吉布斯悖论及其解

林树坤 （美国肯塔基州路易维尔大学）

著名的吉布斯悖论[1]是长达一个多世纪以来一直争论不休的一个热力学难题[2~8]．吉布斯悖论及其解与统计力学[9]、量子理论[10]和热力学[8]本身密切相关，在物理学、化学等自然科学分支中都有重要影响．

设有N个气体子系统$G_1, \cdots, G_i, \cdots, G_N$，分别具有摩尔数$n_1, \cdots, n_i, \cdots, n_N$，它们的压力$P$和温度$T$相同．当抽移走分隔它们的隔板后，不可逆混合过程发生，其熵增量依普朗克[11]设计的半透膜混合可逆过程计算为

$$(\Delta S)_{GP} = -R\sum_{i=1}^{N} n_i \ln x_i, \qquad (1)$$

式中x_i是第i子系统气体所占混合体系气体的摩尔百分比．以$N=2$，$n_1=n_2=1\text{mol}$的二组分混合为例（看图1），吉布斯指出[1]，两种不

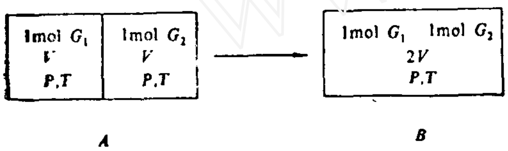

图1 二组分气体的混合

同气体的混合熵为

$$\Delta S = 1R\ln\frac{2V}{V} + 1R\ln\frac{2V}{V} = 2R\ln 2,$$

与气体间性质的相似程度或差异程度无关，但是，当相同气体混合时，熵变为零：

$$(\Delta S)_{GP} = 0, \qquad (2)$$

即不同气体无论怎样相似，混合熵总为一常量，当气体相同时则不连续地突然变为零．虽然从数学表达式来看，对相同气体混合仍应有（1）式，但在相同压力、温度的条件下，相同气体的混合似乎没有带来任何可观测的物理变化[1, 9]，因而只有（2）式，此即吉布斯悖论．

本文试图综述迄今为止对吉布斯悖论的一些有代表性的解和有关的争论．这里的讨论只限于气相混合，液相混合过程与此类似．

经典热力学范围的解

不少作者认为，通过对混合气体的可区分性的认识，可以解决吉布斯悖论．例如，对于不同气体的混合总可以采用普朗克半透膜将它们可逆分离；当气体相同时则不可能分离．

有人[2]认为，分离混合气体需要一系列实验操作．当混合气体各组分越来越相似时，会陡然出现这种现象：不可能通过哪种实验操作来分离混合气体，因而出现熵变的不连续性，也即由（1）式陡然变为（2）式．

诸如此类的解在大量的热力学文献中屡见不鲜．但是，这种解似乎只给出了对吉布斯悖论的说明，一般并不能视为比较令人信服的解，而且说明的角度也各不相同．

统计力学解

在理想气体体系中单个粒子的配分函数[2]计算如下：

$$Q = Vh^{-3}\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{H}{kT}} dp_x dp_y dp_z$$

$$= V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}, \qquad (3)$$

式中H是该粒子的哈密顿量，这里即为沿三个自由度的平移动能总量；p_x、p_y和p_z为动量；V和T分别为体系的体积和绝对温度；h为普朗克常数；k为玻耳兹曼常数．整个体系的总配分函数则为

$$Q = Q^N, \qquad (4)$$

式中N为粒子数．于是，理想气体平衡态熵的

一般表达式为

$$S(V,\ T)=k\ln Q+kT\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_V$$
$$=kN\left[\ln V+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi kmT}{h^2}\right)+\frac{3}{2}\right].\qquad(5)$$

而体系由 V_1、T_1变到V、T过程的熵变为

$$\Delta S=kN\left(\ln\frac{V}{V_1}+\frac{3}{2}\ln\frac{T}{T_1}\right),\qquad(6)$$

式中 $kN=nR$，R为气体常数.

但是，由(6)式计算气体混合熵效应时，无论各组分气体不相同还是相同，都会得出(1)式．然而，当总配分函数中加入一个校正因子[2,8] $1/N!$，即

$$Q=\frac{Q^N}{N!}\qquad(7)$$

时，借助斯特林(Stirlin)近似公式 $\ln N!=N\ln N-N$，两组分体系绝对熵为

$$S=N_1k\ln\frac{V}{N_1}+N_2k\ln\frac{V}{N_2}+\frac{3}{2}Nk\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)+\frac{5}{2}Nk,$$

式中总粒子数$N=N_1+N_2$，约化质量为

$$m=(m_1^{N_1}\cdot m_2^{N_2})^{\frac{1}{N}}.$$

而对一纯组分气体，

$$S_1=kN_1\ln\frac{V}{N_1}+\frac{3}{2}kN_1\ln\frac{2km_1kT}{h^2}+\frac{5}{2}N_1k.$$

于是，对于图1所示的不同气体的混合有

$$\Delta S=S-(S_1+S_2)=2R\ln 2.$$

对于相同气体混合，则有

$$\Delta S=S(N=2N_A,\ 2V)-2S(N=N_A,\ V)=0.$$

这样看来就圆满地解决了吉布斯悖论问题．这正是吉布斯本人[8]的解.

