1976 г. Март *Том 118, вып. 3*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

536.75(018)

ПАРАДОКСЫ СМЕШЕНИЯ ГАЗОВ

И. П. Базаров

Анализируя изменение энтропии при диффузии газов, Гиббс [1] установил, что возрастание энтропии, вызванное смешением разного рода газов при постоянных температуре и давлении, не зависит от природы этих газов, в то время как смещение двух масс одного и того же идеального газа не вызывает возрастание энтропии. Таким образом, 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 (парадокс Гиббса)

$$\Delta S = 2kN \ln 2, \tag{1}$$

где k — постоянная Больцмана, N — число атомов каждого из смешиваемых газов.

В работе по квантовой теории идеального газа Эйнштейн [2] обратил внимание на парадокс, к которому приводит эта теория и который состоит в том, что смесь вырожденных газов из N_1 атомов с массой m_1 и N_2 атомов с массой m_2 (как угодно мало отличающейся от m_1) при данной температуре имеет иное давление, чем простой газ с числом атомов $N_1 + N_2$, обладающий практически той же массой атомов и находящийся в том же объеме.

Можно также установить, что при адиабатическом смешении квантовых идеальных газов имеет место новый парадокс — скачок изменения температуры при переходе от смешения сколь угодно близких газов к смешению одинаковых газов.

Здесь мы хотим показать, что все эти три парадокса обусловлены одной и той же физической причиной — скачком изменения парциальной плотности газа при переходе от его смешения со сколь угодно близким газом к смешению с тождественным газом и учет этого скачка позволяет объяснить названные парадоксы.

Найдем изменение плотности газа при его смешении. Пусть в двух одинаковых объемах V, разделенных перегородкой, содержится по N частиц газов A и B соответственно. Плотность числа частиц газа A до смешения равна $n_1 = N/V$, а после изотермического смешения его плотность будет $n_2 = N/2V$. В результате смешения плотность газа A уменьшится на величину

$$\Delta n = n_1 - n_2 = \frac{n_1}{2}, \tag{2}$$

причем это уменьшение не зависит от природы другого газа B и его сколь угодно малого отличия от газа A, в то время как смешение двух масс одного и того же газа A не вызывает изменения его плотности.

Таким образом, смешение двух масс одинаковых газов нельзя рассматривать по (2) как предельный случай смешения двух разных газов и при переходе от смешения сколь угодно близких газов к смешению тождественных газов изменение плотности газа A испытывает скачок (2).

Этот результат по своей формулировке полностью совпадает с формулировкой парадокса Гиббса и мог бы быть назван парадоксом плотности, однако он настолько очевиден, что не представляется необычным, парадоксальным. Но он приводит к следствиям, которые кажутся парадоксальными. Подчеркнем, что скачок изменения плотности газа при переходе от смешения двух разных газов к смешению одинаковых газов не зависит от того, как изменяется различие между газами — дискретно или непрерывно: в обоих случаях скачок изменения плотности (2) будет одним и тем же. Поэтому вряд ли кто-нибудь будет утверждать, что этот скачок обусловлен невозможностью в реальной природе сколь угодно малого различия между газами, поскольку атомы газов отличаются друг от друга по какому-либо дискретному квантовому числу.

Рассмотрим парадоксальные следствия скачка изменения парциальной плотности газа.

1. Парадокс Гиббса (парадокс энтропии). Вычислим изменение энтропии при смешении квантовых идеальных газов.

Конфигурационная часть энтропии *) слабо вырожденного газа из N частиц в объеме V при температуре T равна [3]

$$S = kN\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{\delta}{32}\,\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right],$$

где m — масса частиц, h — постоянная Планка, $\delta = -1$ для бозе-газа и $\delta = 1$ для ферми-газа.

