смешения, основываясь на формулах (1) – (15).

Стремление во что бы то ни стало найти физические основания парадокса Гиббса заставляло некоторых авторов делать весьма сомнительные утверждения. Так, И. П. Базаров заявил:

«...физическим основанием парадокса Гиббса является закон о невозможности разделения на первоначальные части смеси порций газа из одних и тех же частиц в отличие от разделения смеси сколь угодно мало отличающихся друг от друга газов» [2, с.1893].

Его оппоненты резонно спросили:

«Откуда И. П. Базаров взял этот «закон», явно противоречащий фактам?» [41, с.1898].

Б. М. Кедров [31] много усилий затратил на то, чтобы доказать, будто закон Дальтона неприменим к частям одного и того же газа, хотя из формулы (11) это никак не вытекает.

Не учитывая логическую и математическую сторону парадокса Гиббса, многие авторы, сформулировав это парадокс в рамках классической термодинамики, в своем стремлении устранить его начинают высказывать положения, логически несовместимые с посылками, на основе которых получен парадокс. Так, в работах [9, 10, 11] вводится представление о конструкции системы, а энтропия смешения объявляется экспериментально определяемой величиной, которая, таким образом, оказывается зависящей от различия частиц газов и степени совершенства сортирующего прибора.

Разумеется, такое представление является логически несовместимым с определением энтропии в классической термодинамике, где эта величина является объективной характеристикой системы, не зависящей от способа измерения.

Особое место среди работ, посвященных парадоксу Гиббса, занимает исследование В. А. Эткина, изложенное им в монографии «Энергодинамика» [64]. Автор доказывает, что «парадокс Гиббса является в действительности паралогизмом – ошибочным утверждением, выглядящим правдоподобным благодаря статико-механическому толкованию энтропии как меры “любой и всякой” необратимости» [64, с.166].

В параграфе «10.2. Термодинамическая недопустимость парадокса Гиббса» В. А. Эткин пишет:

«Классическую термодинамику, рассматривающую только закрытые системы, интересовало, как известно, только изменение энтропии, а не ее абсолютное значение. Это изменение энтропии в ходе какого-либо процесса не зависело от того, рассматриваем ли мы систему как смесь k -х идеальных газов или как совокупность тех же идеальных газов, разделенных подвижной теплопроницаемой перегородкой, поскольку с термостатической точки зрения все свойства системы определяются исключительно ее термическим и калорическим уравнениями состояния...

Следовательно, энтропия смеси газов и энтропия составной системы как функция их состояния определяется любыми двумя параметрами ее состояния (T, p или T, V) и в силу их неизменности в

процессе изобарно-изотермического смешения остается неизменной. Таким образом, с термостатической точки зрения в системе не происходило никакого процесса, тем более что никаких энергетических эффектов при этом не наблюдалось...» [64, с.169-170].

Затем автор доказывает, что уравнение для энтропии идеального газа вида (8) не удовлетворяет требованию аддитивности, и делает вывод, что в этом уравнении постоянная, обозначенная нами как S_{ovi} , зависит от числа молей [там же, с.170].

Он также обращает внимание на следующее противоречие, которое обнаружил, однако не смог оценить правильно, Б. М. Кедров [31, с.204-205]. Предположим, что в сосуде в темноте находится смесь двух молей водорода H_2 и двух молей хлора Cl_2 . Если смесь осветить, то получится два моля HCl , а энтропия увеличится на ΔS . Но в то же конечное состояние систему можно перевести иным путем: разделив объем непроницаемой перегородкой пополам, совершив реакцию в одной половине, затем устранив перегородку и осуществив смешение HCl со смесью H_2 и Cl_2 , после чего, осветив сосуд, осуществить реакцию оставшихся H_2 и Cl_2 . Получается, что возрастание энтропии вследствие реакции в обоих случаях одинаково, но во втором случае энтропия выросла еще и на величину энтропии смешения. Следовательно, на разных путях перехода системы из начального состояния в конечное изменение энтропии различно. «...Налицо противоречие» [64, с.171] — делает вывод В. А. Эткин.

