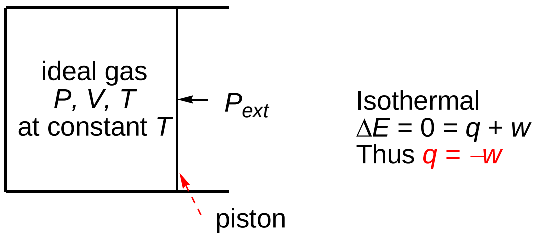
可逆的步驟有何神奇之處

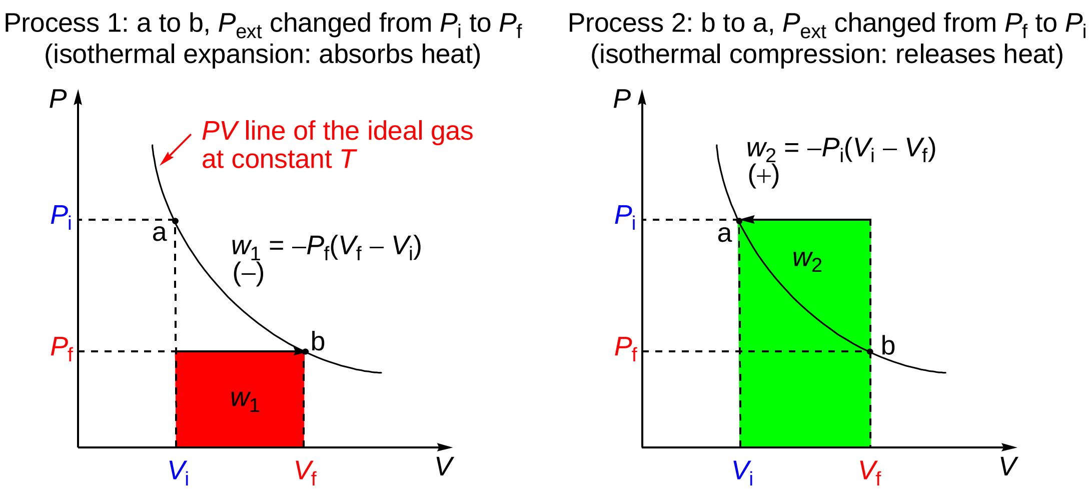
蔡蘊明(2014 年於台大化學系)

在課堂上雖然盡力的說明，對一些同學而言可逆的步驟(reversible process)與不可逆的步驟(irreversible process)差異何在，以及重要性爲何，仍然混沌不清，特藉此寫下的一些文詞，重複說明，以便各位仔細研讀。

讓我們來檢驗一個簡單的模型(如下圖)，這個模型有關某一莫耳理想氣體在定溫時的膨脹與壓縮，由於溫度固定，理想氣體只有動能，而動能只與溫度有關，換言之任何膨脹或壓縮，其內能的變化爲零(ΔE = 0)，而因爲 $\Delta E = q + w$，所以 $q = -w$。



理想氣體在定溫下，壓力與體積的乘積成反比，其數值的變化如下示之 PV 圖中的那條黑色曲線。現在來看路徑 1 (process 1)，從 a 點開始，具有 P_i 的壓力和 V_i 的體積，外部壓力爲 P_{ext} 與內壓 P_i 相等，現在突然將 P_{ext} 換成壓力較低的 P_f，此時會產生一個定壓(外壓)下的膨脹，一直走到內壓與外壓相等時，也就是 b 點。系統會做負功(w_1)，其計算與數值如圖所示之紅色區域面積，此時會吸熱(正值)，數值與功相同但符號相反。



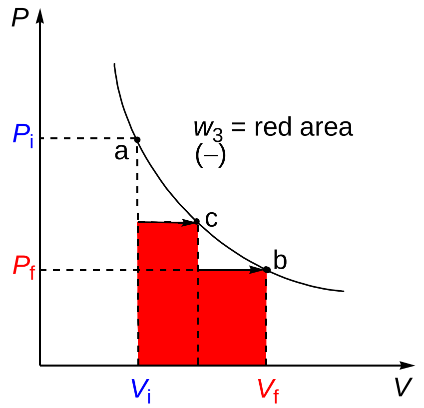
現在問一個問題，我們有可能沿同樣路徑從 b 回到 a 嗎？換言之，以 P_f 的外壓接著進行壓縮？你一定知道答案是：不可能，在 b 點，氣體的內壓等於外壓，不改變溫度怎可能壓縮呢！因此這條路徑屬於不可逆的(irreversible)，也就是不能原路折返。

