

理想气体热力学概率和分子数的关系

刘志国,张耀辉,王先杰,张伶俐,黄喜强,王晓鸥,张 宇

(哈尔滨工业大学 物理学院,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:热力学概率是统计物理学中的一个重要概念,直接和玻耳兹曼熵相联系.本文分析了理想气体热力学概率计算中容易忽略的因素,即气体所处状态.它会对计算施加限制条件,以保证其玻耳兹曼熵为广延量;计算了理想气体绝热自由膨胀、等温膨胀和等温等压条件下分子数变化时的热力学概率的改变.

关键词:热力学概率;理想气体;玻耳兹曼熵

中图分类号: O 552.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0712 (2022) 10-0015-03

【DOI】 10.16854/j.cnki.1000-0712.220008

热力学系统的平衡态对应微观状态数 W 取最大值的宏观态,其微观状态数与系统的熵 S 通过玻耳兹曼关系相联系,即

$$S = k \ln W \quad (1)$$

式中 k 为玻耳兹曼常量.与宏观态对应的微观状态数 W 又称为热力学概率.

1 绝热自由膨胀的熵变

通过热力学概率可以计算过程的熵变^[1],如理想气体向真空的绝热自由膨胀过程.一些教材给出了非常巧妙的计算方法,简述如下^[2-4].由于绝热自由膨胀后理想气体的温度不变,因此气体的速度分布不变,可以按照位置分布来计算热力学概率的变化.一个分子位置分布的可能状态数与其所能达到的空间体积成正比,而理想气体各个分子是相互独立的,故膨胀前系统的热力学概率为 $W_1 \propto V_1^N$,式中 V_1 为初态体积, N 为分子总数.当气体向真空膨胀,体积变为 V_2 后,热力学概率为 $W_2 \propto V_2^N$.根据玻耳兹曼关系,体系的熵变为

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} = Nk \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2)$$

与热力学方法的计算结果一致.

利用配分函数也可以导出热力学概率与体积的关系. N 个理想气体分子(不可分辨)体系的熵为^[5]

$$S = \frac{3}{2} Nk + Nk \ln \left[\frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right] - k \ln N! \quad (3)$$

式中 V 为气体的体积, h 为普朗克常数, m 为气体分子的质量, T 为绝对温度.利用斯特林公式, $\ln N! = N \ln N - N$,并将等式右侧两项合并,则

$$S = k \ln \left\{ \left[\frac{e^{5/2}}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N V^N \right\} \quad (4)$$

和式(1)比较,可知热力学概率 $W \propto V^N$.

2 分子数改变时存在的“问题”

但是,如果直接用上述方法计算如下问题(问题1),就会得出错误的结果.问题1:一定量的理想气体处于平衡态,热力学概率为 W_1 ;保持温度和压强不变,质量增加为原来的 n 倍,其热力学概率 W_2 为多大?

由于压强、温度都保持不变,理想气体系统的质量增加 n 倍后,体积也增加 n 倍,气体分子数也增大为原来的 n 倍.设初态体积为 V_1 ,分子数为 N_1 ,则其平衡态热力学概率 $W_1 \propto V_1^{N_1}$.设比例系数为 α ,则 $W_1 = \alpha V_1^{N_1}$.终态体积 $V_2 = nV_1$,分子数 $N_2 = nN_1$,平衡态热力学概率为 $W_2 = \alpha V_2^{N_2} = \alpha (nV_1)^{nN_1}$,可得

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{V_2^{N_2}}{V_1^{N_1}} = \frac{(nV_1)^{nN_1}}{V_1^{N_1}} = n^{nN_1} (V_1^{N_1})^{n-1} \quad (5)$$

进一步可得 $W_2 = cW_1^n$,其中 $c = n^{nN_1}/\alpha^{n-1}$.由式

收稿日期:2022-01-11;修回日期:2022-03-20

基金项目:国家自然科学基金(12074093);教育部高等学校大学物理课程教指委项目(WX202101, DJZW202001db);黑龙江省教育科学“十四五”规划重点课题(GJB1421044);哈尔滨工业大学拔尖人才培养项目(大物213031);教育部新工科项目(E-SXWLHXLX20202605);黑龙江省高等教育教学改革项目研究项目(SJGY20200208)资助

作者简介:刘志国(1975—),男,黑龙江哈尔滨人,哈尔滨工业大学物理学院教授,博士,主要从事大学物理教学和氧化物材料研究工作.

大学物理

<http://dxwl.bnu.edu.cn>

(1)和式(4)可以得出

$$\alpha = (e^{5/2}/N_1)^{N_1} (2\pi mkT/h^2)^{3N_1/2}$$

设 $\lambda = (h^2/2\pi mkT)^{1/2}$, 则 $\alpha = (e^{5/2}/N_1 \lambda^3)^{N_1}$. 在室温(300 K)下,以氧气分子为例, λ 的数量级约为 10^{-11} m. 由 $c = [n(n^{1/3} N_1^{1/3} \lambda/e^{5/6})^{3(n-1)}]^{N_1}$, 考虑到 n 为有限值(较小), N_1 的数量级约为 10^{23} , 可知 $c \ll 1$.

