

# Chapter 1. 基本定律

## 1-1 = 熱力 & 4大定律

1. 熱力學: 探討能量轉換的科學

2. 古典熱力學:

① 探討能量轉換過程中 ————— 熱力學

② 不考慮個別分子行為之科學 ————— 古典

3. 統計熱力學:

① 探討能量轉換過程中 ————— 熱力學

② 考慮個別分子行為之科學 ————— 統計

4. 連體: Countium

(1) Knudsen number:

$$Kn = \frac{\lambda}{L}$$

$\lambda$ : 分子平均之自由路徑

$L$ : 該問題之特徵長度

(2) 當  $Kn \ll 1$ , 則在探討物理問題時, 可忽略個別分子之行為稱爲連體。

5. 4大定律:

(1). 第0定律: (0 law)

當兩物體與第三物體達熱平衡, 則此二物體亦處於熱平衡狀態。  
(A, B) (C)

$$T_A = T_C, T_B = T_C, \text{ 即 } T_A = T_B.$$

Note:

目的: 建立溫度量測之基礎

應用: 使用溫度計測量體溫



水銀 = A

玻璃 = B

水 = C

$$T_B = T_C$$

$$T_A = T_B$$

$$T_A = T_C$$

## (2) 第一定律 (1<sup>st</sup> law)

即能量守恆定律

①  $\oint \delta Q = \oint \delta W$   $\longrightarrow$  在循環過程中, 輸入淨熱 = 輸出淨功

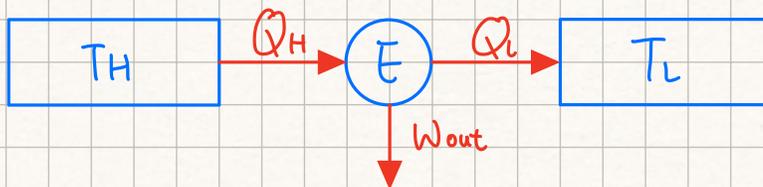
②  $Q - W = \Delta E$   $\longrightarrow$  在熱力過程中, 輸入淨熱與輸出淨功之差  
等於系統內之諸能變化量

Note:

(1) 熱機: (熱  $\rightarrow$  功) (E)

將部分輸入熱轉換成對外作功之機構

示意:



$T_H$ : 高溫熱儲

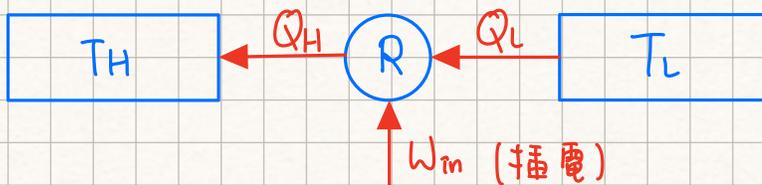
$T_L$ : 低溫熱儲

E: 熱機

(2) 冷機: (冷氣) (R)

目的: 為使低溫物體持續保持低溫,  
將熱由冷體傳向熱體之機構

示意:



$T_H$ : 高溫熱儲

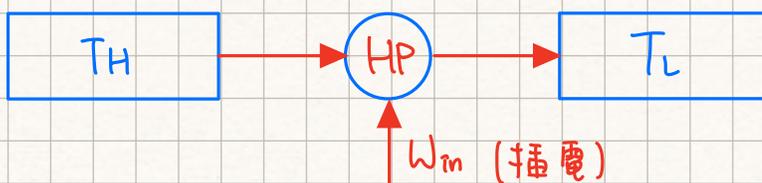
$T_L$ : 低溫熱儲

E: 冷機

(3) 熱泵 (暖爐) (HP)

目的: 為使高溫物體持續保持高溫,  
將熱由冷體傳向熱體之機構

示意:



$T_H$ : 高溫熱儲

$T_L$ : 低溫熱儲

HP: 熱機

## (2) 第二定律 (2<sup>nd</sup> law)

源自兩個實驗假設

### ① Clausius 假說 —— 冷機觀念

建造任意之循環裝置, 只產生使熱由冷體傳向熱體之效應不存在 (熱由高溫傳向低溫)

### ② Kelvin - Planck 假說.

建造任意之循環裝置, 且僅與單一熱源作熱交換, 而產生對外作功之效應不存在

Note:

(1) 目的: 判別能量傳遞的方向性

(2) 任何可能存在之熱力過程, 必須同時滿足 1<sup>st</sup> & 2<sup>nd</sup> law, 充份必要

### ③ 2<sup>nd</sup> law 之定量分析:

(a) Clausius 不等式 (55.1)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

(b) 熵增原理: (55-4)

$$S_{gen} = (\Delta S)_{sys} + (\Delta S)_{surr} \geq 0$$

## (4) 第三定律 (3<sup>rd</sup> law)

當絕對溫度為 0, 則物質所處之熵為 0.

$$T = 0K, S = 0$$

Note:

目的: 建立熵值的絕對參考點

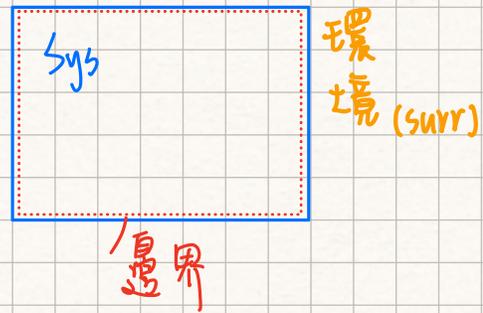
## 1.2 名詞定義:

### 1. 系統、邊界、環境

系統: 注意力集中之區域

邊界: 系統之表界邊

環境: 系統外之區域



### 2. 封閉、開放系統

#### (1) 封閉系統 (closed system)

質量固定且無法進出邊界之系統

#### (2) 開放系統 (opened system)

有質量進出邊界之系統

### 3. 絕熱、隔離系統

#### (1) 絕熱:

無熱進出邊界之系統

#### (2) 隔離 (孤立)

無質量與能量進出邊界之系統

### 4. 狀態:

在任意瞬間所處之情況

### 5. 性質:

描述任何系統狀態之特性者

• 熱力性質: 點函數 = 狀態函數

### 6. 平衡狀態: 熱力平衡

當系統內所有性質均保持不變, 此系統處平衡狀態 (熱力平衡)

• 熱力平衡 = 熱平衡 + 機械平衡 + 相平衡 + 化學平衡  
( $T=C$ )      ( $P=C$ )

## 7. 過程, 路徑, 循環

(1) 過程:

系統自某一平衡狀態至另一平衡狀態產生之連續狀態

(2) 路徑:

過程之所有狀態連成一線

(3) 循環:

若系統自初始狀態開始, 經歷一過程使末狀態與初始狀態相同。

## 8. 外延, 內涵性質 (物理性質)

(1) 外延性質:

將2平衡且狀態相同之系統合併, 其物理量改變之物理性質

⇒ 與質量有關 (體積, 質量) 內能  $U$ , 焓  $H$ .