但是，有人认为这种从统计力学角度得出的解并非合理．在(4)式中硬性加入校正因子成为(7)式违背了经典统计力学原理[2].

原子理论和量子力学解

萨默菲尔德(Sommerfeld)等从原子论角度提出，不同气体之间的差异性决不会小到可以略去的地步，因为气体分子由原子组成，不同的气体的确不同，因而混合熵变不成零[2]．只有完全相同的气体才完全不可分辨，因而混合熵为零[2].

薛定谔[9]和纽曼(Neumann)等人提出了量子力学解．例如[4]，一体系由处在 $|\phi_1\rangle$能态的$N/2$分子和处在$|\phi_2\rangle$的$N/2$分子混合，假定积分式为 $\langle\phi_1|\phi_2\rangle=\alpha$，据这类解，混合熵变[4]应为

$$\Delta S=-\frac{Nk}{2}[(1+\alpha)\ln(1+\alpha)+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)-2\ln 2].$$

对于不同气体，当 $\alpha=0$ 时，$\Delta S=Nk\ln 2$．对于完全相同的气体，当$|\phi_2\rangle$、$|\phi_1\rangle$相同时，$\Delta S=0$.

后来人们发觉，这种从量子力学得出的解也有不少困难．例如，即使纯组分气体，在常温下也不可能处于单一能态，因而是一种“混合物”，只有在趋于绝对零度，当所有粒子都处在同一能态即基态时，才可被看作“纯气体”．因而最近有人经过仔细论证后认为，量子理论解是不正确的，量子力学理论与吉布斯悖论毫无关系[4].

对吉布斯悖论的分析

如上所述，在过去如此长的时间里所提出的所有解没有一个能为人们普遍接受，而其中比较有权威性的解亦遭到强烈的批评．然而，既然是悖论则应早有其解了．这就促使我们思考：吉布斯悖论真能成立吗？

首先，据量子理论的解——这是迄今为止最时髦的解，即使相同气体，在常温下也是混合物，它们的混合熵变可用(1)式表示．这似乎已经显示出(1)式对通常状态下相同气体的混合也是适用的．其次，应注意到上述常用的

熵表达式都是基于唯一的理想气体模型的．在等温过程的熵变表达式中，显然无法辨别出“不同的或相同的理想气体”，因而对于任何理想气体的混合过程，只能有(1)式所示的熵变表达式．

再者，据吉布斯[1]的熵加和原理，即“理想气体混合物的熵等于各组分气体当它们分别占有该混合物体积时的熵的加和”，对于过程 I (如图2所示)无论 G_1、G_2 两种气体相同与否，皆有

$$(\Delta S)_{VT}=S_B-\sum S_{Oi}=0, \tag{8}$$

式中下标 VT 表示步骤 I 为等容等温过程．B 表示体系状态 B，Oi 下标为混合前子系统 i．步骤 II 为通常所见的等温膨胀过程，其熵变为

$$(\Delta S)_T=nR\ln\frac{V_2}{V_1}=2R\ln 2, \tag{9}$$

因而，据赫斯(Hess)定律，对于步骤 III，熵变为

$$(\Delta S)_{PT}=(\Delta S)_{VT}+(\Delta S)_T=(\Delta S)_T=2R\ln 2. \tag{10}$$

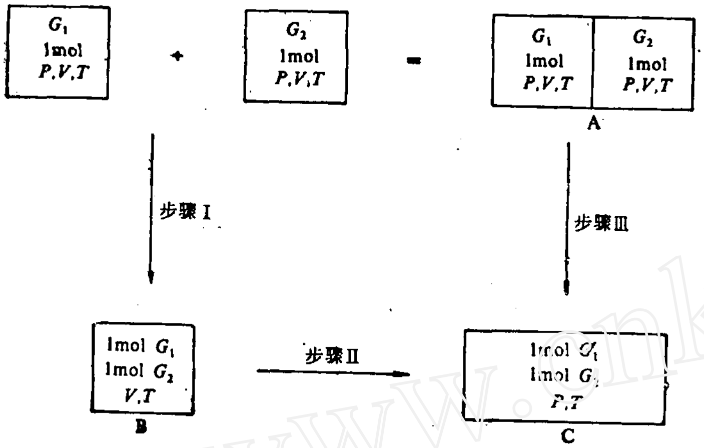

图 2　混合过程熵变的赫斯定律分析

即一般说来，无论气体相同与否，总有 $\Delta S\neq 0$，即等温等压下总有(10)式或(1)式的表达式．熵变为零的情形只发生在等容等温混合过程中，即(8)式．

