

有關可逆路徑的迷思

蔡蘊明(2014/12/15)

Question:

定壓下為什麼 $\Delta S_{\text{sys}} \neq \frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T}$?

(亦即為什麼 $q_{\text{sys}} \neq \Delta H_{\text{sys}}$)

Ans:

這個問題牽涉到一個邏輯，首先按照定義 $\Delta S_{\text{sys}} = q_{\text{rev}}/T$ (or $dS_{\text{sys}} = q_{\text{rev}}/T$)，請特別注意， q 是決定於路徑的，因此這個定義中的 q_{rev} 的下標是極為重要的，因為它代表了一個特定的路徑，基本上從一個狀態 (state) 到另一個狀態只有一個可逆路徑，其熱以 q_{rev} 來代表，其它的路徑都是不可逆的，可以用 q 代表，也可以用 q_{irr} 代表，但是 q_{rev} 的下標是絕對不可以省略的。

依此 ΔH_{sys} 雖等於 q_p 但是此 q_p 不一定是對應到可逆步驟的 q_{rev} ，因此除非此 q_p 剛好是一個可逆步驟的，意即等於 q_{rev} ，否則 $\Delta S_{\text{sys}} \neq q_p/T$ ，所以 $\Delta S_{\text{sys}} \neq \Delta H_{\text{sys}}/T$ 。