(2) 內涵性質:

將2平衡且狀態相同之系統合併, 其物理量不改變之物理性質

⇒ 與質量無關 (溫度  $T$ , 彈性係數)

(3) 比性質:

單位質量之外延性質, 因此比性質不受質量改變而改變, 故屬內涵性質。

$$\text{ex: 動能 (KE)} = \frac{1}{2} m v^2 \text{ (外延)} \Leftrightarrow \text{比動能 (ke)} = \frac{KE}{m} = \frac{1}{2} v^2 \text{ (內涵)}$$

## 9. 狀態假說 (原理)

一簡單壓縮過程之系統狀態, 可由2個獨立性質決定

(作功裝置: 壓縮, 膨脹)

[譯]:

以  $X_1$  為基準, 經一過程後,  $X_1 \rightarrow X_1'$  且  $X_2 = X_2'$ ,  $X_3 \neq X_3'$  則

①  $X_1, X_2$  為互相獨立性質

②  $X_1, X_3$  為互相非獨立性質 (相依)

Note:

只有在 ① 態和狀態, 已知 ② 溫度 ③ 壓力 為非獨立性質, 無法查表  
此外已知任兩性質皆為獨立性質。

### 1.3 比容 ( $v$ )

單位質量的體積。  $v = V/m (= 1/\rho)$   $m = V\rho$

### 1.4 壓力 (Pressure)

#### 1. 壓力 (Pressure)

單位面積所受之正向力

#### 2. 單位轉換

1) 公制: ①  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$  → 在一平方公尺承受一牛頓正向力

②  $1 \text{ atm} = 101 \times 10^3 \text{ Pa} = 101 \text{ kPa} = 0.101 \text{ MPa} = 76 \text{ cm-Hg} = 10.3 \text{ m-H}_2\text{O}$

③  $1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$

2) 英制: ①  $1 \text{ Psi} = 1 \text{ lbf/in}^2$  → 在一平方英寸承受一磅之正向力

②  $1 \text{ Psf} = 1 \text{ lbf/ft}^2$

③  $1 \text{ Psi} = 144 \text{ Psf} \Rightarrow 1 \text{ atm} = 14.7 \text{ Psi} = 2116.8 \text{ Psf}$

### 3. 絕對 & 錶壓力:

1) 絕對壓力 ( $P_{\text{abs}}$ ): 相對於完全真空時所測得之壓力 ( $\geq 0$ )

2) 錶壓力 ( $P_g$ ): 絕對壓力與當地大氣壓力之差值。

$$P_g = P_{\text{abs}} - P_{\text{atm}}$$

Note:

$P_{\text{sia}}$ : 英制絕對壓力

$P_{\text{sig}}$ : 英制錶壓力

⇒  $C.P_{\text{sig}} > C.P_{\text{sia}}$

#### 4. 壓力計:

利用 U 型管量測兩液面高度差

(1) 因  $\rho_{air} \ll \rho_{liq}$ , 故可忽略氣體內之壓力變化。

$$P = P_1; P_3 = P_{atm}$$

(2) 由流體靜力學可得, 同一水平高度之壓力相等

$$P_2 = P_1 (= P)$$

(3) 取點 2, 點 3 間液柱為 Free-Body Diagram

$$P_{atm} A + \rho_l (A h) g = P A \Rightarrow P = P_{atm} + \rho_l g h$$

得氣儲內壓力  $P = P_{atm} + \rho_l g h$

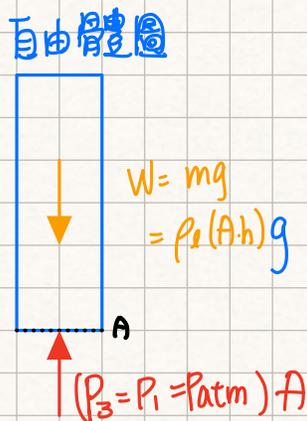
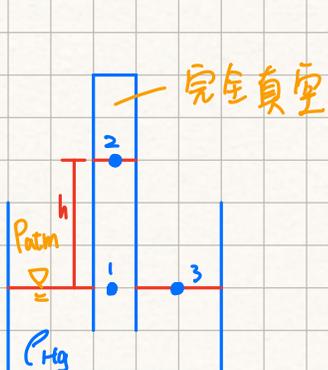
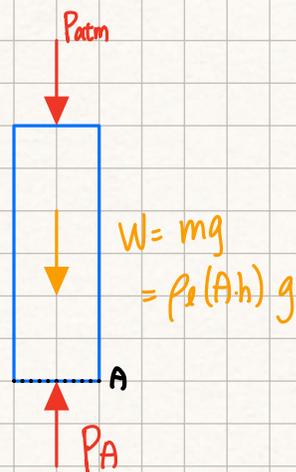
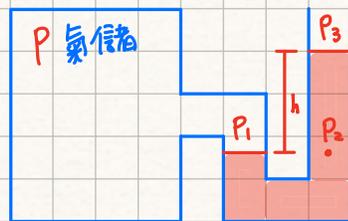
$$\text{錶壓力: } P_g = P - P_{atm} = \rho_l g h$$

5. 氣壓計 = 可量測當地所處之大氣壓力值。

(1)  $P_1 = P_3 = P_{atm}$

(2)  $P_2 = 0$  (完全真空)

(3)  $P_{atm} A = \rho (A \cdot h) g = \rho g h \rightarrow$  當地所處之大氣壓力值為  $\rho_{Hg} g h$



T2.1)  $1 \text{ atm} = 76 \text{ cm-Hg} = ? \text{ Pa}$

$$\rho_{Hg} g h \Big|_{h=0.76} \Rightarrow 13.6 \cdot 1000 \times 9.81 \times 0.76 = 101 \times 10^3 \text{ Pa} \quad \text{同前公制轉換}$$

(13560 查表)

# 1.5 溫度

## 1. 溫度:

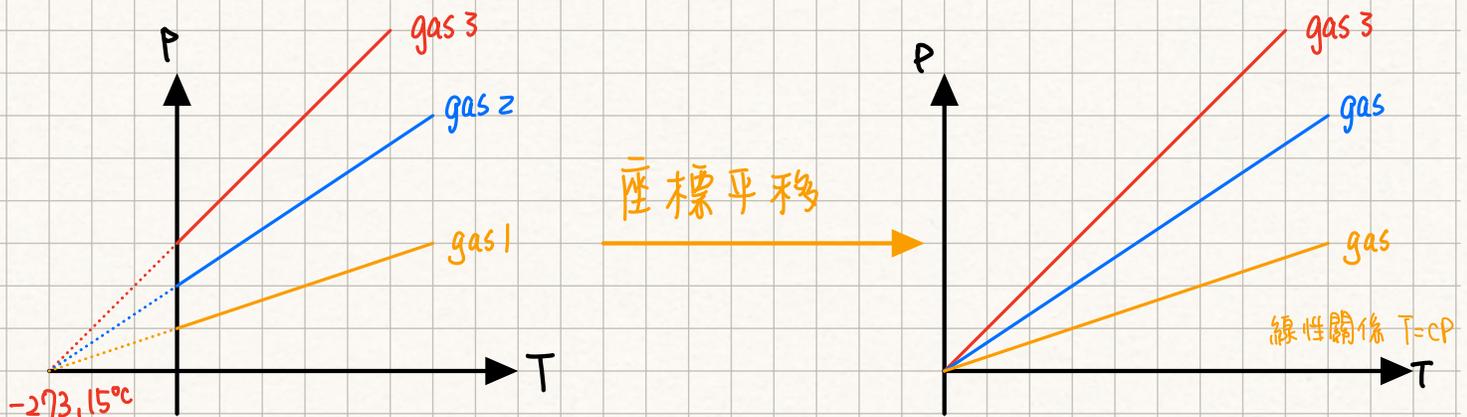
表示物體冷熱之量度

### 1. 水銀溫度計:

利用玻璃管內水銀熱脹冷縮特性而設計。

### 2. 等容氣體溫度:

將溫度計之體積固定, 且放入低壓氣體, 則溫度、壓力呈線性關係。



為方便分析, 定義絕對溫標, 而絕對溫標(凱氏溫標)與攝氏溫標之關係:

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273 \quad \Rightarrow T \geq 0$$

$T = CP$ , 其中  $C$  為比例常數, 因此只要已知一溫度、壓力, 即可決定  $C$ .

