

## АНАЛІЗ ПАРАДОКСА ГІББСА

В. М. ІГНАТОВИЧ, кандидат технічних наук

(Подано академіком АН ВШ України Н.О.Вірченко)

Парадокс Гіббса виник при теоретичному розгляді питання про зміну ентропії при змішанні двох ідеальних газів. Його обговорення в літературі триває понад 100 років. Історія пошуку пояснень цього парадокса докладно описана в монографії “История парадокса Гиббса” [11].

Автор цієї монографії, С.Д.Хайтун, пише: “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 лауреатов... Парадокс Гиббса излагается во многих курсах термодинамики и статистической физики. Но всегда он излагается в них как решенный. 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. ... На сегодняшний день насчитывается около пятидесяти оригинальных решений парадокса Гиббса...”

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” [11, с.4].

До сказаного потрібно додати “по-четверте”: “для самого Гиббса парадокса не существовало вообще” [9, с.58]; “Гиббс не заметил “парадокса Гиббса” [5]. У цьому легко перекопатися, звернувшись до роботи “О равновесии гетерогенных веществ” [8, с.61–344], у якій, якщо вірити численним авторам, і міститься формулювання парадокса. У розділі цієї роботи “Соображения относительно возрастания энтропии при диффузионном смешивании газов” [8, с.167–169],

“полностью отсутствует указание на неясность или парадоксальность ситуации” [5], а результати, отримані при цьому, майже чверть століття потому Гіббс використовує “для роз’яснення” одного положення щодо адитивної постійної ентропії (див. [8, с.503]).

Не можна не погодитися з таким висновком С.Д.Хайтуна: “Парадоксальная история парадокса Гиббса нуждается в объяснении не меньше, чем сам парадокс” [11, с.4]. Більш того, на наш погляд, парадоксальна історія парадокса Гіббса може послужити ключем до вирішення цієї проблеми.

Якщо проблема не має загальноприйнятого рішення, і різні вчені “закривали” парадокс на різних підставах, то можна припустити, що ця, здавалося б, проста задача, є некоректною, не має єдиного рішення, і що різні автори, для того щоб знайти рішення, непомітно для себе довізначали задачу, а потім розв’язували різні варіанти задачі.

На користь такого припущення говорять дві обставини.

По-перше, для пояснення парадокса, який було сформульовано в рамках класичної термодинаміки (термостатики), парадокса, який, на думку Ван-дер Вальса і Констамма, “необъясним с термостатической точки зрения” [4, с.200–201], застосовували уявлення статистичної термодинаміки, квантової механіки, теорії інформації, операціональні [11], філософські (перехід кількості в якість) [8].

По-друге, у роботах, присвячених парадоксу Гіббса, часто повідомляється, що *інші автори* не тільки хибно розв’язують, але й неправильно розуміють, хибно формулюють цей парадокс (див. напр. [11, с.48–49, 65; 7, с.30–33; 1, с.170; 2]).

З іншого боку, якщо для самого Гіббса парадокса не існувало взагалі, то, можливо, він урахував у своїх міркуваннях якісь суттєві обставини, що згодом ніким не брались до уваги, через що задача стала невизначеною.

Якщо зробити висновки з історії парадокса Гіббса, то підходити до розв’язання цієї проблеми необхідно інакше, ніж це робилося до сьогодні: не шукати по всіх розділах теоретичної фізики і за її межами нові аргументи для обґрунтування того чи іншого рішення, а насамперед уважно проаналізувати проблему, що, можливо, є нерозв’язною.

“Что понимают вообще под физическим парадоксом? Это такой вывод из теории, такое следствие из нее, которое представляется противоречащим другому выводу, либо общепринятым представлением, либо физическому смыслу явления” [7, с.11]. Зрозуміло, підхід до парадоксальних висновків повинен визначатися характером їх парадоксальності. Якщо висновок з теорії суперечить іншому висновку з тієї ж теорії, то варто перевірити міркування – чи немає в них

логічних помилок? А якщо “парадокс являється істинним утвердженням” [1, с.70], то таке твердження не потрібно доводити, навіть якщо воно “противоречит общепринятому” і якщо “хочется сказать, что этого не может быть” (там же). Очевидно, розглядаючи парадокс Гіббса, передусім потрібно визначити характер його парадоксальності.

Оскільки є розбіжності і з приводу того, як правильно формулювати парадокс Гіббса, проаналізуємо кілька його формулювань і визначимо, у чому має полягати його рішення в тому чи іншому формулюванні.