Энтропия газов A и B с массами m_1 и m_2 до смешения будет

$$S_{\mathrm{I}} = 2kN\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{\delta}{64}\,\frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}}\left(m_1^{-3/2} + m_2^{-3/2}\right)\right], \tag{3}$$

а после их изотермического смешения, когда каждый газ занимает объем $2V$, энтропия смеси станет

$$S_{\mathrm{II}} = 2kN\left[\ln\frac{2V}{N} + \frac{\delta}{128}\,\frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}}\left(m_1^{-3/2} + m_2^{-3/2}\right)\right]. \tag{4}$$

Изменение энтропии системы при смешении, следовательно, равно

$$\Delta S = S_{\mathrm{II}} - S_{\mathrm{I}} = 2kN\left[\ln 2 - \frac{\delta}{128}\,\frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}}\left(m_1^{-3/2} + m_2^{-3/2}\right)\right].$$

При смешении сколь угодно близких газов, когда $m_2 \approx m_1 = m$, изменение энтропии равно

$$\Delta S = 2kN\left[\ln 2 - \frac{\delta}{64}\,\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right]. \tag{5}$$

Энтропию смеси в предельном случае смешения двух одинаковых газов ($m_2 = m_1 = m$) из формулы (4) получить нельзя потому, что она не учитывает происходящего при этом предельном переходе скачка плотности газов. Для того чтобы с помощью (4) найти энтропию системы S_{II}^0 в предельном случае смешения тождественных газов, надо в этой формуле при подстановке $m_2 = m_1 = m$ одновременно заменить плотность N/V

---

*) Только эта часть энтропии необходима при анализе изотермических процессов.

на величину $2N/V$. Мы получим тогда в соответствии с термодинамикой

$$S_{\text{II}}^0 = 2kN\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{\delta}{32}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right] = 2S,$$

откуда автоматически следует, что изменение энтропии при смешении тождественных газов равно нулю.

Таким образом, при переходе от смешения сколь угодно близких газов к смешению тождественных газов изменение энтропии испытывает скачок (5). Это квантовый парадокс Гиббса. В классическом случае ($h \to 0$) скачок величины ΔS не зависит от природы смешиваемых газов и равен (1).

Из изложенного видно, что источником парадокса Гиббса является скачок изменения парциальной плотности газа при переходе от его смешения с близким газом к смешению с тождественным газом и учет этого скачка делает понятным происхождение скачка при указанном переходе, т. е. разъясняет парадокс Гиббса.

2. Парадокс Эйнштейна (парадокс давления или внутренней энергии). Используя известное для идеального газа соотношение

$$pV = \frac{2}{3}U,$$

где p — давление газа в объеме V и U — его внутренняя энергия, сформулируем парадокс Эйнштейна в виде: изменение внутренней энергии ΔU при изотермическом смешении вырожденных идеальных газов хотя и зависит от природы смешиваемых газов, но при переходе от смеси сколь угодно близких газов к смеси тождественных газов ΔU испытывает скачок. Внутренняя энергия слабовырожденного идеального газа из N частиц в объеме V при температуре T равна *) [3]

$$U = \frac{3}{2}NkT\left[1 + \frac{\delta}{16}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right].$$

Пусть массы атомов газов A и B соответственно равны m_1 и m_2. Тогда до и после их изотермического смешения внутренние энергии системы соответственно равны

$$U_{\text{I}} = 3NkT\left[1 + \frac{\delta}{32}\frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}}(m_1^{-3/2} + m_2^{-3/2})\right], \tag{6}$$

$$U_{\text{II}} = 3NkT\left[1 + \frac{\delta}{64}\frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}}(m_1^{-3/2} + m_2^{-3/2})\right], \tag{7}$$

а изменение внутренней энергии системы при смешении газов будет

$$\Delta U = U_{\text{II}} - U_{\text{I}} = -\frac{3\delta}{64}\frac{N^2h^3}{V(kT)^{1/2}\pi^{3/2}}(m_1^{-3/2} + m_2^{-3/2}). \tag{8}$$

Отсюда при смешении сколь угодно близких газов, когда $m_2 \approx m_1 = m$, находим

$$\Delta U' = -\frac{3\delta}{32}\frac{N^2h^3}{V(\pi m)^{3/2}(kT)^{1/2}}. \tag{9}$$

Получить по формуле (7) выражение для внутренней энергии в предельном случае смешения тождественных газов ($m_1 = m_2 = m$) нельзя, так как она не учитывает происходящего при этом смешении скачка плотности квантовых газов. Для того чтобы с помощью формулы (7) найти внутреннюю энергию системы в предельном случае смешения тождественных

*) Это выражение для внутренней энергии учитывает квантовомеханическую тождественность частиц.

