

二元理想气体混合中的熵变及其 Gibbs 佯谬

李传新

(荆楚理工学院 数理学院 湖北 荆门 448000)

[摘要] 在热力学中确立了熵为态函数及其熵的计算方法,在统计物理学中确定了绝对熵的计算方法。文章统筹热力学和统计物理学方法,系统地研究了二元理想气体一般的等温混合中的熵问题。在这一过程中,自然而彻底地解决了 Gibbs 佯谬问题。

[关键词] 熵; Gibbs 定律; Gibbs 佯谬; 正则系综; 配分函数; 理想气体

[中图分类号] O552.3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1008-4657(2012)09-0056-07

熵是热力学和统计物理学中学习的难点。在历史上,首先由 Rudolf Clausius 在热力学中引入了态函数熵,且出现在包括热力学第一定律和热力学第二定律的热力学基本等式和不等式 $dU \leq TdS - pdV$ 中,由 Ludwig Boltzmann 首先提出了熵的统计解释并由后人将熵的统计解释公式 $S = k \ln \Omega$ 铭刻在其墓碑上。至此,热力学和统计物理学取得了巨大的成功。但在应用热力学的形式化体系于理想气体的混合过程的研究中,美国物理学家 Josiah Willard Gibbs 在研究理想气体的等温等压混合中发现了后人称之为“Gibbs 佯谬”的问题。在热力学中,不同种类理想气体的等温等压混合是不可逆过程,有熵的增加,但相同种类理想气体的等温等压混合是可逆过程,由常识判断应该没有熵变。由化学性质任意接近的两种不同理想气体过渡到相同种类理想气体的等温等压混合时,熵变由一个有限值突变为零的现象,在物理学历史上就是著名的 Gibbs 佯谬。

为了更好地理解熵,本文拓展研究了理想气体的混合过程,一般热力学与统计物理学教材限于篇幅只探讨了等温等容混合和等温等压过程^[1-2],本文则研究了不同理想气体的一般混合、相同理想气体的一般混合中的熵,并得出了相关的结论。

1 理想气体熵的一般公式

设有单一化学成分的理想气体,其粒子的质量为 m ,对转动中心的转动惯量为 I ,振动圆频率为 ω ,温度为 T ,体积为 V 物质的 mol 数为 n ,粒子的数目 N 。作为一般情况,考虑粒子具有平动、转动和振动自由度,其平动配分函数为^[1]

$$Z_1^t = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2},$$

转动配分函数和振动配分函数分别为

$$Z_1^r = \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta},$$

$$Z_1^v = \frac{2\pi}{h\omega\beta}.$$

考虑到理想气体在高温下其转动能级和振动能级都有可能被激发,其正则系综的配分函数为

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_1^t \cdot Z_1^r \cdot Z_1^v)^N = \frac{1}{N!} \left[V \left(\frac{2\pi \cdot m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} \frac{2\pi}{h\omega\beta} \right]^N \quad (1)$$

[收稿日期] 2012-08-26

[作者简介] 李传新(1965-)男,湖北荆门人,荆楚理工学院副教授,硕士。研究方向:凝聚态物理学、热力学与统计物理学。

上式中 h 为普朗克常数, 这样可使熵获得绝对的物理意义, 上式中的因子 $\frac{1}{N!}$ 是由于理想气体为非定域系统, 加上这一因子使熵成为广延量。

这一热力学系统的熵为

$$S = k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = k \left\{ \ln \left[\frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} \left(\frac{16\pi^3 I}{h^3 \omega \beta^2} \right)^N \right] - N\beta \frac{\left(-\frac{7}{2} \beta^{-\frac{9}{2}} \right)}{\beta^{-\frac{7}{2}}} \right\},$$

$$S = Nk \ln V - k \ln N! + Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{16\pi^3 I}{h^3 \omega} (kT)^{7/2} \right] + \frac{7}{2} Nk.$$

定义常数 $a = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{16\pi^3 I}{h^3 \omega} \cdot k^{7/2}$, 利用 Stirling 公式, 则熵可写为

$$\begin{aligned} S &= Nk \ln V - k \ln N! + Nk \ln(a \cdot T^{7/2}) + \frac{7}{2} Nk \\ &= Nk \ln V - Nk \ln N + Nk + Nk \ln a + \frac{7}{2} Nk \ln T + \frac{7}{2} Nk \\ &= Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{7}{2} Nk \ln T + Nk \ln a + \frac{9}{2} Nk \\ &= nR \ln \frac{V}{nN_A} + \frac{7}{2} nR \ln T + nR \left(\ln a + \frac{9}{2} \right) \end{aligned}$$

