理想氣體在等溫過程中以N個步驟作功的探討

邱智宏
省立泰山高級中學

壹、前　　言

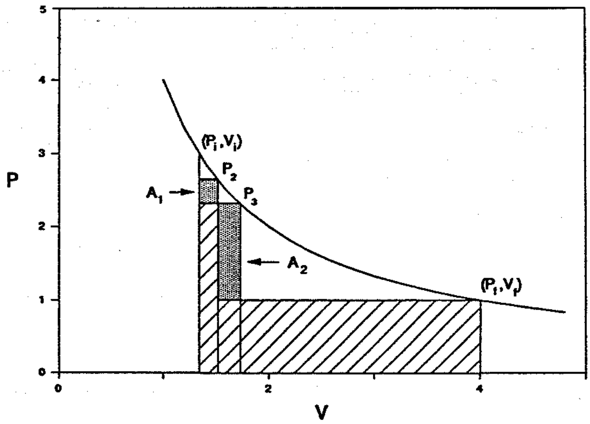
數學是學習科學的基礎和工具，對其了解的愈透徹，在各學科中便愈能應用自如。尤其在修習物理化學的課程中，如果對數學沒有基本的素養，很難領略其中的精髓所在。例如，在熱力學本身及其應用的領域中，一直扮演著很重要角色的『功』，如果沒有積分的觀念，將很難了解，定溫情況下理想氣體在可逆過程（reversible process）中，其做功的大小，可用下列式子表示出來：

$$W_{rev} = -\int_{P_i}^{P_f} P_{ex}\, dV = -\int_{P_i}^{P_f} P dV = nRT \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \quad (1)$$

但是在恰巧沒有積分的概念下，如果想使用更基本的數學方法，來解決相同的問題，勢必要花更多的時間，及更迂迴的推導過程。然而這些非直接的方法，在教育學的觀點，却不是全然的浪費，有時也能帶來全新的觀點，及不同的詮釋。本文想以理想氣體在等溫下，以不同的方式，分成N個步驟，進行作功的過程中，來探討作功的大小，並以數學的推導，來觀察不同型態的作功方式，能在N趨近於無限大時，獲得一致的結果。也希望能提供另一種不同於一般物化教科書的方法，來思考可逆功（reversible work）的定義。

貳、本　　文

如圖一中所示，如果沒有積分的觀念，要求出 $PV=K$ 的曲線中，從 P_i 到 P_f 曲線下的面積，可以在曲線下，劃出很多的小長方形，然後將其面積相加而獲得。由圖中可以看出，



圖一　理想氣體在定溫下的P、V關係圖

當 P_2、P_3、P_4 ……等分割的點愈多時，各長方形面積的總和，就愈接近實際的面積。現在如果僅以N個有限的點來分割曲線，當然會有非常多種的分法，譬如將 P_f 和 P_i 的差，或將 V_f 和 V_i 的差，平均分成N等分，均為分法之一。因為不同的分法，會得到不同的面積，現在僅以分割一點 P_m 來說，若選在圖一中的 P_2 或 P_3 的不同點，面積就會有 A_2 減 A_1 大小的差別。因此怎樣的分法，會得到最大的面積？

現在把相同的狀況，用在 n 莫耳理想氣體，在定溫下分成N個步驟，做功的情形。假設N個步驟作功的過程中，每個單一步驟在進行時，其作用在氣體的外壓（ P_{ex} ）先改變到某個固定值然後在該步驟進行中維持固定（在下個步驟時再改變到另一固定值)，而且每單一步驟中，從開始到結束，系統內均維持在平衡的狀態（譬如，系統內氣體的壓力，和其所受的外壓相等），並以 P_i（或 P_1 ）及 P_f（或 P_{N+1} ） 分別當做起始及結束時壓力，而 P_2、P_3、…… P_N 分別為 $N-1$ 個中間過程的壓力，因此所做全部的功，可用下式表示：

$$w_N = \sum_{j=1}^{N} w_j \tag{2}$$

W_j 代表在第 j 步驟所做的功，因為在第 j 步驟時 $P_{ex}^{j} = P_{j+1}$ 所以

$$\begin{aligned} w_j &= -P_{ex}^{j}\,\Delta V \\ &= -P_{j+1}\,(V_{j+1} - V_j) \\ &= -P_{j+1}\left(\frac{nRT}{P_{j+1}} - \frac{nRT}{P_j}\right) \\ &= nRT\left(\frac{P_{j+1}}{P_j} - 1\right) \end{aligned} \tag{3}$$

因此總共的功為

$$w_N = nRT\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{P_{j+1}}{P_j} - 1\right) \tag{4}$$

現在讓我們考慮兩種特殊情況的作功方式：(1)分成最佳化的N步驟，使其總功為最小值（因為 w_j 在膨脹過程中為負值，所以其最大的面積，即為最小的功）。(2)將 P_f 和 P_i 的差，平均分成N等分。分別求其功的大小，並比較N步驟為有限值及無限值，在兩種情況下的異同。

