

Из истории естествознания

From the History of Science

DOI: 10.31857/S0205960625010039

EDN: COBZTP

ПЯТЬДЕСЯТ ПЕРВОЕ РЕШЕНИЕ ПАРАДОКСА ГИББСА

ФЕДОТОВ Петр Викторович — ООО «НЦ-Деталь»; Россия, 410033, Саратов, ул. Гвардейская, д. 2А, эл. почта: klk50@mail.ru

© П. В. Федотов

Несмотря на то что в учебной литературе по термодинамике и статистической физике парадокс Гиббса считается давно разрешенным, исследователи истории вопроса указывают, что имеются много разных решений, но до сих пор нет единственного общепризнанного. В настоящей статье показано, что он появился в результате методологической ошибки, при исправлении которой он исчезает. «Секрет» парадокса Гиббса в том, что в теории газов существуют два легитимных закона: закон Дальтона и закон Амага. Для всех термодинамических параметров, кроме энтропии, два перечисленных закона дают одинаковые результаты. И только при расчетах энтропии результаты различаются. В случае применения закона Дальтона появляется парадокс Гиббса. В случае применения закона Амага — парадокс исчезает. На то, что применение закона Дальтона для расчетов энтропии ошибочно, указывает тот факт, что ни одному исследователю вопроса не удалось выявить «физический смысл» различия энтропии смеси газов до смешивания и после смешивания.

Ключевые слова: энтропия газов, смеси газов, парадокс Гиббса, закон Дальтона, закон Амага.

Статья поступила в редакцию 31 октября 2023 г.

Принято к печати 21 декабря 2023 г.

THE FIFTY-FIRST SOLUTION OF THE GIBBS PARADOX

FEDOTOV Petr Viktorovich — NTs-Detal LLC; Ul. Gvardeiskaya, 2A, Saratov, 410033, Russia;
E-mail: klk50@mail.ru

© P. V. Fedotov

Abstract: Despite the fact that the textbooks on thermodynamics and statistical physics regard the Gibbs paradox as resolved long ago, researchers into the history of the matter point out that, although numerous different solutions exist, there is no single, generally accepted solution. It is shown that the Gibbs paradox came as a result of a methodological error and, with this error corrected, the Gibbs paradox disappears. The “secret” of this paradox is that there are two legitimate laws in gas theory: Dalton’s law and Amagat’s law. For all thermodynamic parameters except entropy, these two laws produce the same results. It is only when calculating entropy that the results differ. When Dalton’s law is applied, the Gibbs paradox appears. When Amagat’s law is applied, the paradox disappears. Applying Dalton’s law to entropy calculations is erroneous, which is indicated by the fact that no researcher has been able to identify the “physical meaning” of the difference in the entropy of a gas mixture before and after mixing.

Keywords: entropy of gases, entropy of a gas mixture, Gibbs paradox, Dalton’s law, Amagat’s law.

For citation: Fedotov, P. V. (2025) Piat’desiat pervoe reshenie paradoksa Gibbisa [The Fifty-First Solution of the Gibbs Paradox], *Voprosy istorii estestvoznaniia i tekhniki*, vol. 46, no. 1, pp. 44–60, DOI: 10.31857/S0205960625010039, EDN: COBZTP.

Введение

Наиболее полное представление о парадоксе Гиббса представлено в монографии С. Д. Хайтуна «История парадокса Гиббса». В предисловии к этой монографии дается замечательная характеристика как истории этого парадокса, так и его современного состояния.

Там, в частности, говорится:

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

На сегодняшний день насчитывается около пятидесяти различных оригинальных решений парадокса Гиббса (курсив в оригинале. – П. Ф.) и целый ряд его неоригинальных трактовок. Причем каждый анализирующий парадокс Гиббса ученый 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.

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 ¹.

¹ Хайтун С. Д. История парадокса Гиббса. М.: КомКнига, 2010. С. 3.

Начало пути

Парадокс Гиббса — это одна из великих задач физики. Великие задачи в науке имеют общие черты: простота формулировки и крайние сложности в решении, что приводит к тому, что задача долго не решается, несмотря на усилия в том числе и великих ученых.

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 прост по формулировке. Он возникает при рассмотрении смешения идеальных газов: энтропия смеси разных идеальных газов больше суммы энтропий этих же газов до смешения ².

Гиббс в своей работе «Термодинамика. Статистическая механика» ³ описал мысленный эксперимент по смешению двух объемов газов.

Допустим, имеется общий объем, разделенный на две равные половины, заполненные разными газами, при одинаковых температурах и давлениях. Соответственно, по закону Авогадро, в обеих половинах объема содержатся одинаковые количества молей газов $n_1 = n_2 = n$. После убирания перегородки два газа смешиваются. Так как первоначально температуры и давления в обоих отделах одинаковые, то после смешения температура и давление в общем объеме останутся равными первоначальным. А вот энтропия, по мысли Гиббса, увеличится на некоторую величину

$$\Delta S = 2nR \ln 2. \quad (1)$$

Здесь ΔS — изменение энтропии при смешении газов, n — количество молей в каждой половине объема, R — газовая постоянная.