上式进一步写为

$$S = nR \ln \frac{V}{n} + \frac{7}{2} nR \ln T + nR \left(\ln \frac{a}{N_A} + \frac{9}{2} \right) \quad (2)$$

文献[3-6]中的熵公式为

$$S = nC_{v,m} \ln T + nR \ln \frac{V}{n} + nS'_0 \quad (3)$$

统计物理学中的熵式(2)与热力学中的熵式(3)相比较知, 理想气体的摩尔定容热容量 $C_{v,m}$ 等于 $7R/2$, 这是由于在上面的讨论中计及了平动的3个、转动的2个和振动的2个自由度的结果。文献[1]中只讨论了平动自由度, 因此摩尔定容热容量为 $3R/2$ 。如果只考虑平动自由度和转动自由度, 不计振动自由度, 则摩尔定容热容量 $C_{v,m}$ 为 $5R/2$ 。

式(2)与式(3)相比较知

$$S'_0 = R \left(\ln \frac{a}{N_A} + \frac{9}{2} \right) \quad (4)$$

可见 S'_0 才是一个与理想气体的温度 T 、体积 V 和摩尔数 n 都无关的常数, 这在理想气体的各种等温混合过程中非常重要, 因为在理想气体的混合过程中, 作为态函数熵其摩尔数发生了改变, 摩尔数 n 不再是常数。 N_A 是阿伏加德罗常数, h 为普朗克常数, k 是玻尔兹曼常数, 但 S'_0 还是与具体气体的平动质量 m 、转动惯量 I 和振动圆频率 ω 有关, 而这不会在理想气体的等温混合中带来熵的改变。

式(4)是统筹热力学理论和统计物理学理论得出的结论, 由统计物理学的统计熵式(2)能对热力学中的宏观熵式(3)作出完整的解释^[7]。

2 不同理想气体的等温混合

设有单一化学成分的理想气体, 其粒子的质量为 m_1 , 对转动中心的转动惯量为 I_1 , 振动圆频率为 ω_1 , 温度为 T , 体积为 V_1 , 物质的 mol 数为 n_1 , 粒子的数目 N_1 。再设另有单一化学成分的理想气体, 温度同样为 T , 但其粒子的质量为 m_2 , 对转动中心的转动惯量为 I_2 , 振动圆频率为 ω_2 , 体积为 V_2 , 物质的 mol 数为 n_2 , 粒子的数目 N_2 。现将这两种理想气体等温混合装在一个体积为 V 的容积中, 则混合前两种气体正则系综的配分函数分别为

$$Z_1 = \frac{1}{N_1!} \left[V_1 \left(\frac{2\pi \cdot m_1}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I_1}{h^2 \beta} \frac{2\pi}{h\omega_1 \beta} \right]^{N_1},$$

$$Z_2 = \frac{1}{N_2!} \left[V_2 \left(\frac{2\pi \cdot m_2}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I_2}{h^2 \beta} \frac{2\pi}{h\omega_2 \beta} \right]^{N_2}.$$

其中 $N_1 = n_1 N_A$, $N_2 = n_2 N_A$, 因为是理想气体的混合, 在混合后的理想气体中质量为 m_1 、质量为 m_2 的粒子之间没有相互作用, 混合理想气体的正则系综配分函数为

$$Z_{12} = \frac{1}{N_1! N_2!} \left[V \left(\frac{2\pi \cdot m_1}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I_1}{h^2 \beta} \frac{2\pi}{h\omega_1 \beta} \right]^{N_1} \left[V \left(\frac{2\pi \cdot m_2}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I_2}{h^2 \beta} \frac{2\pi}{h\omega_2 \beta} \right]^{N_2} \quad (5)$$

用第 1 节的方法, 可求出其对应的熵分别为

$$S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} + \frac{7}{2} n_1 R \ln T + n_1 R \left(\ln \frac{a_1}{N_A} + \frac{9}{2} \right),$$

$$S_2 = n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2} + \frac{7}{2} n_2 R \ln T + n_2 R \left(\ln \frac{a_2}{N_A} + \frac{9}{2} \right).$$

其中 a_1 、 a_2 的定义分别为 $a_1 = \left(\frac{2\pi m_1}{h^2} \right)^{3/2} \frac{16\pi^3 I_1}{h^3 \omega_1} \cdot k^{7/2}$, $a_2 = \left(\frac{2\pi m_2}{h^2} \right)^{3/2} \frac{16\pi^3 I_2}{h^3 \omega_2} \cdot k^{7/2}$.

