

УДК 536.752

К вопросу о парадоксе Гиббса: роль флуктуаций и определение различимости газов

Д.И.Озол

Московский физико-технический институт (государственный университет)

Изменение энтропии газов при смешивании, приводящее к ситуации, позднее названной парадоксом Гиббса, было рассмотрено Дж.У.Гиббсом в работе «О равновесии гетерогенных веществ» (1875-78гг) [1]. С тех пор вопрос привлекает к себе внимание, ему посвящена обширная специализированная литература (см., к примеру, [2-5]), также в той или иной форме парадокс обсуждается почти в любой достаточно обширной монографии, посвящённой термодинамике вообще и вопросам энтропии в особенности (напр., [6,7]).

Обычно под парадоксом Гиббса понимают (хотя это и не совсем соответствует точке зрения самого Гиббса) очевидное - вернее, «очевидное» - отсутствие скачка энтропии при смешении двух тождественных газов, и наличие такого скачка при смешении двух различных газов, причём величина скачка не зависит от степени различия, и одинакова для сколь угодно мало отличающихся газов. «Физическая энциклопедия» определяет парадокс Гиббса как «отсутствие непрерывности для энтропии при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов».

Изменению энтропии после изотермического смешения двух равных количеств газов, содержащих по N молекул, равно $\Delta S = 2kN \ln 2$, когда эти газы различны, и равно нулю для случая газов одного сорта.

«Работы, касающиеся парадокса Гиббса, как правило, сводятся к обсуждению причин разрывного поведения энтропии смешивания ...» [5]

«...смешение двух одинаковых газов нельзя рассматривать как предельный случай смешения двух разных газов и при переходе от смешения сколь угодно близких газов к смешению тождественных газов изменение энтропии испытывает скачок» [4]

Обычно очевидное отсутствие скачка энтропии при смешении равных объёмов тождественного газа с одинаковой температурой аргументируют так: при удалении перегородки, разделяющей два объёма тождественного газа, термодинамическое состояние системы не меняется и роста энтропии быть не должно. Следовательно, возвращение перегородки – не требующее совершения работы – должно возвращать систему в первоначальное состояние. Однако при этом упускается из виду, что при возвращении перегородки система возвращается к первоначальному состоянию лишь с точностью до флуктуации: ведь с удалением перегородки стали возможны принципиально нереализуемые ранее состояния системы – например, такие, когда весь газ находится в одном из объёмов. Поскольку при не требующем совершения работы возвращении перегородки исходное состояние в точности не восстановимо, следовательно, скачок энтропии имеет место.

Смешение двух равных количеств одинаковых газов и сопутствующий ненулевой скачок энтропии обсуждалось Грэдом [8,9] и комментировались [5]. Грэд утверждает – ошибочно - что возрастание энтропии тождественных газов в итоге такое же, как при смешивании различных (и это якобы решает парадокс), однако оно всё же, очевидно, существует. Авторы же [5] признают возможность скачка энтропии при смешении одинаковых газов, но утверждают, что данное обстоятельство играет роль только при малых N . С этим нельзя согласиться, так как, несмотря на то, что для реальных величин $N \sim 10^{23}$ «флуктуационный» прирост энтропии, конечно, ничтожно мал по сравнению с энтропией смешивания такого же количества различных газов $2k \cdot N \cdot \ln 2$, он, тем не менее, принципиально отличен от нуля. Корректнее будет сказать, что данное обстоятельство явно проявляется именно для малых N – так как обычно применяемые выражения для энтропии некоторого количества газа статистически выводятся для $N \gg 1$ с использованием приближенной формулы Стирлинга, что влечёт за собой небольшую, но неизбежную неточность этих формул. Но следует согласиться в том, что это изменение энтропии мало, и становится пренебрежимым в сравнении с энтропией смешивания больших количеств двух различных газов.