(一) 最佳化N步驟的分法

分成N步驟作功的方式有很多種，但是只有一種分法，能獲得最小的功，其做法爲對式(4)中，N－1 個中間過程的壓力（P_i），使用偏微分的方式，使其

$$\left(\frac{\partial w_N}{\partial P_j}\right)_{n,T,N}=0$$

便可求出在固定n、N、P_i、P_f及T情形下之最小總功（w_N^{min}）。因此對式(4)做偏微分（partial differential），可得

$$0=\left(\frac{\partial w_N}{\partial P_j}\right)_{n,T,N}=nRT\left(-\frac{P_{j+1}}{P_j^2}\right)+nRT\left(\frac{1}{P_{j-1}}\right)$$

$$=nRT\left(\frac{1}{P_{j-1}}-\frac{P_{j+1}}{P_j^2}\right)$$

因爲 nRT 的值不爲零，所以

$$\frac{1}{P_{j-1}}-\frac{P_{j+1}}{P_j^2}=0$$

$$P_j^2=P_{j+1}*P_{j-1} \tag{5}$$

由 $$\frac{\partial^2 w_N}{\partial P_j^2}=nRT\frac{2P_{j+1}}{P_j^3}>0 \tag{6}$$

從(6)式兩次微分的值恆大於零，可證明 w_N 爲極小值，而非極大值。在式(5)中可得N－1 個非線性的方程式（nonlinear equations），其中 j＝2、3、4 … N，有N－1 個未知數。現在我們想解決的問題是N步驟，怎樣的分法才能獲得上面的結果，及求出在式(4)中 P_{j+1}/P_j 的比例值，因此將(5)式重新排列，可得

$$\frac{P_j}{P_{j-1}}=\frac{P_{j+1}}{P_j}$$

亦即在固定 P_f、P_i 的N步驟做功過程中，若要獲得最小的總功，則必須任何相鄰兩點的壓力比值均爲一固定值C，可表示成：

$$C=\left(\frac{P_2}{P_1}\right)=\left(\frac{P_3}{P_2}\right)=\cdots=\left(\frac{P_j}{P_{j-1}}\right)=\left(\frac{P_{j+1}}{P_j}\right)=\cdots$$

$$=\left(\frac{P_N}{P_{N-1}}\right)=\left(\frac{P_f}{P_N}\right)$$

若要求出C值的大小，可將N組相鄰點，壓力的比值相乘如下：

$$C^N = (\frac{P_2}{P_i})(\frac{P_3}{P_2})\cdots(\frac{P_j}{P_{j-1}})(\frac{P_{j+1}}{P_j})\cdots(\frac{P_N}{P_{N-1}})(\frac{P_f}{P_N})$$

$$= (\frac{P_f}{P_i})$$

所以

$$C = (\frac{P_{j+1}}{P_j}) = (\frac{P_f}{P_i})^{1/N} \qquad (7)$$

因此可得最小功的N步驟分法中，每步驟的功 w_j ，可由(7)式代入(3)式中求得

$$w_j^{min} = nRT\left[(\frac{P_f}{P_i})^{1/N} - 1\right] \qquad (8)$$

將(8)式代入(4)式中，可得最小總功爲：

$$w_N^{min} = Nw_j^{min} = NnRT\left[(\frac{P_f}{P_i})^{1/N} - 1\right] \qquad (9)$$

由(8)、(9)兩式，可看出兩項重要的結果

(A) w_j 和 j 值無關，即任一步驟所做功均相同，換句話說，在固定n、P_i、P_f、T的條件下，N個等功步驟（isoworkic step）的分法，便能得到最小的總功 w_N^{min}。

(B) 當N趨近於無窮大，w_N^{min} 會趨近於 w_{rev}（reversible work），即式(1)導出的結果：

$$\lim_{N\to\infty} NnRT\left[(\frac{P_f}{P_i})^{1/N} - 1\right] = nRT\lim_{N\to\infty}\frac{\left[(\frac{P_f}{P_i})^{1/N} - 1\right]}{N^{-1}} \qquad (10)$$

當N趨近於無限大時(10)式會變成0/0，依據 L'Hospital's rule

$$nRT\lim_{N\to\infty}\frac{\left[(\frac{P_f}{P_i})^{1/N} - 1\right]}{N^{-1}} = nRT\lim_{N\to\infty}\frac{\frac{d}{dN}\left[(\frac{P_f}{P_i})^{1/N} - 1\right]}{\frac{dN^{-1}}{dN}}$$

$$= nRT\lim_{N\to\infty}\frac{-N^{-2}(\frac{P_f}{P_i})^{1/N}\ln(\frac{P_f}{P_i})}{-N^{-2}} = nRT\ln(\frac{P_f}{P_i})$$

$$\lim_{N\to\infty} NnRT\left[\left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{1/N}-1\right]=nRT\ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \tag{11}$$