газов, надо в этой формуле заменить плотность N/V на величину $2N/V$. Тогда непосредственно получим, что изменение внутренней энергии при изотермическом смешении тождественных газов равно нулю и, следовательно, при переходе от смеси сколь угодно близких газов к смеси тождественных газов изменение внутренней энергии вырожденных идеальных газов испытывает скачок, определяемый формулой (9), что и составляет парадокс Эйнштейна.

Для бозе-газа скачок ΔU равен

$$\Delta U = \frac{3}{32} \frac{N^2 h^3}{V (\pi m)^{3/2} (kT)^{1/2}}, \tag{10}$$

а скачок давления соответственно будет

$$\Delta p = \frac{3}{2} \frac{\Delta U}{V} = \frac{9}{64} \frac{N^2 h^3}{V^2 (\pi m)^{3/2} (kT)^{1/2}}. \tag{11}$$

Из изложенного видно, что, как и в случае парадокса Гиббса, источником парадокса Эйштейна является скачок изменения плотности газа при переходе от его смешения со сколь угодно близким газом к смешению с тождественным газом и учет этого скачка разъясняет (делает понятным и естественным) парадоксы Гиббса и Эйнштейна.

В классическом случае ($h \to 0$) скачок величины равен нулю, т. е. парадокс Эйнштейна не имеет классического аналога. Это обусловлено независимостью внутренней энергии классического идеального газа от его плотности.

3. Парадокс температуры. Парадокс Эйнштейна имеет место при изотермическом смешении квантовых идеальных газов. При адиабатическом смешении таких газов он отсутствует. Однако в этом случае обнаруживается новый парадокс — скачок изменения температуры при переходе от адиабатического смешения сколь угодно близких квантовых идеальных газов к смешению тождественных газов.

Рассмотрим адиабатическое смешение слабо вырожденных газов A и B по N частиц с массами соответственно m_1 и m_2 в одинаковых объемах V, разделенных теплопроницаемой перегородкой и имеющих температуру T_0.

До смешения внутренняя энергия газов равна

$$U_{\mathrm{I}} = 3NkT_0 \left[1 + \frac{\delta}{32} \frac{Nh^3}{V (\pi k T_0)^{3/2}} \left(m_1^{-3/2} + m_2^{-3/2}\right) \right].$$

После удаления перегородки и адиабатического смешения газов, когда каждый газ занимает объем $2V$ при неизменной внутренней энергии системы, температура газов будет другой — T и выражение для внутренней энергии смеси принимает вид

$$U_{\mathrm{II}} = 3NkT \left[1 + \frac{\delta}{64} \frac{Nh^3}{V (\pi k T)^{3/2}} \left(m_1^{-3/2} + m_2^{-3/2}\right) \right]. \tag{12}$$

При адиабатическом смешении сколь угодно близких газов ($m_2 \approx m_1 = m$) имеем

$$U'_{\mathrm{I}} = 3NkT_0 \left[1 + \frac{\delta}{16} \frac{Nh^3}{V (\pi m k T_0)^{3/2}} \right],$$

$$U'_{\mathrm{II}} = 3NkT \left[1 + \frac{\delta}{32} \frac{Nh^3}{V (\pi m k T)^{3/2}} \right]$$

и происходящее при этом изменение температуры $T - T_0$ найдем из условия $U'_{\mathrm{I}} = U'_{\mathrm{II}}$, т. е. из уравнения

$$T - T_0 = \frac{\delta}{32} \frac{Nh^3}{V(\pi mk)^{3/2}} \left(\frac{2}{\sqrt{T_0}} - \frac{1}{\sqrt{T}} \right). \tag{13}$$

В предельном случае адиабатического смешения двух порций тождественного газа ($m_2 = m_1 = m$) выражение для внутренней энергии системы найдем из (12) при учете происходящего при этом скачка плотности, что приводит к $T - T_0 = 0$.

Таким образом, при переходе от адиабатического смешения сколь угодно близких квантовых идеальных газов к смешению тождественных газов изменение температуры смешения испытывает скачок, определяемый уравнением (13). Этот новый парадокс для температуры при адиабатическом смешении квантовых идеальных газов также обусловлен скачком плотности газа при переходе от смешения сколь угодно близких газов к смешению тождественных газов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, М.— Л., Гостехиздат, 1950, стр. 226.
2. А. Эйнштейн, Собрание научных трудов, т. 3, М., «Наука», 1966, стр. 488.
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1964.