Ван-дер-Ваальс і Констамм, використовуючи принцип адитивності ентропії, отримують вираз для ентропії суміші ідеальних газів, який потім обговорюють у параграфі “Парадокс Гіббса” [4, с.198–201], де, зокрема, спеціально розглядають логарифмічний член знайденої ними формули  $-MR\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\}$ , де  $M$  – маса суміші,  $R$  – газова стала.

Оскільки цей член не залежить від природи суміші і її компонентів, то, пишуть автори, можна чекати, що він залишиться незмінним, якщо суміш складається з тотожних компонентів. Потім вони знаходять ентропію системи, що містить  $M_1$ ,  $M_1(1-x)$ ,  $M_1x$  грамів газу, і отримують, що сума ентропій двох останніх мас газу ( $M_1(1-x)$  і  $M_1x$ ) відрізняється від ентропії  $M_1$  грамів газу на величину логарифмічного члена.

Отже, в даному випадку парадокс Гіббса – це протиріччя між результатами двох способів обчислення *величини ентропії чистого ідеального газу*.

Далі автори пишуть, що до результату, тотожного за змістом, але сформульованого інакше, можна прийти іншим шляхом. Розглядаючи змішання двох газів різних об’ємів, узятих при однакових тисках і температурах, вони знаходять, що ентропія при цьому зростає на величину логарифмічного члена. Оскільки зростання ентропії не залежить від виду газів, то, пишуть вони, “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)” [4, с.200]. Так само формулюють парадокс Гіббса деякі інші автори [11, с.3; 9, с.171–176; 10].

У цьому формулюванні парадокс Гіббса – протиріччя між результатами двох способів теоретичного визначення *зміни величини ентропії при змішанні двох порцій того самого газу*.

По-іншому парадокс Гіббса формулюється, наприклад у роботах [1, 3, 7, 7]. Розглядаючи змішання двох різних ідеальних газів,

спочатку розділених перегородкою, що мають однакові початкові об’єми, температури і тиски, отримують, що після видалення перегородки ентропія збільшується:

$$\Delta S = 2kN\ln 2,$$

де  $N$  – число атомів кожного газу,  $k$  – стала Больцмана.

Змішання двох мас того самого газу не змінює термодинамічного стану системи і не призводить до зростання ентропії.

“Таким образом, создается впечатление, что сколько 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” [7, с.27–28].

Тут протиріччя немає. Тут суть парадокса Гіббса – у незвичайній поведінці (стрижку) величини ентропії змішання при переході від змішання різних до змішання тотожних газів.

Згідно з [9, с.264], подібні парадоксальні властивості має логарифмічний член  $L_x$ , що входить у вираз для ентропії бінарної суміші ідеальних газів:  $L_x$  не залежить від властивостей газів і стрибком обертається на нуль, якщо суміш складається з тотожних компонентів.

Узагальнюючи розглянуті формулювання, відмітимо, що парадокс Гіббса – це або протиріччя між результатами двох способів визначення (обчислення) величини ентропії ідеального газу (безпосереднього і по сумі ентропій частин), або протиріччя між двома висновками про величину зростання ентропії при змішанні тотожних ідеальних газів, або незвичайна, не така як інших термодинамічних функцій, поведінка величини ентропії суміші (або величини ентропії змішання) при зближенні властивостей компонентів суміші (газів, що змішуються). Звернемо увагу на те, що в усіх розглянутих формулюваннях парадокс Гіббса виникає не при порівнянні теорії і фактів, а в ході певних міркувань і формулюється в рамках класичної термодинаміки.

Згідно з законами формальної логіки, причинами парадокса в першому і другому формулюваннях є або помилки в міркуваннях, або неможливість у рамках класичної термодинаміки однозначно визначити величину ентропії ідеального газу чи зміну ентропії при змішанні двох тотожних ідеальних газів. Відповідно, щоб пояснити парадокс у цих формулюваннях, необхідно знайти причину такої неоднозначності. Що стосується формулювань, у яких йдеться про стрибки

величин  $\Delta S$  і  $L_x$ , то, оскільки ці функції відрізняються від інших функцій стану, те, що вони у якомусь випадку змінюються стрибком, само по собі не є парадоксальним. Парадоксальними, незрозумілими ці стрибки можуть вважатися у тому разі, коли вони не пов'язані зі стрибками інших властивостей газів. Відповідно, розглядаючи ці формулювання парадокса, насамперед потрібно з'ясувати, чи пов'язані стрибки  $\Delta S$  і  $L_x$  зі стрибками якихось параметрів ідеальних газів або систем, що складаються з ідеальних газів.

