

问题讨论与思考



基于学科理解探讨高中化学中的熵和熵增加原理*

景峭壁^{1**} 耿瑞¹ 丁珣² 高峰³(1. 扬州大学化学化工学院 江苏扬州 225009; 2. 扬州市新华中学 江苏扬州 225009;
3. 江苏省江都中学 江苏扬州 225202)

摘要 熵是热化学中重要的概念。由于其物理意义的抽象性,中学教师在讲解以及学生在理解该概念时容易产生学科理解偏差。聚焦“熵”教学课堂中的现实问题,从统计热力学基本原理的视角,帮助教师再认识熵和熵增加原理,并提供了教学建议与实例参考。

关键词 熵 熵增加 混乱度 微观结构

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2022060119

1 问题的提出

《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》在内容标准中明确要求:知道化学反应是有方向的,知道化学反应的方向与反应的焓变和熵变有关^[1]。结合鲁科版、人教版、苏教版新编高中

化学教材中熵相关内容的呈现,中学化学课程中“熵变”的学习目标可概括为:知道可以用熵衡量一个体系的混乱程度;知道体系的熵增大有利于反应的自发进行^[2]。鲁科版、人教版、苏教版新编高中化学教材中熵相关概念的描述见表1。

表1 新编高中化学教材中熵的相关概念的描述

Table 1 The description of related concept of entropy in newly compiled high school chemistry textbooks

	鲁科版教材	人教版教材	苏教版教材
熵的描述	描述体系的无序程度;熵值越大,体系的无序程度越大	度量混乱的程度	衡量一个体系混乱程度的物理量
熵的比较	与焓一样,纯物质熵值的大小与物质的种类、数量、聚集状态以及温度、压强等因素有关。对同一物质而言, $S_{(g)} > S_{(l)} > S_{(s)}$ 。在同一条件下,不同物质的熵不同	对于同一种物质,气态时的熵值最大,液态时的次之,固态时的最小	—
熵增加原理	熵增加有利于反应的自发进行	体系有自发地向混乱度增加(即熵增, $\Delta S > 0$) 的方向转变的倾向	一个自发进行的化学反应有趋于体系混乱度增大的倾向

从表1中可见,3种教材大体呈现了2种教学内容组织结构:鲁科版教材通过探讨固体在水中溶解的共性即体系的有序程度降低、无序程度增大,引出物理量熵的概念;人教版与苏教版教材围绕自发反应的条件和一些宏观现象逐步引出熵的概念,把熵看作是描述一定体系混乱度的状态函数。这样的讲解能很好地从焓过渡到熵的概念,但学生在学习过程中可能会产生一些疑问:

(1) 既然熵是度量体系混乱程度的物理量,那么到达化学平衡的时候,体系也是混乱无序的吗?

(2) 为什么同一种物质,气态时的熵值最大,液态次之,固态最小?

(3) 为什么熵增加、体系混乱度变大有利于反应自发?

知网上有关基础教育中熵的概念教学方面仅有

的十余篇期刊论文,基本都是从系统混乱程度方面理解熵的概念,但对于究竟混乱度是什么,如何正确适度地解决学生的困惑等问题并未涉及。还有的一线教师竟然具有“如果处于孤立状态,熵会不断增加,混乱度不断增大,将从有序走向无序,最终体系将无法维持正常的运行。”^[3]等引申的错误理解。面对如此现状,如何在选修学段用高中生易于接受的方法解决学生的这些困惑,笔者认为有必要从物理化学的基本概念梳理来理解熵的概念与熵增原理。

2 熵的经典热力学由来

熵概念的引出,是建立在卡诺定理的基础上的。卡诺设计了一部理想的热机,提出了以理想气体为工作介质的可逆循环过程,即著名的卡诺循环,据此,克劳修斯定义了一个新的热力学状态函

* 江苏省十四五规划课题(D/2021/02/410);扬州大学教改项目(5010/131040706)

** 通信联系人, E-mail: xbjing@yzu.edu.cn

数“entropy”，并用符号“S”表示。如令 S_A 和 S_B 分别代表起始和终了状态的“entropy”， δQ 是可逆过程中的热效应， T 是体系温度，则

$$S_B - S_A = \Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

卡诺热机还给出了工作在 2 个一定温度之间的热机的效率 η 的最大值，即 $\eta \leq \frac{T_h - T_c}{T_h}$ （不可逆热机为 $<$ ，可逆热机为 $=$ ）。由卡诺定理推广到任意的循环过程，可得到克劳修斯不等式，从而得出热力学第二定律表达式：