另外，众所周知，熵与体系的秩序度密切相关，秩序度越大，熵越小．气体的混合常常视作气体间隔板的抽移．以一纯气体体系为例，假设每个子系统具有相同的粒子数和体积，它们的压力和温度也相同，则隔板越多，体系秩序度越大．定性地看，当子系统数等于粒子数时(相当于每个粒子占一个“晶格”)，整个体系像“晶体”一样，秩序度最大，熵最小．而当隔板全部移去后，整个空间为每个粒子所拥有，混乱度最大，秩序度最小，熵最大，显然相同气体混合过程有熵增加效应，而且就是(1)式．熵不同于能量．理想气体等压等温混合过程似乎看不到任何能量变化，因而似乎没有任何可观测效应．但是与秩序度有关，为体积的函数的熵则的确有变化，即使气体完全相同．

综上所述，吉布斯悖论中相同气体混合熵效应为零的论说看来是错误的，因而当代自然科学史上围绕吉布斯悖论长达百年争论而不得其解的奇怪现象也就不足为奇了，只因为它并不是真正的悖论．除去该悖论的深刻影响之后来讨论统计力学和热力学将是有意义和有价值的．例如，对于气相变化反应中混合熵变和液相化学反应中的混合自由能的重要表达式作重新考虑，就很容易得出一些有趣的结论．

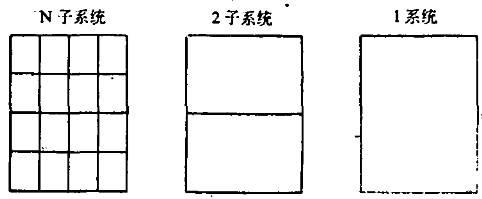

图 3　气体间隔板的熵效应

[1] Gibbs J. W., *The Collected Works of J. W. Gibbs*, Vol. I, Yale Univ. Press (1948) 150
[2] Denbingh K. G., Denbigh J. S., *Entropy in Relation to Incomplete Knowledge*, Cambridge Univ. Press (1985) 69
[3] van Kampen N. G., *The Gibbs Paradox, Essays in Theoretical Physics*, Parry W. E. ed., Pergamon (1984) 303
[4] Dieks D., van Dijk V, *Am. J. Phys.*, **56**(1988) 430
[5] Ben-Naim A., *Am. J. Phys.*, **55**(1987) 725
[6] Lesk A. M., *J. Phys. A: Math. Gen.*, **13**(1980) L111
[7] Kemp H. R., *J. Chem. Educ.*, **63**(1986) 736
[8] Gibbs J. W., *Elementary Principles in Statistical Mechanics, The Collected Works of J. W. Gibbs*, Vol. II, Yale Univ. Press (1948)
[9] Schrodinger E., *Statistical Thermodynamics*, Univeersity Press (1952) 58
[10] Pauli W., *Pauli Lectures on Physics*: Vol. 3, MIT Press, Cambridge (1973) 48
[11] Planck M., *Treatise on Thermodynamics*, 3rd English ed., Dover (1927) 219

(上接第375页)

分方程解的存在性方面有重大贡献，他又接替拉克斯成了数学所的领导人.

柯朗虽然离开了哥廷根，但他并没有中断与哥廷根的联系，也没有忘记他的老师希尔伯特. 1936年夏，柯朗到挪威首都奥斯陆参加第十届国际数学家大会（在这次大会上第一次颁发菲尔兹奖），他打电话向希尔伯特问候并对哥廷根数学研究所的情况表示关心. 1962年，柯朗亲回哥廷根参加希尔伯特诞辰100周年纪念大会并发表演讲，高度评价了希尔伯特的工作及他对整个20世纪数学发展的巨大影响，强调“在纯粹和应用数学之间，不存在鸿沟”. 战后，柯朗几乎每年都回哥廷根一次，同时也邀请联邦德国的数学家赴美讲学.

1963年，柯朗在苏联新西伯利亚同苏联数学家共同组织了苏美两国数学家参加的偏微分方程的讨论会. 1966年，柯朗当选苏联科学院院士，成为当时为数不多的苏联科学院的西方外籍院士.