Причем уравнение (1) действительно только в случае, если смешиваются разные газы.

Примечательно, что значение этого выражения не зависит от рода рассматриваемых газов, если их количества соответствуют нашему предположению. Требуется лишь, чтобы смешиваемые газы были различными. Если привести в соприкосновение две массы одного и того же газа, то они также перемешаются, но при этом не произойдет увеличения энтропии ⁴.

То есть при смешивании двух масс одного и того же газа

$$\Delta S = 0. \quad (2)$$

Повторим, при смешивании разных газов выполняется уравнение (1), а при смешивании одного и того же газа выполняется уравнение (2). Причем различия газов не существенны, достаточно самых малых различий свойств. То есть наблюдается скачок при переходе от самых малых отличий к нулю, изменение

² Там же.

³ Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.

⁴ Гиббс. Термодинамика... С. 168

энтропии скачком меняется от конечной величины до нуля. При этом величина скачка определяется не величиной различий свойств, а исключительно количеством молей газов. Это и есть сущность парадокса Гиббса.

Возрастание энтропии при смешении различных идеальных газов равно

$$\Delta S = R \sum n_i \ln n/n_i,$$

где R – газовая постоянная. Энтропия смешения ΔS зависит только от числа молей n_i компонентов и от их суммы $n = \sum n_i$. Этот факт установлен и объяснен Дж. У. Гиббсом в 1875 г.⁵

Сделаем два замечания. Во-первых, Гиббс не установил факт увеличения энтропии при смешении газов, так как не существует такого факта. Гиббс сделал утверждение об увеличении энтропии при смешении газов на основе *мысленного* эксперимента.

Надо понимать, как проводятся мысленные эксперименты и чем они отличаются от реальных экспериментов. Реальный эксперимент проводится в реальности, независимо от принятой или отвергнутой теории. Результаты реального эксперимента не зависят от желаний или стремлений экспериментатора, и поэтому результаты реального эксперимента являются непреложным фактом. Мысленный эксперимент проводится при совершенно других условиях. Методика проведения мысленного эксперимента такова:

1. Априори (без доказательств) принимается за истину теория, предпочтительная для автора эксперимента.

2. В строгом соответствии с выбранной теорией, проводятся рассуждения: «Если теория верна, то при выбранных условиях результаты получатся следующие...» Другими словами, какая теория принята, такие результаты рассуждений и получаются.

Некоторые идут дальше:

3. Полученные рассуждения о результатах мысленного эксперимента принимаются за свершившийся факт. В самом деле, если теория верна, то и результаты получатся именно такими.

4. На основе предыдущего пункта делается вывод, что теория истинна, так как «факт» полностью подтверждает теорию.

Именно по такой методике и сделано утверждение в энциклопедии, что якобы Гиббс установил факт увеличения энтропии.

Никто не собирается умалять значение мысленных экспериментов в науке,

здесь следует подчеркнуть, что «мысленный эксперимент» в истории термодинамики сыграл большую роль, особенно в обосновании ее теоретических принципов. По сути дела, начиная с основополагающей работы Сади Карно, в которой описан первый «мысленный эксперимент», известный как цикл Карно, термодинамические рассуждения, основанные на представлениях о циклах, широко использовались многими физиками⁶.

⁵ Физическая энциклопедия / Гл. ред. А. М. Прохоров. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 451.

⁶ Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. М.: Высшая школа, 1981. С. 399.

От себя добавим, что не только в термодинамике, но и во всех остальных разделах физики мысленные эксперименты имели и будут иметь большое значение.

Но ни в коем случае нельзя верить, что результаты мысленных экспериментов — это и есть истина в последней инстанции. Всегда нужно помнить, что эти результаты основаны на принятой теории, а не наоборот. Поэтому когда сменится принятая теория (а такое в науке случается), результаты мысленных экспериментов могут поменяться вплоть до противоположных.

И проблема не в том, меняется или нет энтропия при смешении газов, а в том, что невозможно поставить реальный эксперимент по проверке парадокса Гиббса. Дело в том, что энтропия относится к неизмеряемым параметрам. То есть не существует ни одного прибора, который измерял бы энтропию, «ее можно вычислить, но нельзя непосредственно измерить, подобно температуре или объему, — энтропиометров не существует»⁷. А значит, мы приходим к ситуации, описанной выше, так как любые уравнения, кроме эмпирических, выводятся в рамках определенных теорий. В свою очередь, эмпирические уравнения могут связывать только параметры, измеряемые на практике, а энтропия к таким не относится, значит, все уравнения, по которым можно вычислить энтропию, выведены теоретически в рамках теории, принятой априори, в данном конкретном случае, например, в рамках статистической физики. А если принять на веру другую теорию, то энтропия может принимать другие значения.

И во-вторых, в «Физической энциклопедии» сказано, что Гиббс не только установил факт (об этом см. выше), но и объяснил, почему энтропия повышается при смешении разных газов и неизменна при смешении идентичных газов.