Щоб розібратися цьому парадоксі в перших двох формулюваннях, необхідно відтворити і проаналізувати міркування, у яких знаходять ентропію суміші і величину зміни ентропії при змішанні газів, чітко фіксуючи при цьому всі неясності і невизначеності, які можуть мати місце.

Аби попередньо розібратися в парадоксі Гіббса в останніх двох формулюваннях, необхідно проаналізувати міркування, у яких з'являється висновок про стрибок і визначити, з якими припущеннями пов'язана поява цього висновку, зокрема, чи використовуються у цих міркуваннях припущення про стрибок якогось параметру газу. До того, як будуть визначені ці припущення, необгрунтованим є твердження, що рішення парадокса Гіббса полягає у встановленні фізичних основ стрибка ентропії змішання при переході від різних до тотожних газів [1, с.70], або що рішення полягає в тому, щоб показати, що стрибка ентропії змішання немає для систем з параметрами відмінності газів, що можуть змінюватися плавно (без стрибка) [7, с.52–53].

Є дві обставини, які істотно спрощують аналіз парадокса Гіббса.

По-перше, у цьому парадоксі йдеться про властивості ідеальних газів – абстрактних, ідеалізованих об'єктів, таких як, наприклад, трикутники в геометрії. Їхні властивості задаються відомими аксіомами (законами ідеального газу) або знаходяться шляхом дедуктивного виведення з аксіом. На відміну від властивостей реальних газів, властивості ідеальних газів не можуть суперечити висновкам з теорії (якщо, звичайно, не робити помилок у міркуваннях, і якщо теорія не містить протиріччя).

По-друге, у парадоксі Гіббса йдеться про ентропію ідеальних газів, систем, що містять ідеальні гази, зміну ентропії систем, що містять ідеальні гази. Для ентропії ідеального газу і систем, що містять ідеальні гази, відомі формули, що виражають ці функції через параметри газів. Поведінка цих функцій не може мати ніяких особливостей, які не можна виявити шляхом аналізу відповідних формул.

Оскільки, як було вказано вище, у цитованих роботах автори спираються на класичну термодинаміку, то спочатку необхідно

знайти відповідь на питання: чи можливо в рамках класичної термодинаміки однозначно визначити величину ентропії ідеального газу, зміну цієї величини в процесах змішання різних і тотожних газів, а також, які математичні особливості має функція ентропії суміші ідеальних газів порівняно з іншими функціями, що виражають властивості газів, унаслідок чого поведінка цієї функції при зближенні властивостей компонентів суміші відрізняється від поведінки інших властивостей суміші?

Оскільки парадокс Гіббса формулюють у рамках статистичної термодинаміки, квантової механіки, теорії інформації, то для попереднього розгляду парадокса Гіббса в рамках зазначених теорій треба знайти відповіді на вказані питання, спираючись на положення відповідних теорій.

### ЛІТЕРАТУРА

1. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш.шк., 1991. – 376 с.
2. *Базаров И.П., Николаев П.Н.* Парадоксальная история // Журн. физической химии. – 1987. – Т.61. – №9. – С. 2567.
3. *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.
4. *Ван-дер-Ваальс Я., Констамм Ф.* Курс термостатики. – Т.1. – М.: ОНТИ, 1936. – 452 с.
5. *Варшавский Ю.С., Шейнин А.Б.* Гиббс о “парадоксе Гиббса” // Вопросы истории естествознания и техники. – 1983. – № 1. – С.70.
6. *Варшавский Ю.С., Шейнин А.Б.* Об энтропии систем, содержащих трудно различимые компоненты // Докл. АН СССР. – 1963. – Т.148. – №5. – С.1099–1101.
7. *Гельфер Я.М., Любошиц В.Л., Подгорецкий М.И.* Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. – М.: Наука, 1975. – 272 с.
8. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая физика. – М.: Наука, 1982. – 264 с.
9. *Кедров Б.М.* Три аспекта атомистики. Парадокс Гиббса. Логический аспект. – М.: Наука, 1969. – 264 с.
10. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Теплота и молекулярная физика, 2-е изд., испр. – М.: Наука. 1979. – С.138.
11. *Хайтун С.Д.* История парадокса Гиббса. – М.: Наука, 1986, – 168 с.

© Ігнатович В. М., 2006