Note:

由 ideal gas  $PV = mRT \Rightarrow T = PV/mR$ , 得  $C = V/mR = \text{const.}$

## 3. 溫標:

(1) 公制: (凱氏 (K))

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273$$

$$\Delta T(K) = \Delta T(^{\circ}C)$$

(2) 英制: (朗氏 (R))

$$T(R) = T(^{\circ}F) + 460$$

$$\Delta T(R) = \Delta T(^{\circ}F)$$

•  $T(R) = 9/5 T(K)$

by using the relation between °F & °C

### 1.6 因次 & 單位

在英制 Newton 2<sup>nd</sup> law 為  $\Sigma \vec{F} = m\vec{a}$ , 其中

$[\Sigma \vec{F}] = \text{lb}_f$     $[m] = \text{slug}$     $[\vec{a}] = \text{ft/s}^2$

在考試時, 質量給定  $\text{lb}_m$ , 而  $\text{lb}_m$  與  $\text{slug}$  之關係

$1 \text{ slug} = 32.2 \text{ lb}_m$  ;

原  $\Rightarrow \Sigma \vec{F} = m/32.2 \vec{a}$     $[m] \sim \text{lb}_m$

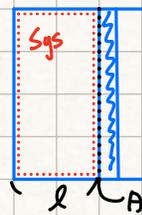
### 1.7 功 & 熱:

系統 & 環境, 只能以 功, 熱 之形式進行能量交互作用

1. 功 (Work,  $w$ )   力 · 距離 = 功

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{l} = \int F \cdot dl = \int (pA) \cdot dl = \int Pdv$$

(面積相同)
 $P = \frac{F}{A}$



$\Rightarrow W = \int Pdv$

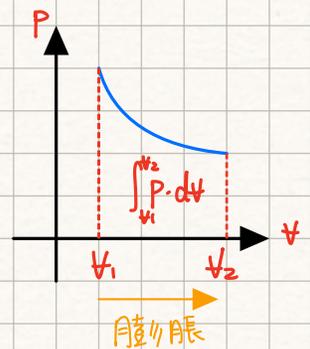
(1) 封閉系統: (closed system)

假設 ① 無摩擦, 且 ② 忽略系統之重力, 位能, 則系統移動邊界作為

( $W_b$ ) 邊界功

由 state 1 進行到 state 2, 所作之邊界功為  
 $(P_1, v_1)$                        $(P_2, v_2)$

$W_b = \int_{v_1}^{v_2} Pdv$



由積分的幾何意義可得  $W_b$  為  $P, v$  圖曲線下面積

Note:

(1) 除邊界功 ( $W_b$ ) 之外, 存在以下型式

① 輪軸功 ( $W_{shaft}$ ): 題目給定,  $W_{shaft} < 0$  題目給定要帶負號.

② 彈簧功 ( $W_{spring}$ )  $W_s = \frac{1}{2} k (x_2^2 - x_1^2)$  ( $F = kx$ ,  $x$  為彈簧變形量)

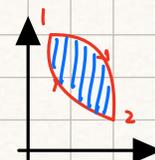
③ 電功 ( $W_e$ )  $W_e = I V \Delta t = I^2 R \Delta t$   $W_e < 0$

(2) 若系統存在上述 TE 功, 則此過程之淨輸出功為

$$W_{net, out} = W_{shaft} + W_e + W_s + W_b$$

(3) 若系統經歷一循環, 則 P-V 圖為右圖, 此循環輸出淨功

$$W_{out, net} = W_{12} + W_{21} \Rightarrow \text{P-V 曲線包圍的面積}$$



(2) 開放系統 (open system)

假設系統為穩態且無摩擦流動, 任取一微小流體元素為自由體圖

欲將流體推出 (入) 系統所需施加之外力  $F$ ,

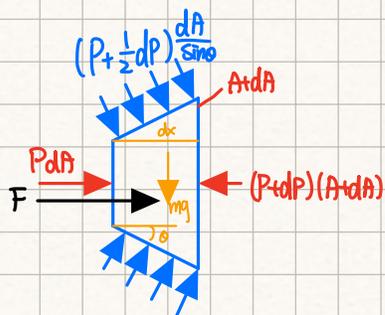
•  $x$  方向之 Newton 2nd law 為

$$\Sigma F = m a_x \Rightarrow F + P A - (P + dp)(A + dA) + (p + \frac{1}{2} dp) \left( \frac{dA \sin \theta}{\sin \theta} \right) - m g \sin \theta$$

$$= m a_x$$

$$\Rightarrow F - A dp - dp dA + \frac{1}{2} dp dA - m g \sin \theta = m a_x$$

$$\Rightarrow F = A dp + m \frac{dv}{dt} + m g \sin \theta$$



欲將流體推入 (出) 系統所需輸入功 ( $W_{in}$ )

$$W_{in} = \int F dx = \int \frac{A dx}{v} dp + m \int \frac{dv}{v} dx + m g \int \frac{\sin \theta dx}{dz}$$

$$= \int v dp + m \int v dv + m g \int dz$$

自入口 (1) 至出口 (2) 所需之  $W_{in}$  為

$$W_{in} = \int_{P_1}^{P_2} v dp + m \int_{v_1}^{v_2} v dv + m g \int_{z_1}^{z_2} dz$$

單位質量之輸入功  $W_{in}$  為 (同除  $m$ )

$$W_m = \int_{P_1}^{P_2} v dp + \frac{1}{2} (V_2^2 - V_1^2) + g(z_2 - z_1)$$

Note:

(1) 若忽略  $\lambda$ , 出口動位能變化,  $W_{in}$  為

$$W_{in} = \int_{P_1}^{P_2} v dp$$

(2) 若公制中, 為使因次具齊次性, 須將動, 位能變化同除 1000, 使其成 kJ。

$$W_{in} = \int_{P_1}^{P_2} v dp + \left(\frac{1}{1000}\right) \frac{1}{2} m (V_2^2 - V_1^2) + \left(\frac{1}{1000}\right) g (z_2 - z_1)$$

$$[W_{in}] \sim \text{kJ/kg} \quad [P] \sim \text{kPa}$$

(3) 在英制中  $W_{in}$  為

$$W_{in} = \int_{P_1}^{P_2} v dp + \left(\frac{1}{32.2}\right) \frac{1}{2} m (V_2^2 - V_1^2) + \left(\frac{1}{32.2}\right) g (z_2 - z_1)$$

$$[W_{in}] \sim \text{ft-lbf/lbm} \quad [P] \sim \text{lbm}$$

$$\Rightarrow W_{in} = \int v dp + ( \quad ) \frac{1}{2} m (V_2^2 - V_1^2) + ( \quad ) g (z_2 - z_1)$$

	( )	$W_{in}$ 單位	P 單位	力矩 $\vec{M} = r \times \vec{F}$
公	1/1000	J	kPa	N-m
英	1/32.2	$\frac{\text{ft-lbf}}{\text{lbm}}$	lbm	lbf-ft

(4) 封閉系統具質量固定之特性, 亦稱控制質量系統 (C.M. system)

開放系統具體積固定之特性, 亦稱控制體積系統 (C.V. system)

而 C.V. 之表面, 稱控制表面 (C.S.)

