有關 Clausius inequality 的說明

(蔡蘊明於 2014/12/12)

大部分的普化課本通常是透過熱力學第二定律，加上如下所示直接定義環境的亂度變化

$$\Delta S_{\mathrm{surr}} = \frac{q_{\mathrm{surr}}}{T} = -\frac{q_{\mathrm{sys}}}{T}$$

導出任對何自發的反應會有如下的不等式：

$$\Delta S_{\mathrm{sys}} > \frac{\Delta H_{\mathrm{sys}}}{T}$$

此一論證中，對於環境亂度變化之定義不易理解，影響學習。

是而我在課堂上提到另一個觀點，引用了 Clausius inequality 的關係，論證較為嚴謹，但由於課本上沒有討論，因此決定用文字來補充說明。

首先透過那個在課堂上談過多次的理想氣體於定溫下的自發性膨脹和壓縮之模型，我們應理解了一個環狀步驟，若是可逆的，則 $q_{\mathrm{rev}} = 0$；但若為不可逆的，則 $q_{\mathrm{irr}} < 0$ (這裡的 q 是系統的)。因此 Clausius 提出了一個被稱為 Clausius inequality 的關係式，如下

$$\oint \frac{dq}{T} \le 0$$

此式中那個中間打了個圈的積分符號代表環狀步驟，如上述，只有可逆的環狀步驟，其積分(上式)才等於零。

現在假想一個環狀步驟，從初始狀態 1，經一不可逆自發性步驟進入末了狀態 2，接著經一可逆步驟，由狀態 2 回到狀態 1，因為有一個不可逆步驟的存在，將使得整個環狀步驟為不可逆，此時由 Clausius inequality 我們可得下式

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{dq_{\mathrm{irr}}}{T} + \int_2^1 \frac{dq_{\mathrm{rev}}}{T} < 0$$

透過亂度的定義 $\Delta S = \dfrac{q_{\mathrm{rev}}}{T}$，上式可改寫為

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{dq_{\mathrm{irr}}}{T} + \int_2^1 dS < 0 \qquad (1)$$

由於 S 是狀態函數，因此下式可成立

$$\int_2^1 dS = S_1 - S_2 = -(S_2 - S_1) = -\int_1^2 dS$$

現在式(1)可改寫為

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{dq_{\mathrm{irr}}}{T} - \int_1^2 dS < 0$$

亦即 $$\int_1^2 \frac{dq_{\mathrm{irr}}}{T} < \int_1^2 dS$$

因此 $$\frac{dq_{\mathrm{irr}}}{T} < dS \qquad (2)$$

在常壓下可將 q_{irr} 寫為 ΔH，則式(2)可表達為

$$\frac{\Delta H}{T} < \Delta S$$

此即本文開頭之論述所得之結論，但此一論證避開了定義環境亂度的想法，而且完全是以系統(system)爲主來討論，因此是我個人較喜歡的論述。

進一步的來看式(2) ，對一個宇宙(universe)體系而言，基本上是一個絕熱(adiabatic)系統，因此對整個孤立的宇宙系統而言，熱力學第一定律告訴我們：

$$\frac{dq_{\text{irr}}}{T} = 0$$

導致 $0 < dS$ ，也就是宇宙的亂度一直不斷增長的重要結論。

最後要提醒各位注意，以上一開始提到 Clausius inequality 的關係式乃是基於自發反應所得到的結論，若用下圖的理想氣體膨脹和壓縮的模型來看，process 1 與 process 2 均爲自發反應；例如 process 1 在 a 點突然將外壓改爲 P_f，當然自發的膨脹，同理 process 2 的壓縮必爲自發。一模一樣的反向過程(圖中箭頭的反向)則不可能自發，這是很重要的邏輯，因爲若反向爲自發，則式(1)就會反過來，最後反而得到 $\Delta S < \Delta H/T$ 的錯誤結論。