

化学热力学熵变计算的教学探讨

荣春光*, 许苗军, 向兴德, 刘松*

东北林业大学化学化工与资源利用学院, 哈尔滨 150040

摘要: 熵是物理化学中一个重要的函数, 熵变的计算涉及到过程方向的最基本判据。在熵变计算的授课中, 采用多种方法对熵变的计算公式进行推导, 可以提高教学质量, 达到更好的教学效果。同时本文也介绍了化学工程中真实气体熵变的计算, 拓展了学生的知识面, 为学生展示了物理化学与实际化学工程问题的紧密联系。

关键词: 物理化学; 熵变; 理想气体; 真实气体

中图分类号: G64; O6

Exploring the Teaching of Entropy Change Calculations in Chemical Thermodynamics

Chunguang Rong*, Miaojun Xu, Xingde Xiang, Song Liu*

College of Chemistry, Chemical Engineering and Resource Utilization, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China.

Abstract: Entropy is a fundamental function in physical chemistry, and the calculation of entropy change serves as a basic criterion for determining the direction of processes. This paper discusses various methods for deriving the entropy change calculation formula in teaching, which can enhance instructional quality and improve learning outcomes. Additionally, the paper introduces the calculation of entropy change for real gases in chemical engineering, thereby broadening students' knowledge and illustrating the close connection between physical chemistry and practical issues in chemical engineering.

Key Words: Physical chemistry; Entropy change; Ideal gas; Real gas

物理化学是化学学科的核心课程, 是化学的理论基础, 是用物理的原理和方法来研究化学中最基本的规律和理论, 它所研究的是普遍适用于各个化学分支的理论问题^[1]。由于物理化学是一门概念性、理论性、逻辑性很强的课程, 涉及的公式、定律相对较多且应用条件复杂、交叉学科知识应用多, 这些特点决定了该课程能有效地提高学生的抽象思维能力以及分析解决实际问题的能力, 培养创新型人才^[2,3]。但在学习过程中, 大多数学生不能灵活运用高等数学及物理知识, 使学生对物理化学产生畏惧情绪, 普遍感到难以理解和掌握^[4]。熵是热力学中一个非常重要的函数, 熵的变化涉及到热力学过程方向和限度的最基本的判据, 随着科学的发展, 熵的概念扩大应用于许多学科, 如形成了非平衡态热力学, 在信息领域也引入了熵的概念等^[5]。物理化学热力学中所谈到的熵函数及熵变的计算, 是学习的重难点, 为了使学生更好地掌握熵变的计算方法, 深入理解熵的概念和熵增加原理, 一线教师不断对课堂教学模式教学方法等进行探究^[6-9]。熵变的计算公式繁多, 学生学习难度很大, 很多学生采用死记硬背的方式记忆, 不理解知识点记忆就很困难。本论文从多种角度对熵

收稿: 2024-09-30; 录用: 2025-01-02; 网络发表: 2025-03-18

*通讯作者, Emails: rongcg@nefu.edu.cn (荣春光); liusongcid@163.com (刘松)

基金资助: 2019年黑龙江省高等教育教学改革项目(SJGY20190021); 2020年黑龙江省高等教育教学改革项目(SJGY20200035)

变的计算公式进行了推导, 希望能对新教师和学生在学习熵变的计算时有一定的帮助。

熵的定义式如下:

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_r}{T} \quad (1)$$

对于一个由状态1到状态2的宏观变化过程, 其熵变为:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} \quad (2)$$

式(1)和(2)适用于任意可逆过程, 只需求出此过程的可逆热即可进行熵变的求算。上述公式也是所有熵变计算的基础, 但实际过程中比较复杂, 很多过程不是可逆过程, 需要具体问题具体分析。下面就物理化学中常见的单纯 p 、 V 、 T 过程熵变的求算进行分析。

1 单纯 pVT 变化过程中熵变的计算

1.1 推导方式1

封闭系统、可逆、无非体积功的热力学第一定律:

$$\delta Q_r = dU + pdV \quad (3)$$

将式(3)带入熵定义式(1)有:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad (4)$$

又 $dU = dH - d(pV) = dH - pdV - Vdp$, 代入上式得:

$$dS = \frac{dH - Vdp}{T} \quad (5)$$

以理想气体(ideal gas)为研究对象, 将 $dU = nC_{V,m}dT$ 及 $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$ 代入式(4)并积分, 得:

