生活與物理

較嚴謹的發現熵推論

周鑑恒

萬能科技大學 光電系

chou0717@gmail.com

摘要：理想氣體經任何可以時時刻刻清楚定義狀態的循環過程，此循環過程中每一微小變化時理想氣體獲得的熱，除以當時理想氣體得溫度，再全部加總起來，利用卡諾循環的計算結果，可得其總和爲零。所有教科書爲了定義熵，都會提到這個推論過程。但大部分教科書的推論都較粗糙，讓真正認真的學生反而難以理解。本文針對國內外大部分教科書都沒說清楚的推論過程，提出改進。

關鍵詞：熵、熱力學

壹、 前言

理想氣體經過任何可以時時刻刻清楚定義狀態的循環過程，將此循環過程中每一微小變化時理想氣體獲得的熱，除以當時理想氣體的溫度，再全部加總起來，其總和爲零。亦即：

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \qquad \text{………………（1）}$$

基於此重要結果，繼續推論出：$dQ/T \equiv dS$，S 即爲熵，爲狀態的變數，並再以熵的變化情形，陳述熱力學第二定律。

國內、外許多教科書，在展開這部分的推論時或多或少都有諸如：『一可逆循環均可由許多個小卡諾循環來近似』[1]、『設想用一系列微小的可逆卡諾循環代替該任意可逆循環過程，兩個相鄰的卡諾循環共用一條絕熱線，對不同的卡諾循環，絕熱過程進行的方向相反，效果抵銷，因此這些小循環的總效果相當於圖中鋸齒形的閉合曲綫[2]。』、『對於一個任意的可逆循環，我們總可以將其畫分爲若干微小的可逆卡諾循環[3]。』`、『對於任意一個可逆循環，可用 PV 圖中的光滑閉合曲線表示。現用一系列微小的卡諾循環代替，由於曲線內的絕熱綫爲相鄰兩個可逆卡諾循環所共有，過程在正反方自各進行一次，根據可逆過程的定義，效果應該相消，那麼，這些小循環的總效果，相當於鋸齒形的閉合曲線[4]。』

即便著名的美國普物教科書也有同樣的問題，例如：H.Beson 所著 University Physics 中的相關敘述爲：『Consider an arbitrary reversible cycle, depicted as a closed curve in figure. We may approximate it by a series of Carnot cycles.[5]』；D. Halliday 等人所著的 Fundamentals of physics[6]，在第四版之前也採取同樣的說法，發現問題重重之後，第八版和最新的第九版就揚棄了『疊加一系列卡諾循環逼近真實的任意循環』的說法，但卻無更好的說法。

但是，一系列某種過程與此任意一個循環過程等效的論述，在大一熱力學中此處首度突兀提出，（1）事實上居然並無根據，既無前例，也無後續援用的例子，以致於各教科書的說法含糊曖昧，不完全一致；（2）『疊加一系列卡諾循環』，也走不通，因爲『疊加一系列卡諾循環』不可能是一個實際存在的過程，兩卡諾循環間必須跳躍，跳躍是何意義？又無法解釋；（3）使學生誤以爲：任一循環過程與一系列卡諾循環等效，是任一循環過程中 $\oint dQ/T = 0$ 成立的前提。

貳、一個直接了當的計算策略

其實，發現 $dQ/T \equiv dS$ 的推論最好、也最有說服力的說法是，不要提出用什麼過程代替此任一循環過程，直接計算出此任一循環過程 dQ/T 總和等於零。

首先，利用一系列絕熱線，將圖（1）所示的任一循環過程分成無數的微小過程，其中任一微小段過程，兩端點以 α,β 標示。注意：此時絕熱線只是用來將此循環過程畫分成無數的微小過程，完全不存在那些過程與此任意一個循環過程等效的問題。

求出以 α,β 標示兩端點的微小變化時氣體的平均溫度 T，以此溫度 T 的等溫過程連接兩相鄰的絕熱線。此等溫線與原本 $\alpha\beta$ 這一小段必然相當重合，但不完全相同，仍須經兩相鄰絕熱線的一小部份才能連接 $\alpha\beta$。

至此，作者仍然不主張：循環過程中此一小段 $\alpha\beta$ 過程，可以用一條等溫過程加上兩絕熱過程替代；而只推論出：此循環過程中此一小段 $\alpha\beta$ 過程的 dQ/T，與這樣決定的一等溫過程的 dQ/T 相同！

（甲）此原本的一小段過程兩端點爲 α,β；而一段等溫線與二段絕熱線構成的變化之兩端點也爲 α,β。因爲內能只與狀態有關，所以一段等溫線與二段絕熱線的變化過程中的 dE_{int}，與原本的這一小段的 dE_{int} 一樣。即

$$dE_{\text{int 兩絕熱一等溫}} = dE_{\text{int 原始詢環的}\alpha\beta\text{段}} \quad \ldots（2）$$