同样的方法可求出混合后气体的熵为

$$S_{12} = n_1 R \ln \frac{V}{n_1} + n_2 R \ln \frac{V}{n_2} + \frac{7}{2} n_1 R \ln T + \frac{7}{2} n_2 R \ln T + n_1 R \left(\ln \frac{a_1}{N_A} + \frac{9}{2} \right) + n_2 R \left(\ln \frac{a_2}{N_A} + \frac{9}{2} \right),$$

理想气体混合前后的熵增加量为

$$\Delta S = S_{12} - (S_1 + S_2) = n_1 R \ln \frac{V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V}{V_2} \quad (6)$$

此为两种不同理想气体的一般等温过程的熵变化, 接下来对理想气体的三种特殊的等温混合过程的熵变进行观察。

2.1 理想气体的等温等压混合

理想气体的等温等压混合方式, 有关系 $pV_1 = n_1 RT$ 、 $pV_2 = n_2 RT$ 和 $pV = (n_1 + n_2) RT$, 因此必有 $V = V_1 + V_2$, 故有

$$\frac{V}{V_1} = \frac{n_1 + n_2}{n_1} \frac{V}{V_2} = \frac{n_1 + n_2}{n_2}.$$

该体积的比值即为浓度或摩尔分数。设在混合理想气体中粒子 1 和粒子 2 的浓度分别为 x_1 和 x_2 , 则有

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

理想气体的等温等压混合方式下的熵增加量可进一步表示为

$$\Delta S_1 = - (n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2) \quad (7)$$

2.2 理想气体的等温等容混合

理想气体的等温等容混合, 也可称之为“Dalton 式混合”, 是将温度同为 T 、体积同为 V 、物质质量分别为 n_1 摩尔和 n_2 摩尔、粒子质量分别为 m_1 和 m_2 的两种不同理想气体一起装在温度为 T 、体积为 V 的容积中的情况。此时有关系 $p_1 V = n_1 RT$ 、 $p_2 V = n_2 RT$ 和 $pV = (n_1 + n_2) RT$, 因此必有 $p = p_1 + p_2$, 这就是 Dalton 分压定律。另因 $V = V_1 = V_2$, 故有

$$\Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V}{V} + n_2 R \ln \frac{V}{V} = 0 \quad (8)$$

这就是理想气体“Dalton 式混合”方式的 Gibbs 定律, 即理想气体在“Dalton 式混合”前后的熵相等^[4]。

2.3 理想气体的抽去隔板方式的混合

理想气体的抽去隔板方式的混合,是在隔板的两边装有温度同为 T ,但压强分别为 p_1 和 p_2 、体积分别为 V_1 和 V_2 、物质量分别为 n_1 和 n_2 的两种不同的理想气体,抽去隔板后变成温度仍为 T 、体积为 $V_1 + V_2$ 的混合过程。很明显,这一过程的熵变为

$$\Delta S_3 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (9)$$

3 相同理想气体的等温混合

设有一种粒子质量为 m 的理想气体,在容积为 V_1 的容器中装有 n_1 摩尔、压强为 p_1 、温度为 T 的该种理想气体,在容积为 V_2 的容器中则装有温度同为 T 、 n_2 摩尔、压强为 p_2 的同种理想气体,现在等温条件下把容器和容器中的理想气体混合装在容积为 V 的容器中。混合前两容器中气体正则系综的配分函数分别为

$$Z'_1 = \frac{1}{N_1!} \left[V_1 \left(\frac{2\pi \cdot m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} \frac{2\pi}{h\omega\beta} \right]^{N_1},$$

$$Z'_2 = \frac{1}{N_2!} \left[V_2 \left(\frac{2\pi \cdot m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} \frac{2\pi}{h\omega\beta} \right]^{N_2},$$

混合后正则系综的配分函数为

$$Z'_{12} = \frac{1}{(N_1 + N_2)!} \left[V \left(\frac{2\pi \cdot m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} \frac{2\pi}{h\omega\beta} \right]^{N_1 + N_2}.$$

