

自学之友

熵函数的一种引入法

陈良坦 张来英 左进全

(厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

摘要 从数学上证明 $\frac{\delta Q_R}{T}$ 可由全微分入手; 结合几个常见的可逆循环过程, 较为简明地介绍一种熵函数的引入法。该方法既省去了经典方法的烦琐推理, 也避免了单刀直入式定义的困惑; 不失热力学的严谨性, 同时也有益于第一定律和第二定律的衔接。

在目前国内外的物理化学教科书中, 熵函数的引入主要采用 4 种方法。第一种是比较经典的方法, 从热力学第二定律的经验说法开始, 经卡诺定理, 克劳修斯不等式, 最后定义熵函数, 并给出过程方向的判别式 $dS_{孤} > Q$ 。这种方法虽号称严谨, 但推理过程占很大篇幅, 费时太多, 往往给初学者留下一一种缺乏当代风格的感觉。第二种方法则不加任何准备工作, 直接以 $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$ 定义熵函数。这种方法省去了卡诺定理等的证明, 风格简洁, 对有一定物理化学基础者确有可取之处, 但对初学者而言, 似乎过于神秘而有碍理解。第三种方法是从第一定律入手, 用数学方法证明可逆过程的热温比加和一全微分, 随之引入熵函数定义^[1]。这种方法虽有数学上的证明, 但似乎有缺少热力学论证之嫌。第四种方法是用一些常见过程的组合, 证明任一闭合回路的可逆热温比之和为 Q 继而定义熵函数^[2]。这种方法既有简练之风格又不失严谨性, 是对熵函数一种较好的描述, 也是到目前为止, 各种引入法中受到较普遍认同的方法。

笔者在分析了上述引入法各自特点的基础上, 提出了另一种关于熵函数的引入法。其具体步骤是: (1) 以理想气体为体系, 从热力学第一定律入手, 证明对任一可逆循环, 均有 $\oint \frac{\delta Q_R}{T} = Q$ (2) 证明由 4 种常见过程 (等温、绝热、等压、等容) 组成的任一可逆循环, 其热温比之和必为 Q (3) 定义熵函数; (4) 借助热力学第一定律, 导出克劳修斯不等式及熵函数的判别式。

1 准备工作

虽然热 (Q) 不是状态函数, 但在可逆过程变化中, 只要乘以一个积分因子 $\frac{1}{T}$, 便可使 $\frac{\delta Q_R}{T}$ 具有全微分性质。证明如下:

对任何一个封闭体系, 只做体积功的可逆循环, 根据热力学第一定律, 有:

$$\oint \frac{\delta U}{T} = \oint \frac{\delta Q_R}{T} - \oint p \, dV \quad (1)$$

对于理想气体, $dU = C_V dT$, $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$, 代入得:

$$\oint \frac{dU}{T} = \oint \frac{C_V dT}{T} = \oint \frac{\delta Q_R}{T} - \oint \frac{pR}{V} dV$$

由于 $\oint \frac{C_V dT}{T} = \oint C_V d \ln T = 0$, $\oint \frac{pR}{V} dV = nR \oint \ln V = 0$ 因此,

$$\oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

此外, 从 $\frac{\delta Q_R}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$, 可证明:

$$\left(d \left(\frac{C_V}{T} \right) \right)_T = \left(d \left(\frac{nR}{V} \right) \right)_V = 0$$

可见, $\frac{\delta Q_R}{T}$ 具有状态函数全微分的性质。

下面以几个常见的热力学可逆循环为例, 进一步验证上述结论。

在热力学诸过程中, 最为重要的可逆过程为绝热、等温、等压、等容 4 种。由于任何一个循环至少由 2 个不同的过程组成, 且同样的过程在 p - V 图上不可能相交, 2 个不同的过程在 p - V 图上只能相交于一点, 因此, 由上述 4 种过程组成的四步循环应有 19 个, 若以组合表示即为 $C_4^2 + C_4^2 C_2^1 + C_4^1 = 6 + 12 + 1 = 19$ 。鉴于对上述 19 个循环的证明均大同小异, 这里仅择其中 3 例予以证明^[3], 其余留给有兴趣的读者自己证明。

(1) 二步等容、二步绝热的循环(奥拓循环)。

对奥拓循环(图 1), 由于包括了两步绝热可逆过程, 因此, 其热温比之和为:

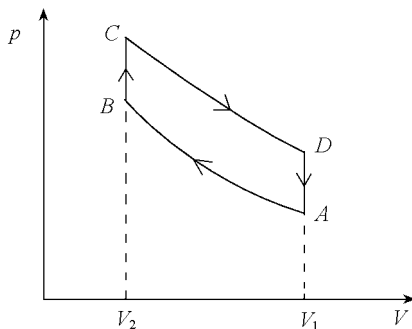


图 1 奥拓循环

$$\oint \frac{\delta Q_R}{T} = \int_{T_B}^{T_C} \frac{\delta Q_R}{T} + \int_{T_C}^{T_D} \frac{\delta Q_R}{T} \quad (3)$$

对两步等容过程:

$$\begin{aligned} \int_{T_B}^{T_C} \frac{\delta Q_R}{T} &= \int_{T_B}^{T_C} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_C}{T_B} \\ \int_{T_C}^{T_D} \frac{\delta Q_R}{T} &= \int_{T_C}^{T_D} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_A}{T_D} \end{aligned} \quad (4)$$

将(4)代入(3),有:

$$\oint \frac{\delta Q_R}{T} = C_V \ln \left[\frac{T_C}{T_B} \times \frac{T_A}{T_D} \right] = C_V \ln \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \times \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right] = 0$$