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (6)$$

同理, 将 $dH = nC_{p,m}dT$ 及 $\frac{V}{T} = \frac{nR}{p}$ 代入式(5)并积分, 得:

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (7)$$

将理想气体状态方程的关系 $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{V_2}{V_1}$ 及 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ 代入, 整理得:

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_{V,m} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (8)$$

以上式(6)、式(7)和式(8)三式就是理想气体单纯 p 、 V 、 T 变化过程熵变的计算公式。

1.2 推导方式2

封闭系统经过以下恒容可逆过程:

$$\delta Q_V = dU = nC_{V,m}dT \quad (9)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T} \quad (10)$$

恒压可逆过程:

$$\delta Q_p = dH = nC_{p,m}dT \quad (11)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T} \quad (12)$$

将式(10)和(11)应用于理想气体, $C_{p,m}$ 、 $C_{V,m}$ 均为常数, 不随温度变化。于是, 理想气体恒容可逆:

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (13)$$

理想气体恒压可逆:

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (14)$$

理想气体恒温可逆过程:

$$\Delta U = Q + W = 0, \text{ 可逆 } Q_r = -W_r = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (15)$$

以上恒容可逆、恒压可逆和恒温可逆是三种特殊情况, 当理想气体的 pVT 都发生变化, 且无相变的一般情况, 可采用状态函数法设计虚拟过程来完成。任一单纯 pVT 变化, 始末态不变, 途径设计成由两个特殊过程组成的新途径。

设计成由恒容和恒温所组成的新途径, 如图1所示。

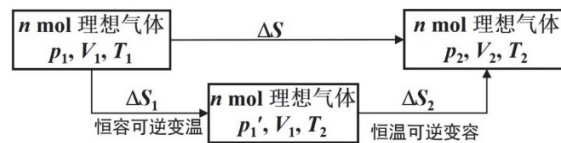


图1 理想气体已知 V 、 T 过程熵变的设计

熵是状态函数与途径无关, $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (16)$$

同理, 还可以设计成由恒压和恒温组成新途径, 或由恒容和恒压组成新途径, 如图2所示。

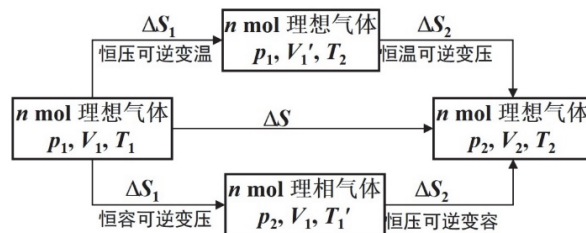


图2 理想气体已知 p 、 T 和 p 、 V 过程熵变的设计

恒压和恒温新途径:

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (17)$$

恒容和恒压新途径:

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \left(\frac{T_1'}{T_1} \right) + nC_{p,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1'} \right) \quad (18)$$

设计的虚拟中间态的温度未知, 无需求算, 可利用理想气体状态方程 $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}$, 代入得:

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + nC_{p,m} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (19)$$

至此, 得到了与推导方式1完全一样的结果。

1.3 推导方式3

学习了热力学基本方程及Maxwell关系式之后, 可以采用全微分的方式进行推导。

将熵表示成 T 和 p 的函数, $S = S(T, p)$, 写成全微分的形式:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{nC_{p,m}}{T} \quad (21)$$

由Maxwell关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 得:

$$dS = \frac{nC_{p,m}}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (22)$$

以理想气体为研究对象, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$ 代入式(22), 进行积分得:

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (23)$$

将熵表示成 T 、 V 的函数, $S = S(T, V)$, 即:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (24)$$

由Maxwell关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 得:

$$dS = \frac{nC_{V,m}}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (25)$$

以理想气体为研究对象, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$ 代入式(25), 进行积分得:

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (26)$$

将熵表示成 p 、 V 的函数, $S = S(p, V)$, 即:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV \quad (27)$$

