

УДК 168.521:528.8:536.7

ББК 15.1

И26

*Рекомендовано к печати
Ученым советом факультета социологии
Национального технического университета Украины
“Киевский политехнический институт”
(Протокол №3 от 22.06.2007)*

Рецензенты

А. Т. Лукьянов, канд. филос. наук, доц.

А. А. Андрийко, д-р хим. наук, проф.

Л. А. Гриффен, д-р техн. наук, проф.

Ответственный редактор

Б. В. Новиков, д-р филос. наук, проф.

Игнатович В. Н.

И 26 Введение в диалектико-материалистическое естествознание: Монография. – Киев: Издательство «ЭКМО», 2007. – 468 с.: ил. – Библиогр.: с.432-460.

ISBN 978-966-8555-78-7

В монографии раскрывается значение материалистической диалектики как мировоззрения, теории и метода познания для теоретических исследований в области естествознания. Даны примеры применения материалистической диалектики при решении конкретных проблем естествознания.

Для философов, физиков, химиков, инженеров, студентов, аспирантов – всех, кто хотел бы освоить научный метод познания истины.

УДК 168.521:528.8:536.7

ББК 15.1

ISBN 978-966-8555-78-7

© В. Н. Игнатович, 2007

Глава пятая**АНАЛИЗ ПАРАДОКСА ГИББСА**

Предварительные замечания	189
Предварительный анализ парадокса Гиббса	192
Обсуждение различных формулировок парадокса Гиббса	195
Однозначно ли в классической термодинамике определяется изменение энтропии при смешении тождественных идеальных газов?	200
Вывод и анализ формул для энтропии смешения идеальных газов. Выявление слагаемого, поведением которого обусловлен скачок энтропии смешения	204
Определение логических оснований заключения о парадоксальном скачке энтропии смешения	208
Возможные интерпретации поведения энтропии смеси при переходе от различных к тождественным газам	212
Об одной дискуссии по поводу парадокса Гиббса.....	215
Некоторые ошибки в работах, посвященных парадоксу Гиббса ..	218
Выводы.....	220

Глава пятая

Анализ парадокса Гиббса

Предварительные замечания

Парадокс Гиббса (см. например [101, 200, 201, 316, 610]) возникает при теоретическом рассмотрении вопроса об изменении энтропии при смешении двух идеальных газов. Его обсуждение в литературе продолжается более 100 лет. История поиска объяснений этого парадокса подробно описана в монографии С. Д. Хайтуна «История парадокса Гиббса» [610]. В предисловии к этой монографии хорошо описано, насколько интересной проблемой является этот парадокс:

«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 лауреатов¹.

Принадлежа, таким образом, к числу великих задач науки, парадокс Гиббса, по-видимому, является одной из самых загадочных из них. В самом деле, если спросить современного физика о парадоксе Гиббса, то он почти наверняка 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

¹ К этому перечню известных ученых следует добавить имя советского философа академика АН СССР Б. М. Кедрова, который в 1935 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «О парадоксе Гиббса» [316, с.264-268, с.282], а в 1969 г. выпустил монографию [316] — одну из немногих в мировой литературе, посвященных парадоксу Гиббса.

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» [610, с.3-4] ¹.

С. Д. Хайтун делает обоснованное заключение:

«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. Парадоксальная история парадокса Гиббса нуждается в объяснении не меньше, чем сам парадокс» [610, с.4].

К названным С. Д. Хайтуном «непонятностям» можно добавить еще одну, сформулированную различными авторами по-разному: «для самого Гиббса парадокса не существовало вообще» [316, с.58]; «Гиббс не заметил «парадокса Гиббса» [159, с.70]. Во всяком случае, в работе «О равновесии гетерогенных веществ» [206, 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» [159, с.70], а результаты, полученные при этом, почти четверть века спустя Гиббс использует «для разъяснения» одного положения относительно аддитивной постоянной энтропии (см. [206, с.503]).

¹ После выхода в свет монографии [610] были опубликованы работы, в которых предложены новые решения [120, 625], или повторены старые [219], однако и сегодня, на наш взгляд, остается справедливым вывод С. Д. Хайтуна об отсутствии общепринятого решения этого парадокса.

С. Д. Хайтун делает совершенно правильный вывод:

«Парадоксальная история парадокса Гиббса нуждается в объяснении не меньше, чем сам парадокс.

Очевидно, что в сложившейся ситуации решение физического парадокса Гиббса оказывается тесно связанным с решением историко-научного парадокса парадокса Гиббса. В самом деле, если сейчас сформулировать «окончательное решение» парадокса Гиббса (а может быть, оно уже было сформулировано?), то никто «просто так» не поверит, что именно это решение и есть истинное. Это верное решение затеряется (а может быть, уже затерялось?) среди многих других решений парадокса. Сейчас существует один выход: решение утвердит себя как истинное решение парадокса Гиббса только тогда, когда оно даст ключ к упорядочению всех остальных решений и объяснит все парадоксальные особенности истории парадокса Гиббса, когда, таким образом, это решение продемонстрирует свои историко-научные преимущества перед остальными. *Анализ физического парадокса Гиббса должен сегодня быть и историко-научным»* [610, с.4-5].

Этот анализ С. Д. Хайтун произвел следующим образом. Он разбил парадокс Гиббса на три вопроса [610, с.24], представил историю этого парадокса как историю поисков ответов на эти вопросы, выделяя в этой истории этап термодинамический, классический статистический, квантовостатистический, информационный, операциональный. Наконец, он предложил свое решение парадокса — на основе операционального подхода, и в заключении книги высказал мнение, что «именно операциональное решение парадокса Гиббса в отличие от всех существующих его решений является тем истинным решением, выявить которое было одной из основных задач настоящего исследования» [610, с.154]. Однако, насколько можно судить по публикациям [103, 120, 625, 219], решение парадокса Гиббса, данное С. Д. Хайтуном, не получило признания в качестве истинного.

Думается, неудача С. Д.Хайтуна обусловлена тем, что он не сделал должных выводов из истории парадокса Гиббса. Похоже, к решению данной проблемы С. Д.Хайтун приступал, подобно другим авторам, будучи уверенным в том, что решение парадокса Гиббса существует и что оно единственно.

Но на чем основывалась такая уверенность? Ведь существование единственного решения парадокса Гиббса не очевидно и никем не было доказано. Если учесть те обстоятельства, что проблема длительное время не имела общепринятого решения и что различные ученые «закрывали» парадокс на разных основаниях, то более обоснованным является предположение, что проблема, именуемая парадоксом Гиббса, имеет множество решений, является недостаточно определенной. Можно также предположить, что различные авторы, стремясь найти единственное истинное решения, незаметно для себя доопределяли

задачу, неосознанно принимая какие-то дополнительные условия, по их мнению, совершенно «естественные», «само собой разумеющиеся», а затем решали доопределенную задачу. А так как эти дополнительные условия у различных авторов были различными, то и решения получались тоже различными.

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» [156, с.200-201], привлекали представления статистической термодинамики, квантовой механики, теории информации, операциональные [610], философские (переход количества в качество) [316].

Во-вторых, в работах, посвященных парадоксу Гиббса, часто сообщается, что другие авторы не только неверно решают, но и неверно понимают, ошибочно формулируют данный парадокс (см. например [101, с.169-170; 103; 201, с.30-33; 610, с.48-49, с.65]).

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

Таким образом, если действительно сделать выводы из истории парадокса Гиббса, то прежде чем начинать поиск решения этой проблемы, ее следует проанализировать и точно сформулировать.

Предварительный анализ парадокса Гиббса

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

«Что понимают вообще под физическим парадоксом? Это такой вывод из теории, такое следствие из нее, которое представляется противоречащим другому выводу, либо общепринятым представлениям, либо физическому смыслу явления» [201, с.11].