依据与上节同样的思路,可求得相同种类的理想气体混合前后的熵增加为

$$\Delta S' = (n_1 + n_2) R \ln \frac{V}{n_1 + n_2} - n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} - n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2} \quad (10)$$

下面观察相同理想气体的三种特殊混合过程——等温等压、等温等容和抽去隔板方式的熵变。

3.1 相同理想气体的等温等压混合

相同理想气体的等温等压混合方式,同样有关系 $pV_1 = n_1 RT$ 、 $pV_2 = n_2 RT$ 和 $pV = (n_1 + n_2) RT$,因此有

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} = \frac{V}{n_1 + n_2} = \frac{RT}{P},$$

对照(10)式自然有

$$\Delta S'_1 = 0 \quad (11)$$

这样就自然而彻底地解决了 Gibbs 佯谬。相同理想气体的等温等压混合的熵变 $\Delta S'_1 = 0$,而不同理想气体的等温等压混合的熵变 $\Delta S_1 = -(n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2)$,这是统筹运用统计物理学的正则系综理论和热力学理论的结果。

3.2 相同理想气体的等温等容混合

相同理想气体的等温等容混合情况同样有关系 $p_1 V = n_1 RT$ 、 $p_2 V = n_2 RT$ 和 $pV = (n_1 + n_2) RT$,因此必有 $p = p_1 + p_2$,这就是相同理想气体的等温等容混合的 Dalton 分压定律,且有 $V = V_1 = V_2$,对照(10)式,有

$$\begin{aligned} \Delta S'_2 &= (n_1 + n_2) R \ln \frac{V}{n_1 + n_2} - n_1 R \ln \frac{V}{n_1} - n_2 R \ln \frac{V}{n_2} \\ &= n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \\ &= n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2 \\ &= - \left(n_1 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

可见相同理想气体的等温等容混合的熵变小于零,这也是与实际相符合的。对于理想气体的等温过程,内能的变化

$$\Delta U = Q + W = 0。$$

可以设想由两个热力学过程来构成相同理想气体的等温等容混合过程: 先把 n_1 摩尔、体积为 V 的气体等温压缩至 V_1 , 压强增加到 p , 同样把 n_2 摩尔、体积为 V 的气体等温压缩至 V_2 , 压强同样增加到 p ; 再把这两部分相同的理想气体实行等温等压混合, 而这一过程是没有熵的变化。因此整个理想气体的等温等容混合过程的熵变就等于 n_1 摩尔和 n_2 摩尔理想气体的等温压缩过程的熵变。对于等温压缩过程, 外界对 n_1 摩尔理想气体所做的功为

$$W_1 = \int_V^{V_1} -pdV = - \int_V^{V_1} \frac{n_1 RT}{V} dV = -n_1 RT \ln \frac{V_1}{V} = n_1 RT \ln \frac{V}{V_1},$$

同样求得外界对 n_2 摩尔理想气体所做的功为

$$W_2 = \int_V^{V_2} -pdV = n_2 RT \ln \frac{V}{V_2},$$

由热力学第一定律, 有

$$Q = -(W_1 + W_2) = -\left(n_1 RT \ln \frac{V}{V_1} + n_2 RT \ln \frac{V}{V_2}\right),$$

而由理想气体的等温压缩过程的特点有

$$\frac{V}{V_1} = \frac{n_1 + n_2}{n_1} \frac{V}{V_2} = \frac{n_1 + n_2}{n_2},$$

因此理想气体等温等容混合过程的熵变为

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T} = -\left(n_1 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2}\right)。$$

这与(12)式完全相同。可见在相同理想气体的“Dalton式混合”的熵问题上, 由热力学的形式化方法与更加本质的统计物理学方法的结论是完全一致的。

3.3 相同理想气体的抽去隔板方式的混合

相同理想气体的抽去隔板方式的混合, 是在隔板的两边装有温度同为 T , 但压强分别为 p_1 和 p_2 、体积分别为 V_1 和 V_2 、物质质量分别为 n_1 和 n_2 的两种相同的理想气体, 抽去隔板后变成温度仍为 T 、体积为 $V_1 + V_2$ 的混合过程。这过程有关系 $p_1 V_1 = n_1 RT$ 、 $p_2 V_2 = n_2 RT$ 和 $p(V_1 + V_2) = (n_1 + n_2) RT$, 因此有

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{RT}{p_1} \frac{V_2}{n_2} = \frac{RT}{p_2} \frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2} = \frac{RT}{p}。$$