Далее он показывает, что энтропия смешения, рассчитанная на основе теоремы Гиббса, непригодна для оценки потери технической работоспособности систем при смешении газов [там же, с.171-172], а также для теоретической оценки величины работы, которую надо затратить на разделение смеси (последняя, как известно, тем выше, чем ближе по своим свойствам разделяемые газы) [там же, с.172].

Далее в параграфе «10.3. Смещение начала отсчета энтропии в процессе смешения как причина ее “скачка”, В. А. Эткин утверждает:

«...если рассматривать энтропию смеси идеальных газов или составной системы с позиции “догиббсовской” термодинамики закрытых систем как функцию состава, т.е. $S = S(T, P, N_k)$, то энтропия в процессе смешения останется неизменной, поскольку температура, давление и числа молей N_k (массы M_k) всех компонентов системы остаются при этом неизменными» [64, с.173].

А если рассматривать процесс смешения как процесс изменения состава открытых подсистем вследствие обмена между ними веществами, то полный дифференциал энтропии системы примет иной вид (вследствие появления дополнительных степеней свободы, связанных с обменом веществами), а энтропия идеального газа выразится следующей формулой:

$$S = C_v \ln T + NR \mu \ln v + \sum_k \int s_k dN_k + S_o . \quad (10.3.5)$$

Далее В. А. Эткин показывает, что при смешении газов происходит не возрастание энтропии, а противоречащее третьему закону термодинамики смещение начала отсчета энтропии.

«Таким образом, скачок начала отсчета энтропии, являющийся следствием рассмотрения процесса смешения в концепции Гиббса, приводит к противоречию с 3-м началом термодинамики. Это обстоятельство, не отмеченное, насколько нам известно, другими исследователями, и обнаруживает паралогизм парадокса Гиббса» [64, с.175].

Думается, результаты исследований В. А. Эткина, вместе с извлеченным им на свет противоречием, обнаруженным ранее Б. М. Кедровым, и результатами, полученными автором настоящей монографии, могут послужить основой окончательного разрешения парадокса Гиббса.

Заключение

Подведем итоги нашего исследования парадокса Гиббса.

Учитывая существование множества решений парадокса Гиббса, а также споры по поводу того, какая формулировка является правильной и в чем должно заключаться решение, автор принял анализ литературы и выявил две основные формулировки парадокса Гиббса. В одной речь шла о неоднозначности определения энтропии смешения тождественных идеальных газов, в другой — о парадоксальном скачке энтропии смешения идеальных газов при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов.

Чтобы разрешить парадокс в первой формулировке, автор проанализировал рассуждения, в которых в рамках классической термодинамики получают заключение о величине энтропии смешения идеальных газов и показал, что неоднозначность возникает из-за того, что вычисление изменения энтропии при смешении тождественных идеальных газов подменяют необоснованными утверждениями о величине этого изменения.

На основе анализа литературы автор выявил множество мнений относительно причин парадоксального скачка энтропии смешения и возможных методов решения парадокса в этой формулировке. Чтобы иметь возможность обсуждать эти различные точки зрения, автор в качестве исходного пункта анализа выставил положение, логически совместимое со всеми точками зрения на парадокс Гиббса: утверждение о существовании скачка энтропии смешения при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов получено не на основе обработки эмпирических данных, а теоретически, путем рассуждений.

Из этого положения следовало, что на первом этапе анализа парадокса Гиббса необходимо установить логические основания заключения о парадоксальном скачке. Причем установить их можно было однозначно, поскольку в парадоксе Гиббса фигурируют абстрактные объекты — идеальные газы, а парадоксальный скачок испытывает функция многих переменных, для которой можно вывести формулу.

Получив ряд формул и проанализировав соответствующие рассуждения, автор показал, что появление заключений о скачке энтропии смешения при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов и о независимости величины этого скачка от свойств смешиваемых газов в классической термодинамике обусловлено тем, что в этой теории: (I) формулы для

энтропии чистого идеального газа содержат слагаемое вида $R \ln n$; (II) энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий компонентов; (III) энтропия системы, состоящей из разделенных непроницаемыми перегородками подсистем, равна сумме энтропий подсистем; (IV) смесь тождественных идеальных газов необходимо считать чистым газом, у которого мольная доля основного вещества равна 1. Из проведенного анализа также следовало, что вопреки широко распространенному мнению, при получении заключения о скачке энтропии смешения посылка о существовании дискретных различий между параметрами смешиваемых газов не используется.