«Парадокс... — 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 (см.); логическое противоречие, из которого как будто бы невозможно найти выход» [338, с.431].

Разумеется, действия по отношению к парадоксам должны определяться родом их парадоксальности. Если есть вывод из теории, который противоречит другому выводу из той же теории, то следует проверить рассуждения – нет ли в них логических ошибок? А если «парадокс является истинным утверждением» [101, с.70], то такое утверждение не нуждается в доказательстве, даже если «хочется сказать, что этого не может быть» [там же]. Понятно, что, прежде чем начинать поиск решения (объяснения) парадокса Гиббса, необходимо определить род его парадоксальности.

Поскольку в случае парадокса Гиббса споры велись и по поводу того, как правильно его формулировать, можно предположить, что в литературе обсуждалось несколько формулировок данного парадокса. Разумеется, до проведения какого-то анализа проблемы нельзя утверждать, что одна формулировка является правильной, а другая нет. Соответственно, первым этапом анализа данного парадокса должен быть анализ литературы, выявление его различных формулировок и определение того, в чем должно заключаться решение парадокса в той или иной формулировке.

В предисловии к монографии С. Д. Хайтуна сказано:

«Парадокс Гиббса прост по формулировке. Он возникает при рассмотрении смешения идеальных газов: энтропия (обозначаемая буквой S – В.И.) смеси разных идеальных газов больше суммы энтропий этих же газов до смешения на величину

$$\Delta S = kMn^2 \quad (1)$$

(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 равным 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» [610, с.3].

Суть парадокса в этой формулировке заключается в том, что имеется противоречие между результатами двух рассуждений о величине энтропии смешения одинаковых газов. Такая же формулировка парадокса Гиббса приводится в книгах М. Планка, А. Зоммерфельда, Г. Я. Вандер-Ваальса и Константа, Б. М. Кедрова, Д. В. Сивухина (см. [479, с.237, 266, с.107, 156, с.200–201, 316, с.176, 530, с.138])¹.

Так, 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 тождествен-

¹ Поэтому нельзя, на наш взгляд, без должного обоснования называть данную формулировку неправильной, как это сделано в статье [103].

ных 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].

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)» [156, с.200].

В курсе **Ван-дер-Ваальса и Констамма** имеется и другая формулировка парадокса Гиббса. Используя принцип аддитивности энтропии, авторы получают выражение для энтропии смеси, которое затем обсуждают в параграфе «Парадокс Гиббса» [156, с.198–201]. В частности, они специально рассматривают логарифмический член найденной 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 – в противоречии между результатами двух рассуждений о значении энтропии чистого (однородного) газа.

Совершенно по-другому парадокс Гиббса формулируется, например, в работах [98, 101, 120, 201, 158, 218, 219, 625]. Рассматривая смешение двух различных идеальных газов равных объемов, разделенных перегородкой и имеющих равные начальные температуры и давления, получают, что после удаления перегородки энтропия увеличивается на величину ΔS , равную $2kN\ln 2$ либо $2Rn\ln 2$, где N – число атомов каждого газа, k – постоянная Больцмана, n – число молей каждого газа, R – универсальная газовая постоянная.

Смешение двух масс одного и того же газа не меняет термодинамического состояния системы и не вызывает изменения энтропии.

«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 $2kN\ln 2$, в то время как для абсолютно

одинаковых газов увеличение энтропии отсутствует. В этом скачке поведения энтропии при переходе от близких по свойствам газов (но чем-то отличающихся) к газам абсолютно одинаковым и состоит суть парадокса Гиббса» [201, с.27-28].

Здесь противоречия нет. Здесь суть парадокса Гиббса – в необычном поведении величины энтропии смешения (скачке) при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов¹. Заметим, что, насколько автор может судить, последние полвека парадокс Гиббса обсуждается именно в этой формулировке.

Согласно [316, с.264] подобными парадоксальными свойствами обладает логарифмический член L_x , входящий в выражение для энтропии бинарной смеси идеальных газов: L_x не зависит от свойств газов и скачком обращается в нуль, если смешаны тождественные газы.

В литературе встречаются и другие формулировки парадокса Гиббса (см. [218, 219, 316, 376, с.184-187, 390, с.104-106]). В отличие от названных, в курсах [376, 390] парадокс Гиббса формулируется в отношении не энтропии, а термодинамической функции, которая раньше называлась свободной энергией. В работах [218; 219; 316, с.121-150] парадокс Гиббса формулируется в рамках статистической термодинамики. Эти формулировки мы обсудим ниже.

Отметим, что существование множества формулировок парадокса Гиббса практически никем из известных нам авторов не только не обсуждается, но и не отмечается. Кажется, единственным автором, который пишет о существовании парадоксов Гиббса первого и второго рода является В. Б. Губин (см. например [218, 219]). На наш взгляд, это свидетельствует о недостаточно внимательном отношении различных авторов не только к анализу, но и к истории этого парадокса.

Обсуждение различных формулировок парадокса Гиббса

Проведенный анализ литературы позволяет выделить два рода формулировок парадокса Гиббса.

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

¹ Эта формулировка обсуждается на протяжении всей монографии [610], хотя в предисловии автор дал парадокс в совершенно другой формулировке, которая приводилась выше.

В формулировках второго рода речь идет о необычном поведении (скачке) энтропии смешения либо некоего члена в формуле для энтропии смеси при переходе от различных газов к тождественным.

Обратим внимание на то, что во всех рассмотренных формулировках парадокс Гиббса возникает не при сопоставлении теории и фактов, 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 однозначно определить величину изменения энтропии при смешении двух тождественных идеальных газов или величину энтропии чистого идеального газа.

Чтобы решить проблему в этих формулировках, необходимо установить причины появления противоречий, для чего нужно, исходя из положений классической термодинамики, воспроизвести и проанализировать рассуждения, в которых находят энтропию идеального газа, энтропию смеси и величину изменения энтропии при смешении газов, четко фиксируя возникающие при этом неясности и неопределенности.

Приступая к рассмотрению формулировок второго рода, в которых речь идет о скачках величин ΔS и L_x , прежде всего зададим вопрос: почему считается парадоксальным то, что некоторая функция — энтропия смешения ΔS — (или L_x , как в формулировке Б. М. Кедрова) в каком-то случае изменяется скачком?

В работе [201] читаем: «Физики привыкли считать, что разрывное поведение любых свойств какой-то системы при непрерывном изменении некоторых параметров, если и бывает, то больше в математике и связано с идеализированным описанием физических объектов, а в самой физике такие абсолютные разрывы отсутствуют» [201, с.28], из чего можно заключить, что здесь имеет место противоречие между тем, к чему привыкли физики, и выводом из теории. Но если квалифицировать парадокс Гиббса как противоречие между привычными представлениями и теорией, тогда становится совершенно непонятным, почему ему уделяли столько внимания во второй половине XX века — того самого века, в котором, по мнению многих физиков и философов, парадоксальность стала неотъемлемой чертой физических теорий. Можно предположить, что дело не только в необычности поведения энтропии.

Чтобы выяснить, почему скачок энтропии считается парадоксальным, проанализируем ряд работ, посвященных этим формулировкам. Анализ позволяет выявить следующие точки зрения на парадоксальный скачок энтропии смешения.

По мнению одних авторов (например, Б.М. Кедрова [316, с.201] и И.П. Базарова [101, с.70]), этот скачок обусловлен скачком свойств (параметра) системы при переходе от различных к тождественным газам. Решить парадокс для них означает найти причину скачка – единую для любых смесей газов. Эту причину Б.М. Кедров видит в исчезновении парциальных давлений при переходе от смеси к чистому газу [316, с.212], И.П. Базаров – в исчезновении разделяемости смеси на первоначальные компоненты [101, с.70]. Эти авторы полагают, что устранить заключение о скачке невозможно, даже если переход от смеси к чистому газу произойдет без скачка.

