

基于全微分方程探讨关于熵的热力学关系式

杨德重*

中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083

摘要: 在教学过程中, 以熵的全微分方程为基点, 将热力学第一定律和热力学第二定律的相关知识串联, 形成了基于熵的热力学关系式网络, 有助于学生对相关知识的学习和运用。

关键词: 热力学; 熵; 全微分; 理想气体

中图分类号: G64; O6

Discussion of Thermodynamic Equations about Entropy Based on Total Differentials

Dezhong Yang *

School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China.

Abstract: Throughout the teaching process, we established connections between the first and second laws of thermodynamics, centering on the concept of entropy's total differentials. This approach creates a cohesive network of thermodynamic equations, fundamentally grounded in the concept of entropy. By linking these concepts, we aim to facilitate students' understanding and application of these essential thermodynamic principles.

Key Words: Thermodynamic; Entropy; Total differentials; Ideal gases

熵是热力学第二定律的核心概念, 学习和理解熵的概念对于掌握热力学第二定律起着关键的作用^[1,2]。熵与热力学能、焓等热力学函数也有较多的联系, 可以说熵是连接热力学第一定律和热力学第二定律的重要桥梁。正是由于熵的重要作用, 在教学过程中, 关于熵的内容较多, 且有一定的难度, 学生学习中往往会感觉比较吃力和困惑^[3,4]。因此, 建立基于熵的知识构架, 厘清思路, 对于学生理解和学好热力学的内容具有十分重要的意义^[5,6]。

全微分方程是一个重要的数学概念, 其与热力学中的状态函数有着重要的关系。若函数 Z 为状态函数, 则该函数的无限小变化 dZ 可表示为一个全微分方程, 即具有全微分性质。近年来, 在物理化学的教学过程中, 作者尝试以熵的全微分形式为出发点, 将关于熵的热力学关系式串联起来, 形成了基于熵的知识网络, 起到了较好的教学效果。

1 熵的全微分方程与熵变

在学习熵的相关知识时, 可发现熵(S)与温度(T)、压力(p)、体积(V)、定压热容(C_p)、定容热容(C_V)等函数的联系紧密。 S 与 T 、 p 、 V 的函数关系, 主要有如下三种形式:

$$S = S(T, V), \quad S = S(T, p), \quad S = S(V, p)$$

收稿: 2023-03-28; 录用: 2023-05-18; 网络发表: 2023-05-31

*通讯作者, Email: yangdz@cugb.edu.cn

基金资助: 中央高校基本科研业务费(2652019111)

对于组成不变的均相封闭系统, 上述三种形式, 每种形式都可得出所对应的全微分表达式, 如下所示。

由 $S = S(T, V)$, 得

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (1)$$

由 $S = S(T, p)$, 得

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (2)$$

由 $S = S(V, p)$, 得

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp \quad (3)$$

对于组成不变的均相封闭系统, 当系统只做体积功时, 根据热力学的四个基本方程和麦克斯韦(Maxwell)关系式, 上述关系式, 可进一步展开推导。

(1) 式(1)的推导如下。

由基本方程 $dU = TdS - pdV$ 可得:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (4)$$

即

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (5)$$

由麦克斯韦关系式可知:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (6)$$

将式(5)和式(6)代入式(1), 得

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (7)$$

对于理想气体,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} \quad (8)$$

式(8)代入式(7), 得

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \quad (9)$$

在一定的温度范围内, 理想气体的 C_V 可看成为常数, 理想气体的物理状态发生变化时, 其熵变 ΔS , 可根据式(9)运算, 即

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (10)$$

(2) 式(2)的运算如下。

与式(1)的运算类似, 根据 $dH = TdS + Vdp$ 和相关的麦克斯韦关系式, 可得:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (11)$$

对于理想气体,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \quad (12)$$

式(12)代入式(11)中, 得

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp \quad (13)$$

同样, 可利用式(13)计算理想气体的熵变, 即

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \frac{nR}{p} dp = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (14)$$

(3) 式(3)中的两个偏微分不能直接用麦克斯韦关系式替换, 可通过偏微分的数学关系式进行展开, 如下所示。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \quad (16)$$

将式(15)和(16)代入式(3), 得

$$dS = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp \quad (17)$$

对于理想气体,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{nR} \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V}{nR} \quad (19)$$