利用玻耳兹曼关系,可以计算出终态的熵为

$$S_2 = k \ln W_2 = k \ln c + n k \ln W_1 = k \ln c + n S_1 \quad (6)$$

式中 $S_1 = k \ln W_1$ 为初态的熵, $k \ln c$ 项不可忽略. 由于熵是广延量,质量增加为原来的 n 倍后(压强、温度不变),熵也随之增加为原来的 n 倍,应该为 $S_2 = n S_1$, 与上述结果相矛盾. 可见,上述热力学概率 W_2 的计算是有问题的.

3 热力学概率和微观状态总数

实际上,以上处理过程混淆了一个概念,即认为平衡态间热力学概率之比就是系统微观状态总数之间的比值. V^N 正比于系统微观状态总数,玻耳兹曼关系式(1)中的热力学概率 W 指的是平衡态的微观状态数,两者之间存在一个比例系数,与系统的气体分子数、所处的状态等因素有关[式(4)]. 考虑一个简单的例子:容器中有 N 个气体分子,将容器平分为体积相等的两部分,研究气体分子在这两部分的分布. 平衡态一定对应气体分子均匀分布的情形,即两部分分子数相等,各占一半. 当 N 取不同值时,平衡态的微观状态数 W_m 和系统微观状态总数 W_t 的比值,即平衡态出现的概率,是不同的. 表1列出了 N 比较小时的情况. 若 N 值很大,气体分子数变化时这个比值(W_m/W_t)会有非常大的不同.

表1 系统微观状态总数 W_t 和平衡态微观状态数 W_m

N	$W_t(2^N)$	$W_m(C_N^{N/2})$	W_m/W_t
2	4	2	128/256
4	16	6	96/256
6	64	20	80/256
8	256	70	70/256
10	1 024	252	63/256

4 正确的计算方法

一般情况下,平衡态热力学概率之比并不等于系统总的微观状态数之比. 但是,理想气体的自由膨胀过程是个特例. 为什么它可得到正确结果呢?

对于气体的绝热自由膨胀过程,如果用类似的方法来考虑热力学概率的变化,将会遇到一个问题,就是将体积 V 分为多少份合适? 因为我们需要考虑 N 个分子在这些份空间中的分布来计算微观状态数. 此外,平衡态对应的宏观态是气体分子均匀分布的状态,其微观状态数也不容易计算. 但是,如果只考虑热力学概率比值的话,问题就容易处理多了. 其实,人们往往更关注热力学概率的相对值,而不是其绝对值,因为由相对值即可计算熵变. 根据等概率假设,系统各个微观状态出现的概率是相同的,因此热力学概率之比就是两种宏观态出现概率之比. 气体膨胀前, N 个分子占据体积 V_1 ,而膨胀后占据体积 V_2 . 在平衡态,气体分子均匀分布,设每个分子的体积为 v_0 (图1),则体积 V_1 中含有 $a_1 = V_1/v_0$ 个位置供每个分子选择,而体积 V_2 中可提供 $a_2 = V_2/v_0$ 个位置. 这样,每个分子处于体积 V_1 和 V_2 中的概率之比为 $a_1/a_2 = V_1/V_2$; 对 N 个分子来说,为 $(V_1/V_2)^N$. 这就是两种状态对应的热力学概率之比,代入玻耳兹曼关系式(1)即可求得过程的熵变.

从以上处理可以看出,对于气体的绝热自由膨胀过程,膨胀前后平衡态热力学概率比值与总的微观状态数比值是相同的,即 $W_1/W_2 = (V_1/V_2)^N$. 对于等温膨胀和压缩过程,这个结论也是正确的. 然而,对于某些问题来说,并不是这样. 如前面提到的问题1,就得到了错误的结果.

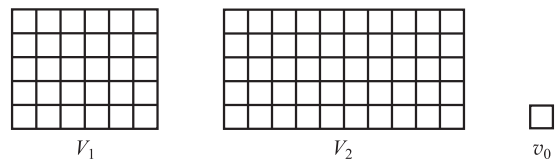


图1 体积 V_1 、 V_2 中气体分子位置分布示意图

那么,怎样才能正确处理问题1呢? 如前文所述,在相同条件下,热力学概率之比即为相应宏观态出现概率之比. 问题1研究的对象是物性均匀(密度恒定)的系统,理想气体系统的质量增加 n 倍后,气体分子的数密度并没有发生变化,即气体分子仍然均匀分布在容器内部,这个限制在计算热力学概率时需要加以考虑.