По мнению других авторов, скачок энтропии смешения обусловлен скачком параметра различия газов. А если переход от одного газа к другому произойдет плавно, без скачка параметра, то, считают они, скачка энтропии смешения не будет (см. [158, с.1099; 201, с.52-53; 334, с.1539]).

Полагая, что скачок энтропии смешения обусловлен скачком параметра, одни авторы считают, что классическая термодинамика не может объяснить этот скачок, и что для его объяснения необходимо привлечение других теорий – статистической термодинамики, квантовой механики, теории информации. Другие считают, что привлечение квантовой механики не поможет объяснить скачок.

Полагая, что при плавном изменении свойств компонентов скачка энтропии смешения не должно быть, одни авторы утверждают, что это необходимо показать в рамках классической термодинамики, другие считают решением парадокса демонстрацию возможности устранения скачка при использовании квантовой механики или теории информации.

Можно, таким образом, констатировать, что до сих пор нет единого мнения 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 нет?

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

4. Можно ли привлекать для объяснения скачка квантовую теорию и теорию информации или нет?

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

Вполне понятно, что не может быть единого общепринятого решения парадокса Гиббса до тех пор, пока нет единого мнения в от-

ношении ответов на указанные вопросы. Поскольку единого мнения нет, то нет и единого решения.

Соответственно, для того чтобы продвинуться в решении проблемы, необходимо как-то преодолеть эти разногласия. А для этого следует рассмотреть вопрос о скачке энтропии смешения с такой точки зрения, которая была бы более общей, чем все существующие, настолько общей, чтобы ее не могли отрицать сторонники любых решений. Исходные положения должны быть настолько общими, чтобы они подходили для рассмотрения любых спорных вопросов, чтобы на их основе можно было бы рассмотреть любые из существующих решений парадокса.

Итак, что можно сказать о скачке энтропии смешения при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов такое, что до сих пор не говорилось и что было бы более общим, чем суждения, основанные на классической термодинамике, квантовой механике, теории информации?

Можно сказать следующее: заключение о скачке энтропии смешения получено не на основе обработки эмпирических данных, а теоретически, путем рассуждений.

Взгляд на заключение о скачке энтропии смешения как на результат рассуждений есть такая точка зрения, которая является более общей, чем все высказывавшиеся до сих пор.

Странным образом это обстоятельство до сих пор оставалось вне внимания всех тех, кто занимался парадоксом Гиббса. Ведь если его учесть, то и проблема существенно проясняется, и, главное, дальнейший ход анализа этого парадокса не может вызывать никаких разногласий.

Если заключение о скачке энтропии получено в ходе рассуждений и в рассуждениях нет ошибок, то должны существовать логические основания всех заключений, касающихся этого скачка, т.е. посылки, на основе которых получаются эти заключения.

Независимо от того, существуют или нет физические основания скачка энтропии смешения, логические основания заключения о скачке энтропии смешения существовать должны. Разумеется, должны существовать логические основания вывода о том, что величина скачка не зависит от свойств газов, а также логические основания всех иных заключений, касающихся энтропии смешения.

Соответственно, если кто-то считает, что вывод о парадоксальном скачке обусловлен использованием физически необоснованного допущения о невозможности непрерывного перехода от одного газа к другому, то, чтобы это доказать, нужно сначала проанализировать рассуждение, в котором получают вывод о скачке, и показать, в каком месте этого рассуждения используется физически необоснованное допущение.

С другой стороны, 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 допущение о скачке параметров не используется.

Таким образом, если установить логические основания заключения о скачке энтропии смешения, то можно существенно прояснить вопрос о парадоксальном скачке.

Есть два обстоятельства, которые существенно упрощают поиск логических оснований заключения о парадоксальном скачке энтропии смешения.

Во-первых, в парадоксе Гиббса речь идет об идеальных газах, т. е. об абстрактных, идеализированных объектах, таких как, например, треугольники в геометрии. Их свойства частью постулируются известным множеством аксиом (началами термодинамики, законами идеального газа), а частью находятся путем дедуктивного вывода из аксиом. Соответственно, заключения о свойствах идеальных газов не могут противоречить теории (если, конечно, не делать ошибок в рассуждениях, и если теория не содержит противоречия). Поскольку все заключения, касающиеся свойств идеальных газов, можно получить путем рассуждений, для любого из этих заключений можно установить логические основания.

Во-вторых, в парадоксе Гиббса речь идет об энтропии идеальных газов, энтропии систем, содержащих идеальные газы, поведении энтропии этих систем. Для энтропии идеального газа и систем, состоящих из идеальных газов, известны формулы, выражающие эту функцию через параметры газов. Не составляет никакого труда вывести общую формулу для энтропии смешения идеальных газов. Если это сделать, то вопрос о скачке энтропии смешения окажется вопросом об особенностях поведения функции, для которой известна формула. Поведение функций, для которых известна формула, не может иметь никаких особенностей, которые нельзя было бы выявить путем анализа этой формулы. В частности, скачок энтропии смешения не может быть обусловлен скачком параметра, который не входит в формулу.

Эти обстоятельства до сих пор никем не принимались во внимание. Если их учесть, то, прежде чем рассуждать о физических основаниях парадокса Гиббса, следует вывести формулу для энтропии смешения идеальных газов, проанализировать эту формулу и выяснить, связан ли скачок энтропии смешения со скачком какого-то параметра или аргумента, а если да, то какого именно. После этого можно будет рассматривать вопрос о физических основаниях парадокса Гиббса.

Поскольку, как указывалось выше, в цитированных работах авторы исходят из классической термодинамики, то и мы рассмотрим два рода формулировок парадокса Гиббса, в первую очередь в рамках классической термодинамики.

Нужно сказать, что в этом месте заканчивается применение материалистической диалектики к поиску решения парадокса Гиббса. Дальше применяются исключительно принципы традиционной формальной логики. В связи с этим укажем, что было сделано автором до этого момента в исследовании парадокса Гиббса в отношении применения материалистической диалектики.

Автор констатировал, что имеется сложная теоретическая проблема; с учетом истории проблемы всесторонне ее проанализировал; выявил противоречия, подлежащие разрешению; определил виды этих противоречий, на основе чего обосновал пути решения проблемы.

То, что осталось сделать, — дело техники (логической, математической). Для проверки этого утверждения автор предлагает читателю на время прервать чтение и попробовать провести дальнейшее исследование самостоятельно.

Еще одно замечание. Дальше в рассуждениях используются математические формулы. Читатель не должен их пугаться — они не выходят за рамки школьного курса алгебры.

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

Чтобы ответить на указанный вопрос, который составляет суть формулировки парадокса Гиббса, названной нами первой, воспроизведем рассуждения, в которых находится изменение энтропии при смешении тождественных идеальных газов.

Согласно второму началу 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 — теплота, поглощаемая системой в процессе изменения состояния; T — температура источника теплоты.

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

Энтропия — функция состояния, следовательно,

$$\Delta S = S_2 - S_1, \quad (3)$$

где S_1 – энтропия системы в начальном состоянии; S_2 – энтропия в конечном состоянии.

Согласно первому началу термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (5)$$

где dU – изменение внутренней энергии, δA – работа процесса.

Для идеальных газов справедливы уравнения:

$$pV = nRT, \quad (6)$$

$$\delta A = pdV, \quad (7)$$

$$(\partial U/\partial V)_{(T=\text{const})} = 0, \quad (8)$$

где p – давление, V – объем, T – температура, R – константа, n – число молей газа.