Из проведенного анализа следовало также заключение, что парадокс Гиббса, сформулированный в рамках классической термодинамики как результат определенных рассуждений, должен объясняться в рамках этой теории. Привлечение положений статистической термодинамики, квантовой механики, теории информации для объяснения вывода о скачке энтропии смешения, полученного в рамках классической термодинамики, так же непригодно, как привлечение понятия молекулы для объяснения «уравнения» $1+1=1$, полученного в рамках арифметики. Парадокс Гиббса, получаемый в рамках статистической термодинамики, квантовой механики, теории информации необходимо объяснять в рамках соответствующих теорий.

Основываясь на полученных результатах, автор проанализировал ряд рассуждений, авторы которых утверждали, будто им удалось устранить парадоксальный скачок энтропии смешения, и показал, что «устранение» заключения о скачке энтропии смешения при переходе от смешения различных к смешению тождественных идеальных газов достигается благодаря логически некорректному приписыванию чистым газам специфических свойств смесей — переменности и отличия от 1 мольной доли основного вещества.

Поскольку в парадоксе Гиббса фигурируют абсолютные значения энтропии термодинамических систем, включающих идеальные газы и смеси идеальных газов, а абсолютные значения энтропии термодинамических систем в рамках классической термодинамики получают на основе третьего закона термодинамики, автор исследовал поведение энтропии смешения рассчитанной на основе третьего закона термодинамики и пришел к заключению, что в этом случае энтропия смеси не имеет парадоксальных особенностей поведения. Соответственно, парадокс

Гиббса можно устранить в рамках классической термодинамики, если при определении энтропии идеальных газов и их смесей исходить из третьего закона термодинамики.

Проанализировав ряд формул, автор заключил, что так называемая теорема Гиббса, согласно которой энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий компонентов смеси, противоречит формулам, полученным на основе третьего закона термодинамики. Анализ известных «доказательств» этой теоремы показал, что все они являются ошибочными, из чего можно было заключить, что эта так называемая теорема является аксиомой — определением энтропии смеси идеальных газов.

Некорректность отождествления суммы энтропий компонентов смеси и энтропии смеси и породила ряд формулировок парадокса Гиббса. В одном случае возникает противоречие при определении энтропии чистого идеального газа: значение этой функции зависит от того, рассматривается газ как чистый газ или как смесь тождественных газов. Если это противоречие устранить путем запрета рассматривать чистый газ как смесь тождественных газов, появляется неразрешимая проблема физического обоснования этого запрета — обоснования неприменимости теоремы Гиббса к смеси тождественных газов, над которой множество авторов бились не одно десятилетие.

Устранение теоремы Гиббса из классической термодинамики не должно вызвать особых проблем, поскольку в практических расчетах можно использовать сумму энтропий компонентов смеси идеальных газов, не называя ее энтропией смеси.

Нужно заметить, что термодинамика создавалась в то время, когда даже в математике не соблюдались современные требования к математической строгости, сложившиеся только к концу XIX века [34, с.66], и в ней имеется довольно много логических неувязок, с которыми мирятся десятилетиями (вроде той, когда утверждают о возрастании энтропии в каком-то случае, не удосужившись доказать ее существование (см. [27; 28, с.390-399])). Учитывая изложенное в настоящей монографии, а также в статье Т. А. Афанасьевой-Эренфест [1], монографиях А. А. Гухмана [23], В. А. Эткина [64] и других исследователей, следует признать очень перспективным критический анализ оснований термодинамики. Принять участие в этом могли бы и математики.