(5) 流功 (flow work), 流能 (flow energy)

欲將流體推入(出)系統所需之輸入功 —— 流功

欲將流體推入(出)系統所需之能量 —— 流量

$$\Rightarrow W_{\text{flow}} = F\ell = \boxed{P\Delta Q} = P\psi \quad (\text{巨觀})$$

(6) 設流體為水平等速流動, 上式微分可得微小流功

$$\delta W_{\text{flow}} = d(P\psi) = \psi dp + \cancel{P d\psi} = \psi dp \quad (\text{開放, C.V.})$$

由入口(1)進行到出口(2), 所需之流功為

$$W_{\text{flow}} = \int_{P_1}^{P_2} \psi dp$$

## 2. 熱 (Heat, Q)

若系統 & 環境存在溫差, 則系統 & 環境將產生能量交互作用, 此種能量型式稱

熱

definition

① 功: 自系統輸出 } (a) 出: (+)  
(b) 入: (-)

② 熱: 自系統輸出 } (a) 出: (-)  
(b) 入: (+)

## 3. 熱功當量:

熱, 功皆為能量, 但單位卻有差異, 其單位之轉換

(1) 公制:

	Heat	Work
單位	Cal	J

• 1 cal = 4.184 J

熱的單位為 cal, 欲使 1g 水上升 1°C, 所需外加之能量為 cal

(2) 英制:

	Heat	Work
單位	btu	ft-lbf

• 1 btu = 778 ft-lbf

熱的單位為 btu, 欲使 1lbm 水上升 1°F, 所需外加之能量為 btu.

公英轉換:  $1 \text{ btu} = 1.055 \text{ kJ}$

## 1.8 點函數, 路徑函數

### 1. 點函數 狀態, 性質, 熱力性質

(1) 若某一函數值是與兩端點狀態決定, 而與其行徑路線無關,

則稱點函數 —— 數學

(2) 若某一物理量變化是與兩端點狀態決定, 而與其行徑路線無關,

則此物理量稱為性質 (熱力性質) —— 物理

Note:

(1) 因點函數與狀態有關, 故亦為狀態函數

(2) 熱力性質皆為點函數, 其性質變化為

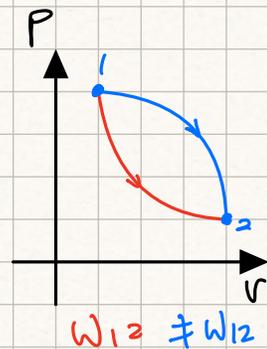
$$\int_{x_1}^{x_2} \text{或路徑} dx = x_2 - x_1 = \Delta x \quad \text{或} \quad \oint dx = 0$$

### 2. 路徑函數:

(a) 若某一函數值是兩端點狀態與行經路線決定,

則此函數為路徑函數

Note: 熱力學中功, 熱皆為路徑函數.



### 3. 差異:

(1) 微分符號:

(a) 點函數 微量變化 "d", 以壓力為例, 自 state 1 進行到 state 2, 之壓力變化為

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = P_2 - P_1 = \Delta P$$

↳ 點函數

(b) 路徑函數 微量變化為 "δ" 以功為例, 自 state 1 進行到 state 2, 所作功之變化為

$$\int_{\text{路径}} \delta W = W_{12}$$

↙ 路径 ↘ 路径函数

(2) 微分方程 (正合, 非正合) 熱力學受 2 個獨立性質決定

若  $X$  為應變數, 且為  $y, z$  的函數, 即

$$X = X(y, z)$$

$$\Rightarrow dx = \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right) dy + \left(\frac{\partial X}{\partial z}\right) dz \Rightarrow M dy + N dz$$

(1) 若  $\left(\frac{\partial M}{\partial z}\right) = \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)$ , 則  $dx$  為正合微分, 且  $X$  為點函數

(2) 若  $\left(\frac{\partial M}{\partial z}\right) \neq \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)$ , 則  $dx$  為非正合微分, 且  $X$  為路徑函數

# Chapter 2 純物質的性質 & 狀態

## 2.1 相變化過程

1. 純物質 =

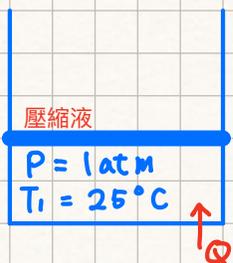
具相同化學成份之物質  $O_2, N_2$

2. 相物質 =

具相同物理特性之物質

3. 相變化過程: 以水為例

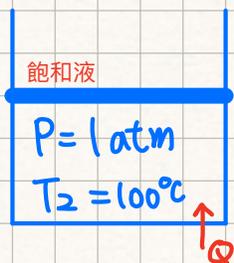
State 1.



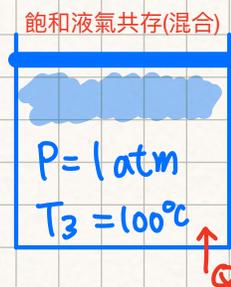
加熱

膨脹

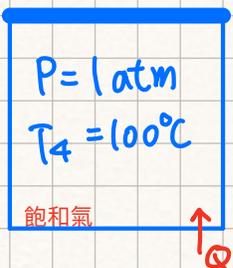
State 2.



State 3.



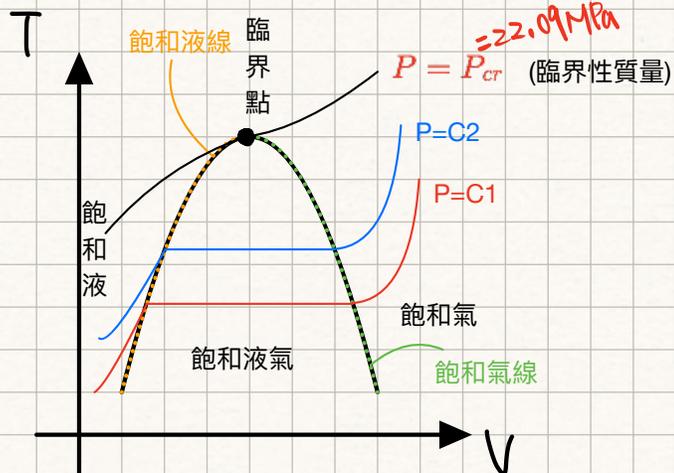
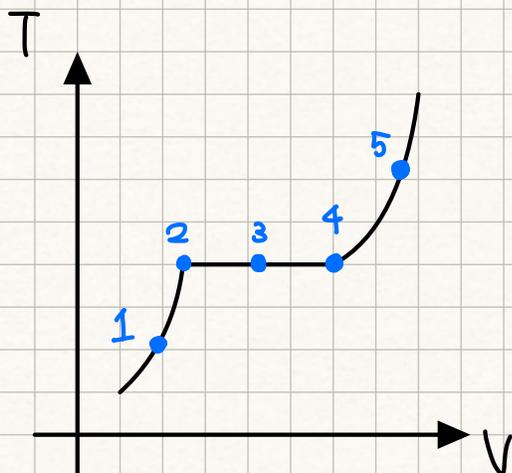
State 4.



State 5.