㈡　將壓力差平均N等分的分法

每步驟間壓力的變化量 ΔP，及每相鄰兩步驟的壓力 P_j、P_{j+1} 可分別表示如下：

$$\Delta P=\frac{P_f-P_i}{N}$$

$$P_{j+1}=P_i+j\Delta P \tag{12}$$

$$P_j=P_i+(j-1)\Delta P \tag{13}$$

將⑿、⒀式代入⑷式，可求出等壓力差分法的總功 w_N^{unif}

$$w_N^{unif}=nRT\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{P_{j+1}}{P_j}-1\right)$$

$$=nRT\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{P_i+j\Delta P}{P_i+(j-1)\Delta P}-1\right)$$

$$w_N^{unif}=nRT\sum_{j=1}^{N}\frac{\Delta P}{P_i+(j-1)\Delta P}$$

$$=nRT\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{P_i+(j-1)\Delta P}{\Delta P}\right)^{-1}$$

$$\text{let } z=\frac{\Delta P}{P_i}$$

$$w_N^{unif}=nRT\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{1+(j-1)z}{z}\right)^{-1}$$

$$w_N^{unif}=nRT\ z\sum_{j=1}^{N}[1+(j-1)z]^{-1} \tag{14}$$

在⒁式中，將壓力差平均N等分的分法，每步驟所做的功，大小不同，和 j 值有關，j 值愈大 w_j 愈小。因為 w_N^{min} 為最小值，所以 $w_N^{unif}>w_N^{min}$。當N趨於無限大時，是否也會得到式⑴中可逆功（w_{rev}）的相同結果？而得到

$$w_{rev}=w_N^{min}=w_N^{unif}$$

為了證明

$$nRT \lim_{N\to\infty} z \sum_{j=1}^{N} [\,1+(\,j-1\,)\,z\,]^{-1} = nRT \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \tag{15}$$

就須要用到積分的觀念，當N趨於無限大時，(14)式可改寫成下列子

$$w_N^{unif} = nRT \lim_{N\to\infty} z \sum_{j=1}^{N} [\,1+(\,j-1\,)\,z\,]^{-1}$$

$$= nRT\, z \lim_{N\to\infty} \int_1^N \frac{dj}{[\,1+(\,j-1\,)\,z\,]}$$

$$= nRT\, z \lim_{N\to\infty} z^{-1} \ln[\,1+(\,j-1\,)\,z\,]$$

$$w_N^{unif} = nRT \lim_{N\to\infty} \ln[\,1+(\,j-1\,)\,z\,] \tag{16}$$

以 $z = \frac{\Delta P}{P_i} = \frac{P_f - P_i}{NP_i}$ 帶回 (16) 式中

$$w_N^{unif} = nRT \lim_{N\to\infty} \ln[\,1+(N-1\,)\frac{P_f-P_i}{NP_i}]$$

$$= nRT \lim_{N\to\infty} \ln[\,1+\frac{P_f-P_i}{P_i} - \frac{P_f-P_i}{NP_i}]$$

$$= nRT \lim_{N\to\infty} \ln[\,1+\frac{P_f-P_i}{P_i}]$$

$$= nRT \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

叁、結　　論

本文提出二種，理想氣體在定溫下，不同的N步驟做功方式，一爲等功步驟，一爲等壓力差步驟。由推導的過程，可以發現，兩者在每步驟的做功大小，其大小不同，而且在N爲有限步驟時，後者的總功大於前者，而在N趨於無限大時，發現兩者的總功大小，均和(1)式中可逆功的大小值相同，足證在不同的推導方式中，只要方法正確，均能得到一致的結論。如果再以第三種，N步驟等體積差的方式來處理，相信結果也是一樣的。

有限N步驟，做功的方式，有很多不同N步驟的分法，其中等功步驟的做法，是唯一能得到最小總功的方法，由(9)式能簡單、快速的求出其値的大小，而且(11)式左半邊的

式子，以不同於一般物化教科書的方法，用眞正解的表示方式(exact analytical expression)來定義可逆功，引導出另一種有趣思考的方式。

肆、參考資料

1. Castellan, G. W. " Physical Chemistry ", 2nd ed.; Addison-Wesley : Reading, Ma, 1971 ; p.108.
2. Joshi, B. D., J. Chem. Educ., 63, 24 (1986).
3. Pipes, I. A., " Applied Mathematics for engineers and Physicists. " McGraw-Hill Book Co., New York, 1958, p.31.

中華民國參加第三十四屆 國際數學奧林匹亞國家代表隊出爐

編輯室

中華民國參加1993年7月12日～23日，在土耳其、伊斯坦堡舉行的第34屆國際數學奧林匹亞競賽國家代表隊之選訓營，從4月13日至4月22日在國立臺灣師範大學理學院舉行。計選出六名正選代表及二名候補代表。名單如下：

正選代表六名：台北市立建國中學：吳宏五、單中杰、黃景沂
　　　　　　　台灣省立武陵中學：袁新盛、曾建城
　　　　　　　台灣省立板橋高中：黃有章
候補代表二名：台灣省立台南一中：何忠益
　　　　　　　私立國光中學：林展立