Посмотрим, какие объяснения предоставил Гиббс:

Когда мы говорим, что при смешивании двух различных газов посредством диффузии, как предполагалось, энергия всей массы остается постоянной, а энтропия получает некоторое приращение, то подразумевается, что газы можно было бы разделить и возратить к тем же объемам и температуре, которые были у них вначале. Но когда мы говорим, что при смешении двух масс одного и того же газа при подобных обстоятельствах не изменяются ни энергия, ни энтропия, то вовсе не подразумеваем, что смешанные газы можно разделить без каких либо изменений. Напротив, такое разделение совершенно невозможно⁸.

Говоря прямым текстом, Гиббс утверждает, что, если смешиваются разные газы, то энергия остается неизменной, а энтропия изменяется и можно заново разделить газы и вернуть систему в первоначальное состояние. А если смешиваются два идентичных газа, то при этом энергия и энтропия неизменны и разделить газы и вернуть систему в первоначальное состояние невозможно.

Причем Гиббс специально оговаривает:

⁷ Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа. 1991. С. 71.

⁸ Гиббс. Термодинамика... С. 168.

...здесь не подразумевается состояние, в котором каждая частица должна занимать более или менее точно то же положение, как и в некий предыдущий период, а только состояние, которое будет неотличимо от первоначального ⁹.

То есть Гиббс утверждает, что если все молекулы продиффундировавшего газа вернуть на прежние позиции и закрыть перегородку, то это будет не то же самое состояние, а совершенно новое состояние. То есть все параметры вернутся к первоначальным, а состояние будет не первоначальное, а какое-то другое. А чтобы остановить критику такого «объяснения», Гиббс сообщает: «Именно с такими не полностью определенными состояниями систем и связаны проблемы термодинамики» ¹⁰.

Вот так, ни больше, ни меньше, это, мол, не плохое объяснение, это проблемы термодинамики.

...и продолжение пути

Подобное, мягко выражаясь, объяснение, удовлетворило далеко не всех, и поэтому

парадокс Гиббса привлек к себе внимание многих выдающихся физиков, работающих в области термодинамики. Среди них мы встречаем М. Планка, Г. Лоренца, П. Дюгема, Я. Ван-дер-Ваальса, А. Ланде, И. фон Неймана, Б. М. Кедрова, В. К. Семенченко, М. И. Подгорецкого и др. ¹¹

Среди заинтересованных были

А. Пуанкаре, В. Нернст, Э. Ферми, А. Эйнштейн, Э. Шредингер, И. Е. Тамм, П. В. Бриджмен, Л. Бриллюэн и др., среди которых девять нобелевских лауреатов ¹².

И этот список далеко не полон.

Существует мнение, что такой интерес, по-видимому,

основывался на желании глубже понять физический смысл и свойства столь «трудной» величины, каковой представлялась энтропия. Другие ученые видели в решении парадокса Гиббса средство глубже проникнуть в методологию второго начала, лучше понять роль атомистики в обосновании термодинамических теорий ¹³.

Но более вероятна совсем другая причина, а именно, что никого особо не удовлетворили объяснения Гиббса. В самом деле, если человек встретил объяснение какого-то явления, которое его полностью удовлетворило, то он на этом и успокоится. И никто не будет придумывать свои объяснения такому явлению. И только если преподнесенные объяснения человека

⁹ Там же.

¹⁰ Там же.

¹¹ Гельфер. История и методология... С. 401.

¹² Хайтун. История парадокса Гиббса... С. 4.

¹³ Гельфер. История и методология... С. 401.

не удовлетворяют, он и начнет искать, а если не найдет, будет сам придумывать свои объяснения, которые он посчитает удовлетворительными. Именно так и произошло с объяснениями парадокса Гиббса.

Современное состояние проблемы

Если спросить современного физика о парадоксе Гиббса, то он почти наверняка скажет, что такой задачи не существует, что парадокс Гиббса давным-давно решен. И он будет по-своему прав. Все физики когда-то изучали физику по учебникам. Парадокс Гиббса излагается во многих курсах термодинамики и статистической физики. Но всегда он излагается в них как решенный, нам не встретилось ни одного курса физики, в котором парадокс Гиббса давался бы как физическая проблема, не имеющая пока решения. В одних учебниках приводятся давно известные решения парадокса Гиббса, в других – оригинальное решение парадокса автором данного учебника. Однако странное дело, если мы сравним решения парадокса Гиббса, приводящиеся в разных учебниках, то увидим, что общепринятого решения нет, в разных учебниках зачастую даются разные решения парадокса Гиббса ¹⁴.

Вот что написал Лакатос о том, как решаются трудные вопросы в науке:

Может быть, теперь уже можно считать ньютоновскую теорию опровергнутой? Как бы не так. Тотчас выдвигается новая еще более остроумная гипотеза, объясняющая очередную неудачу, либо...

Либо вся эта история погрებაется в пыльных томах периодики и уже больше никем не вспоминается.

По крайней мере до тех пор, пока некая новая исследовательская программа не вытеснит ньютоновскую и сможет объяснить упрямое явление ¹⁵.