В классической термодинамике энтропия идеального газа выражается следующими эквивалентными формулами:

$$S_i = n_i(c_{vi}\ln T_i + R\ln(V_i/n_i) + S_{ovi}), \quad (9)$$

$$S_i = n_i(c_{pi}\ln T_i - R\ln p_i + S_{opi}), \quad (10)$$

$$S_i = n_i(c_{vi}\ln T_i + R\ln(V_i/N_i) + S_{ovi}), \quad (11)$$

где: n_i – число молей i -го газа, N_i – число молекул i -го газа, c_{vi} и c_{pi} – его молярные 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 .

Заметим также, что давление смеси идеальных газов p_c , согласно закону Дальтона, выражается формулой:

$$p_c = \Sigma p_i, \quad (12)$$

где p_i – парциальное давление i -го газа в смеси.

Основываясь на формулах (1)–(8) или формулах (9)–(10), можно получить, что изменение энтропии при изменении состояния постоянного количества идеального газа выражается следующими формулами:

$$\Delta S = nc_v \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1), \quad (13)$$

$$\Delta S = nc_p \ln(T_2/T_1) - nR \ln(p_2/p_1). \quad (14)$$

Энтропия системы, состоящей из разделенных непроницаемыми перегородками веществ (S_n), равна сумме энтропий ее однородных частей (подсистем) S_{in} :

$$S_1 = S_{cn} = \Sigma S_{in} \quad (15)$$

Энтропия смеси идеальных газов S_c , согласно теореме Гиббса, равна сумме энтропий компонентов смеси S_{ic} :

$$S_2 = S_c = \Sigma S_{ic} \quad (16)$$

Определим теперь, чему равно изменение энтропии при смешении газов.

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

Смешение различных идеальных газов – необратимый процесс, в котором $\delta Q=0$, и, согласно (2), $\Delta S \geq 0$. Таким образом, точное значение энтропии смешения различных идеальных газов на основе формулы (2) найти нельзя.

Полагая, что существуют полупроницаемые перегородки (проницаемые для одного газа и непроницаемые для другого газа), изменение энтропии при смешении идеальных газов находят, рассматривая процесс смешения как сумму двух процессов обратимого изотермического расширения двух газов от начального объема до суммарного.

Поскольку в начальном состоянии T_i равны, то на основе (13) получаем:

$$\Delta S = R \sum n_i \ln(\Sigma V_i / V_i) \quad (17)$$

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

$$\Delta S = 2R \ln 2. \quad (18)$$

Такие же результаты можно получить, определяя изменение энтропии при смешении двух идеальных газов как разницу энтропии системы в начальном и конечном состояниях, основываясь на формулах (3), (9)–(11), (15), (16).

Значение величины изменения энтропии при смешении различных идеальных газов определяется однозначно.

Величину изменения энтропии при смешении тождественных газов нельзя определить, исходя из предположения о существовании полупроницаемых перегородок, поскольку с помощью полупроницаемой перегородки невозможно произвести независимое расширение порции идеального газа в объеме, заполненном этим же газом.

Величину изменения энтропии при смешении тождественных газов можно определить, основываясь на формулах (3), (9)–(11), (15), (16). В частности, если смешивается два равных количества одного и того же газа, имеющие одинаковые начальные температуры и давления, то из формул (3), (9), (15), (16) следует:

$$\Delta S = 2n(c_v \ln T + R \ln(V/n) + S_{ov}) - 2n(c_v \ln T + R \ln(2V/2n) + S_{ov}) = 0 \quad (19).$$

Таким образом, изменение энтропии при смешении тождественных идеальных газов в рамках классической термодинамики определяется однозначно.

Возникает вопрос: почему в таком случае различные авторы писали о противоречии, возникающем при рассмотрении вопроса об изменении энтропии при смешении тождественных идеальных газов?

Чтобы найти ответ на этот вопрос, рассмотрим, каким образом тот или иной автор приходит к противоречию при определении вели-

чины изменения энтропии при смешении тождественных идеальных газов.

С. Д. Хайтун получает, что при смешении разных идеальных газов энтропия увеличивается на $k \ln 2$. 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 возрастая и энтропия системы» [610, с.3]. Получается противоречие.

Противоречия не появилось бы, если бы автор 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 (19). Парадокс возник вследствие ошибки в рассуждениях. Такую же ошибку допустили Ван-дер-Ваальс и Констамм [156, с.200], Б. М. Кедров [316, с.176], А. Зоммерфельд [266, с.107], а также М. Планк [479, с.237].

Интересно, что рассматривая вопрос об изменении энтропии при смешении идеальных газов, Гиббс писал: «Если привести в соприкосновение две массы одного и того же газа, то они также перемешаются, но при этом не произойдет увеличения энтропии» [206, с.168], не приведя никаких аргументов в пользу того, что $\Delta S=0$, – в отличие от названных авторов. Если учесть, что величину ΔS для смешения двух разных газов Гиббс нашел как разность энтропии смеси в объеме V и энтропии чистых газов в объемах $V/2$ [там же, с.167], – фактически на основе формул вида (3), (9), (15), (16), то можно предположить, что он выполнил вычисление величины изменения энтропии при смешении тождественных газов и получил для этого случая $\Delta S=0$. Далее, анализируя 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» [там же]. Противоречия с результатом вычисления нет. Наверное поэтому, как отмечалось в литературе, «описываемую ситуацию Гиббс нигде не называет парадоксальной» [201, с.28], «для самого Гиббса парадокса не существовало вообще» [316, с.58].

«Термин «парадокс Гиббса» был, вероятно, впервые введен О. Видебургом» [201, с.28] в 1894 г., который находил изменения энтропии при смешении газов, основываясь на мысленном круговом процессе с использованием полупроницаемых перегородок [610, с.30]. Подобным образом определяли эту величину Планк и ряд других авторов. Как было сказано, 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 (9)–(11), неоднозначность в определении изменения энтропии при «смешении» тождественных газов появляется только тогда, когда вычисление значения изменения энтропии подменяют рассуждениями 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» [103, с.2567].

Добавим, что изменение энтропии при удалении непроницаемой перегородки, разделяющей тождественные идеальные газы, равно нулю не потому, что после удаления перегородки «ничего не происходит» [610, с.3], и не потому, что в этом случае «конечное состояние системы макроскопически ничем не отличается от начального» [530, с.138], а потому, что нулевое значение изменения энтропии следует из соответствующих формул. Устранение перегородки, даже если газы тождественные и имеют равные начальные температуры и давления, вызывает изменения в системе: изменяется число ячеек, на которые газ разделен перегородкой, изменяется число термодинамических степеней свободы системы.

Нелогично заявлять, что «удаление перегородки не изменяет термодинамического состояния макроскопических количеств газа» [201, с.27], и при этом вычислять изменение энтропии при смешении тождественных идеальных газов, исходя из того, 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] — получается, что состояние не изменяется, а параметры системы V и N изменяются.