Список литературы

1. Афанасьева-Эренфест Т. А. Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики // Журнал прикладной физики. – 1928. – Т. V, Вып. 3-4. – С. 3-28.
2. Базаров И. П. Парадокс Гиббса и его решение // Журнал физической химии. – 1972. – Т. 46, Вып. 7. – С. 1892-1895.
3. Базаров И. П. Об ответе Любошица В. Л. и Подгорецкого М. И. // Журнал физической химии. – 1972. – Т. 46. – №9. – С. 2456-2458.
4. Базаров И. П. Парадоксы смешения газов // Успехи физических наук. – 1976. – Т. 118, Вып. 3. – С. 539-543.
5. Базаров И. П. Методологические проблемы статистической физики и термодинамики. – М.: Издательство Московского университета, 1979. – 87 с.
6. Базаров И. П. Термодинамика /4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа. – 1991. – 376 с.
7. Базаров И. П. Заблуждения и ошибки в термодинамике /Изд. 2-е, испр. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 120 с.
8. Базаров И. П., Николаев П. Н. Парадоксальная история // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61, №9. – С. 2567.
9. Блюменфельд Л. А., Гросберг А. Ю. Парадокс Гиббса и понятие конструкции системы в термодинамике и статистической физике // Биофизика. – 1995. – Т. 40, вып. 3. – С. 660-667.
10. Блюменфельд Л.А. Решаемые и нерешаемые проблемы биологической физики. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 160 с.
11. Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н. Преобразование энергии и молекулярные машины в биологических системах // Физическая мысль России. 1995. №1. С.3-16.
12. Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Ч. 1. – М.: ОНТИ, 1936. – 452 с.
13. Варшавский Ю. С., Шейнин А. Б. Об энтропии систем, содержащих трудно различимые компоненты // Доклады АН СССР. – 1963. – Т. 148, №5. – С. 1099-1101.
14. Варшавский Ю. С., Шейнин А. Б. К дискуссии о парадоксе Гиббса // Журнал физической химии. – 1975. – Т. 49. – №2. – С. 564.
15. Варшавский Ю. С., Шейнин А. Б. Гиббс о «парадоксе Гиббса» // Вопросы истории естествознания и техники. – 1983, № 1. – С. 68-75.
16. Гегель Г. Энциклопедия философских наук. Т. 1. Наука логики. – М.: Мысль, 1974. – 452 с.
17. Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. Т. 2. – М.: Высш. школа, 1973. – 280 с.

18. Гельфер Я. М., Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. — М.: Наука, 1975. — 272 с.
19. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. — М.: Наука, 1982. — 584 с.
20. Губин В. Б. Некоторые требования к правильному разрешению парадоксов Гиббса // Журнал физической химии. — 1985. — Т. 59, вып. 2. — С. 517-520.
21. Губин В. Б. Физические модели и реальность. (Проблема согласования термодинамики и механики). — Алматы, 1993. — 231 с.
22. Губин В.Б. О физике, математике и методологии. — М.: ПАИМС, 2003. — 321 с.
23. Гухман А. А. Об основаниях термодинамики. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 384 с.
24. Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики /Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Высш. школа, 1978. — 391 с.
25. Зарайский А. П. О так называемом операциональном разрешении парадокса Гиббса // Журнал физической химии. — 1985. — Т. 63, № 7. — С.1993–1994.
26. Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. — М.: Изд-во иностр. Литературы, 1955. — 480 с.
27. Игнатович В. Н. О неоднозначности функции энтропии в классической термодинамике // Одинадцята міжнародна наукова конференція імені академіка М.Кравчука. 18–20 травня 2006 р., Київ: Матеріали конф. — К.: ТОВ «Задруга», 2006. — С.114–115.
28. Игнатович В. Н. Введение в диалектико-материалистическое естествознание: Монография. — Киев: Издательство «ЭКМО», 2007. — 468 с.
29. Ильенков Э. В. Диалектика абстрактного и конкретного в «Капитале» Маркса. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 286 с.
30. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика /Изд. 3-е, перераб. и доп. — М.: Химия, 1975. — 584 с.
31. Кедров Б. М. Три аспекта атомистики. Парадокс Гиббса. Логический аспект. — М.: Наука, 1969. — 294 с.
32. Кобозев Н. И. Парадокс Гиббса и физико-химическое моделирование нешенноновской информации // Журнал физической химии. — 1967. — Т. 41, вып. 6. — С. 1539-1541.
33. Козлов В. В. Кинетика бесстолкновительного газа: выравнивание температуры, возрастание грубой энтропии и парадокс Гиббса. — Нелинейная динамика. — 2009. — Т.5, №3. — С.377–383.
34. Колмогоров А.Н. Математика в ее историческом развитии. — М.: Наука, 1991. — 224 с.
35. Кондаков Н. И. Логический словарь-справочник /2-е изд., перераб. и доп. — М.: Наука, 1975. — 720 с.