Ситуация ньютоновской теории и парадокс Гиббса различаются тем, что у ньютоновской теории имеется одно общепризнанное объяснение, а у парадокса Гиббса – нет. Но в ньютоновской теории и сейчас имеются «белые пятна». Ситуация с парадоксом Гиббса еще сложнее: решений много, а общепринятого нет. Каждый автор приводит то решение, которое лично ему нравится больше, чем другие. А это не так просто: «...наиболее признанные научные теории характеризуются как раз тем, что не запрещают никаких наблюдаемых состояний» ¹⁶. Но методы естествознания имеют общие черты – если задача не решается «в лоб», то можно замотать проблему и похоронить ее «в пыльных томах периодики».

Явно устав от безрезультатных попыток решить парадокс Гиббса, научное сообщество приняло неявное решение: сделать вид, что проблема уже

¹⁴ Хайтун. История парадокса Гиббса... С. 4.

¹⁵ Лакатос И. Избранные произведения по философии и методологии науки: доказательства и опровержения (как доказываются теоремы). История науки и ее рациональные реконструкции. Фальсификация и методология научно-исследовательских программ. М.: Академический проект, 2008. С. 299.

¹⁶ Там же. С. 298.

решена. Тем более что имеются как минимум пятьдесят только оригинальных решений и еще ряд не совсем оригинальных. В книге Хайтуна перечислены пять этапов (методик) оригинальных решений парадокса Гиббса, включающие все пятьдесят оригинальных решений:

- термодинамический;
- классический статистический;
- квантово-статистический;
- информационный;
- операциональный ¹⁷.

То есть ученые перепробовали почти все способы решения. Как говорится, на любой вкус.

Набор возможных вариантов не меняется при переходе от этапа к этапу, варьируется только набор реализованных вариантов. На каждом из этапов ученые как бы перебирали все возможные варианты и, исчерпав все возможности, переходили к следующему ¹⁸.

И как тут выбрать? А очень просто.

И то сказать, если даже в естествознании признание теории зависит от количественного перевеса ее сторонников, силы их веры и голосовых связок – что же остается социальным наукам? Итак, истина зиждется на силе ¹⁹.

Что уж говорить, если в каждом учебнике по термодинамике или статистической физике явно говорится, что парадокс Гиббса давно решен, то большинство читателей этому поверит. И не станет сравнивать, а что написано в других аналогичных учебниках, чтобы узнать, что в разных учебниках, оказывается, приводятся совершенно разные решения одной и той же задачи.

Так что, если подавляющее большинство говорит, что проблемы нет и решение уже найдено, то остальным остается только принять мнение большинства и забыть о проблеме.

Так каковы же перспективы и что нас ожидает в будущем? Ответ уже имеется:

Очевидно, что в сложившейся ситуации решение физического парадокса Гиббса оказывается тесно связанным с решением историко-научного 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 только тогда, когда оно даст ключ к пониманию и упорядочению всех остальных решений и объяснит все парадоксальные особенности истории парадокса Гиббса, когда, таким образом, это решение продемонстрирует свои историко-научные преимущества перед остальными ²⁰.

¹⁷ Хайтун. История парадокса Гиббса... С. 21.

¹⁸ Там же. С. 150.

¹⁹ Лакатос. Избранные произведения... С. 284.

²⁰ Хайтун. История парадокса Гиббса... С. 4.

А где корень проблемы?

Итак,

парадокс Гиббса прост по формулировке: энтропия смеси разных идеальных газов больше суммы энтропий этих же газов до смешения на величину

$$\Delta S = kN \ln 2. \quad (3)$$

Здесь N – число молекул в смеси, k – постоянная Больцмана ²¹.

Посмотрим, как получается такой результат?

В работе «О равновесии гетерогенных веществ» Гиббс вывел два уравнения, определивших дальнейшее состояние проблемы:

$$p = \sum \frac{a_i m_i T}{V}, \quad (4)$$

$$\eta = \sum [m_i H_i + m_i a_i \ln T + m_i a_i \ln(V/m_i)]. \quad (5)$$

Первое уравнение выражает уже известный принцип, что давление газовой смеси равно сумме давлений, которыми обладали бы компоненты этой смеси, если бы находились по отдельности в том же объеме при той же температуре. Второе уравнение выражает подобный принцип в отношении энтропии ²².

В обозначениях Гиббса η – энтропия; V – объем смеси; m – масса газа; H , a – константы.

Первое уравнение – это закон Дальтона, а второе известно как теорема Гиббса. Причем Гиббс прямо указывает, что уравнение энтропии смеси газов (теорема Гиббса) является полным аналогом закона Дальтона.

Теорема Гиббса формулируется так:

...энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий этих газов, когда каждый из них в отдельности занимает при температуре смеси тот же объем, что и вся смесь ²³.

Чтобы проникнуть в суть проблемы, приведем элементарные, но необходимые сведения из математики.

Согласно правилам вычисления логарифма произведения двух чисел:

$$a \ln(2b) = a \ln b + a \ln 2. \quad (6)$$

То есть если переменную под знаком логарифма удвоить, то логарифм не удвоится, а к начальному значению прибавится $\ln 2$.

Или в общем случае:

$$a \ln(nb) = a \ln n + a \ln b. \quad (7)$$

И такой вывод отличается от случая, когда закон Дальтона применяется для уравнения Менделеева – Клапейрона.

²¹ Там же. С. 3.

²² Гиббс. Термодинамика... С. 158.