（乙）圖（2）爲一小段 $\alpha\beta$ 過程的放大圖。從圖中可看出：二條絕熱線和一條等溫線的過程中理想氣體所作的功爲：

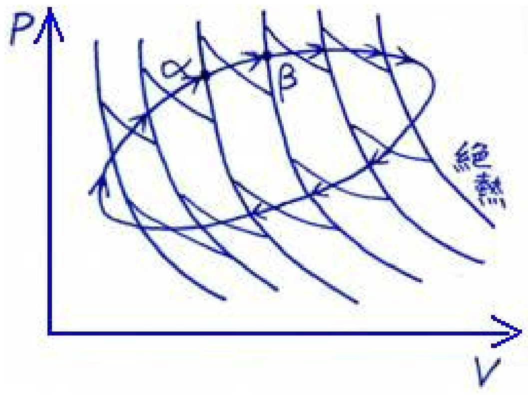

圖 1：先用一系列緊密的絕熱線，分割任意一個循環過程成無數微小變化。

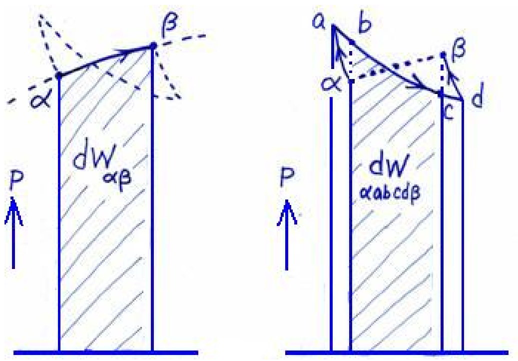

圖 2：根據微積分的基本概念，$\alpha\beta$ 這一小段與 $\alpha abcd\beta$ 這段的 dW 相等。$\alpha\beta$ 的體積變化（橫軸）爲 dV。

$$dW = \int_{\alpha}^{\beta} PdV = \int_{\alpha}^{a} PdV + \int_{a}^{b} PdV + \int_{b}^{c} PdV + \int_{c}^{d} PdV + \int_{d}^{\beta} PdV \approx \int_{b}^{c} PdV$$
………（3）

而原始真實循環過程中這一小段$\alpha\beta$變化中理想氣體所作的功為：

$$dW = \int_{\alpha}^{\beta} PdV \qquad \text{…………………（4）}$$

從圖（2）中斜線面積可看出：

$$dW_{\text{兩絕熱一等溫}} = \int_{b}^{c} PdV = \int_{\alpha}^{\beta} PdV = dW_{\text{原始循環的}\alpha\beta\text{段}} \qquad \text{……（5）}$$

（丙）根據第一定律：$dQ = dE_{\text{int}} + dW$，再根據（2）式與（5）式，這兩條絕熱線和一條等溫線的過程中所吸收的熱dQ，等於原始循環過程中$\alpha\beta$這小段所吸收的熱dQ。因絕熱過程沒有熱交換，所以就是該一條等溫過程中所吸收的熱dQ，就等於原始循環過程中$\alpha\beta$這小段所吸收的熱dQ。即：

$$dQ_{\text{兩絕熱一等溫}} = dQ_{\text{對應的等溫線}} = dQ_{\text{原始詢環的}\alpha\beta\text{段}} \qquad \text{……………（6）}$$

（丁）在原始過程$\alpha\beta$這一小段中，理想氣體的平均溫度是T，而實際溫度T'。因為：原始循環過程中$\alpha\beta$這段所吸收的熱dQ，已證明等於該一條等溫線過程中所吸收的熱dQ；原始循環過程中$\alpha\beta$這段的平均溫度T，等於該等溫過程中選定的溫度T。所以，根據微積分原理：

$$\frac{dQ}{T+dT}_{\text{原始循環的}\alpha\beta\text{段}} = \frac{dQ}{T}\left(1 - \frac{dV}{V} - \frac{dP}{P} + \cdots\right) \approx \frac{dQ}{T}_{\text{原始循環的}\alpha\beta\text{段}} = \frac{dQ}{T}_{\text{該等溫過程}} \qquad \text{……（7）}$$