36. Копнин П. В. Диалектика как логика и теория познания. — М.: Наука, 1973. — 324с.
37. Ландау Л. Д., Лифшиц М. А. Статистическая физика. Ч. 1. — М.: Наука, 1976. — 584 с. — (Теоретическая физика. Т. V).
38. Леонтович М. А. Введение в термодинамику /Изд. 2-е, испр. — М.-Л., 1952. — 200 с.
39. Лоренц Г. А. Лекции по термодинамике. — М.-Л.: ОГИЗ ГТТЛ, 1941. — 156 с.
40. Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Энтропия поляризованных газов и парадокс Гиббса // Доклады АН СССР. — 1970. Т. 194, №3. — С. 547-550.
41. Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. О работе И. П. Базарова «Парадокс Гиббса и его решение» // Журнал физической химии. — 1972. — Т. 46, вып. 7. — С. 1896-1898.
42. Маслов В. П. Решение парадокса Гиббса в рамках классической механики (статфизики) и кристаллизация газа C_{60} . — Математические заметки. — 2008. — Т.83. — №5. — С.787-791.
43. Мохнаткин М.П. Парадокс Гиббса и закон действующих масс. — Успехи химии. — 1948. — Т.17. — №5. — С.606-607.
44. Планк М. Термодинамика. — М.-Л.: Госиздат, 1925. — 312 с.
45. Планк М. О принципе возрастания энтропии // В кн.: Планк М. Избранные труды. — М.: Наука, 1975. — С.9-101
46. Планк М. Введение в теоретическую физику. Часть пятая. Теория теплоты. — М.-Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1935. — 228 с.
47. Путилов К. А. Курс физики. Т.1. /Изд. 6-е, перераб.—М.: ГИТТЛ, 1956. 708 с.
48. Путилов К. А. Термодинамика. — М.: Наука, 1971. — 376 с.
49. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Теплота и молекулярная физика /Изд. 2-е, исправленное. — М.: Наука, 1979. — 552 с.
50. Трайбус М. Термостатика и термодинамика. — М.: Энергия, 1970. — 504 с.
51. Тамм И. Е. Новые принципы статистической механики Бозе-Эйнштейна в связи с вопросом физической природы материи // Успехи физических наук. — 1926. — Т. 6, вып. 2. — С. 112-141.
52. Тер Хаар Д., Вергеланд Г. Элементарная термодинамика (Elements of thermodynamics). — М.: Мир, 1968. — 220 с.
53. Урусов В.С. Парадокс Гиббса и симметризация многокомпонентной системы // Доклады РАН. — 2007. — Т. 417. — №6. — С.780-785.
54. Философская энциклопедия. Т.4. — М.: Советская энциклопедия, 1967. — 592 с.
55. Философский словарь /4-е изд. — М.: Политиздат, 1981. — 445 с.
56. Хайтун С. Д. История парадокса Гиббса. — М.: Наука, 1986. — 168с.

57. Хайтун С. Д. История парадокса Гиббса /Изд.2-е. – М.: Издательство УРСС, 2005. – 168с.
58. Хайтун С. Д. История парадокса Гиббса /Изд. 3-е. – М.: Ком-Книга, 2010. – 168с.
59. Чернавский Д. С., Хазин М. Л. Парадокс Гиббса и смысл понятия энтропии в классической термодинамике // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2001. – №10. – С. 39-47.
60. Шрёдингер Э. Статистическая физика. – М.: Изд-во. иностр. лит., 1948. – 88 с.
61. Эйнштейн А. Собрание научных трудов. Т. III.– М.: Наука, 1966.– 632 с.
62. Энгельс Ф. Диалектика природы // Маркс К., Энгельс Ф. Соч. /2-е изд. – Т. 20. – С. 343-626.
63. Эткин В.А. О паралогизме «парадокса Гиббса» // http://zhurnal.lib.ru//e//etkin_w_a//oparalogizme-paradoksagibbsa.shtm.
64. Эткин В.А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). – С-Пб.: Наука, 2008. – 409 с.
65. Gibbs paradox and its resolutions / Compiled by Shu-Kun Lin. Last change: 7 November 2009 // www.mdpi.org/lin/entropy/gibbs-paradox.htm.