²³ Базаров. Термодинамика... С. 69.

$$pV = RT.$$

В этом случае любое увеличение объема приведет к точно такому же уменьшению давления. А значит, никакого парадокса не будет.

А теперь посмотрим, как формулируется парадокс Гиббса в современной литературе.

Энтропия $\nu = N/N_A$ молей идеального газа, занимающего при температуре T объем V , равна

$$S = \nu [C_V \ln T + R \ln V + S_0]^{24}. \quad (8)$$

Здесь S – энтропия; C_V – теплоемкость газа при постоянном объеме; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; V – объем газа; S_0 – константа.

И. П. Базаров рассуждает следующим образом²⁴. Вычислим, пользуясь теоремой Гиббса, увеличение энтропии при смешении двух различных газов, разделенных вначале перегородкой, занимающих объемы V_1 и V_2 и имеющих одинаковую температуру T (ν_1 и ν_2 – число молей каждого газа).

$$S_I = \nu_1 [C_{V1} \ln T + R \ln(V_1/N_1) + S_{01}] + \nu_2 [C_{V2} \ln T + R \ln(V_2/N_2) + S_{02}], \quad (9)$$

а после смешения, когда каждый газ занимает весь объем $V_1 + V_2$,

$$\begin{aligned} S_{II} = & \nu_1 \{C_{V1} \ln T + R \ln[(V_1 + V_2)/N_1] + S_{01}\} + \\ & + \nu_2 \{C_{V2} \ln T + R \ln[(V_1 + V_2)/N_2] + S_{02}\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Изменение энтропии системы в результате смешения

$$\Delta S = S_{II} - S_I = \nu_1 R \ln[(V_1 + V_2)/N_1] + \nu_2 R \ln[(V_1 + V_2)/N_2], \quad (11)$$

откуда видно, что изменение энтропии при изотермическом смешении идеальных газов определяется только конфигурационной (зависящей от объема) частью энтропии

$$S_k = \nu R \ln(V/N). \quad (12)$$

Другие члены в формуле (8) роли не играют.

В частном случае равных количеств газов ($\nu_1 = \nu_2 = \nu = N/N_A$), находящихся до смешения в одинаковых объемах ($V_1 = V_2 = V$), для конфигурационной части энтропии системы получаем

$$S_I = 2\nu R \ln(V/N), \quad (13)$$

$$S_{II} = 2\nu R \ln(2V/N). \quad (14)$$

Изменение энтропии после смешения

$$\Delta S = S_{II} - S_I = 2\nu R \ln 2. \quad (15)$$

Из последнего соотношения видно, что возрастание энтропии при смешении двух идеальных газов зависит только от числа молей газов, но не зависит

²⁴ Там же. С. 69.

от их природы. В предельном случае смешения двух идентичных газов увеличения энтропии не должно быть, так как *при удалении разделяющей перегородки никакого термодинамического процесса в системе не происходит*. Таким образом, при расчете изменения энтропии смешение двух идентичных газов нельзя рассматривать как предельный случай смешения двух различных газов и, следовательно, *при переходе от сколь угодно близких по своим свойствам и разделяемых из этой смеси газов к смеси одинаковых газов ΔS испытывает скачок (парадокс Гиббса)*. То есть предлагается принять, что энтропия смеси (теорема Гиббса) равна

$$S = \sum \left(v_i \left[C_{Vi} \ln T + R \ln(V/N_i) + S_0 \right] \right). \quad (16)$$

Сделаем два уточнения. Во-первых, поясним, почему при смешении двух идентичных газов никакого термодинамического процесса не происходит. А не происходит его потому, что энтропия системы до смешения S_I остается без изменений согласно уравнению (13). А энтропия после смешения изменяется, так как в результате, во-первых, получается только один газ, но удвоенного количества $2v$ и, во-вторых, полученный газ не только занимает удвоенный объем $2V$, но и получает удвоенное количество молекул $2N$. И для конфигурационной части энтропии после смешения получаем:

$$S_{II} = 2vR \ln[2V/(2N)] = 2vR \ln(V/N). \quad (17)$$

Отсюда

$$\Delta S = S_{II} - S_I = 2vR \ln(V/N) - 2vR \ln(V/N) = 0. \quad (18)$$

Как и положено при парадоксе Гиббса.

Второе замечание в объяснении, каким образом при смешении разных газов энтропия увеличивается. Для этого подставим явно (13) и (14) в (15). Получим

$$\Delta S = S_{II} - S_I = 2vR \ln(2V/N) - 2vR \ln(V/N). \quad (19)$$

По правилам вычисления логарифмов (6) первый логарифм распадается на сумму двух логарифмов, т. е.

$$2vR \ln(2V/N) = 2vR \ln 2 + 2vR \ln(V/N), \quad (20)$$

тогда

$$\Delta S = S_{II} - S_I = 2vR \ln 2 + 2vR \ln(V/N) - 2vR \ln(V/N) = 2vR \ln 2. \quad (21)$$

Отсюда ясно, что парадокс Гиббса правильной называть логарифмическим парадоксом вычисления парциальной энтропии по методу Гиббса. Потому что прибавка энтропии $2vR \ln 2$ появляется не оттого, что энтропия обладает особыми уникальными свойствами, а согласно обычным правилам вычисления логарифмов (см. уравнение (6)).