Вывод и анализ формул для энтропии смешения идеальных газов. Выявление слагаемого, поведением которого обусловлен скачок энтропии смешения

Прежде всего получим общие формулы для изменения энтропии при смешении двух различных и тождественных идеальных газов. В общем случае 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:

$$T_c = (n_1 c_{v1} T_1 + n_2 c_{v2} T_2) / (n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2}). \quad (20)$$

Для этого случая (с учетом того, что объем смеси равен $V_1 + V_2$) из (9), (15), (16) можно получить:

$$S_I = S_m = n_1 c_{v1} \ln T_1 + n_2 c_{v2} \ln T_2 + n_1 R \ln(V_1/n_1) + n_2 R \ln(V_2/n_2) + n_1 S_{ov1} + n_2 S_{ov2}, \quad (21)$$

$$S_{II} = S_c = (n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2}) \ln T_c + R [n_1 \ln(V_1 + V_2)/n_1 + n_2 \ln(V_1 + V_2)/n_2] + n_1 S_{ov1} + n_2 S_{ov2}. \quad (22)$$

Преобразуем формулу (22):

$$S_c = (n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2}) \ln T_c + R(n_1 + n_2) \ln[(V_1 + V_2)/(n_1 + n_2)] + L_x + n_1 S_{ov1} + n_2 S_{ov2}, \quad (23)$$

где

$$L_x = -R(n_1 + n_2) \{n_1/(n_1 + n_2) \ln[n_1/(n_1 + n_2)] + n_2/(n_1 + n_2) \ln[n_2/(n_1 + n_2)]\}. \quad (24)$$

Если определить:

$$x_i = n_i/(n_1 + n_2), \quad (25)$$

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

то формула (24) запишется в виде:

$$L_x = -R(n_1 + n_2)(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (26)$$

Из (3), (20) – (23) следует:

$$\Delta S_c = \{(n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2}) \ln[(n_1 c_{v1} T_1 + n_2 c_{v2} T_2)/(n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2})] - n_1 c_{v1} \ln T_1 + n_2 c_{v2} \ln T_2\} + \{R(n_1 + n_2) \ln[(V_1 + V_2)/(n_1 + n_2)] - R[(n_1 \ln(V_1/n_1) + n_2 \ln(V_2/n_2))]\} + L_x \quad (27)$$

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), (9), (15), (20) следует:

$$S_I = S_m = c_{v1}(n_1 \ln T_1 + n_2 \ln T_2) + R[n_1 \ln(V_1/n_1) + n_2 \ln(V_2/n_2)] + (n_1 + n_2) S_{ov1}, \quad (28)$$

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

$$\Delta S_f = \{c_{v1}(n_1 + n_2) \ln[(n_1 T_1 + n_2 T_2)/(n_1 + n_2)] - c_{v1}(n_1 \ln T_1 + n_2 \ln T_2)\} + \{R(n_1 + n_2) \ln[(V_1 + V_2)/(n_1 + n_2)] - [(n_1 \ln(V_1/n_1) + n_2 \ln(V_2/n_2))]\}, \quad (30)$$

где ΔS_f – изменение энтропии при смешении тождественных газов.

Как и следовало ожидать, в формулах (21) – (23), (27) (с учетом (24)) и (28) – (30) нет ничего такого, чего не было бы в формулах (3), (9), (15), (16). Поскольку в формулах (27) и (30) 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 оче-

видных особенностей формул (3), (9), (15), (16), формулы (27) и (30) 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_f).

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 (9), равны и величины V_i/n_i), то энтропия смешения различных газов становится функцией только их количеств:

$$\Delta S_c = L_x. \quad (31)$$

Если, кроме того, $n_1 = n_2 = 1$, то

$$\Delta S_c = 2R \ln 2. \quad (32)$$

При условии равенства начальных температур и давлений для случая смешения тождественных газов из (22) следует:

$$\Delta S_f = 0. \quad (33)$$

Формулами (31) – (33), так сказать, кратко выражается суть парадокса Гиббса в той формулировке, в которой речь идет о скачке энтропии смешения: энтропия смешения различных газов при условии равенства их начальных температур и давлений зависит только от количеств газов, энтропия смешения тождественных газов при тех же условиях равна нулю; при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов энтропия смешения изменяется скачком от L_x до нуля.

Результаты, аналогичные тем, которые выражаются формулами (11) – (13) и (20) – (25), можно получить в том случае, если вместо формулы (9) использовать формулу (10). Мы не будем их здесь приводить. Укажем только, что при использовании формулы (10) энтропия смеси выражается формулой:

$$S_c = (n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2}) \ln T_c - R(n_1 + n_2) \ln p_c + L_x + n_1 S_{opi1} + n_2 S_{opi2}, \quad (34)$$

а энтропия компонента смеси формулой:

$$S_i = n_i (c_{pi} \ln T_c - R \ln x_i p_c + S_{opi}) = n_i (c_{pi} \ln T_c - R \ln p_c + S_{opi}) - n_i R x_i. \quad (35)$$

Теперь приступим к исследованию поведения формул, выражающих энтропию смеси и энтропию 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 изменится от ΔS_c , выражаемого формулой (27), до ΔS_f , выражаемого форму-

лой (22). Проанализируем поведение различных слагаемых формулы (27) при переходе от различных к тождественным газам.

В формулах (27) и (30) фигурными скобками выделено по два слагаемых. Первое такое слагаемое в формуле (27) зависит от теплоемкостей и начальных температур газов. При сближении свойств газов особенности поведения этого слагаемого определяется особенностями поведения параметра c_{v2} и особенностями формулы (27). Это слагаемое может испытать скачок при переходе к тождественным газам 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 не изменяется при переходе от различных газов к тождественным. Если в формуле (17) положить c_{v2} равным c_{v1} , получим первое слагаемое формулы (30). Можно заключить, что особенности поведения этого слагаемого не имеют отношения к парадоксальному скачку энтропии смешения.

Особенности поведения второго слагаемого в фигурных скобках формул (27) и (30) 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 (31) и (33), а также (27) и (30), можно заметить, 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. Скачок энтропии смешения ΔS_c не зависит от свойств смешиваемых газов, поскольку L_x изменяется от величины, которая зависит только от количеств смешиваемых газов (в соответствии с формулой (24)), до постоянного значения, равного нулю.

Анализируя вывод формул для энтропии смешения, можно увидеть, что член L_x имеется в формуле (23) для энтропии смеси, однако обращается в нуль при переходе к чистому газу, энтропия которого выражается формулой (29). Слагаемых, подобных L_x , нет в формулах классической термодинамики для внутренней энергии, теплоемкости, давления или температуры смеси идеальных газов. В классической термодинамике указанные величины 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.

Поэтому формулировка парадокса Гиббса, содержащаяся в кандидатской диссертации Б. М. Кедрова, в которой речь идет о скачке L_x , названная нами выше близкой к формулировке, в которой речь идет о скачке энтропии смешения, по существу эквивалентна указанной формулировке.

Определение логических оснований заключения о парадоксальном скачке энтропии смешения

После того как мы установили слагаемое в формуле для энтропии смеси идеальных газов, скачком которого при переходе от различных к тождественным газам обусловлен скачок энтропии смешения, 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 (23) для энтропии смеси, можно увидеть, что появление L_x в этой формуле обусловлено, во-первых, тем, что формула (9) содержит слагаемое $-Rn_i \ln n_i$, и, во-вторых, тем, что в силу (16) слагаемые такого вида для различных газов суммируются при вычислении S_c . (Соответственно, появление L_x в формуле (34) обусловлено тем, что формула (35) содержит слагаемое $-n_i R \ln x_i$ и формулой (16)). Член L_x не зависит от свойств компонентов смеси, т.к. слагаемые $-Rn_i \ln n_i$, $(-n_i R \ln x_i)$ 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» [316, с.49] или будто «физической основой энтропийного члена $R \ln 2$ служил закон Дальтона» [там же, с.207]. Появление слагаемых $-Rn_i \ln n_i$ в формуле для энтропии чистого идеального газа (9) не связано с законом Дальтона.

Можно сказать, что «полностью на законе Дальтона» основана аналогичная формуле (16) формула (12), которая, однако, не содержит члена, подобного L_x , поскольку парциальное давление идеального газа не является логарифмической функцией n_i . То же относится к теплоемкости и внутренней энергии смеси идеальных газов.