將以上分析，  
繪成 T-V 圖如下



(1) 過冷液 (壓縮液):

液體所受之溫度低於當時壓力所對應的飽和溫度

$$T < T_{sat} @ P \quad (\text{溫度} < \text{飽和溫度定液體})$$

(2) 過熱氣:

蒸氣所受之溫度高於當時壓力所對應的飽和溫度

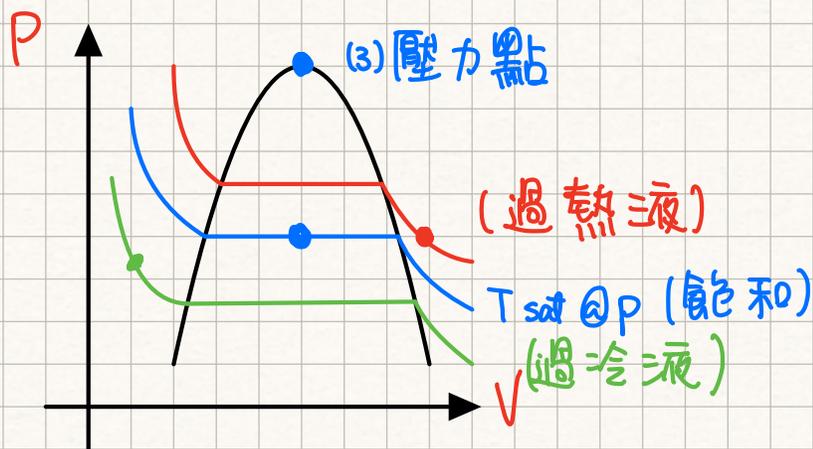
$$T > T_{sat} @ P \quad (\text{溫度} > \text{飽和溫度定沸騰})$$

(3) 臨界點:

在定溫定壓下, 液相 & 氣相之飽和狀態僅存在一點

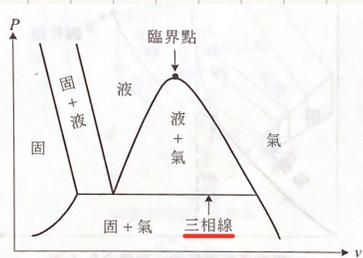
(4) 壓力鍋原理:

系統內部壓力愈大, 飽和溫度越高, 反之, 液體飽和溫度越低 (高山使用壓力鍋的原理)



4. 具有固-液-氣 P-V & T-V 圖

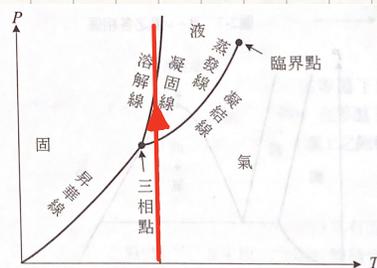
(1) 凝固收縮



(a) 凝固過程體積縮小物質之 P-v 圖

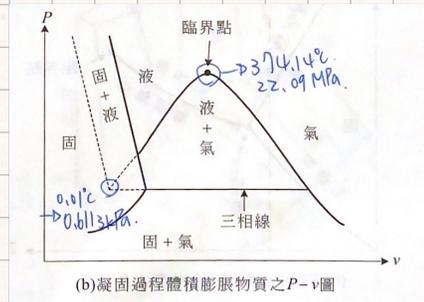
Note = 三相線:

三相(固液氣)  
共存之狀態點,  
集合連線

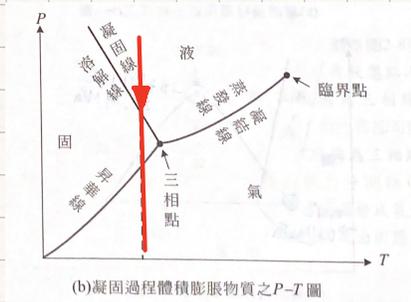


(a) 凝固過程體積縮小物質之 P-T 圖

## 2) 凝固 膨脹



Note: 三相線  
三相共存之狀態  
點。



對所有物質而言:  $(\frac{\partial v}{\partial T})_P < 0$ , 當溫度保持定值,  $P \uparrow, v \text{ 一定} \downarrow$ ,  
反之,  $P \downarrow, v \text{ 一定} \uparrow$ 。

凝固  $\Rightarrow$  液  $\rightarrow$  固, 收縮  $\Delta v = v_2 - v_1 < 0 \Rightarrow P \uparrow$   
膨脹  $\Delta v = v_2 - v_1 > 0 \Rightarrow P \downarrow$

## 2-2 熱力性質表

### 1. 乾度 (x)

在飽和狀態, 蒸氣質量與全部質量之比值。  
 $\frac{m_g}{m}$

$$X = m_g / m \quad \text{當 } m \text{ 固定 (} m_g \text{ 越大越乾燥)}$$

乾度與其餘性質之關係 (v, u, h, s)

$$y = y_f + X y_{fg} \quad \text{其中 } y \text{ 為性質 (v, u, h, s)} \Rightarrow X = \frac{y - y_f}{y_{fg}}$$

①  $y_f =$  飽和液性質

②  $y_g =$  飽和氣性質

③  $y_{fg} = y_g - y_f$  (後項減前項)

Proof: 以比容為例:

$$v = v_f + v_g$$

$$m v = \cancel{m} v_f + m g v_g$$

$$= m v_f + m g (\cancel{v_g} - v_f) \quad (\text{同除 } m)$$

$$v = v_f + \frac{m g}{m} v_{fg}$$

得:  $v, v_f, v_g, x$  的關係

$$v = v_f + x v_{fg} \Rightarrow \text{同理比性質 } v, u, h, s \text{ 皆可通用。}$$

Note: (1) 由定義可得,  $0 < x < 1$

(2) 若  $x=0$ , 表狀態處飽和液

$$x = \frac{m g}{m}; m g = 0 \text{ 則 } x=0; \text{ 全濕}$$

(3) 若  $x=1$ , 表狀態處飽和氣

$$x = \frac{m g}{m}, m g = m \text{ 則 } x=1; \text{ 全乾}$$

2. 已知  $P, T$

首先查飽和壓力表, 依序如下: (附 A-6)

(1) 若  $T = T_{\text{sat}} \Rightarrow$  系統處飽和狀態  $\Rightarrow$  狀態未定

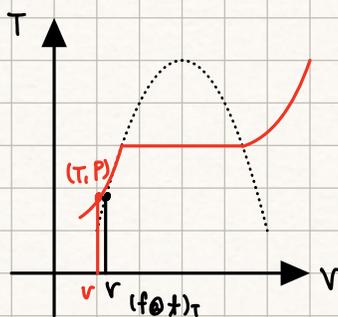
再給定另一性質 ( $v, u, h, s$ ) 或乾度  $x \Rightarrow$  狀態確定

(2) 若  $T > T_{\text{sat}} \Rightarrow$  系統處過熱氣狀態  $\Rightarrow$  狀態確定  $\Rightarrow$  查過熱氣表

(3) 若  $T < T_{\text{sat}} \Rightarrow$  系統處過冷液狀態  $\Rightarrow$  狀態確定  $\Rightarrow$  查飽和液表

Note:

飽和液線 & 等壓線相近



$$v \approx v_f @ T$$

$$\Rightarrow y \approx y_f @ T$$

$$y = u, v, h, s$$

Ex:  $H_2O$ ,  $P=5MPa$ ,  $T=100^\circ C$ , 求  $v=?$

① 壓縮液表 (A-5)

在  $P=5MPa$  時,  $T=100^\circ C$  的  $v = v_{@P,T} = 1.041 \times 10^{-3} (m^3/kg)$

② 飽和溫度表, 飽和液狀態 (A-6)

在  $T=100^\circ C$ , 的  $v = v_f @ T = 1.044 \times 10^{-3} (m^3/kg)$

3. 已知  $T, v$

首先查飽和溫度表, 依序如下:

(1) 若  $v$  在  $v_f, v_g$  之間, 系統處於飽和狀態  $\Rightarrow$  由  $v_f, v_g$  求乾度  $x$ ,