根据(10)式, 并对照相同理想气体的抽去隔板方式混合特点, 有

$$\begin{aligned} \Delta S'_3 &= (n_1 + n_2) R \ln \frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2} - n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} - n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2} \\ &= n_1 R \ln p_1 + n_2 R \ln p_2 - (n_1 + n_2) R \ln p \end{aligned} \quad (13)$$

可见相同理想气体的抽去隔板方式的混合只有在 $p_1 = p_2$ 特殊情况下熵变才为零, 而这正是第一种情况的相同理想气体的等温等压混合方式。

4 不同与相同理想气体等温混合的熵变比较

在第2节和第3节分别研究了不同理想气体的等温混合与相同理想气体的等温混合的熵变, 发现二者的熵变之间有下列关系

$$\Delta S_1 - \Delta S'_1 = \Delta S_2 - \Delta S'_2 = \Delta S_3 - \Delta S'_3 = \Delta S - \Delta S' = -(n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2) \quad (14)$$

其中项 $-(n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2)$ 正是二元理想气体混合时从相同到不同的熵的突变量, 而 $\Delta S'_1$ 、 $\Delta S'_2$ 、 $\Delta S'_3$ 、 $\Delta S'$ 分别是相同理想气体在等温等压、等温等容、抽去隔板方式和一般等温混合过程中的熵变。

可见两种不同理想气体在任意等温过程中的熵变都可以分解为两部分: 一部分为相同理想气体在相应混合过程中的熵变, 另一部分为理想气体在相应混合过程中从相同气体到不同气体的熵的突变量 $-(n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2)$, 这正是全同性导致的熵突变结果。

在这其中, 不同理想气体的等温混合与相同理想气体的等温混合的熵变各自有一种情况的熵变量

为零,分别是不同理想气体的等温等容混合的熵变 ΔS_2 (Gibbs 定律) 和相同理想气体的等温等压混合的熵变 $\Delta S_2'$ (基本热力学常识)。

以上主要从统计物理学角度分析了不同和相同粒子的理想气体的一般等温混合过程,现在从纯粹热力学角度描述上述过程。不同粒子的理想气体的一般等温混合过程在热力学中可表述为: n_1 摩尔、压强为 p_1 、体积为 V_1 、温度为 T 的理想气体与 n_2 摩尔、压强为 p_2 、体积为 V_2 、温度为 T 的理想气体混合后变成压强为 p 、体积为 V 、温度为 T 的理想气体。为便于比较,这里的符号与第 2、3 节的符号是相同的。

由于熵是状态量,可设想由以下两个热力学过程来实现理想气体的一般等温混合过程:先把 n_1 摩尔、压强为 p_1 、体积为 V_1 、温度为 T 的理想气体等温压缩或者膨胀至压强为 p 、体积为 V_1' ;把 n_2 摩尔、压强为 p_2 、体积为 V_2 、温度为 T 的理想气体等温压缩或者膨胀至压强为 p 、体积为 V_2' ,这样就实现了两种理想气体的等温等压。第二步再把两种理想气体实行等温等压的混合。

第一步的理想气体等温压缩或者膨胀过程,外界对两系统做的功分别为

$$W_1 = n_1 RT \ln \frac{V_1}{V_1'} = n_1 RT \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1} \cdot \frac{V_1}{V} \right) = -n_1 RT [\ln n_1 - \ln(n_1 + n_2) + \ln V - \ln V_1],$$

$$W_2 = n_2 RT \ln \frac{V_2}{V_2'} = n_2 RT \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_2} \cdot \frac{V_2}{V} \right) = -n_2 RT [\ln n_2 - \ln(n_1 + n_2) + \ln V - \ln V_2].$$

对于理想气体的等温过程,内能不变,由热力学第一定律 $Q_1 = -W_1$, $Q_2 = -W_2$,两系统的等温过程的熵变分别为

$$\Delta S_a' = \frac{Q_1}{T} = n_1 R [\ln n_1 - \ln(n_1 + n_2) + \ln V - \ln V_1],$$

$$\Delta S_b' = \frac{Q_2}{T} = n_2 R [\ln n_2 - \ln(n_1 + n_2) + \ln V - \ln V_2].$$

这样分离的两热力学系统的总熵变为

$$\Delta S' = \Delta S_a' + \Delta S_b' = (n_1 + n_2) R \ln \frac{V}{n_1 + n_2} - n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} - n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2} \quad (15)$$