Кстати, почти незаметно мы ответили на еще один вопрос, поставленный Хайтуном в своем исследовании.

Оставалось неясным, почему эти особенности сказались лишь на энтропии смешения и не сказались на других термодинамических величинах. Оставался также неразъясненным смысл величины энтропии смешения $kN \ln 2$ ²⁵.

Во всем виноват закон Дальтона и правила математики, точнее, правила вычисления логарифмов. Ответ на первый вопрос прост. Логарифмы участвуют только при вычислении энтропии, все остальные термодинамические параметры вычисляются без логарифмов.

Например, если методом Гиббса рассчитать смешение не двух газов, а трех, то получим:

$$\Delta S = S_{II} - S_I = 3vR \ln(3V/N) - 3vR \ln(V/N) = 3vR \ln(3). \quad (20a)$$

Для смеси из пяти газов, соответственно, получим

$$\Delta S = S_{II} - S_I = 5vR \ln(5V/N) - 5vR \ln(V/N) = 5vR \ln(5). \quad (20b)$$

И так далее.

Итак, мы приходим к выводу, что появлением парадокса Гиббса термодинамика обязана закону Дальтона. О фундаментальном значении закона Дальтона говорил Кедров. Как и его предшественники, Кедров полагает, что применение теоремы Гиббса к «смеси» одинаковых газов – логическая ошибка. Развивая эту точку зрения, он переносит центр тяжести на закон Дальтона:

Общий недостаток правильных по существу решений парадокса состоит в том, что все они касаются закона Дальтона лишь в неявной форме, подразумевая его применение, в то время как правильная постановка вопроса об этом законе является единственной строгой научной предпосылкой решения самого парадокса ²⁶.

Другими словами, Кедров приходит к выводу, что закон Дальтона в методе Гиббса имеет фундаментальное значение, и каждый исследователь, признающий легитимность применения закона Дальтона в расчетах энтропии, обязан признавать факт существования скачка энтропии (парадокс Гиббса).

А можно ли без парадоксов?

Прежде чем отвечать на поставленный вопрос, обратимся опять к исследованию Хайтуна. И приведем еще одну цитату:

На множестве решений парадокса Гиббса могут быть произведены «горизонтальные» разрезы через каждый из этих этапов истории решения парадокса. В этой связи можно говорить о возможности разбиения всех решений на четыре варианта:

- 1) признается существование парадоксального скачка энтропии смешения;
- 2) отрицается существование парадоксального скачка энтропии смешения, энтропия смешения полагается всегда равной энтропии смешения одинаковых газов и равной нулю;

²⁵ Хайтун. История парадокса Гиббса... С. 150.

²⁶ Там же. С. 33.

3) отрицается существование парадоксального скачка энтропии смешения, энтропия смешения полагается всегда равной энтропии смешения разных газов и равной $kN \ln 2$;

4) отрицается существование парадоксального скачка энтропии смешения, переход по энтропии смешения от разных газов к одинаковым мыслится непрерывным ²⁷.

Так как данная работа однозначно относится ко второму варианту, то невозможно не упомянуть про неудачливых предшественников. К таким относится, например, П. Шамбадаль. Суть его решения состоит в следующем ²⁸:

1. Шамбадаль признает легитимность применения расчетов энтропии на основе закона Дальтона. Так, Шамбадаль пишет: «Но слово “парциальное” ясно показывает, что это давление имеет смысл только в той мере, в какой рассматриваемый газ является компонентом смеси» ²⁹.

2. Шамбадаль проводит прямую аналогию между энтропией и энергией, в первую очередь с внутренней энергией газа, считая эти понятия равнозначными. Это утверждение основано на идее, которую высказал Клаузиус при введении термина «энтропия»:

Слово «энтропия» я намеренно подобрал ближе к слову «энергия», т. к. обе соответствующие этим выражениям величины настолько близки по своему смыслу, что они, по моему мнению, требуют однородного обозначения ³⁰.

Именно на этом основании Шамбадаль приводит формулу, на которой основано доказательство Шамбадаля:

$$E_1 = H - H_0 - T_0 (S - S_0) \quad (22)$$

По терминологии Шамбадаля, H_0 и H — энтальпия начального и конечного состояния, S_0 и S — энтропия начального и конечного состояния, T — постоянная температура процесса, а E_1 — это новая полезная энергия газа, полученная в результате смешения газов.

Далее Шамбадаль приводит собственные расчеты и делает вывод:

Отсюда следует, что новая полезная энергия газа равна первоначальной полезной энергии. Поскольку это заключение применимо, разумеется, к любому компоненту смеси, то мы констатируем, что полезная энергия смеси газов равна сумме полезных энергий его компонентов в их начальном состоянии ³².

И далее:

Этот результат дает решение парадокса Гиббса: совершенно верно, что смесь одинаковых газов ведет себя так же, как и смесь различных газов, но просто

²⁷ Там же. С. 149.

²⁸ Полное описание решения и доказательства, см. в: *Шамбадаль П.* Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967. С. 218–226.

