

187 理想气体定律和不受欢迎的熵和化学势

主题

似乎我们有这样的共识，在描述气体的热力学性质时，下面的气体方程是最重要的：

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

在中学和大学，它通常是描述气体状态的唯一方程。

状态方程描述的是实际的系统，通常是物质，而物质是复杂的。幸好，气体可以用非常简单的状态方程来近似地加以描述。这里没有物质常量（除非你象气象学家那样对质量而不是物质的量感兴趣，气体常量才会与物质有关）。这不但对通常的气体适用，对其他系统（甚至不叫气体的系统，如稀释溶液中的物质）也适用。

肯定地说，气体（即使是完全理想的气体）有其独特和复杂的性质。因此，除了理想气体定律，有时我们也需要其他状态方程，如热状态方程。然而，我们只对理想气体定律感兴趣。

缺点

我们来讨论一个明显的问题：我们所考虑的系统（即气体）有多少变量？有人可能会这样回答：你想要有多少就有多少，因为我们可以任意地去构建或定义任意个变量。

然而，如果我们希望这些变量限定在已有的物理定律（特别地，在已有的热力学定律）的框架内，情况就不同了。我们来看吉布斯基本方程：

$$dE = TdS - pdV + \mu dn \quad \text{确} \quad (2)$$

这个方程告诉我们，我们所研究的系统的能量可以以三种不同的方式发生变化：随熵 S 的变化而变化，或随体积 V 的变化而变化，或随物质的量 n 的变化而变化（或它们中的其中两个量同时发生变化，或这三个量都同时发生变化）。换句话说，我们所研究的系统具有三个自由度。在写出方程（2）时我们已经知道了这些。（我们也可以换种不同的方式，例如，我们可以不让气体的物质的量发生变化；这时，我们就可略去 μdn 这一项。或者，我们可以让气体加速；这时，我们必须加上 $\bar{v}d\bar{p}$ 这一项。）

现在，我们来分析（2）式。这个系统有多少个变量？答案是：首先是能

量，其次是其他6个变量，或3对变量，即 S 和 T ， p 和 V ， μ 和 n 。

然而，如果我们仔细考察一下理想气体定律，我们会发现这6个变量中有两个不见了。这两个变量到哪里去了？你肯定会说，我们是幸运的。如果这两个变量在这个定律中，这个定律就会变得更加复杂。但是，多数人会说，我们之所以是幸运的，是因为 S 和 μ 是我们不想过多涉及的量。

这两个量不出现在这个定律中也是有实际原因的：这个系统具有三个自由度，而（1）式含有4个变量。因此，我们可以从三个任意给定的变量中计算出第四个变量。

然而，如果我们继续追问关于变量 S 和 μ 的问题，还有一个问题需要回答：如果改变其他变量， S 和 μ 将如何变化？

当然，在不增加关于系统的信息的情况下，有些关系式是无法找到的。例如，如果体积和物质的量保持不变，温度如何随熵的变化而变化？（1）式无法回答这个问题。一个状态方程就是一个状态的方程。它不是哈密顿函数，也不是拉格朗日函数或马西-吉布斯函数。这些函数包含系统的完整信息。

然而，在没有更多信息的情况下，难道我们不可能谈及关于化学势和熵的一些内容吗？这当然是可能的。只要根据（1）式，通过简单的计算我们就可得到：

$$S(V) - S(V_0) = n \cdot R \cdot \ln \frac{V}{V_0} \quad (3)$$

$$\mu(p) - \mu(p_0) = R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0} \quad (4)$$

（4）式也可以改写为：

$$\mu(p) - \mu(p_0) = R \cdot T \cdot \ln \frac{c}{c_0} \quad (5)$$

式中 c 表示浓度。

这三个方程可应用于 V 或 p 变化但温度保持不变的过程。

当然，这里没有出现物质常量。

（3）式告诉我们，在温度保持不变的情况下，熵随着体积的增大而增大。

换句话说，当气体在等温下膨胀时，它在吸热。

(4) 式告诉我们，在温度保持不变的情况下，化学势随着压强的增大而增大。(我们也可以把这个公式叫作质量作用定律。)我们也可从中简单地推导出气压公式，而不需要运用力的平衡方程。

此外，(5) 式告诉我们，在两个地方的浓度相差10倍的情况下，某种物质在两个地方之间的扩散的驱动力总是相同的，无论它从0.1mol/l变化到0.01mol/l，或从0.00001mol/l变化到0.000001mol/l。每个电化学池的功能服从这一规律。

(3) 到 (5) 式在数学上也是简洁的；并且，它们也可凭以下这个经验得到：对于理想气体，所有规律要么是线性的，要么是对数的。

历史

对 (3) 到 (5) 式的忽视也许是由于这样的原因，人们在某种程度上排斥关于 μ 和 S 的关系式。结果是，许多可以借助于这些公式容易回答的有意义的问题总不会被首先提出来。

建议

即使在没有提出热的状态方程之前，最好引入 (3) 到 (5) 式。其意外的结果是，理想气体定律的重要性在某种程度上得到了调整。正象我们可以根据 (1) 式推导出 (3) 式或 (4) 式，我们同样可以根据 (3) 式或 (4) 式推导出 (1) 式。

Friedrich Herrmann

(陈敏华，2019年12月17日译于浙江省绍兴市柯桥区鉴湖中学)