初态时系统体积为 V_1 ,处于平衡态时的热力学概率为 $W_1 = c_1 V_1^{N_1}$, 式中 c_1 为比例系数; 终态时,系统总的微观状态数正比于 $V_2^{N_2}$, 平衡态的热力学概率 $W_2 = c_2 V_2^{N_2}$, 由于分子数不同,比例系数 c_2 和 c_1 不同(见表1). 由于 $V_2 = n V_1$, 可以将 V_2 分为 n 份,每份

大学物理

<http://dxwl.bnu.edu.cn>

体积为 V_1 , 且分子按速度的分布与初态完全相同. 在体积 V_2 中, N_2 个分子平均分布, 即每一份体积 V_1 中分布有 N_1 个分子. 参考教材^[6]的处理方法, 在 V_2 体积中的分子, 每个分子分布在第一份体积 V_1 中的概率为 V_1/V_2 , N_1 个分子分布在第一份体积 V_1 中的概率为 $(V_1/V_2)^{N_1}$; 同理, N_1 个分子分布在其它每一份体积 V_1 中的概率均为 $(V_1/V_2)^{N_1}$. 因此, 加入了“气体分子均匀分布”的条件限制后, 终态系统平衡态的热力学概率可以写为

$$W_2 = c'_2 V_2^{N_2} (V_1/V_2)^{N_1} \dots (V_1/V_2)^{N_1} = c'_2 V_2^{N_2} (V_1/V_2)^{nN_1} = c'_2 V_1^{nN_1} = c'_2 (V_1^{N_1})^n \quad (7)$$

式中 c'_2 为比例系数, 显然 $c'_2 = c_2 n^{nN_1}$. 这样, 气体分子在体积 V_2 中的分布问题就转化为在 n 个体积 V_1 中的分布问题. 在每一份体积 V_1 中, 气体分子的分布和初态完全一样, 对于这部分气体来说, 平衡态的热力学概率与总的微观状态数之间的比例系数是 c_1 , 而 n 份体积 V_1 之间又是相互独立的, 可以给出 $c'_2 = c_1^n$, 则

$$W_2 = c_1^n V_1^{nN_1} = (c_1 V_1^{N_1})^n = W_1^n \quad (8)$$

通过这个热力学概率, 可利用玻耳兹曼关系计算出末态熵:

$$S_2 = k \ln W_2 = nk \ln W_1 = nS_1 \quad (9)$$

可见, 熵是满足广延量要求的.

实际上, 如果设 $t = e^{S_2/k} (2\pi mkT/h^2)^{3/2}$, 由式(4)

可得, $S = Nk \ln(tV/N)$. 温度 T 和分子数密度 V/N 不变时, 熵和分子数 N 成正比, 满足广延量要求. 此外, 通过式(1)和式(4), 也可以求得 $c'_2 = c_2 n^{nN_1} = c_1^n$. 然而, 上述处理需要以配分函数为基础, 在非物理专业的课程中, 如大学物理, 并不适用.

5 结论

热力学概率的计算需要考虑系统所处的状态, 也就是平衡态的特征, 它会对计算施加一定的限制, 以保证得到正确的微观状态数. 这往往也是一个容易忽略的问题, 计算时需注意.

参考文献:

- [1] 蒋学华. 熵的两种关系式等价性的直接推证[J]. 大学物理, 2003, 22(9):3-6.
- [2] 张三慧. 大学物理学(第二册)热学[M]. 2版. 北京:清华大学出版社, 1999:181-182.
- [3] 马文蔚. 物理学上册[M]. 4版. 北京:高等教育出版社, 1999:264-266.
- [4] 赵远, 王晓鸥, 张宇, 等. 大学物理学下册[M]. 北京:高等教育出版社, 2012:248-249.
- [5] 包景东. 热力学与统计物理简明教程[M]. 2版. 北京:高等教育出版社, 2021:112-114, 157-160.
- [6] 赵凯华, 罗蔚茵. 新概念物理教程热学[M]. 2版. 北京:高等教育出版社, 2005:194-195.

Relationship between thermodynamic probability and molecular number of ideal gas

LIU Zhi-guo, ZHANG Yao-hui, WANG Xian-jie, ZHANG Ling-li, HUANG Xi-qiang, WANG Xiao-ou, ZHANG Yu

(School of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China)

Abstract: Thermodynamic probability is an important concept in statistical physics, and relates to the Boltzmann entropy directly. In this paper, factors governing thermodynamic probability are analyzed, which may be neglected in calculation, i.e., the state of ideal gas imposes restrictions, and ensures the Boltzmann entropy an extensive quantity. The thermodynamic probability change of the following processes of ideal gas is calculated, i.e., adiabatic free expansion, isothermal expansion and varying molecular number under isothermal and isobaric conditions.

Key words: thermodynamic probability; ideal gas; Boltzmann entropy

大学物理

<http://dxwl.bnu.edu.cn>