将式(18)和(19)代入式(17), 得

$$dS = \frac{C_p}{T} \frac{p}{nR} dV + \frac{C_V}{T} \frac{V}{nR} dp = \frac{C_p}{V} dV + \frac{C_V}{p} dp \quad (20)$$

同样, 式(20)也可用于理想气体的熵变计算, 即

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C_p}{V} dV + \int_{p_1}^{p_2} \frac{C_V}{p} dp = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (21)$$

由上可知, 根据熵的全微分表达式, 可推导出熵变的计算公式。需要指出的是, 虽然式(10)、式(14)和式(21)都是在只有体积功的前提下推导得到的, 但该条件只是这三个等式成立的充分条件, 而不是必要条件。因为当理想气体的始态和终态都确定后, 上述三个等式都可以用于计算理想气体的熵变, 不管过程中是否存在非体积功。通过推导, 可使同学熟悉相关函数关系式, 同时掌握推导的思路。在不同的条件下, 式(7)、式(11)、式(17)等又可进一步简化, 比如系统在等温变容和等容变温时, 式(7)可分别简化为不同的形式, 读者可自己推导。

2 恒熵时 T 、 p 、 V 之间的偏微分表达式

系统的熵不变时, 将会涉及 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ 、 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S$ 以及 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$ 等偏微分的运算, 它们的偏微分表达式如下:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{C_V}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (24)$$

上述等式的证明过程如下。

(1) 式(22)的证明如下。

等式(22)左边的偏微分显示为 T 、 V 、 S 的关系。因此,可在式(1)的基础上证明。

恒熵下,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = 0 \quad (25)$$

则

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (26)$$

将式(5)和式(6)代入到式(26)中,得

$$\frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 \quad (27)$$

即

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

上述方法使用到了熵的全微分公式,在教学中,可将此部分内容通过熵的全微分与熵变的计算等内容关联。从式(26)可得到 T 、 V 、 S 的循环关系式,即也可在循环关系式的基础上证明式(22),读者可自行推导。

(2) 式(23)的证明同样可用上述类似的方法。

等式(23)左边的偏微分显示为 T 、 p 、 S 的关系。因此,可在式(2)的基础上证明。

恒熵下:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = 0 \quad (28)$$

即

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = 0 \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (30)$$

(3) 式(24)的证明如下。

恒熵时,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp = 0 \quad (31)$$

即

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = 0 \quad (32)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = -\frac{C_V}{C_p} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (33)$$

根据循环关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1 \quad (34)$$

得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{-1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (35)$$

将式(35)代入式(33), 得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = \frac{C_V}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (36)$$

在上述基础上, 可计算出理想气体的 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s$ 、 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s$ 以及 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s$ 等式子的具体结果。通过计算, 可使学生学习公式的具体应用, 计算过程如下。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{T}{C_V} \cdot \frac{nR}{V} = -\frac{p}{C_V} \quad (37)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \cdot \frac{p}{nR} = \frac{C_p}{V} \quad (38)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = \frac{C_V}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{nRT}{p^2} = -\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{V}{p} \quad (39)$$

根据式(39), 可得理想气体在恒熵过程中,

$$\gamma \cdot \frac{1}{V} dV + \frac{1}{p} dp = 0 \quad (40)$$

式(40)积分得

$$\gamma \ln V + \ln p = \text{常数} \quad (41)$$

即

$$pV^\gamma = \text{常数}$$

理想气体的绝热可逆过程为恒熵过程。因此, 理想气体的绝热可逆过程的过程方程 pV^γ 为常数。上述结果表明, 通过熵计算出的过程方程与通过热力学第一定律得出的过程方程是一致的^[3], 由此可使学生认识热力学第二定律和第一定律之间的联系, 提升解决问题的能力。对于式(37)和式(38), 当给出理想气体的类型后, 比如单原子理想气体、双原子理想气体等, 可将 C_V 和 C_p 的数值代入上述式子, 进一步简化结果, 读者可自行推导。

3 $C_p - C_V$ 与熵的关系

在热力学学习过程中, 也会遇到 $C_p - C_V$ 的证明和运算, $C_p - C_V$ 的表达式也是重要的热力学关系式。在热力学第一定律的学习过程中, 可通过 U 和 H 的关系以及相关的偏微分得出 $C_p - C_V$ 的表达