²⁹ Там же. С. 225.

³⁰ Цит. по: *Гельфер.* История и методология... С. 179.

³¹ *Шамбадаль.* Развитие и приложения... С. 225.

³² Там же. С. 226.

потому, что в обоих случаях изменения энтропии и полезной энергии равны нулю³³.

То есть если в процессе смешения газов энтальпия остается неизменной ($H - H_0 = 0$), температура постоянна ($T_0 = \text{const}$), при этом новая полезная энергия $E_1 = 0$, значит и изменение энтропии должно быть равно нулю ($S - S_0 = 0$).

Таким образом, основная идея Шамбадала состоит в том, что если энтропия и внутренняя энергия по сути одно и то же, то, если внутренняя энергия при смешении разных и однородных газов не изменяется, энтропия не должна изменяться при тех же условиях.

Короче говоря, Шамбадаль, с одной стороны, не возражал против применения закона Дальтона при расчетах энтропии, а с другой — отрицал существование скачка энтропии (парадокса Гиббса). А как показал Кедров, такое недопустимо.

Так как же можно решить проблему парадокса Гиббса и не попасть в «ловушку Шамбадала»?

Из вышеизложенного следует, что увеличение энтропии смеси следует из признания, что парциальная энтропия каждого газа вычисляется из условия, что каждый газ занимает весь объем смеси. Но это противоречит физическому смыслу, так как каждый газ смеси занимает только тот объем, который свободен и не занят другими газами смеси, т. е. парциальный объем, а значит, тот самый объем, который имеет газ при давлении и температуре смеси.

Отметим главное: речь идет не об обычной аддитивности, а о парциальной. Разъясним термины. Аддитивность (обычная) — это

свойство величин, состоящее в том, что значение величины, соответствующее целому объекту, равно сумме значений величин, соответствующих его частям при любом разбиении объекта на части. Напр., А. объема означает, что объем целого тела равен сумме объемов составляющих его частей³⁴.

То есть полный объект делится на части без всяких условий. И если целый объект равен сумме частей, значит, функция деления аддитивна.

Парциальная аддитивность (для смесей газов) состоит в том, что какое-либо свойство газа считается аддитивным, если свойство всей смеси равно сумме аналогичных свойств каждого газа смеси при условии, что каждая часть (отдельный газ) имеет свойства остальных свойств смеси. Например, по закону Дальтона давление смеси равно сумме парциальных давлений всех газов *при условии*, что каждый газ занимает полный объем смеси при той же температуре.

ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ [Ср.-век. лат. *partialis* – частичный, от лат. *pars* (*partis*) – часть] – давление газа, входящего в состав идеальной газовой смеси,

³³ Там же.

³⁴ Математическая энциклопедия / Гл. ред. И. М. Виноградов. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 1. Стб. 94.

к-рое он оказывал бы, если бы один занимал весь объем смеси, находясь при темп-ре смеси.

ПАРЦИАЛЬНЫЙ ОБЪЕМ – объем, к-рый занимал бы газ, входящий в состав идеальной газовой смеси, если бы он находился при тех же темп-ре и давлении, что и вся смесь ³⁵.

То есть парциальные величины суммируются при обязательном условии, что два из трех параметров (температура, давление или объем) приравниваются к двум соответствующим параметрам смеси. При сложении парциальных давлений приравняются температура и объем, а для сложений парциальных объемов – приравняются температура и давление.

Важно отметить, что при применении закона парциальных давлений изменяется объем, занимаемый каждым газом смеси. А в случае парциальных объемов каждый газ смеси занимает тот же самый объем, который он занимал бы при том же давлении и температуре в отдельном сосуде в соответствии с законом Менделеева – Клапейрона.

Попробуем для расчета энтропии смеси газов вместо закона парциальных давлений применить закон парциальных объемов и посмотрим, что из этого получится. Для этого нужно в теореме Гиббса (16) заменить полный объем смеси V на парциальный объем каждого газа, т. е.

$$S = \sum \left(v_i \left[C_{Vi} \ln T + R \ln(V_i / N_i) + S_0 \right] \right), \quad (23)$$

где V_i – парциальный объем i -го газа.

Так как при одинаковой температуре и давлении газ занимает один и тот же объем независимо от того, находится он в отдельном отсеке или в смеси, то объем, занимаемый газом до и после смешения, будет одинаковым. Тогда получим

$$S_I = 2\nu R \ln(V / N), \quad (24)$$

$$S_{II} = 2\nu R \ln(V_i / N), \quad (25)$$

а в силу равенства первоначальных и парциальных объемов отдельных газов в отдельных отсеках, после смешения в полном объеме

$$\Delta S = S_{II} - S_I = 2\nu R \ln(V / N) - 2\nu R \ln(V / N) = 0. \quad (26)$$

То есть изменения энтропии не будет и парадокс Гиббса исчезнет сам собой.

И такой закон парциальных объемов в термодинамике существует, он был открыт в период между 1879 и 1882 гг. и назван в честь Э. Амага (закон Амага) ³⁶.