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

δQ 是实际过程中的热效应， T 是环境的温度。在可逆过程中用等号，此时环境的温度等于系统的温度， δQ 也是可逆过程中的热效应。对于绝热系统中发生的变化， $\delta Q = 0$ ，所以 $\Delta S \geq 0$ ；不等号表示不可逆，等号表示可逆。也就是说在绝热系统中，只可能发生 $\Delta S \geq 0$ 的变化，即在绝热条件下，趋向于平衡的过程使系统的“entropy”增加，这就是后来为我们所熟知的熵增加原理。

“entropy (S)” 在 1865 年由克劳修斯引入，在 1905 年版的大英百科全书中，“entropy” 被归

结为一个纯粹的数学量，没有实际意义。随着统计热力学的发展，科学界逐渐明确了“entropy” 是“系统权重的度量” 的物理学意义。1923 年普朗克来华讲学时，我国著名物理学家胡刚复担任翻译，并创造了一个新字“熵” 来对“系统权重的度量” 进行表示，意为热温之商，遂沿用至今^[4]。

3 统计热力学中的熵概念

理解热力学中熵的概念，首先就必须理解宏观平衡态的单一性与微观量子结构的多样性^[5]。玻尔兹曼认为，一个典型的化学系统，由难以精确计数的分子组成，在外界给定的条件下，一个化学系统总是可以达到一个稳定状态。这样的稳定态，称为“宏观平衡态”，在一套给定的外界条件下，一个多分子系统一般只有一种固定的平衡态，即宏观平衡态的单一性。那么，达到宏观平衡态后，每个分子是否都处于一个固定不变的微观态或是全都处于一组给定的量子能级呢？

以三原子系统为例，图 1 是一个简单三原子系统，假设格子间的分格可以允许系统中的原子自由通过，测量的结果表明，该系统总自旋量子数为 $+1/2$ 。因为每个原子（位于 a, b, c 三个不同格子中）的自旋量子数可以选择 $+1/2$ 或 $-1/2$ ，所以，该三原子系统拥有 3 种不同的微观结构。

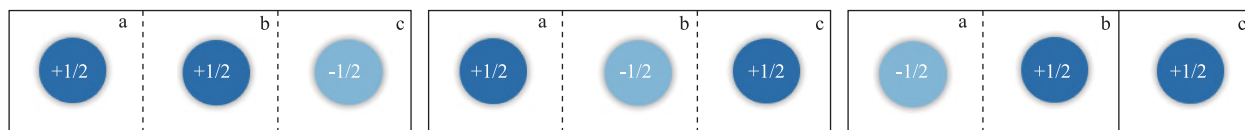


Fig. 1 Simple three-atom system

图 1 简单三原子系统

这个例子说明同一个宏观状态可以有多个微观结构。从量子理论角度来看，溶液或气体中分子彼此不断碰撞，改变参与分子的一种或多种量子态。于是，对于给定的宏观系统，系统中的分子时刻经历着丰富多彩的变化，这些变化改变着每一个分子的量子态（即对应一个宏观状态，一个分子可能经历着多重分子量子态）。在一个给定的瞬间，每个分子可以用一组量子数来描述其状态，一个多分子系统就对应一套多重量子数。我们把这样一组描述整个系统的量子数叫作该系统的瞬间微观量子结构，简称微观结构。

在证实了一个宏观状态实际对应多重微观结构后，统计热力学认为，熵就是反应宏观状态的微观结构多样性的物理量。并给出了表达公式： $S = k \ln W$ ，注： k 为玻尔兹曼常数， W 为权重，即特定宏观系统对应的微观结构的数量。