$\rightarrow$  狀態確認  $\Rightarrow$  查飽和溫度

(2) 若  $v > v_g$ , 則系統處於過熱狀態  $\rightarrow$  狀態確認  $\Rightarrow$  查過熱氣表

(3) 若  $v < v_f$ , 則系統處於壓縮液狀態  $\rightarrow$  狀態確認  $\Rightarrow$  查飽和溫度及飽和狀態表

Note:

在熱力性質表中, 若無題目給定之性質數據, 則使用內差法

Ex: 已知  $T, P$  且  $T_1 < T < T_2$ , 求  $v=?$

$$\begin{array}{cccccc} T & v & u & h & s & \\ \hline T_1 & v_1 & \vdots & \vdots & \vdots & \\ T_2 & v_2 & \vdots & \vdots & \vdots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{array} \Rightarrow \frac{T-T_1}{T_2-T_1} = \frac{v-v_1}{v_2-v_1}$$

## 2-3 理想氣體

1. ideal gas 之假設 低壓 (稀薄)

(1) 分子具有質量, 但不佔有體積

(2) ~~非常低之分子量~~

(3) 忽略分子間之吸引力

(4) 碰撞為完全彈性碰撞

## 2. 狀態方程式:

一個描述物質溫度、壓力、比容間的數學式  
而理想氣體狀態方程式

$$Pv = nRT$$

T: 絕對溫度, (K)

R: 氣體常數, 因氣體而異

$$R = R_u / M$$

$$R_u = 8.314 \text{ kJ/kmol-K}$$

M: 莫耳分子量 (molecular weight)

常見的莫耳分子量

### 1. 單原子氣體

$$\textcircled{1} M_{\text{He}} = 4 \text{ kg/kmol}$$

$$\textcircled{2} M_{\text{Ar}} = 40 \text{ kg/kmol}$$

### 2. 雙原子氣體

$$\textcircled{1} M_{\text{O}_2} = 32 \text{ kg/kmol}$$

$$\textcircled{2} M_{\text{N}_2} = 28 \text{ kg/kmol}$$

$$\textcircled{3} M_{\text{H}_2} = 2 \text{ kg/kmol}$$

$$\textcircled{4} M_{\text{air}} = 28.97 \text{ kg/kmol}$$

常見的氣體常數:

$$R_{\text{air}} = 8.314 / 28.97 = 0.287 \quad \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kg-K}} \right)$$

$$R_{\text{Ar}} = 8.314 / 40 = 0.2078$$

$$R_{\text{O}_2} = 8.314 / 32 = 0.25981$$

氣體質量 (m), 莫耳分子量 (M), 莫耳數 (N) 之關係

$$m = NM$$

ideal gas 狀態方程式:

$$Pv = RT \quad v = mV \quad Pv = MRT \quad m = MN, R = \frac{R_u}{M} \quad Pv = NR_u T$$

Note:

若氣體處低壓高溫下, 此氣體越近似於 ideal gas 行為

2. 壓縮因子 (Z)

若氣體處高壓低溫下, 則 ideal gas 狀態方程式不再適用

但可引入壓縮因子以消除誤差, 即

$$Pv = ZRT \quad \begin{cases} Z=1, \text{ 此氣體為 ideal gas} \\ Z \neq 1, \text{ 氣體與 ideal gas 之差異越遠} \end{cases}$$

1. 對應狀態原理:

定義 = 簡約壓力, 溫度, 比容, 分別為

$$\textcircled{1} P_r = P/P_c \quad \textcircled{2} T_r = T/T_c \quad \textcircled{3} v_r = v/v_c \quad (\text{其中 } v_r \text{ 為簡約性質, } v_c \text{ 為臨界性質})$$

對任意氣體而言, 若  $\begin{cases} P_{r,1} = P_{r,2} \\ T_{r,1} = T_{r,2} \end{cases}$  則  $Z_1 = Z_2 \Rightarrow$  對應狀態原理  
(下標 1, 2 為任意氣體) 只需此便可

2. 一般壓縮因子 (A-26)

根據對應狀態原理,  $Z = f(P_r, T_r)$  由此關係, 經由實驗繪製成圖,

此圖適用於任何氣體, 稱一般壓縮因子圖, 因此, 只要  $P_r, T_r$ , 即可使用此圖, 求出  $Z$  值。

例:  $P_r = 3.5 \quad T_r = 1.05$ , 求出  $Z$  值  $\Rightarrow$  依查圖求出  $Z$  值為  $\approx 0.5$

2-5 Van der Waals 狀態方程式

1. 考慮分子占有體積  $b$ , 故每單位氣體分子間之空間體積為  $(V-b)$ , 理想氣體修正成

$$P(V-b) = RT$$

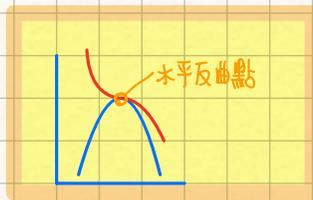
2. 考慮分子間吸引力, 因吸引力與比容成反比, 故修正成

$$(P + \frac{a}{v^2})(V-b) = RT \quad (\text{Van der Waals equation}) \quad (a, b \text{ 為 Van der Waals 常數})$$

$$a, b > 0, \text{ 吸引力} = a/v^2$$

3. 如何求出 Van der Waals 常數

利用臨界點 (水平反曲點)



$$\begin{cases} (\partial P / \partial V)_{T_{cr}} = 0 \\ (\partial^2 P / \partial V^2)_{T_{cr}} = 0 \end{cases}$$

Van der Waals equation =

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial P}{\partial V} = \frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \\ \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{4RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (\frac{\partial P}{\partial V})_{T_{cr}} = \frac{RT_{cr}}{(V_{cr}-b)^2} + \frac{2a}{V_{cr}^3} = 0 \quad (2) \\ (\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_{T_{cr}} = \frac{4RT_{cr}}{(V_{cr}-b)^3} - \frac{6a}{V_{cr}^4} = 0 \end{cases}$$

2 式相除  $\frac{V_{cr}-b}{2} = \frac{V_{cr}}{3} \Rightarrow V_{cr} = 3b$   $\ast b = V_{cr}/3$  不可代錯

上式代入 (1), (2) 可得

$$\begin{cases} P_{cr} = \frac{RT}{3b} - \frac{a}{(3b)^2} \\ \frac{-RT_{cr}}{(3b-b)^2} + \frac{2a}{(3b)^3} = 0 \end{cases}$$

$$a = \frac{27}{b^4} \frac{R^2 T_{cr}^2}{P_{cr}}$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_{cr}}{P_{cr}}$$

(A-3 代回結果得不同 Van der Waals 常數)

# Chapter 3. 第一定律 (1st law)

## 3.1 熱力學 1st law

即能量守恆定律，數學以數學式表示：

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \quad \text{或} \quad Q - W = \Delta E$$

輸入 輸出                      輸入 輸出 儲能  
淨熱 淨功                      淨熱 淨功

1. 儲能：(儲存在系統內的能量)

(總能  $E$ ) 解釋：系統內所含之能量總和

在熱力中，儲能為 ① 內能 ② 動能 ③ 位能

$$E = U + KE + PE = U + \frac{1}{2}mv^2 + mgz$$

內能 動能 位能

單位質量之儲能

$$e = \frac{E}{m} = u + ke + pe = u + \frac{1}{2}v^2 + gz$$

Note = 內能 ( $U$ ) 系統內所 "微觀型式" 之能量總和

內能 = ① 顯能 分子動能 (① 平移 + ② 旋轉 + ③ 振動動能)