式, 具体过程读者可查找相关教材。当学习了热力学第二定律之后, 通过熵的全微分也可推导 $C_p - C_V$ 的表达式。推导过程如下:

在式(1)的两边同时除以 $(dT)_p$, 即在等压条件下两边同时除以 dT , 得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (42)$$

结合麦克斯韦关系式, 得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (43)$$

$$\frac{C_p}{T} = \frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (44)$$

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (45)$$

上述即为 $C_p - C_V$ 的表达式。可看出, 与通过利用 U 和 H 推导过程相比, 利用熵的全微分推导 $C_p - C_V$ 的过程相对简单。若已知某物质的状态方程, 可利用式(45)计算该物质的 C_p 与 C_V 的差值。例如, 对于理想气体, 根据其状态方程可计算出 C_p 与 C_V 的差值为 nR , 如式(46)所示。

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T \cdot \frac{nR}{V} \cdot \frac{nR}{p} = nR \quad (46)$$

此外, 由于在实验上, 物质 C_p 的测定比 C_V 容易, 所以可利用 C_p 、式(45)以及状态方程计算 C_V 。将式(45)与式(22)结合, 得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = (1 - \gamma) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (47)$$

将式(45)与式(23)结合, 得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (48)$$

此外, 若研究对象为理想气体, 式(47)可进一步运算。对于理想气体, 式(47)可表示为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = (1 - \gamma) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = (1 - \gamma) \cdot \frac{p}{nR} = (1 - \gamma) \cdot \frac{T}{V} \quad (49)$$

理想气体的熵不变时, 式(49)可表示为

$$\frac{1}{T} dT = (1 - \gamma) \cdot \frac{1}{V} dV \quad (50)$$

式(50)积分

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{常数} \quad (51)$$

即 $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$

即得到理想气体绝热可逆过程的过程方程的另一种表达方式: $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$, 该结果与利用第一定律的相关知识计算出的结果也是一致的^[3]。根据式(48)可推导出过程方程的另一种形式: $p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常数}$, 读者可自行推导。上述结果再次证明了热力学第一定律和第二定律知识间的联系, 也证实了熵在第一定律和第二定律之间重要的桥梁作用。

图1总结了本文中所述的主要热力学公式的关系。通过图1可看出, 熵的全微分方程可将主要的公式连接在一起, 形成了一个清晰的脉络, 有助于学生理解热力学第一定律和第二定律相关知识点的联系, 加深对知识的认识, 促进对相关知识的掌握和应用。