要壓縮是必須要加大外壓，例如走路徑 2 (process 2)，突然將外部壓力增爲較高的 P_i，此時將進行一個定壓(外壓)下的壓縮，一直走到內壓與外壓相等時，也就是 a 點。系統會做正功(w_2)，其計算與數值如圖所示之綠色區域面積，此時會放熱(負值)，數值與功相同但符號相反。同樣的道理，此條路徑也不可能保持外壓 P_i 而原路折返回 b，屬於不可逆的路徑。

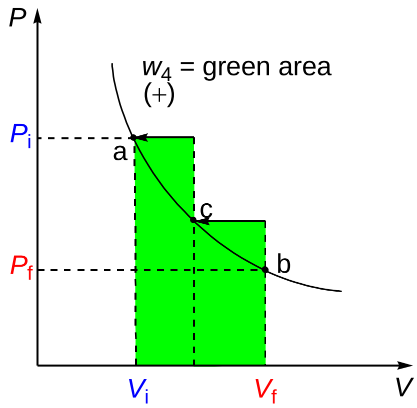
現在將此二路徑結合，從 a 出發經路徑 1 到達 b，然後從 b 沿路徑 2 走回 a，這屬於一種環狀路徑(cyclic process)，意即回到原點，但是透過這種不可逆環狀路徑(irreversible cyclic process)，雖然回來了，但整體做了正功($w_1 + w_2$)(兩種顏色面積的差異)，當然整體的 q (= $q_1 + q_2$)為負值，也就是放熱，數值與功相同但符號相反。這條路徑讓你看到了不可逆環狀路徑的一個重要特質：系統(system)雖然回到原狀，但不可避免的，有功被浪費了，這個被浪費的功被轉成熱而釋放到環境中(surroundings)，環境的亂度上升，整個宇宙(系統加環境)的亂度增高，印證了 Clausius 說過的一個重要的話語：任何真實事件都是不可逆的，永遠會導致宇宙亂度的增高。

上例會不會只是一個巧合？現在讓我們再看一個例子，如下圖所示的路徑 3 (process 3)，先從一個定壓由 a 走到 c，接著換成另一個壓力走到 b，所做的負功數值等於紅色區域面積，這仍然是個不可逆路徑。另外如路徑 4 (process 4) 所示，從 b 開始，以一個較高的壓力走到 c，接著換成另一個更高的壓力走到 a，所做的正功數值等於綠色區域面積，這也是個不可逆路徑。你一定注意到，這兩塊不同顏色面積的差異變小，因此，如果我們將此二路徑結合，從 a 出發經路徑 3 到達 b，然後從 b 沿路徑 4 走回 a，這一條與上例不同的不可逆環狀路徑整體做的正功較少，放出的熱也較少。

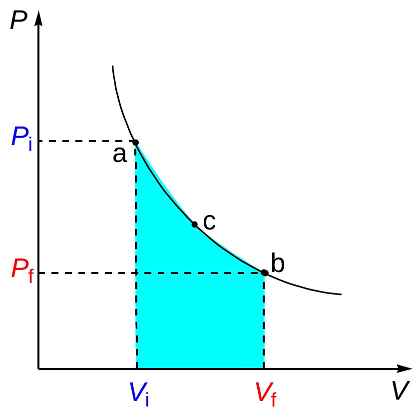
Process 3: a to c to b along the arrow
(isothermal two stage expansion: absorbs heat)



Process 4: b to c to a
(isothermal two stage compression: releases heat)