② 潛能 分子在相變化過程中，使能量增減之部份

③ 化學能

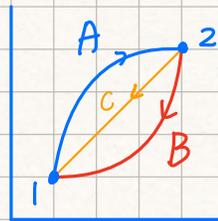
④ 核能

2. 儲能為狀態函數 (熱力性質)

(Proof)

考慮此循環過程，由 1st 可得

$$\oint \delta Q = \oint \delta W = \oint (\delta Q - \delta W) = 0$$



$$1) 1 \rightarrow A \rightarrow 2 \rightarrow B \rightarrow 1$$

$$\int_{1 \rightarrow A}^2 (\delta Q - \delta W) + \int_{2 \rightarrow B}^1 (\delta Q - \delta W) = 0 = \text{狀態}$$

$$2) 1 \rightarrow A \rightarrow 2 \rightarrow C \rightarrow 1$$

$$\int_{1 \rightarrow A}^2 (\delta Q - \delta W) = \int_{2 \rightarrow C}^1 (\delta Q - \delta W) = 0 = \text{狀態}$$

從 (1), (2) 可得

$$\int_{2 \rightarrow B}^1 (\delta Q - \delta W) = \int_{2 \rightarrow C}^1 (\delta Q - \delta W) \quad \text{或} \quad \int_{1 \rightarrow B}^2 (\delta Q - \delta W) = \int_{1 \rightarrow C}^2 (\delta Q - \delta W)$$

由上式可得  $\int_1^2 (\delta Q - \delta W)$  為狀態函數, 由能量守恆之觀點得輸入淨熱

& 輸出淨功之差, 為系統儲能之變化量, 故儲能為狀態函數

$$\int_1^2 (\delta Q - \delta W) = \int_1^2 dE$$

由上式可得 1<sup>st</sup> law 微小型式為  $\delta Q - \delta W = dE$

積分可得此過程之 1<sup>st</sup> law 可得  $Q - W = \Delta E$

### 3. 焓 (H)

在熱力學, 常遇 U, 與 P, V 之組合, 定義焓為

$$H = U + PV \quad h = u + pv \text{ 若點代回, 為點函數}$$

由於 U, PV 皆為熱力性質, 故 H 亦為熱力性質

### 3-2 比熱 (C)

單位質量之物質, 欲上升一度, 所需外加之能量

$$C_* = 1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C} = 4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C} \quad (\text{單位一起})$$

1. 等容 & 等壓 比容:

1) 等容比熱  $C_V$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{求內能變化}$$

## (2) 等壓比熱 $C_p$

$$C_p = \left(\frac{dh}{dT}\right)_p \quad \text{求焓變化}$$

(3) 由狀態函數假說得

$$\textcircled{1} u = u(T, v) \quad \Rightarrow \quad \textcircled{1} du = \left(\frac{du}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{du}{dv}\right)_T dv$$

$$\textcircled{2} h = h(T, p) \quad \Rightarrow \quad \textcircled{2} dh = \left(\frac{dh}{dT}\right)_p dT + \left(\frac{dh}{dp}\right)_T dp$$

得 =

$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{1} du = C_v dT + \left(\frac{du}{dv}\right)_T dv \\ \textcircled{2} dh = C_p dT + \left(\frac{dh}{dp}\right)_T dp \end{array} \right\} \text{成立於任何熱力過程}$$

Note =

1) 等容過程 或 不可壓縮物質 ( $dv=0$ ); ①式成  $du = C_v dT$ ; 若  $C_v = \text{常數}$ , 則上式積分可得 "內能" 變化量, 為

$$\Delta u = C_v \Delta T$$

2) 等壓過程 ( $dp=0$ ), 則 ②式成  $dh = C_p dT$ , 若  $C_p = \text{常數}$ , 則上式積分可得 "焓" 變化量, 為

$$\Delta h = C_p \Delta T$$

## 2. Ideal gas 之 比熱

由熱力一般式或 焦耳實驗 可得證, 理想氣體 = 內能僅為溫度函數

8.3

目的  
 $u = u(T)$  only; 證明理想氣體內能, 僅為溫度函數

①  $u = u(T)$  (違反狀態假說, 只需一個獨立性質  $(T)$ )

內能之微變量變化為

$$du = \frac{du}{dT} dT = \left(\frac{du}{dT}\right)_v dT \quad \text{不為 } v \text{ 函數, 不受影響}$$

若  $C_v = \text{常數}$ , 則上式積分可得, 內能變化為

$$\Delta u = C_v \Delta T$$

成立條件 = ① Ideal gas ②  $C_v = \text{Const.}$

①、② 成立於任何熱力過程

由焓之定義可知  $h = u + p v$   $p v = R T$

將①式及狀態方程式代入可得

$$\textcircled{2} h = u(T) + R T \quad \text{理想氣體焓} = \text{溫度焓} \Rightarrow h = h(T)$$

焓之微分變化:  $dh = \frac{dh}{dT} dT = C_p dT$  (恆相同)

若  $C_w = \text{常數}$ , 則上式積分可得, 焓變化為

$$\Delta h = C_p \Delta T \quad \text{成立條件} = \textcircled{1} \text{ Ideal gas } \quad \textcircled{2} C_w = \text{Const.}$$

①、② 成立於任何熱力過程

將②對溫度微分可得

$$\frac{dh}{dT} = \frac{dh}{dT} + R \Rightarrow C_p - C_w = R$$

為完整描述  $C_w, C_p$ , 定義比熱比 ( $k$ ) 為

$$k = C_p / C_w$$

其中單原子氣體:  $k = 1.667 \frac{J}{J} \rightarrow \text{Ar, He}$

雙原子氣體:  $k = 1.4 \frac{J}{J} \rightarrow \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2, \text{Air}$

由上二式聯立得  $C_w, C_p$  為

$$C_p = kR / (k-1)$$

$$C_w = R / (k-1)$$

當未給予  $C_w, C_p$

$$R_{\text{Ar}} = R_u / M = 8.314 / 40 = 0.20785 \text{ (kJ/kg-K)}$$

又  $k = 1.667$  (單原子氣體)

$$\textcircled{1} C_w = 8.314 / 0.667 = 12.464 \text{ (kJ/kg-K)}$$

$$C_p = 8.314 \cdot 1.667 / 0.667 = 20.778$$

$$R_{\text{Air}} = 0.287 \text{ (kJ/kg-K)}$$

$$k = 1.4$$

$$\textcircled{1} C_v = 1.4 \cdot 8.314 / 0.4 = 1.005 \quad \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kg-K}} \right)$$

$$C_p = 8.314 / 0.4 = 0.718 \quad \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kg-K}} \right)$$

附 A-4, 在 300K, 理想氣體比熱

### 3. 固體 & 液體之比熱

由熱力一般式可得証, 不可壓縮物之  $C_v, C_p$  相等, 可忽略下標

$$C_p = C_v = C$$

內能之微量變化

$$U = U(T, v)$$

$$\rightarrow du = \cancel{C_v} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \cancel{dv} \quad \text{不可壓} \rightarrow du = C dT$$

若  $C = \text{常數}$ , 則上式積分可得, 固、液之變化為

$$\Delta U = C \Delta T$$

附 A-5 由  $C_v = C_p$ ,  $\rho$  為密度,  $Pv = RT \Rightarrow P = \rho RT$

### 4. 潛熱 §8-2

物質在定溫 & 定壓下, 由一飽和單相進行另一飽和單相, 此過程產生單位質量之熱焓值。

1. 氣化潛熱 (液  $\rightarrow$  氣)

$$\bullet h_{fg} = h_g - h_f$$

2. 溶解潛熱 (固  $\rightarrow$  液)

$$\bullet h_{se} = h_e - h_s$$

3. 昇華潛熱 (固  $\rightarrow$  氣)

$$\bullet h_{sg} = h_g - h_s$$

### 3.3 熱力 1<sup>st</sup> law 之應用

#### 1. 封閉系統

由能量守恆之觀點可得

(輸入系統淨熱) - (輸出系統之淨功)