对偏微分进行处理:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = \frac{nC_{V,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{nC_{p,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \quad (28)$$

代入理想气体状态方程, 积分得:

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + nC_{p,m} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (29)$$

得到了与推导方式1和2完全一样的结果。

上述三种推导方式(以下简称方式1、方式2、方式3)都得到了完全相同的理想气体单纯 p 、 V 、 T

变化过程中熵变的计算公式。其中方式1和2都是在可逆条件下(热力学基本方程的推导也是可逆过程), 而方式3并未出现可逆。很多学生会产生疑问, 同样的公式, 因为推导方式不同难道适用范围就不一样么? 方式1和2适用于可逆, 方式3不受可逆的限制? 上述所有公式中出现的都是状态函数, 状态函数与途径无关, 因此公式适用条件突破了可逆的限制。或者说我们可以将任一单纯 p 、 V 、 T 变化过程设计与原途径相同始末态的一个或多个可逆途径来实现(如方式2), 由于始末态相同, 可逆途径的熵变等于原途径的熵变。

以上三种熵变计算公式的推导, 笔者在授课过程中均进行过讲解。国内不同的物理化学教材普遍采用方式1或方式2进行推导。其中, 方式2涉及到虚拟可逆途径的设计, 学生需对状态函数的“殊途同归, 值变相等”特性有较好的理解, 但对高等数学知识要求相对不高, 因此建议高等数学基础一般的学生采用此种理解方式; 方式1利用热力学第一定律和熵的定义式, 并引入了可逆过程进行推导, 建议有一定高等数学基础的学生采用此种方式进行理解和记忆。方式3通常在讲授热力学基本方程和Maxwell关系式后进行拓展讲解, 此方法要求学生能灵活运用高等数学及物理知识, 具有一定的高阶性, 学习能力、先修课程基础扎实的学生可以掌握此种方法, 一般能理解方式3的学生必然能掌握方式1和2。此外方式3中, 式(22)、(25)和(28)可适用于真实气体熵变的计算。

综上, 上述三种方法可由教师结合学时和学生的情况选择性讲解, 也可都进行讲解, 而由学生结合自身的具体情况选择部分掌握或全部掌握。以学生为中心, 将选择权交给学生自己, 提高学习的主动性。

1.4 理想气体混合熵变的计算

不同理想气体的混合过程, 熵变的计算原则是分别计算各组成气体的熵变, 然后求和。可利用上述单纯 p 、 V 、 T 变化的公式计算各组成气体的熵变。但注意在公式中各组分末态的压力要用分压, 体积要用总体积。岳凡等也对理想气体混合熵变进行了详细的分析^[10], 读者可以参考。

2 真实气体熵变的计算

在实际化工生产中, 熵变的计算也是非常有意义的。首先, 化工生产中熵判据仍然是可以判断过程的自发性的, 例如高压空气经过热管得到两股不同温度的空气流, 同时提供热空气和冷空气, 此过程是否可行? 此时需要用热力学第二定律进行判别, 即用熵判据判断过程是否可能。其次, 熵变也可以在化工生产中判断能量的利用情况, 如果某过程熵增加得异常大, 可能存在能量利用率低的问题, 以“碳达峰, 碳中和”理念为指导思想, 对能量利用不合理的过程进行改造。因此在讲授完热力学基本方程和Maxwell关系式, 就可以结合学生的具体情况, 介绍真实气体熵变的求算。本科阶段的物理化学课程主要研究对象是理想气体, 那么对于真实气体的单纯 p 、 V 、 T 变化过程熵变计算如何来求解? 根据我们学习过的热力学知识, 可利用前述式(22)和(25)。

如果已知真实气体的摩尔定压热容的关系式, 再将气体的 p 、 V 、 T 关系代入式(22)或式(25)进行积分即可。在实际的化学工程中, 真实气体的摩尔定压热容如果没有相关数据, 可以用另一种方法进行解决。对真实气体, 利用熵是状态函数的特性, 设计变化的虚拟途径如图3所示。

