

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Jan Obdržálek
Gibbsův paradox

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 41 (1996), No. 2, 106--107

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139427>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1996

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

vyučování

GIBBSŮV PARADOX

Jan Obdržálek, Praha

Uvažujme ideální plyn, charakterizovaný tlakem p , objemem V , teplotou T , energií U , entropií S , počtem molů n , jehož molární tepelná kapacita c_V nezávisí na teplotě. Značme dále R_m molární plynovou konstantu. Potom platí

$$pV = nR_m T; \quad U = nc_V T \quad (+ U_0).$$

Z rovnice $T dS = dU + p dV$ nalezneme

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + \frac{p dV}{T} = nc_V \frac{dT}{T} + nR_m \frac{dV}{V}$$

a snadná integrace dává

$$S(V, T) = nc_V \ln T + nR_m \ln V + S_1, \quad (1)$$

kde S_1 je integrační konstanta. Pokud bychom ji zanedbali a psali jen

$$S = nc_V \ln T + nR_m \ln V, \quad (2)$$

dostaneme rovnici, která je jednak nesprávná rozměrově, jednak vede k tzv. *Gibbsovu paradoxu*, jak dále ukážeme.

Rovnice (2) se hodí pouze tam, kde počítáme rozdíl dvou entropií $\Delta S = S - S'$ nebo derivaci dS/dx , případně diferenciaci dS ; v těchto výrazech se konstanta S_1 vyruší.

Rozeberme vzájemnou difuzi dvou plynů. Gibbs v myšlenkovém pokusu předvedl vratné míchání dvou plynů, které konají práci tlakem na písty selektivně propustné vždy pro druhý z plynů. Pokud

však difuze probíhá nevratně, musí entropie vzrůst. Vypočtěme přírůstek entropie podle vzorce (2).

Nechť n molů jistého ideálního plynu zaujímá objem V , je pod tlakem p , má teplotu T a entropii S . Potom zřejmě

$$S = nc_V \ln T + nR_m \ln V.$$

Stejně množství druhého jiného ideálního plynu se stejným měrným teplem c_V má za stejných podmínek tutéž entropii S .

Označme S_0 rovnovážný systém, tvořený oběma plyny, nesmíchanými, ale ve vzájemném kontaktu. Protože S , V jsou extenzivní veličiny, platí

$$S_0 = 2S, \quad V_0 = 2V,$$

zatímco intenzivní veličiny si jsou rovny:

$$T_0 = T, \quad p_0 = p.$$

Entropie je rovna prostě součtu

$$S_0 = 2S = 2n(c_V \ln T + R_m \ln V).$$

Nechť oba plyny spolu chemicky nereagují. Jejich vzájemným smícháním dostaneme jiný systém S_{12} . V něm mají obě složky společný objem $V_{12} = 2V$ a nezměněnou teplotu T . Entropie každé složky je nyní rovna

$$S_1 = n(c_V \ln T + R_m \ln V_{12}),$$

a celková entropie

$$S_{12} = 2S_1 = 2n(c_V \ln T + R_m \ln 2V).$$

Porovnáním zjistíme, že *smícháním* obou plynů *entropie vzrostla* o

$$\Delta S = 2nR_m \ln 2$$

(tzv. směšovací entropie).

Test pro čtenáře: Proveďte analogickou úvahu obecně pro různý počet molů. Označte $c_i = n_i/(n_1 + n_2)$ molární koncentraci i -tého plynu ve výsledné směsi.

Potud bylo vše v pořádku. Tutéž úvahu však můžeme provést i v případě, že oba plyny jsou totožné. Výpočet vedl k přírůstku entropie o ΔS , zatímco fyzikálně se nic nezměnilo: „směšování“ dvou částí téhož plynu navzájem nemůže vést ke změně stavu a vzrůstu entropie. Tento rozpor je znám pod jménem *Gibbsův paradox*.

Vysvětlení Gibbsova paradoxu spočívá v závislosti veličin na počtu částic. Rozdíl mezi dvěma třeba blízkými, ale rozlišitelnými plyny a dvojnásobným množstvím téhož plynu se promítne do popisu, kde v prvním případě počítáme výrazy dvakrát pro n částic, v druhém případě jen jednou pro $2n$ částic. V rovnici (2) jsme totiž zanedbali závislost konstanty S_1 z rovnice (1) na počtu částic n . Pravá strana rovnice (2) není správná, protože fakticky nedává aditivní entropii: zavedeme-li $V = vn$, kde molární objem v nezávisí na počtu molů n , nabude rovnice (2) tvaru

$$S = n(c_V \ln T + R_m \ln v) + nR_m \ln n,$$

a nelinearita posledního členu je zřejmá.

Tím je však i zřejmá cesta k nápravě: funkci $S_1(n)$ ze správné rovnice (1) zvolíme ve tvaru

$$S_1(n) = -nR_m \ln n + ns_2,$$

kde veličina s_2 již na proměnné n (a ovšem ani V, T) nezávisí.

Test pro čtenáře: Dokažte, že tento tvar je nejobecnější.

V této fázi máme tedy výsledek

$$\begin{aligned} S(V, T, n) &= nc_V \ln T + nR_m \ln V - \\ &- nR_m \ln n + ns_2 = \\ &= n(c_V \ln T + R_m \ln(V/n) + s_2), \end{aligned} \quad (3)$$

vystihující již správně nárůst entropie při míchání *různých* plynů, a přesto nemění-

cí entropii při „samodifuzi“ uvnitř *téhož* plynu.

Gibbsův paradox je nyní vysvětlen, ale vzorec (3) zasluhuje ještě další úpravu: volba $s_2 = 0$ by dala rozměrově nesprávnou rovnici. Je tedy záhodno zvolit s_2 tak, aby nezáviselo na V, T, n , ale přitom rozměrově kompenzovalo výrazy typu $\ln T$.

Pomoc je jednoduchá: zvolíme jakýkoliv pevný objem V_0 , pevnou teplotu T_0 a pevný počet molů n_0 a zadáme

$$s_2 = -c_V \ln T_0 - R_m \ln V_0 + R_m \ln n_0 + s_3;$$

konstanta s_3 má rozměr entropie (tedy [energie/teplota] = $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$). Je rozumné volit T_0, V_0, n_0 tak, aby popisovaly jistý možný stav systému; volba s_0 pak znamená stanovení počátku stupnice pro měření entropie právě v tomto stavu (podobně jako se např. volbou konstanty t_0 volí počátek pro měření času v mechanických úlohách).

Připomeňme pro úplnost, že volba počátku stupnice entropie je pro ideální plyn opravdu libovolná a nemůže být dána např. 3. principem termodynamiky jako $S \rightarrow 0$ pro $T \rightarrow 0$ (jak by tomu bylo u reálných systémů). Model ideálního plynu totiž není vhodným přiblížením reality právě pro $T \rightarrow 0$, neboť nepostihuje zkaplání plynu. K výsledku nevede ani limitní přechod.

Úplný výsledný vzorec pro entropii ideálního plynu tedy zní

$$\begin{aligned} S(V, T, n) &= \\ &= n \left(c_V \ln \frac{T}{T_0} + R_m \ln \frac{V/n}{V_0/n_0} + s_3 \right), \end{aligned} \quad (4)$$

kde T_0, V_0, n_0, s_3 jsou (libovolné) integrační konstanty s příslušným fyzikálním rozměrem a snadnou interpretací: popisuje-li T_0, V_0, n_0 jistý stav systému, pak volba $s_3 = 0$ přiřadí tomuto stavu nulovou entropii. Linearita vztahu (4) vůči n je zřejmá.