Закон Амага (аддитивность индивидуальных объемов). Согласно этому закону, общий объем V смеси химически не взаимодействующих газов равен сумме тех индивидуальных объемов V_i , которые занимал бы каждый из этих газов, взятый при тех же температуре и давлении, что и смесь газов ³⁷.

³⁵ Новый политехнический словарь / Гл. ред. А. Ю. Ишлинский. М.: Большая российская энциклопедия, 2000. С. 363.

³⁶ Карабун В. В. Эмиль Амага, французский физик, член Парижской академии наук // https://spravochnick.ru/fizika/emil_amaga_francuzskiy_fizik_chlen_parizhs koy_akademii_nauk/.

³⁷ Багатуров С. А. Основы теории и расчета перегонки и ректификации. М.: Химия, 1974. С. 20.

Причем этот закон не просто известен, но он применяется для расчетов некоторых термодинамических параметров, например коэффициента сжимаемости Z ³⁸.

Так почему до сих пор?

Точно ответить на этот вопрос мы не сможем, можем только высказать отдельные мысли.

Почему Гиббс не воспользовался законом Амага? На момент выхода работы Гиббса он этого сделать не мог, потому что работа Гиббса вышла в 1879 г., а Амага в 1879 г. только начал печатать свои первые статьи³⁹ по теории газов.

А почему не исправил потом? Неизвестно. Может быть, просто не знал про них, все-таки Гиббс жил и работал в Америке и в первую очередь следил за публикациями в американских журналах. А Амага жил и работал во Франции. Так что все может быть.

А может, Гиббс не захотел возвращаться к задаче, которую уже когда-то решил. Кто знает.

Ситуация с последователями более понятна. В работе Гельфера приведены несколько отзывов о Гиббсе видных физиков, химиков и математиков. Например, А. Л. Ле Шателье писал о Гиббсе:

После Сади Карно и Клаузиуса ни одно лицо не сделало такого важного вклада в этой области (в термодинамике) и не внесло такого большого числа новых понятий, как Гиббс⁴⁰.

А вот как характеризовал Гиббса В. Оствальд:

Он принадлежал всецело к типу осторожных и до щепетильности добросовестных исследователей, долго вынашивающих свои работы, но зато доводящих их до такого совершенства, какое только доступно человеческим силам⁴¹.

Ясно, что Гиббс пользовался огромным и непререкаемым авторитетом у современников, то же отношение передалось и последующим поколениям ученых. И никому даже в голову не закрадывалась мысль, что такой великий ученый может в чем-то ошибаться или чего-то не предусмотреть.

Из всей этой истории для нас, ныне живущих, следует вывод об отношении к историческому наследию, бережно сохраняя которое, не стоит оставаться в плену авторитетов.

References

- Bagaturov, S. A. (1974) *Osnovy teorii i rascheta peregonki i rektifikatsii [Fundamentals of the Theory and Calculation of Distillation and Rectification]*. Moskva: Khimiia.
Bazarov, I. P. (1991) *Termodinamika [Thermodynamics]*. Moskva: Vysshiaia shkola.

³⁸ Там же. С. 20.

³⁹ *Карабут*. Эмиль Амага...

⁴⁰ *Гельфер*. История и методология... С. 395.

⁴¹ Там же. С. 396.

- Gel'fer, Ia. M. (1981) *Istoriia i metodologiiia termodinamiki i statisticheskoi fiziki* [History and Methodology of Thermodynamics and Statistical Physics]. Moskva: Vysshiaia shkola.
- Gibbs, Dzh. V. (Gibbs, J. W.) (1982) *Termodinamika. Statisticheskaiia mekhanika* [Thermodynamics. Statistical Mechanics]. Moskva: Nauka.
- Ishlinskii, A. Iu. (ed.) (2000) *Novyi politekhnicheskii slovar'* [New Polytechnical Dictionary]. Moskva: Bol'shaia rossiiskaia entsiklopediia.
- Khaitun, S. D. (2010) *Istoriia paradoksa Gibbsa* [History of Gibbs's Paradox]. Moskva: KomKniga.
- Lakatos, I. (2008) *Izbrannye proizvedeniia po filosofii i metodologii nauki: dokazatel'stva i oproverzheniia (kak dokazyvaiutsia teoremy). Istoriia nauki i ee ratsional'nye rekonstruktsii. Fal'sifikatsiia i metodologiiia nauchno-issledovatel'skikh programm* [Selected Works on Philosophy and Methodology of Science: Proofs and Refutations (How Theorems are Proved). History of Science and its Rational Reconstructions. Falsification and Methodology of Scientific Research Programs]. Moskva: Akademicheskii proekt.
- Prokhorov, A. M. (ed.) (1988) *Fizicheskaiia entsiklopediia* [Physical Encyclopedia]. Moskva: Sovetskaiia entsiklopediia, vol. 1.
- Shambadal', P. (Chambadal, P.) (1967) *Razvitie i prilozheniia poniatii entropii* [Evolution and Applications of the Concept of Entropy]. Moskva: Nauka.
- Vinogradov, I. M. (ed.) (1977) *Matematicheskaiia entsiklopediia* [Mathematical Encyclopedia]. Moskva: Sovetskaiia entsiklopediia, vol. 1.

Received: October 31, 2023.

Accepted: December 21, 2023.