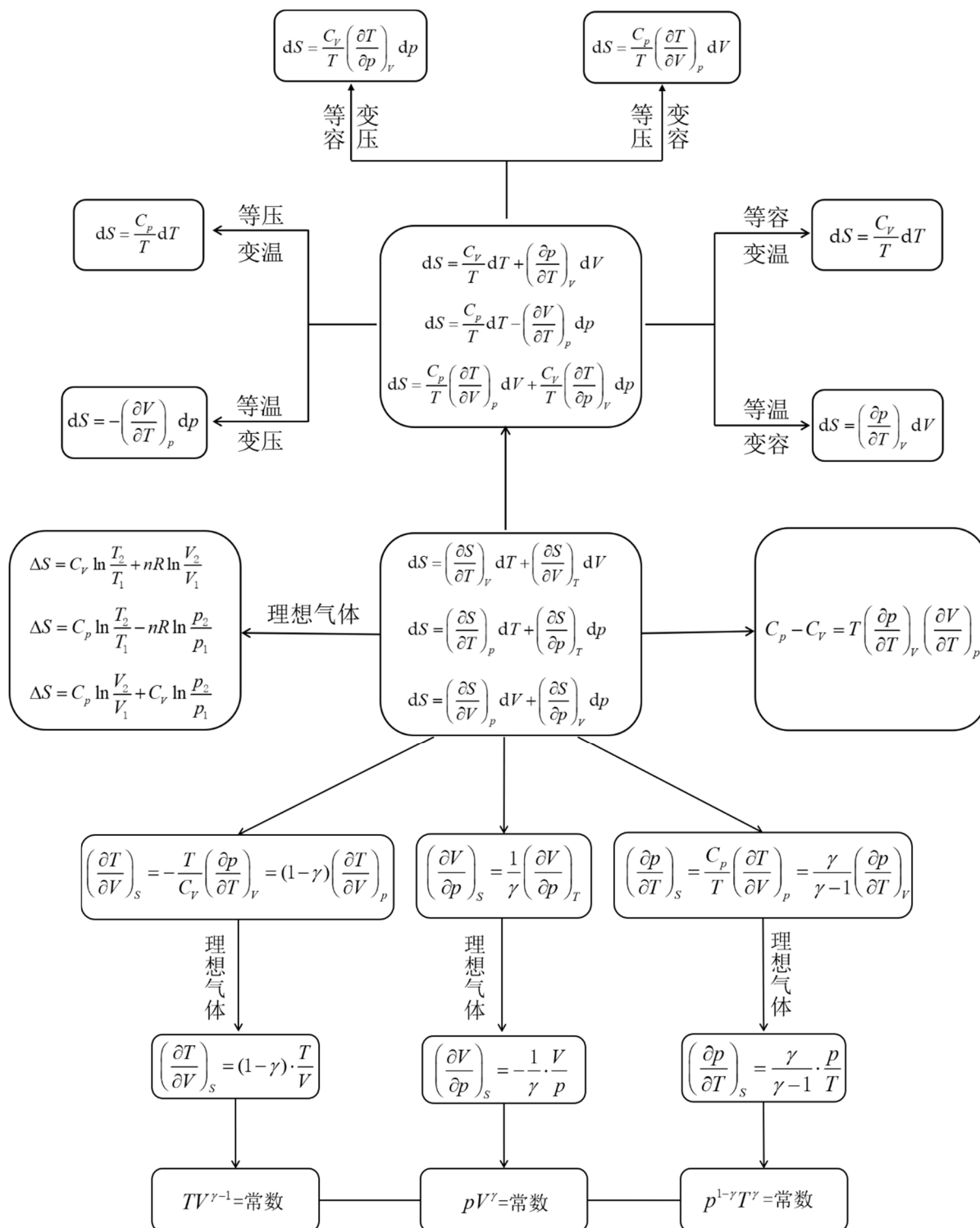


图1 本文涉及的主要热力学公式的关系图

4 教学建议

1) 教学中, 推导和证明上述公式时, 应强调公式的应用范围, 明晰公式之间的联系, 切忌公式的生搬硬套。

2) 建议在讲解熵变计算的章节, 引入熵的全微分形式, 如式(1)、式(2)以及式(3), 以为后续的

教学做好铺垫。教材中介绍熵变的相关计算时,主要是通过热温商的途径展开^[3,4]。此时,将熵的全微分表达式引入课堂,告知学生通过全微分途径也可得出熵变计算公式,有助于激发学生的兴趣。

3) 建议在学习了热力学的四个基本公式和麦克斯韦关系式的知识后,讲解本文所涉及的关系式的推导过程。

4) 建议将本文所涉及的内容全部讲解完后,把图1的内容展示给学生,有助于知识体系的明朗化。

从作者的实际教学过程中看,通过熵的全微分开展相关的热力学知识的讲解,可与教材内容相融合,会拓展学生的视野,启迪学生的分析思路,提升学生的学习兴趣。学生看到图1所展示的内容后,往往感觉复杂的知识体系变得有序,学习和处理相关热力学的知识和题目时也觉得容易起来,如同一把“钥匙”在手。

5 结语

通过熵的全微分表达式,将热力学第一定律和第二定律的相关热力学知识串联,会使知识间的联系更加明朗,有助于学生形成较清晰的知识体系,加深对熵等知识的理解和认识,激发学习兴趣,锻炼和提升解决相关热力学问题的能力。

参 考 文 献

- [1] 付先亮, 孟苏刚. 化学教育(中英文), **2014**, 35 (20), 17.
- [2] 胡新根, 林娟娟. 大学化学, **2015**, 30 (4), 74.
- [3] 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, 2005.
- [4] 印永嘉, 奚正楷, 张树永. 物理化学简明教程. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [5] 杜燕, 刘春花. 教育教学论坛, **2014**, No. 48, 181.
- [6] 魏明, 王梦婷, 吴霏儿, 薛小旭, 王兵威. 安徽化工, **2019**, 45 (5), 120.