(2) 二步等温、二步等容的循环(斯特令循环)。

斯特令循环(图2)的热温比之和为:

$$\oint \frac{\delta Q_R}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T_1} + \int_C^D \frac{\delta Q_R}{T_2} + \int_B^C \frac{C_V dT}{T} + \int_D^A \frac{C_V dT}{T} = nR \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \times \frac{V_1}{V_2} \right] + C_V \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \times \frac{T_1}{T_2} \right] = 0$$

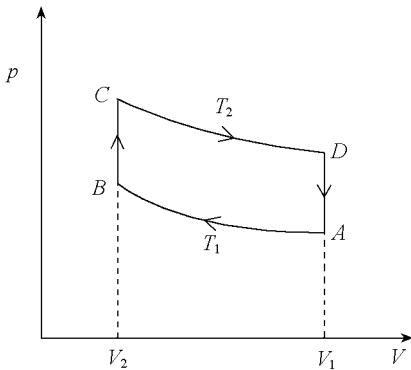


图2 斯特令循环

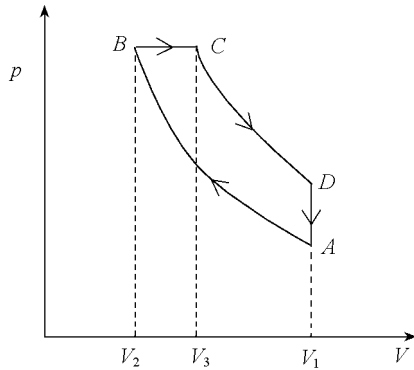


图3 狄塞尔循环

(3) 二步绝热,一步等压,一步等容的循环(狄塞尔循环)。

狄塞尔循环(图3)热温比之和为:

$$\begin{aligned} \oint \frac{\delta Q_R}{T} &= C_p \ln \frac{T_C}{T_B} + C_V \ln \frac{T_A}{T_D} = C_V \ln \left[\left(\frac{T_C}{T_B} \right)^{\gamma-1} \cdot \frac{T_C}{T_B} \right] + C_V \ln \frac{T_A}{T_D} \\ &= C_V \ln \left[\left(\frac{T_C}{T_B} \right)^{\gamma-1} \cdot \frac{T_C}{T_D} \cdot \frac{T_A}{T_B} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

对于两步绝热过程,有:

$$\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}, \quad \frac{T_C}{T_D} = \left(\frac{V_1}{V_3} \right)^{\gamma-1}$$

对于等压过程,有:

$$\frac{T_C}{T_B} = \frac{V_3}{V_2}$$

将上述各关系式代入(5)式,得:

$$\oint \frac{\delta Q_R}{T} = C_V \ln \left[\frac{V_3}{V_2} \times \frac{V_2}{V_1} \times \frac{V_1}{V_3} \right]^{\gamma-1} = 0$$

至此,已经证明,对任何一个只做体积功的封闭体系,其可逆循环的热温比之和为0即

$\frac{\delta Q_R}{T}$ 代表一个状态函数的全微分;证明存在一个新的状态函数,称为熵。其改变量的数学表达式为:

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad (6)$$

2 克劳修斯不等式

设自同一始态 1 至同一终态 2 之间存在着一可逆过程 1 (用 R 表示) 与另一不可逆过程 2 (用 R' 表示)。则根据热力学定律

$$\delta Q_{R'} + \delta W_{R'} = \delta Q_R + \delta W_R \quad (7)$$

由于可逆过程体系对外做功最大 (环境耗功最小), 因此,

$$\delta W_{R'} - \delta W_R > 0 \quad \text{或} \quad \delta Q_{R'} > \delta Q_R \quad (8)$$

综合熵的定义式和 (8) 式, 可得克劳修斯不等式:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \begin{cases} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{cases} \quad (9)$$

同理, 将绝热条件或孤立体系条件代入克劳修斯不等式, 可导出熵的判别式, 在此不再赘述。

3 结论与讨论

(1) 在热力学第一定律的基础上引入熵函数, 既可省去较冗长的推理过程, 又避免了单刀直入式的定义, 不失热力学的严谨性, 有利于加强学生对热力学第一定律基本原理的理解。

(2) 可十分方便地利用熵定义导出卡诺循环的效率, 这是因为

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 \Delta S_1 + T_2 \Delta S_2}{T_1 \Delta S_1} = \frac{T_1 \Delta S_1 - T_2 \Delta S_1}{T_1 \Delta S_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

(3) 对任何可逆循环过程, 同样可将其分割成无数多个四步循环过程, 并可据原可逆过程的形状, 用 19 个四步循环过程中最适合的一个去分割它。但需注意, 这样会使方法的简洁性大打折扣, 也将违背提出本方法的初衷。

参 考 文 献

- 1 Sibley R J, Alberty R A. *Physical Chemistry*. 3rd ed. New York: Wiley, 2001
- 2 韩德刚, 高执棣, 高盘良. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 2001
- 3 赵凯华. 新概念物理教程. 热学. 北京: 高等教育出版社, 2002

(上接第 71 页)

参 考 文 献

- 1 刘国杰, 黑恩成. 大学化学, 22(4): 63
- 2 Rowlinson J S. *Liquids and Liquid Mixtures*. 3rd ed. London: Butterworth, 1982
- 3 李鸿仪, 刘国杰. *Chinese J Chem Eng*, 1994, 2: 49
- 4 刘国杰, 李鸿仪. 华东理工大学学报, 1995, 21: 606
- 5 Few G A, Rigby M. *J Phys Chem*, 1975, 79: 1543
- 6 Bagley E B, Nelson T P, Scigliano J M. *J Paint Technol*, 1971, 43: 35
- 7 黄子卿. 非电解质溶液理论导论. 北京: 科学出版社, 1973