1972年1月27日，柯朗在纽约大学数学研究所病世，享年84岁. 柯朗去世后，为了纪念和表彰他在应用数学方面的杰出贡献和卓越的领导组织才能，纽约大学数学和力学研究所更名为“柯朗应用数学研究所”. 柯朗除有上面提到的著作外，还有《复变函数的几何原理》、《一般函数论和椭圆函数讲义》（同A. Hurwitz合著）等. 柯朗生前兼职甚多，他除了是苏联科学院院士，还是美国科学院院士.

[1] 张奠宙，赵斌，《二十世纪数学史话》，知识出版社(1985)
[2] Reid C. (袁向东，李文林译)，《希尔伯特》，上海科学技术出版社(1982)
[3] Courant R., Robbins H. (左平，张饴兹译)，《数学是什么》，科学出版社(1985)
[4] 黄汉平，《数学通报》，3 (1986) 38
[5] Lax P. D. (汪非译)，《自然杂志》，2(1979) 16

综上结果分析，待检组毛发的毛小皮鳞片、髓部结构和色素粒分布等特点，都与现代人头发的结构有明显区别，而与猕猴等灵长类较为接近，因此，我们初步认为它可能属于灵长类的猴科动物，但其色素粒大小又与对照组的猕猴有所区别，此种差别系个体间差异或是属于不同种属有待进一步分析研究.

[1] 石津日出雄等，《日本法医杂志》，**27**，2(1973)113

[2] 石津日出雄等，《日本法医杂志》，**27**，5(1973)337

[3] Cloment L. *et al.*, *J. Forensic Sciences*, **26**,3(1981) 447

[4] 曹汉民等，《华东师范大学学报》，2(1987) 104

注：莫慧珍和季玲妹同志参加部分工作.

(1988年5月19日收到)

编后

《自然杂志》创办于1978年5月，因此每逢5月份出版的那期，总是周年纪念——今年是第十一周年. 在周年纪念中，作为编者来说，希望奉献给读者的文章更优秀、更有价值一些，亦即内容更新颖，观点不陈腐，更带个性. 从这一角度来看，本期似乎无愧于此.

在人工根瘤专栏里(此专栏似为本刊专有，其遭受到的非议，绝不亚于人体特异功能)，发表了以聂延富先生为首的《2,4-D人工根瘤研究》，这是应用化学试剂2,4-D，刺激植物而形成人工根瘤的. 在本文里，聂先生把他们呕心沥血研究了近十年的成果全部公布，研究方法也全部无私地奉献了出来. 这样，全世界其他的科学工作者便可千百遍地重复他们的实验，以及在此基础上继续向着更宏伟的目标前进. 如果有谁沿着这条道路前进，最终摘取了人工固氮研究这顶王冠上的宝石，他难道会忘掉聂先生的这一无私奉献吗？为此，本刊也破天荒地不吝篇幅予以详细介绍. 希望广大读者认真一读.

杨-米尔斯场论的提出者之一——R. 米尔斯曾接受本刊记者之约，撰写过一篇深受国内外读者喜爱的重要文章《规范场》(载本刊10卷8期563页)，本期刊出的《从麦克斯韦到杨振宁——规范场发展史简论》一文是该文的姐妹篇.

人们对体育运动的狂热爱好与对其中流弊的深恶痛绝同时存在. 有些流弊来自卑劣的体育道德，有些则来自不良的竞赛制度. 著名数学家莫绍揆对此颇有感触，因而从数学角度探讨了现行各种赛制的优劣，并提出了一些科学的新赛制. 他的《关于体育竞赛的数学理论——试论竞赛制度的改革》阐述有据，结论合理，令人折服，堪称佳作.

在人体科学栏里，发表了丛小夫等医生应用生命信息治疗仪治疗糖尿病及其带来视网膜病变的文章. 本杂志并非医学杂志，发表这些文章的目的很明显，这里面有一个新的领域在等待着我们开发.

著名学者任美锷撰写的《全球海平面上升与世界三角洲》一文，对世界增温幅度的估计，全球性海平面在百年前后上升幅度的比较分析，以及海平面上升对三角洲地区的影响等问题，作了阐述. 观点新颖，论述清晰. 对各海岸国家和地区的科学决策，当有裨益.

柯朗是本世纪最伟大的应用数学家之一，以他名字命名的美国柯朗应用数学研究所驰名遐迩. 他的生平和成就可从《应用数学大师柯朗》一文得到了解.

吉布斯悖论的解十分重要，如果对它的理解不一样，则一些统计力学和热力学公式的写法就大不相同. 在《吉布斯悖论及其解》一文中作者提出了一些新看法，可供有兴趣的读者参阅.