将同温同压下真实流体与理想气体广度热力学性质的差额定义为剩余性质^[11,12], 剩余熵表示为 S^R 。状态函数与变化的途径无关, 真实气体的熵变为:

$$\Delta S = -S_1^R + \Delta S^{\text{ig}} + S_2^R \quad (30)$$

关键是解决剩余熵的计算问题, 方可计算出真实流体的熵变。

按照剩余熵的定义:

$$S^R = S - S^{\text{ig}} \quad (31)$$

根据吉布斯函数的定义式 $G = H - TS$, 可得:

$$G^R = H^R - TS^R \quad (32)$$

$$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT} \quad (33)$$

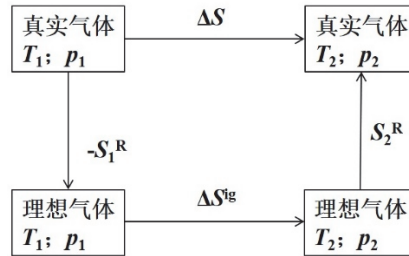


图3 计算熵变的虚拟路线图

由高等数学知识, 得:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{1}{RT} dG - \frac{G}{RT^2} dT \quad (34)$$

代入 $dG = -SdT + Vdp$ 和 $G = H - TS$, 得:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT} dp - \frac{H}{RT^2} dT \quad (35)$$

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT} dp - \frac{H^R}{RT^2} dT \quad (36)$$

$$\frac{H^R}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T} \right]_p \quad (37)$$

在恒温条件下,

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^p \frac{V^R}{RT} dp \quad (38)$$

$$V^R = V - V^{ig} = \frac{nRT}{p}(Z-1) \quad (39)$$

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^p n(Z-1) \frac{dp}{p} \quad (40)$$

$$\frac{H^R}{RT} = -nT \int_0^p \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p} \quad (41)$$

$$\frac{S^R}{R} = -nT \int_0^p \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p} - \int_0^p n(Z-1) \frac{dp}{p} \quad (42)$$

利用真实流体的 p 、 V 、 T 关系求得压缩因子 Z 或 Z 的表达式, 代入式(42)即可求得剩余熵, 进而求得熵变。经过上述的讲解, 学生可拓宽知识面, 对工程热力学有一定的了解。

3 结语

熵是热力学中非常重要的一个状态函数, 熵判据是物理化学过程进行方向的最基础判据, 所以熵变计算的重要性不言而喻。本文对理想气体单纯 p 、 V 、 T 变化熵变的计算公式进行了一定的总结, 特别介绍了真实气体熵变的计算, 对物理化学熵变的计算进行了拓展。授课时采用此方法进行讲解或总结, 将有利于学生掌握熵变的计算, 起到良好的教学效果。学生也可以在复习时参考本文, 激发学习兴趣, 使知识内化, 锻炼和提升解决相关热力学问题的能力。

参 考 文 献

- [1] 刘俊吉, 李松林, 冯霞, 朱荣娇, 陈丽. 物理化学(上册). 第7版. 北京: 高等教育出版社, 2024: 1-3.
- [2] 张树永, 李英, 苑世领, 郝京诚. 大学化学, **2013**, *28* (2), 11.
- [3] 赵爽, 刘军娜. 广州化工, **2017**, *45* (3), 131.
- [4] 侯文华, 姚天扬. 中国大学教学, **2012**, No. 7, 38.
- [5] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(上册). 北京: 高等教育出版社, 2022: 211-213.
- [6] 胡碧茹, 吴文健. 高等教育研究学报, **2013**, *36* (2), 113.
- [7] 里夫金, 霍华德. 熵: 一种新的世界观吕明. 袁周, 译. 上海: 上海译文出版社, 1987.
- [8] 陈亚芍, 宁清茹. 大学化学, **2017**, *32* (3), 24.
- [9] 杨德重. 大学化学, **2023**, *38* (11), 309.
- [10] 岳凡, 陈华梅, 孙都成. 大学化学, **2013**, *28* (1), 61.
- [11] 马沛生, 夏淑倩, 邱挺, 陈效宁. 化工热力学教程. 北京: 高等教育出版社, 2011: 38-44.
- [12] 朱自强, 吴有庭. 化工热力学. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2009: 61-63.