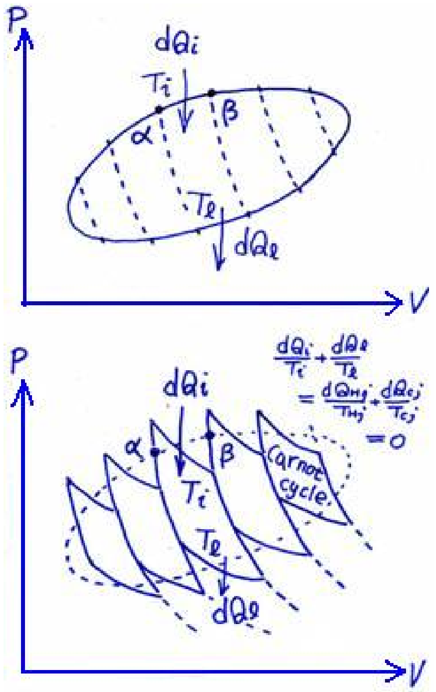

圖 3：計算 $\sum_{i,\alpha\beta\text{小段}} dQ_i/T_i$ （上），”數值上”就等於計算 $\sum_{i,\text{對應小段的等溫過程}} dQ_i/T_i$（下），而後者根據卡諾循環計算的結果等於零。

亦即：原始$\alpha\beta$這一小段過程之dQ/T，等於相對應的小段等溫過程的dQ/T。

（戊）以i編號每一個微小過程$\alpha\beta$。$\alpha\beta$這一小段過程之dQ_i/T_i，等於相對應的小段等溫過程的dQ_i/T_i。因此，

$$\sum_{i,\alpha\beta\text{小段}} \frac{dQ_i}{T_i} = \sum_{i,\text{對應小段的等溫過程}} \frac{dQ_i}{T_i} \qquad \text{…（8）}$$

參見圖（1）、圖（3），因為循環過程是封閉曲線，相對應的小段等溫過程必成雙出現，求總和時將成雙出現的dQ_i/T_i先安排在一組，即分別為圖（1）中某兩條絕熱線之間的高溫等溫時的dQ_{Hj}/T_{Hj}及低溫等溫時的dQ_{Cj}/T_{Cj}，恰好是某卡諾循環的高溫等溫

時的 dQ_{Hj}/T_{Hj} 及低溫等溫時的 dQ_{Cj}/T_{Cj} ，利用卡諾循環的計算結果：

$$\frac{dQ_{Hj}}{T_{Hj}}+\frac{dQ_{Cj}}{T_{Cj}}=0 \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{（9）}$$

即可得：

$$\oint\frac{dQ}{T}=\sum_{i,\alpha\beta\text{小段}}\frac{dQ_i}{T_i}=\sum_{i,\text{對應小段的等溫過程}}\frac{dQ_i}{T_i}$$

$$=\sum_{j_{comot}}\left(\frac{dQ_{Hj}}{T_{Hj}}+\frac{dQ_{Cj}}{T_{Cj}}\right)=0 \qquad \cdots\cdots\cdots \text{（10）}$$

參、結語

本文修改了一般教科書的說法，利用學生熟知、常見的第一定律之習題的解法，直接計算出任一循環過程 dQ/T 總和等於零，而避免了『疊加一系列卡諾循環如何逼近任意循環』之類經不起推敲的說法。[7,8]

曹沖秤象，之所以可以藉石頭的重量秤出象的重量，絕不是因爲船上的石頭等於船上的象；之所以可以利用一系列卡諾循環的結果，算出任意循環過程的 $\oint\frac{dQ}{T}=0$，絕不是因爲一系列卡諾循環可以等於（或等效）任意循環過程。這只是一個計算策略而已。

這一個普遍的小誤導，卻妨礙熱力學第二定律的教學，其影響相當廣泛。學生讀到此處正要試圖了解熱力學第二定律，但課文卻有所疑議，百思反而不解。理解第二定律的基礎即已有些模糊，因此，一般學生多不能清楚掌握事實上很簡單明確的熱力學第二定律。

致謝

感謝國科會經費資助，計畫編號：100-2511-S-238-001-。

參考文獻

1. 王紀龍等，大學物理學（第四版），上冊，181 頁，科學出版社，2010 年 12 月。
2. 天律大學物理編寫組，『大與物理』上冊，132 頁，天津大學出版社，2010 年 2 月。
3. 陸培民等，大學物理學，下冊，53 頁，清華大學出版社，2011 年 8 月。
4. 周鑑恒，教科書中發現熵的推論值得商榷，2012 中華民國物理教育聯合會議論文集，陸軍官校，2012 年 8 月。
5. 周鑑恒，熱力學，海峽前鋒出版社（台北），2012 年 12 月。
6. 陳錫桓、林菲，『物理』，209 頁，臺灣滄海書局，民國 100 年 4 月。
7. D. Halliday, R. Resnick and J. Walker, Fundamentals of physics 4th ed., page 618, John Willey &Sons, Inc. 1993.
8. H.Beson, University Physics rev. ed., page 428, John Willey &Sons, Inc. 1995.