Природа этого прироста связана, в сущности, с самодиффузией. Особенность его в том, что он принципиально неустраним даже в мысленных экспериментах с полупроницаемыми перегородками – и проявляется также и при смешивании различных газов.

Возможен и непрерывный переход от смешения тождественных газов к смешению различных, с непрерывным (вернее, дискретным, но с малым шагом $k \ln 2$) приращением энтропии. Идея в том, что для любых сколь угодно мало различимых газов (сортов молекул) можно предложить еще менее различимые газы – если в одном объёме лишь одна молекула отличима от другой. Тогда [3,5] для таких смесей газов $0 < \Delta S \leq 2kN \ln 2$, и $\Delta S = 2kN \ln 2$, когда в одном из объёмов все молекулы отличны от молекул другого объёма (в отличие от авторов [3,5] мы полагаем, что ΔS строго больше нуля, а не $\Delta S \geq 0$). Этим рассуждением вполне разрешается парадокс Гиббса, воспринимаемый, как парадокс разрывности, но не в том смысле, что вкладывал в него Гиббс, считавший заслуживающим удивления то обстоятельство, что скачок энтропии при смешивании сколь угодно сильно различных газов одинаков. Однако мы полагаем, что можно пойти дальше, и в сущности на основе той же логики разрешить парадокс и в понимании Гиббса, если учесть, что реальные газы при отличной от нуля температуре всегда являются смесью из нескольких компонент – вследствие того, что любая молекула имеет структуру. Действительно, вследствие диссоциации при любой положительной температуре водяной пар будет представлять смесь молекул H_2O , молекул O_2 и H_2 , а также атомов O и H , и т.д.; азот будет содержать помимо молекул N_2 некоторое отличное от нуля число атомов N и т.д. Для одноатомных газов различимость сортов создаётся ионизацией и возбуждением атомов, возможно также формирование возбуждёнными атомами димеров инертных газов и др. При этом относительно мало отличающиеся газы в силу близости энергетических уровней молекул будут иметь близкий состав смеси, газы же более различимые будут представлять более различные по составу смеси, что повлечёт за собой и разницу в энтропии смешения.

В предельном случае различимости подкомпонент внутри каждого из различных газов - напр., если молекула каждого из сортов газов имеет очень много энергетических уровней, и их число $M \gg N$, и таким образом все или почти все молекулы каждого из сортов находятся в разных состояниях, и, строго говоря, становятся различимы между собой - переходим к ситуации, когда микросостояния, получаемые перестановками молекул одного сорта, перестают быть неразличимыми.

Отдельно отметим, что при обсуждении парадокса Гиббса часто используются идея идеальных полупроницаемых перегородок, что мы считаем не вполне корректным и нежелательным даже для целей мысленного эксперимента, так как, по-видимому, само допущение существования идеальных полупроницаемых перегородок позволяет сконструировать в мысленном эксперименте разновидность ppm_2 [10] – что, вероятно, чересчур даже для мысленного эксперимента.

Литература

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы – М.-Л., 1950.
2. Кедров Б.М. Парадокс Гиббса. – М.: Наука, 1969.
3. Любошиц В.Л., Подгорецкий М.И. *Парадокс Гиббса*. – УФН. – 1971. – Т. 05. – № 2. – С. 353-359.
4. Базаров И.П. Парадоксы смешения газов. – УФН. – 1976. – Т. 118. – № 3. – С.539-543.
5. Гельфер Я.М., Любошиц В.Л., Подгорецкий М.И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. – М.: Наука, 1967.
6. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991.
7. Шамбадаль П. Развитие и приложение понятия энтропии. – М.: Наука, 1967.
8. H. Grad, Comm. on Pure and Appl. Math. 5, 455 (1952).
9. H. Grad, J. Phys. Chem. 56, 1039 (1952).
10. Озол Д.И., «Демон Максвелла и демон Циолковского: два мысленных эксперимента и следствия из них», Труды 58-й научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук». 2015.