4 统计热力学中的熵增原理

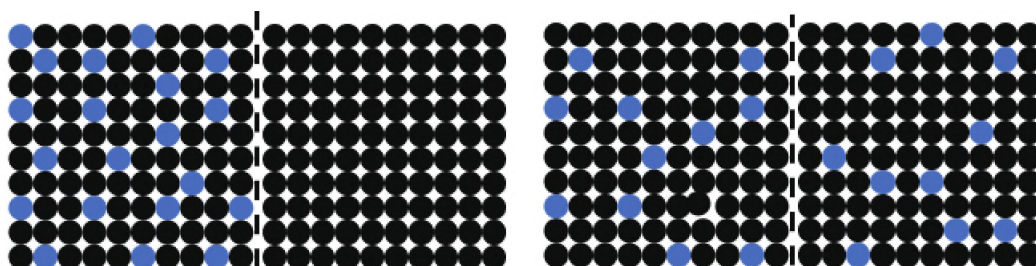
关于统计热力学中的熵增原理的描述，涉及到如何计算拥有更多粒子的系统微观结构数，我们可以用数学中排列组合的知识进行简单模拟。如果 A, B, C, D 四个小球从左至右排成一行，第 1 个位置可以有 4 种选择，第 2 个位置 3 种，以此类推，所以总的排列的可能方式为 $4 \times 3 \times 2 \times 1 = 4!$ 种，在这个例子当中，4 个小球与 4 个位置是完全可以区分的，所以我们可以推论系统有 n 个不同粒子按照 n 种可以完全区分的方式排列起来，其总的排列方式可以由下式求得：

$$P_n = n \times (n-1) \times (n-2) \cdots \times 2 \times 1 = n!$$

我们称其为 n 个粒子的全排列。而实际情况是，粒子或位置都是不可区分的，因此微观状态的可能性比宏观的模拟更为复杂。

假设有一种合金由 A、B 两种金属原子构成, 它们的原子比是 1 : 9, 且 2 种原子的相互作用力是等同的。为了方便计算, 我们可以将它转化为一个更为简单的共含 200 个原子的二维模型, 并且只

考虑 2 种不同的宏观状态, 一种宏观状态是所有 A 原子都无规则分布于二维晶格的左半部, 另一种宏观状态是左右 2 部分各无规则分布 10 个 A 原子。分别计算它们的微观结构数。



左图: 第 1 种宏观状态, 所有 A 原子都分布于左半部, 右图: 第 2 种宏观状态, 左右 2 部分各分布 10 个 A 原子

Fig. 2 A two-dimensional alloy model with 200 atoms

图 2 含 200 个原子的二维合金模型

分析第 1 种宏观状态, 晶格上每一个格点都是可以区分的, 但是 20 个 A 原子彼此之间、180 个 B 原子彼此之间是不可以区分的, 如果我们对 100 个小球作全排列, 共有 P_{100} 种排法, 考虑到去除不可区分原子的全排列, 左半部的微观结构数为 $\frac{100!}{20! \times 80!} \approx 5 \times 10^{20}$, 而右半部分全部为不可区分的 B 原子, 它的微观结构数为 1。所以第 1 种宏观状态总的微观结构数为左右两边微观结构数的乘积, 即 5×10^{20} 。

同理, 我们对第 2 种宏观状态进行分析, 左右半部的微观结构数均为 $\frac{100!}{10! \times 90!} \approx 2 \times 10^{13}$, 所以, 它总的微观结构数为 4×10^{26} 。

在这个例子中我们进一步证实了各种宏观状态并不具有相同的微观结构数, 这样一个简单的模型, 相差就有 800 000 倍之多, 而我们知道, 1 mol 某种微粒集合体中所含微粒数就有约 6×10^{23} 个, 这时候, 相比于第 2 种宏观状态的微观结构数, 第 1 种的微观结构数将小到无法计量。统计热力学基本假定认为, 每一个微观结构——包括属于不同宏观状态的微观结构——都具有相同出现概率, 系统在所有不同微观结构间超快速转化。根据合金例子的推论, 在宏观多分子系统中, 分子数量十分巨大, 宏观状态之间微观结构数之差会是天文数字, 这就导致了不同宏观状态之间稳定性的差别, 并且意味着宏观系统中发生的过程有一个确定的方向, 对于一个宏观系统, 如果不受环境的扰动, 该系统总是不可逆自发地朝熵增加的方向发展, 当系统具有最大微观结构数的时候, 系统的熵