Приложение

Список опубликованных работ автора по теме монографии ¹

1. Аналіз парадокса Гіббса ² // Наукові записки АН Вищої школи України. – 2006. – Т.1. – С.32–37.

2. Анализ парадокса Гиббса (глава монографии: Введение в диалектико-материалистическое естествознание. – Киев: Издательство «ЭКМО», 2007. – С.189–221).

3. Дослідження можливості усунення парадокса Гіббса в рамках класичної термодинаміки ³ // Наукові записки АН Вищої школи України. – 2008. – Т.ІІІ. – С.27–31.

4. Парадокс Гиббса – результат математической некорректности // Дванадцята міжнародна наукова конференція імені академіка М.Кравчука. 15–17 травня 2008 р., Київ: Матеріали конф. І. – К.: ТОВ «Задруга», 2008. – С.163–164.

(Двенадцатая международная математическая конференция имени академика М.Кравчука. 15–17 мая 2008 р., Киев: Материалы конф. І. – К.: ТОВ «Задруга», 2008. – С.163–164).

¹ Кроме указанных работ, автор написал и направил в три различных научных журнала следующие статьи:

«Анализ парадокса Гиббса. Сообщение 1», «Анализ парадокса Гиббса. Сообщение 2» (1996 г.);

«Анализ логических оснований парадокса Гиббса в классической термодинамике» (2001 г.);

«Парадокс Гіббса з точки зору математика. Частина 1. Аналіз логічних засад висновку про парадоксальний стрибок ентропії змішання ідеальних газів в класичній термодинаміці» (2004 г.). (Парадокс Гиббса с точки зрения математика. Часть 1. Анализ логических оснований заключения о парадоксальном скачке энтропии смешения идеальных газов в классической термодинамике).

Статьи были отклонены редакциями журналов на основании рецензий, в которых не было замечаний по существу и утверждалось, что парадокс Гиббса давно разъяснен.

² Анализ парадокса Гиббса (на украинском языке).

³ Исследование возможности устранения парадокса Гиббса в рамках классической термодинамики (на украинском языке).

Наукове видання

Ігнатович Володимир Миколайович

Парадокс Гіббса з точки зору математика

Монографія

(Російською мовою)

Коректор Л. І. Котляр

Підписано до друку 06.05.2010 р.

Формат 64x90 1/16

Друк різнограф

Гарнітура UkrainianTimesET

Папір офсетний

Ум. друк. арк. 3,3. Обл.-вид. арк. 3,1.

Тираж 300 екз.

Зам. №

Надруковано Видавнича група «АТОПОЛ», м. Київ

dU

$$p_i V_i = n_i R T_i$$

$$T_c = (n_1 c_{v1} T_1 + n_2 c_{v2} T_2) / (n_1 + n_2)$$

$$S = n_1 c_{v1} \ln T_1 + n_2 c_{v2} \ln T_2 + n_1 R \ln (V_1 / n_1) + n_2 R \ln (V_2 / n_2)$$

$$S = (n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2}) \ln T_c + n_1 R \ln (V_1 / n_1) + n_2 R \ln (V_2 / n_2)$$

$$n_1 S_{ov1} + n_2 S_{ov2}$$

$$-\Delta S = \ln [(V_1 / n_1)^{n_1} (V_2 / n_2)^{n_2}]$$

$$L_0 + n_1 2 S_{ov1} + n_2 2 S_{ov2}$$

$$L_x = -R \ln [(V_1 / n_1)^{n_1} (V_2 / n_2)^{n_2}]$$

$$(n_1 + n_2) R \ln [(V_1 / n_1)^{n_1} (V_2 / n_2)^{n_2}]$$

$$L = -R \ln [(V_1 / n_1)^{n_1} (V_2 / n_2)^{n_2}]$$

$$S = k_B \ln [(V_1 / n_1)^{n_1} (V_2 / n_2)^{n_2}]$$

$$n_1 c_{v1} \ln T_1 + n_2 c_{v2} \ln T_2$$

$$S = k_B \ln [(V_1 / n_1)^{n_1} (V_2 / n_2)^{n_2}]$$