这个结论与由统计物理方法得出的相同理想气体的一般等温混合的熵变相同,对相同理想气体第二过程的等温等压混合,其熵变为零,因此相同理想气体的一般等温混合的熵变就只有(15)式。对于不同理想气体的一般等温混合的熵变,在热力学的计算中两个分离的热力学系统的熵变总和还是(15)式,而与具体每一种理想气体的平动惯量 m 、转动惯量 I 、振动圆频率 ω 无关,但这时的第二过程为不同理想气体的等温等压混合,二元理想气体从相同气体到不同气体的混合熵有一个突变量 $-(n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2)$,因此不同理想气体的一般等温混合的熵变是这两部分之和。特别对于“Dalton 式混合”方式,这两部分的熵变之和正好相互抵消,因此总的熵变为零,这就是 Gibbs 定律^[8-9]。

在上面的符号系统下,理想气体的“Dalton 式混合”可视为 $V_1' = \frac{n_1}{n_1 + n_2} V$, $V_2' = \frac{n_2}{n_1 + n_2} V$ 的特殊等温混合,而抽去隔板方式的混合可视为 $V_1' = \frac{n_1}{n_1 + n_2} (V_1 + V_2)$, $V_2' = \frac{n_2}{n_1 + n_2} (V_1 + V_2)$ 的特殊等温混合而已。

在理想气体的一般等温混合过程中再次看到了热力学方法和统计物理学方法的相互协调配合,由于热力学和统计物理学都是研究同一对象的,两门学科提供了看问题的不同视觉角度,事实上已经有一些教材把两门学科合二为一,统一用这两种不同的方法来研究问题,如文献[10]。

5 小结

熵在热力学和统计物理学教学中都是最关键的一个物理量,深入理解熵有助于深化对整个热力学和统计物理学的认识。本文统筹热力学和统计物理学理论,对理想气体这种经典的、非定域的系统建立了符合广延性要求的绝对熵的计算公式,并通过相同理想气体和不同理想气体的一些具体混合过程

的系列研究,探讨了其中的规律性。由于气体不同于液体和固体,可实施多种多样的混合方式,在气体混合的研究上,可大大拓展和丰富我们对熵的认识,且依托理想气体模型,在数学处理上采用热力学方法和统计物理学方法都比较方便,物理意义非常清楚。

[参考文献]

- [1] 汪志诚. 热力学·统计物理[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社 2008.
- [2] 林宗涵. 热力学与统计物理学[M]. 北京: 北京大学出版社 2007: 203 – 208.
- [3] 大学物理编辑部. 关于“吉布斯佯谬”的来稿总结[J]. 大学物理, 1988(11) : 12 – 18; 47.
- [4] 陈必清. 吉布斯佯谬的正则系综讨论[J]. 青海师范大学学报(自然科学版) 2001(1) : 38 – 40; 43.
- [5] 郑久仁. 吉布斯佯谬的热力学解决[J]. 大学物理, 1985(10) : 1 – 2.
- [6] 张怀德. 吉布斯佯谬的证明[J]. 枣庄学院学报, 2005(2) : 31 – 32.
- [7] 蒋学华. 熵的两种关系式等价性的直接推证[J]. 大学物理, 2003(9) : 15 – 17.
- [8] 袁必成, 曹治觉. 实际气体混合后的熵及吉布斯佯谬新解[J]. 湖南教育学院学报, 1993(11) : 43 – 47.
- [9] 曹治觉, 胡澄宇. 经典实际气体混合后的压强与熵[J]. 大学物理, 1994 (3) : 21 – 24.
- [10] 梁希侠, 班士良. 统计热力学[M]. 2版. 北京: 科学出版社 2010.

[责任编辑: 寸晓非]

(上接第 55 页)

- [8] 戴遗山, 段文洋. 舰船在波浪中运动的势流理论[M]. 北京: 国防工业出版社 2008: 51 – 60.
- [9] Mei, C. C. The applied dynamics of ocean surface waves[M]. John Wiley & Sons, Inc. ,1983: 20 – 25.
- [10] 张天宇. 基于高阶边界元的无反射数值波浪水池研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学 2006.
- [11] Giorgio Contento, Riccardo Codiglia, Fabrizio D' Este. Nonlinear effects in 2D transient non – breaking waves in a closed flume [J]. Applied Ocean Research 2001(23) : 3 – 13.

[责任编辑: 寸晓非]