达到最大, 系统也就达到了平衡态。这就是统计热力学中的熵增原理, 同时, 它也解释了为什么反应自发往往是熵增加的。

5 问题解决

在了解了熵和熵增原理后, 我们就能够更好地回答教学中学生的 3 个困惑。对于问题 3 “为什么熵增加、体系混乱度变大有利于反应自发?” 我们可以用 “如果一个反应过程中某时刻宏观状态的微观结构数远远多于另一个宏观状态, 那么从微观结构状态数少到多的状态变化往往容易发生” 来解释。对于问题 2 “为什么同一种物质, 气态时的熵值最大, 液态次之, 固态最小?” 我们可以解释为固、液、气 3 种聚集状态中, 气体分子可在整个空间自由运动, 平衡态时拥有最多的微观结构数; 而固体分子只能在其平衡位置附近振动, 相较而言微观结构数最少; 液体则介于气态、固态之间。在正确理解问题 2 和 3 后, 对于问题 1 “既然熵是度量体系混乱程度的物理量, 那么到达化学平衡的时候, 体系也是混乱无序的吗?” 在中学阶段无法作更深的讨论, 我们只能说化学平衡是系统最稳定的状态, 因为在物理化学后面的学习中, 我们知道系统到达平衡态时, 系统分子在不同能级上满足玻尔兹曼分布, 玻尔兹曼分布不是 “混乱” 的分布, 而是 “多样性” 的分布, 是严格定量的指数分布, 所以浙江大学彭笑刚在其著作《物理化学讲义》中认为, 把熵说成 “混乱度” 是不合适的^[5]。

6 教学建议

国外经典物理化学教材《阿特金斯物理化学》中这样描述 “在阐述熵时, 常常使用 ‘无序’ ‘混乱’ 这些模糊的定性概念, 而引入微观状态数可以

让模糊的概念变得更加定量”^[6]。可见在阐述熵时,适当引入微观状态数的概念能让学生在感性认识之外多一份理性的认识。在国内教学中,褚幼萍从“黄豆变乱”探视“熵增”现象中就已经在课堂上引入微观状态数的概念且取得了不错的教学效果^[7];吴星在《中学化学学科理解:疑难问题解析》中也从玻尔兹曼的微观角度对熵加以解释^[2];王纪学在分析热化学迷思概念成因中也包含教材对热化学理论的回避^[8]。综上所述,笔者建议教师可以适当地引入粒子的微观状态数,通过排列组合的方式模拟微粒的排列方式,使学生更加直观地感受微观状态数对熵的影响。本文中所举的例子均可经过加工后在课堂上选择性地呈现,不仅可以帮助学生从定性与定量 2 个角度对熵加以理解,更能培养学生的宏观辨识与微观探析能力,发展学生的核心

素养。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国教育部. 普通高中化学课程标准(2017 年版 2020 年修订). 北京:人民教育出版社,2020:30—31
- [2] 吴星. 中学化学学科理解:疑难问题解析. 上海:上海教育出版社,2020:158—159
- [3] 王云生. 化学教学,2020(12):3—7
- [4] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等. 物理化学. 5 版. 北京:高等教育出版社,2005:140—143
- [5] 彭笑刚. 物理化学讲义. 北京:高等教育出版社,2012:55—57
- [6] 彼得·阿特金斯. Atkins' Physical Chemistry. 10th ed. 北京:高等教育出版社,2020:116—117
- [7] 褚幼萍. 中学化学教学参考,2013(12):1,5—7
- [8] 王纪学,王向锋,张莹,等. 化学教育(中英文),2019,40(19):55—60

Discussion on Entropy and Entropy Increase Principle in Senior High School Chemistry Based on Subject Understanding

JING Xiao-Bi^{1**} GENG Rui¹ DING Xun² GAO Feng³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225009, China;

2. Yangzhou Xinhua Middle School, Yangzhou 225009, China;

3. Jiangsu Jiangdu Middle School, Yangzhou 225202, China)

Abstract Entropy is an important concept in thermochemistry. Due to the abstraction of its physical meaning, middle school teachers and students are prone to subject understanding deviation when teaching and understanding the concept. This paper focuses on the real problems in the teaching of “entropy”, helps teachers re-understand the principle of entropy and entropy increase from the perspective of the basic principles of statistical thermodynamics, and provides teaching suggestions and example references.

Keywords entropy; entropy increases; degree of confusion; microstructure