Теперь выясним, в силу каких посылок L_x обращается в нуль при переходе к тождественным газам

Согласно формулам (24) и (26) (с учетом (25)), полученным на основе формул (9) и (16), 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. Следовательно, при таком переходе, в силу (24) и (26), логарифмический член L_x не должен изменяться. Если бы заключения о скачке энтропии смешения и об обращении L_x в нуль были бы получены на основе результатов измерений, следовало бы сделать вывод, что формулы (24) и (26), 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 (24) и (26) и, соответственно, с исходными формулами (9) и (16), либо указать посылку, не противоречащую формулам (3), (9), (15), (16), использование которой позволяет сделать логически корректное заключение об обращении L_x в нуль при переходе к тождественным газам.

Прежде всего выясним, можно ли вообще согласовать обращение L_x в нуль с формулами (24) и (26), соответственно, с исходными формулами (3), (9), (15), (16), следствиями которых являются формулы (24) и (26).

Согласно формулам (24) и (26), 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 (25) следует, что для i -го чистого газа величина x_i равна 1, а для смеси

$$\sum x_i = 1. \quad (36)$$

С учетом (36) можно принять, что для чистого газа 1 величина x_2 равна нулю, а для чистого газа 2 $x_1=0$. Т.е. определить, что чистый газ является видом двухкомпонентной смеси, а именно такой двухкомпонентной смесью, в которой мольная доля одного компонента равна 1, а второго — нулю. Чистый газ можно рассматривать также как частный случай многокомпонентной смеси (вид многокомпонентной смеси), как такую многокомпонентную смесь, в которой значение одного x_i равно 1, а остальных — нулю. При этом обнаруживается специфическое количественное отличие 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 (36).

Далее,

$$x \ln x \Big|_{x=1} = 0, \quad (37)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} (x \ln x) = 0, \quad (38)$$

откуда следует:

$$\lim_{\substack{x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0}} L_x = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1}} L_x = 0. \quad (39)$$

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 $\sum n_i$ и $\sum x_i$, то переход L_x в нуль будет происходить в соответствии с формулами (24) и (26).

Учитывая (38), можно принять **допущение**:

$$x \ln x \Big|_{x=0} = 0, \quad (40)$$

с учетом которого

$$L_{x(x_1=1)(x_2=0)} = L_{x(x_1=0)(x_2=1)} = 0, \quad (41)$$

а формула (33) оказывается частным случаем формулы (31) при $(x_1=0)$, $(x_2=1)$ либо $(x_1=1)$, $(x_2=0)$.

С учетом (40) обращение L_x в нуль при переходе к тождественным газам можно согласовать с формулами (24) и (26), 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.**

Особенностью этой посылки обусловлен как скачок энтропии смешения при переходе от различных газов к тождественным, так и то, что он происходит именно в момент перехода от различных газов к тождественным. Если свойства газов изменяются, а количества газов остаются постоянными, то — до тех пор пока сохраняется различие между компонентами смеси — логарифмический член L_x сохраняет постоянное значение: изменения свойств газов не влияют на величины x_i и n_i и, соответственно, на L_x . Переход от смеси различных газов 1 и 2 к смеси тождественных газов 1 и 1, из-за использования названной посылки считается переходом к чистому газу 1, для которого $x_1=1$, $x_2=0$, а величина L_x в силу (37) и (40) 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 (24), L_x является непрерывной величиной, если x_i — непрерывные величины.

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 (29) и (30). Эту посылку явно или неявно используют и другие авторы, когда выводят формулу для энтропии смешения тождественных газов.

Например, согласно И. П. Базарову, «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...» [98, с.1893; 101, с.70]. Относительно видоизмененной теоремы Гиббса будет сказано ниже, а сейчас заметим, что в случае **смешения** (т. е. образования смеси), одинаковых газов использовать формулу для энтропии химически однородного (чистого) газа можно на том основании, что при смешении двух порций одного и того же газа (одинаковых газов) образуется чистый (химически однородный) газ. Однако эта посылка не распространяется на случай перехода от смеси к чистому газу и не может служить основанием для заключения о переходе формулы (23) в формулу (29) при переходе к тождественным газам, хотя проведенный выше анализ демонстрирует неразрывную связь скачков функций ΔS_c и S_c . В свою очередь, посылка «при смешении тождественных газов образуется чистый газ» следует из посылки «смесь тождественных газов является чистым газом». 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; сумма углов какого-либо многоугольника 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) нель-

зя сделать заключение об обращении L_x в нуль при переходе к тождественным компонентам, если, разумеется, не сделать абсурдное допущение, будто функция, выражаемая формулой (26), может обращаться в нуль при значениях x_i , отличающихся от 0 и 1, т.е. вести себя не так, как это вытекает из формулы (26).

Возможные интерпретации поведения энтропии смеси при переходе от различных к тождественным газам

Согласно Б. М. Кедрову [316], логарифмический член L_x ($R\ln 2$) «возникает исключительно благодаря парциальным давлениям ... связан только с ними и представляет их в математических уравнениях для энтропии» (с.212), «в уравнении S_i однородного газа... этот член отсутствует, ибо составные части тогда не обладают парциальными P_i » (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 $2kM\ln 2$ » [98, с.1893; 101, с.70] (в общем случае, соответственно, L_x).

Таким образом, если выше мы интерпретировали переход формул (27) в (30) и (31) в (33) (в части поведения L_x) как обращение члена 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 теми же, отличающимися от 0 и 1, параметрами x_1 и x_2). Разумеется, такие интерпретации формально допустимы, однако порождают ряд проблем логического характера, поскольку у каждого из указанных авторов подразумевается, что при переходе от различных к тождественным газам изменяются не только значения параметров системы, но и формулы, по которым вычисляется энтропия системы.

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, а вторая — функцией полного давления. Такого доказательства у Б. М. Кедрова нет.

И. П. Базаров приводит доказательство «видоизмененной теоремы Гиббса» [101, с.315]. Однако если принять его интерпретацию различия формул для энтропии смеси и чистого газа, то можно прийти к заключению, будто 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 [98, 101, с.70–71, 100, с.539]. А так как плотность i -го газа 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 (40) и считать, что при переходе от различных газов к тождественным L_x обращается в нуль.

Нужно подчеркнуть: автор употребил выражение «представляется наиболее логичным принять допущение (40)» не из вежливости, а как выражающее существо дела. Автор отдает себе отчет в том, что приведенных им в настоящем разделе аргументов недостаточно для того, чтобы обосновать, например, то, что при переходе от различных к тождественным газам парциальное давление одного газа не исчезает, а именно обращается в нуль. Однако этот вопрос имеет смысл обсуждать при выяснении причин (физических оснований) скачка энтропии смешения.

Мы представили здесь точки зрения Б. М. Кедрова и И. П. Базарова, поскольку в их работах подтверждается тот вывод, что для получения заключения о скачке энтропии смешения при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов недостаточно формул (3), (9), (15), (16) и посылки о переходе от смешения различных к смешению тождественных газов. На основе этих посылок можно получить только заключение о переходе первого слагаемого в фигурных скобках формулы (27) в аналогичное слагаемое формулы (30). Для получения заключения о парадоксальном скачке энтропии смешения, связанного со скачком слагаемого L_x , необходима **еще одна посылка** (такая, какая была принята автором настоящей монографии, либо такие, какие были приняты указанными авторами). В то же время, как следует из проведенного анализа, заключение о скачке энтропии смешения в классической термодинамике в любом случае

получается без использования допущения о существовании дискретных различий между параметрами смешиваемых газов.