按照這個模式，從 a 走到 b 分成三階段，返回亦然，不可逆環狀路徑放出的熱會更少；也就是說，分的階段愈多，放出的熱愈少。最終極的狀況是分成無限個階段，也就是說膨脹時每一階段的外壓只降低無限的一點點，經過無限長的時間之後，系統幾乎等同於沿著那條黑色的 PV 曲線從 a 經過 c 走到 b。折返時也是分成無限個階段，也就是說壓縮時每一階段的外壓只增高無限的一點點，經過無限長的時間之後，系統幾乎等同於沿著那條黑色的 PV 曲線從 b 經過 c 走回到 a。這一條路徑稱為可逆環狀路徑(reversible cyclic process)，因為是沿著同一條路徑過去並回來。



讓我們來看看這條可逆環狀路徑的特色，首先是壓縮的部份，這條路線外壓力隨著 PV 曲線改變，所做的功數值將等於上圖青色區域的面積，可以用微積分來求得($PV = RT$ for 1 mol)：

$$w=\int_a^b -PdV=\int_a^b -\frac{RT}{V}dV=-RT\int_a^b d(\ln V)=-RT\ln\frac{V_f}{V_i}$$

因爲 $V_f > V_i$，所以 w 爲負值，而 $q = -w$，導致 $q = RT\ln(V_f/V_i)$，爲正值，也就是吸熱。返回時，因爲是原路徑折返，做的功數值仍然等於青色區域的面積，只是因爲反過來，正負值相反，功是正的而熱是負的，最終走回原位時，功與熱全抵消，沒有多做的功，也沒有多放的熱。很明顯的這是一條最有效率的路，但不幸的也是一條不可能發生的路。

再看看這條可逆路徑的膨脹過程，你會發現沒有任何不可逆的路徑能做數值比它還高的功(紅色區域的面積不可能超越青色區域的面積)。這就呼應了我們對於自由能的『自由』精神所做的討論，只有可逆路徑才可能做出最大的功，也就是自由能代表了系統所能做出的最大功。只有壓縮的可逆路徑，環境對系統做的功將會比任何不可逆的壓縮路徑做的功低(綠色區域的面積不可能低於青色區域的面積)。在不可逆的路徑中，能做的功永遠比最大的可能值少，而要回復原狀，永遠要多費一番功夫。再一度的展示不可逆環狀路徑中，功被浪費了，而只有可逆環狀路徑不是如此。

從熱的角度來看，膨脹過程是吸熱，q 爲正值，q_{rev} 數值等於青色區域的面積，不可逆的路徑如紅色區域的面積般，數值都較小，而 $q < q_{rev}$ (無下標者爲不可逆)。壓縮過程是放熱，q 爲負值，q_{rev} 數值等於青色區域的面積，，不可逆的路徑如綠色區域的面積般，數值都較大，因爲是負數，因此 $q < q_{rev}$ 的關係仍然存在。有需要時，這個關係在做更進一步的數學處理時，會有一些幫助。

再看另一件有趣的事情，回想一下 Boltzmann 對亂度的定義：

$S = R\ln\Omega$　　(Ω爲 positional probability)

透過我們對於Ω的討論，應該可以接受一個概念，那就是Ω與體積成正比，體積愈大，可安排的位置愈多，不是嗎？所以 $\Omega_a/\Omega_b = V_f/V_i$。

按照 Boltzmann 的定義：在上圖 a 點 $S_a = R\ln\Omega_a$，在 b 點 $S_b = R\ln\Omega_b$，因此從 a 到 b：

$$\Delta S = S_b - S_a = R\ln\Omega_b - R\ln\Omega_a = R\ln\frac{\Omega_b}{\Omega_a} = R\ln\frac{V_f}{V_i}$$

上面已經求得 $q = RT\ln(V_f/V_i)$，將此處導出的ΔS 帶入得

$$q = T\Delta S \ \text{ or } \ \Delta S = \frac{q}{T}$$

請特別注意，q 是與路徑有關的，上面的導證是以該可逆路徑爲基礎的，因此這個 q 必須加一個 rev 的下標，以表明是可逆路徑的，因此應將上式改寫爲

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

再請特別注意，這裡沒寫下標，表示的是系統(system)的ΔS，其形式與ΔS_{surr}相同。在此處我引出 ΔS 用了較簡單的邏輯，沒有從統計的角度多做闡述，以避免各位學習時失去焦點。