Без посылки о том, что смесь тождественных газов необходимо считать чистым газом, невозможно получить заключение о парадоксальном скачке энтропии смеси и в рамках статистической термодинамики. Вот одна из формулировок парадокса Гиббса, получаемая в рамках этой теории.

«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. $S' \neq S$. Ясно, что рассмотренный парадокс эквивалентен парадоксу Гиббса в его обычной формулировке» [201, с.86].

Понятно, что без дополнительной посылки, основываясь только на положении о переходе от различных к тождественным газам, перейти от первой формулы ко второй нельзя.

В работах Б. М. Кедрова и И. П. Базарова [316, 98, 101] много внимания уделяется обоснованию того, почему смесь тождественных газов необходимо считать чистым газом и нельзя считать смесью. Мы не будем здесь рассматривать 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. В то же время, если в теории используются формулы (9)–(10), (16), 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 , 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 (9) и (16), энтропия смеси xn и $(1-x)n$ (соответственно n) молей одного и того же газа равна

$$S(xn, V, T) + S((1-x)n, V, T) = S(n, V, T) + L, \quad (42)$$

где $S(n, V, T)$ – величина, определяемая формулой (9).

Этот результат противоречит формуле (9). Обнаружив это противоречие, Ван-дер-Ваальс и Констамм [156, с.199] написали: «...кажется, что наш общий принцип для вычисления энтропии

(принцип аддитивности энтропии (теорема Гиббса), выражаемый формулой (5) – В.И.) всегда применим к двум количествам различных газов, но не применим к отдельным порциям одного и того же газа». 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 – $0 < x_i < 1$. 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 [376, 390], 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.

Об одной дискуссии по поводу парадокса Гиббса

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. [98, 99, 101, 397, 398, 201]), обсуждался, в частности, вопрос об отношении к парадоксу Гиббса случая смешения 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. По мнению И. П. Базарова, случай смешения газов с различными начальными давлениями не имеет отношения к парадоксу Гиббса, поскольку относится к другому виду смешения – процессу Гей-Люссака. Этот спор легко разрешается на основе проведенного выше анализа.

Из формул (27) и (30) следует, что изменение энтропии при смешении как различных, так и тождественных газов с различными начальными давлениями и равными температурами равно сумме L_x и второго слагаемого в фигурных скобках формул (27) и (30), которое зависит от соотношения начальных давлений газов. То обстоятельство, что второе слагаемое в фигурных скобках непрерывно стремится к нулю при непрерывном стремлении к нулю разницы начальных давлений газов, разумеется, не имеет никакого отношения к парадоксу Гиббса, появление которого, как показано выше, связано со слагаемым L_x .

Те же оппоненты не пришли к единому мнению в вопросе об отношении к парадоксу Гиббса особенностей поведения энтропии смешения смесей. Согласно В. Л. Любошицу и М. И. Подгорецкому, то обстоятельство, что энтропия смешения смесей непрерывно переходит в нуль при непрерывном переходе от смешения различных к смешению тождественных смесей, демонстрирует возможность устранения скачка для газов с плавно изменяющимися параметрами различия [201, 397, 398]. По мнению И. П. Базарова, случай смешения смесей не имеет отношения к парадоксу Гиббса, т.к. обусловлен процессом Гей-Люссака [98, 99, 101].

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_{21} молей газа 2, вторая, соответственно, n_{12} 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 равные начальные температуры, давления и объемы, и что $n_1 = n_2 = 1$. При таких ограничениях $n_{11} + n_{21} = n_{12} + n_{22} = 1$; $x_{11} = x_{22}$; $x_{12} = x_{21}$, а для тождественных смесей $x_{11} = x_{22} = x_{12} = x_{21} = 0,5$. Из (3), (9), (16), (16), (24), (25) с учетом названных ограничений следует:

$$\begin{aligned} \Delta S_{cc} &= L_x - (L_{x_1} + L_{x_2}) = \\ &= (n_1 + n_2)R \ln(n_1 + n_2) - R(n_{11} + n_{21})(-x_{11} \ln x_{11} - x_{21} \ln x_{21}) + \\ &\quad + R(n_{12} + n_{22})(-x_{12} \ln x_{12} - x_{22} \ln x_{22}) = \\ &= 2R \ln 2 + R(x_{11} \ln x_{11} + x_{21} \ln x_{21} + x_{12} \ln x_{12} + x_{22} \ln x_{22}) \end{aligned} \quad (43)$$

где ΔS_{cc} – энтропия смешения смесей; L_{x_j} , x_j – 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 (40), формула (43) переходит в формулу (32).

Как следует из (43), при непрерывном сближении составов первой и второй смеси, т.е. при непрерывном стремлении всех x_j 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. Нетрудно заметить, что такое отличие поведения ΔS_{cc} от ΔS_c обусловлено тем, что формула (43) в отличие от формулы (32) содержит отличающиеся от нуля и зависящие от состава смесей слагаемые. 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 смесей принципиально отличается от случая смешения чистых газов и не имеет отношения к парадоксу Гиббса.

В.Л.Любошиц и М.И.Подгорецкий посвятили ряд работ обоснованию тезиса о том, что «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» [201, 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. [201, 397, 398]) и что при непрерывном переходе этого угла в нуль ΔS без скачка обращается в нуль — «парадокс Гиббса исчезает» [398] (см. также [201, 397]). 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 используют не только формулы вида (1) — (9), но также и посылку: «с макроскопической точки зрения газ, содержащий N атомов с поляризацией P представляет собой некогерентную смесь...» [397, с.549] (см. также [201, с.59]), на основании которой энтропию такого газа определяют по формуле для энтропии смеси различных газов [201, 398]. Таким образом, зависимость энтропии смешения от угла между направлениями поляризации и, соответственно, «исчезновение парадокса Гиббса» у этих авторов обусловлено не только особенностями поляризованных газов, но и вследствие приписывания чистым газам специфических особенностей смесей — переменности и отличия от 1 величин x_i , а также использованием для определения энтропии чистого газа вместо формулы вида (9) формулы вида (23). 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, является логически некорректным¹. Если оставаться в рамках классической термодинамики или любой другой теории, где используются формулы вида (3), (9), (15), (16), не допускать для чистых газов переменности параметров x_i и не использовать для нахождения энтропии чистого газа формулы для энтропии смеси, то заключение о парадоксальном скачке энтропии смешения, обусловленное поведением члена L_{ij} , устранить нельзя.

Таким образом, в дискуссии с В. Л. Любошицем и М. И. Подгорецким по всем обсуждавшимся 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.

¹ Это замечание касается и способов устранения парадокса Гиббса, предложенных в работах [120, 158, 625].

Некоторые ошибки в работах, посвященных парадоксу Гиббса

Выше говорилось о том, что авторы, рассматривавшие парадокс Гиббса, упускали из виду его логическую и математическую стороны, не учитывали того, что заключение о скачке энтропии смешения получено путем логического вывода, и что в парадоксе речь идет о функции, для которой можно вывести формулу. Приводились также слова С. Д.Хайтуна о том, что «решение утвердит себя как истинное решение парадокса Гиббса, когда оно даст ключ к пониманию и упорядочению всех остальных решений» [610, с.4-5].

Хотя выяснение логических оснований парадокса Гиббса не является его решением, однако знание этих оснований дает ключ к пониманию причин неудач тех, кто раньше занимался данным парадоксом, поскольку позволяет указать на ошибки, допущенные различными авторами при рассмотрении данного парадокса.

Прежде всего укажем на то, что поскольку парадокс Гиббса получается путем рассуждений в рамках классической термодинамики, то попытки применения для его объяснения статистической термодинамики, квантовой механики, теории информации — являются привлечением для объяснения данного парадокса не имеющих отношения к нему обстоятельств. Когда в арифметике получается **парадоксальный** вывод $1+1=3$, его объясняют в рамках арифметики, не привлекая химию, где изменение объема в процессе химической реакции — дело обычное.

Если бы парадоксальное слагаемое энтропии смешения действительно имело бы смысл информации (как утверждает С. Д.Хайтун [610, с.95]), то это слагаемое не появилось бы в формулах, полученных в рамках классической термодинамики.

Подобным образом, вывод о скачке энтропии полученный в рамках статистической термодинамики, нельзя объяснять интерференцией волн де Бройля (как это предлагал А. Эйнштейн [648, с.497] и повторил вслед за ним И. Е. Тамм [555, с.140]), поскольку среди посылок рассуждения, в котором получается это заключение (в рамках классической термодинамики), нет посылки о существовании волн де Бройля.

Теперь укажем на ошибки, которые обусловлены тем, что различные авторы не принимали во внимание математическую сторону парадокса Гиббса.

Поскольку скачок энтропии смешения, о котором идет речь в парадоксе Гиббса, обусловлен скачком L_x , а L_x , согласно (26), 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»

[479, с.237], или тем, что «между различными видами атомов (например, атомами Н и He) нет никакого непрерывного перехода» [266, с.108]. Эти факты не имеют к парадоксальному скачку энтропии смешения идеальных газов никакого отношения, поскольку относятся только к различию параметров чистых газов, а из тех, от которых зависит энтропия, — только к различию величин c_i или S_{oi} . Последние величины не входят в формулу (26) и не могут влиять на функцию, которая выражается этой формулой.

В. Б. Губин писал:

«...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» [218, с.517].

Он упустил из виду то обстоятельство, что в парадоксе Гиббса речь идет об определенной физической величине — определенной функции параметров системы. После того, как функция определена, власть физика над ней заканчивается. Физик может изучать поведение функции (при желании, одобрять его или осуждать), но не может указывать функции, как она должна вести себя в том или ином случае.

В работе [201] 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» [201, с.52].

Здесь не учитывается то обстоятельство, что величина скачка не зависит от различия в свойствах газов, тогда как обычно величина скачка какой-либо функции, обусловленного скачком аргумента, зависит от величины скачка аргумента.

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 обычного 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.) [316, с.23-24].

Похоже, будучи человеком гуманитарного склада ума, Кедров не задал вопрос, который сам собой напрашивается, 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, Б. М. Кедров написал:

«Оперируя энтропией как чисто математической функцией свойств системы, физики и математики полностью отвлеклись от лежащего в основе соответствующих математических выражений физического закона (закона Дальтона)» [316, с.11].

В действительности физики оперировали энтропией смешения не как функцией, а как 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.

Выводы

Парадокс Гиббса в форме неоднозначности в определении изменения энтропии при «смешении» тождественных газов появляется вследствие логической ошибки в аргументации, когда вычисление значения изменения энтропии при смешении тождественных идеальных газов подменяют рассуждениями о величине этого изменения.

Парадокс Гиббса в форме утверждения о необычных математических свойствах энтропии смешения идеальных газов в классической термодинамике является логически необходимым заключением из ряда посылок, среди которых, вопреки широко распространенному мнению, нет посылки о существовании дискретных различий между параметрами смешиваемых газов.

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 $R \ln p_i$; (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 молярная доля основного вещества равна 1. Физическими основаниями парадокса Гиббса являются физические основания посылок (I) – (III). Посылка (IV), по видимому, не имеет физических оснований.

Известные способы устранения парадокса Гиббса, полученного в рамках классической термодинамики, являются логически некорректными, так как основаны на замене какой-либо из исходных формул. Если же исходить из формулы для энтропии чистого идеального газа, содержащей слагаемое вида $R \ln p_i$, а также из посылок (II) и (III) (т.е. формул (15) и (16)), то «устранить» заключение о скачке энтропии смешения при переходе от смешения различных к смешению тождественных идеальных газов можно только на основе абсурдного допущения о существовании таких чистых газов, у которых молярная доля основного вещества не равна 1.

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.

Объяснения парадокса Гиббса, сформулированного в рамках статистической термодинамики, квантовой механики, теории информации, необходимо начинать с нахождения логические оснований этого парадокса в рамках соответствующих теорий. Результаты, полученные в рамках одной теории, нельзя без должного обоснования переносить на другую теорию.

Правильное применение материалистической диалектики, в частности, сознательное использование категории противоречия, позволяет вносить ясность в «вечные» теоретические проблемы даже после того, как ими занимались нобелевские лауреаты.

Список литературы

98. Базаров И. П. Парадокс Гиббса и его решение // Журнал физической химии. – 1972. – Т. 46, Вып. 7. – С. 1892-1895.
99. Базаров И. П. Об ответе Любошица В. Л. и Подгорецкого М. И. // Журнал физической химии. – 1972. – Т. 46, №9. – С. 2456-2458.
100. Базаров И. П. Парадоксы смешения газов // Успехи физических наук. – 1976. – Т. 118, Вып. 3. – С. 539-543.
101. Базаров И. П. Термодинамика /4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа. – 1991. – 376 с.
102. Базаров И. П. Заблуждения и ошибки в термодинамике /Изд. 2-е, испр. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 120 с.
103. Базаров И. П., Николаев П. Н. Парадоксальная история // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61, №9. – С. 2567.
120. 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.
156. Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Ч. 1. – М.: ОНТИ, 1936. – 452 с.
158. Варшавский Ю. С., Шейнин А. Б. Об энтропии систем, содержащих трудно различимые компоненты // Доклады АН СССР. – 1963. – Т. 148, №5. – С. 1099-1101.
159. Варшавский Ю. С., Шейнин А. Б. Гиббс о «парадоксе Гиббса» // Вопросы истории естествознания и техники. – 1983, № 1. – С. 68-75.
200. Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. Т. 2. – М.: Высш. школа, 1973. – 280 с.
201. Гельфер Я. М., Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. – М.: Наука, 1975. – 272 с.
206. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
218. Губин В. Б. Некоторые требования к правильному разрешению парадоксов Гиббса // Журнал физической химии. – 1985. – Т. 59, вып. 2. – С. 517-520.
219. Губин В. Б. Физические модели и реальность. (Проблема согласования термодинамики и механики). – Алматы, 1993. – 231 с. //
266. Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. – М.: Изд-во иностр. Литературы, 1955. – 480 с.

316. Кедров Б. М. Три аспекта атомистики. Парадокс Гиббса. Логический аспект. – М.: Наука, 1969. – 294с.
334. Кобозев Н. И. Парадокс Гиббса и физико-химическое моделирование нешенноновской информации // Журнал физической химии. – 1967. – Т. 41, вып. 6. – С. 1539-1541.
338. Кондаков Н. И. Логический словарь-справочник /2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1975. – 720 с.
376. Леонтович М. А. Введение в термодинамику /Изд. 2-е, испр. – М.-Л., 1952. – 200 с.
390. Лоренц Г. А. Лекции по термодинамике. – М.-Л.: ОГИЗ ГТТЛ, 1941. – 156 с.
397. Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Энтропия поляризованных газов и парадокс Гиббса // Доклады АН СССР. – 1970. Т. 194, №3. – С. 547-550.
398. 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.
479. Планк М. Термодинамика. – М.-Л.: Госиздат, 1925. – 312 с.
530. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Теплота и молекулярная физика /Изд. 2-е, исправленное. – М.: Наука, 1979. – 552 с.
555. 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.
610. Хайтун С. Д. История парадокса Гиббса. – М.: Наука, 1986. – 168с.
625. 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.
648. Эйнштейн А. Собрание научных трудов. Т. III.– М.: Наука, 1966.–632 с.