= 系統內儲能之淨增加量。

⇒ 數學式 =  $Q - W = \Delta E$

靜止系統 =  $\Delta KE = \Delta PE = 0$ , 則 1<sup>st</sup> law 變成

$$Q - W = \Delta U$$

#### 2. 開放系統:

##### 1) 質量守恆:

(進入控制體積之淨質量) - (離開控制體積之淨質量)

= 控制體積內質量淨增加量

數學式:  $\sum m_i - \sum m_e = (\Delta M)_{ctrl.}$

單位時間之型式 =  $\sum m_i' - \sum m_e' = (\frac{dm}{dt})_{ctrl.}$  (連續方程式) (continuity equation)

Note:

##### 1) 質量流率 ( $\dot{m}$ ) 為

$$\dot{m} = \frac{\rho A V}{\text{面積}} \quad \text{單位時間流過多少質量 (流量)}$$

$$= AV/v = \dot{V}/v$$

##### 2) 若為穩流 (steady flow), 則 C-E 成

$$\frac{dm}{dt} = 0, \quad \sum m_i = \sum m_e$$

##### 3) 若為穩流, 且僅存在單一入出口, 則 C-E 成 (無需加總)

$$\dot{m}_i = \dot{m}_e \Rightarrow \dot{m} \text{ 省略下標}$$

(2) 能量守恆:

- ① 輸入系統之淨熱  $-$  ② 自系統輸出之淨功
- + ③ 進入控制體積之淨質量所帶入之淨能量
- $-$  ④ 離開控制體積所帶走之淨能量
- ⑤ 控制體積內之儲能淨增加量。

⇒ 數學表示式

$$Q - W + \sum E_i - \sum E_e = (\Delta E)_{c.v.}$$

$$Q - W = -\sum E_i + \sum E_e + (\Delta E)_{c.v.}$$

其中  $\sum E_i$  為

$$\sum E_i = \sum (P_i V_i + U_i + \frac{1}{2} m_i V_i^2 + m_i g_i z_i)$$

$= H_i$  焓功

$$\sum E_i = \sum (H_i + U_i + \frac{1}{2} m_i V_i^2 + m_i g_i z_i)$$

單位質量:

$$q - w = h_e - h_i + \frac{1}{2} (V_e^2 - V_i^2) + g (z_e - z_i)$$

暫態系統 = (非穩態)

$(\Delta E)_{c.v.} \neq 0$  控制體積內的儲能隨溫度改變

若乎略系統及入口出口之動位能, 則 1<sup>st</sup> law 成

$$Q - W = \sum h_e m_e - \sum h_i m_i + (m_2 u_2 - m_1 u_1)$$

上式必須配合連續方程式, 聯立求解系統問題。

• 忽略動, 位能變化

封閉系統之輸入熱 & 輸出功之差值 = 系統內能之變化

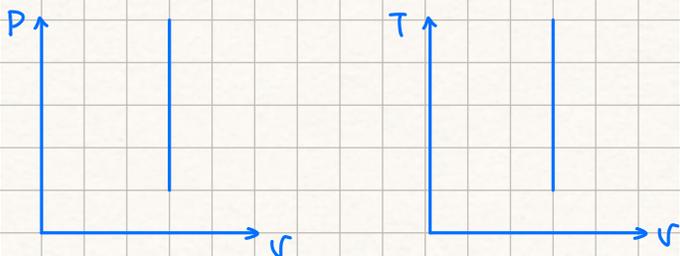
開放系統之輸入熱 & 輸出功之差值 = 系統內焓之變化

### 3-4 封閉系統特殊過程

假設系統功僅存在邊界功

1. 等容過程 ( $dv=0, dV=0$ )

P-V, T-V 圖



$\Rightarrow$  等容 (比容不變)

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0 \quad dV, dV=0$$

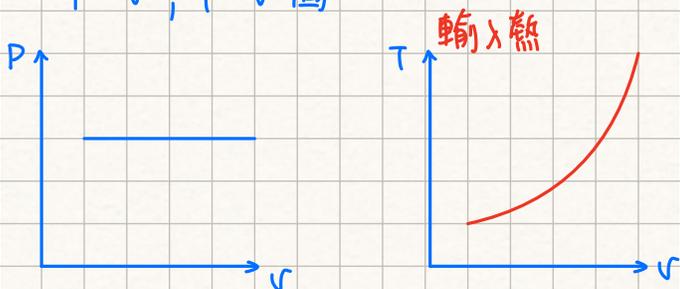
$$Q - \cancel{W} = \Delta U = m \Delta u$$

若為理想氣體, 則

$$W=0, Q = m \Delta u = m C_v \Delta T$$

2. 等壓過程: ( $dp=0$ )

P-V, T-V 圖



考慮物質相變化

活塞 & 大氣壓  
輸入熱 (無彈簧)  
(為使壓力相同, 比容要上升)

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \rightarrow P_1, P_2 \text{ 相同} = P (V_2 - V_1)$$

$$Q - W = \Delta U \Rightarrow Q = (\underline{U_2} - \underline{U_1}) + (\underline{P_2 V_2} - \underline{P_1 V_1})$$

$$Q = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

(封閉 = 輸入熱等於系統焓變化)

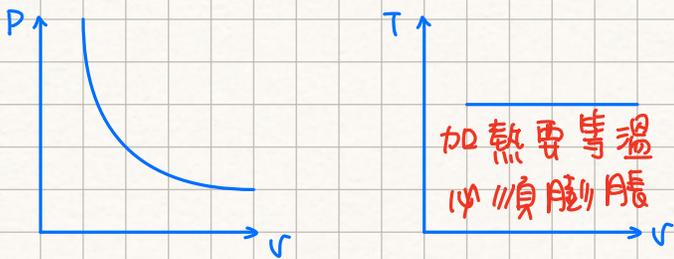
若為 ideal gas =

$$W = P_1 (V_2 - V_1) = m R \Delta T$$

$$Q = m \Delta h = m C_p \Delta T$$

3. 等溫過程: ( $dT=0$ )

P-V & T-U 圖



若為 ideal gas, 則  $PV = \cancel{mRT} = \text{Const.}$   $PV = C$   $P = C/V$   $\rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 = C \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = C \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = C \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{得 } W = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = mRT \ln \frac{V_2}{V_1} = mRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Rightarrow Q - W = \Delta U \Rightarrow Q = \cancel{\Delta U} - W \Rightarrow Q = W$$

4. 多變過程: ( $PV^n = C, PV^n = C$ ) polytropic process

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{1}{1-n} [P_2 V_2 - P_1 V_1] \quad (n \neq 1)$$

若為 ideal gas, 則:

$$\bullet W = \frac{1}{1-n} [P_2 V_2 - P_1 V_1] = \frac{mR}{1-n} \Delta T$$

$$\bullet Q = \Delta U + W = m C_v \Delta T + \frac{mR}{1-n} \Delta T$$

$$Q = m \left( C_v + \frac{R}{1-n} \right) \Delta T \quad (n \neq 1)$$

ideal gas 進行多變過程

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1}$$

Pf. ideal gas =

$$\begin{cases} P_2 V_2 = R T_2 \\ P_1 V_1 = R T_1 \end{cases} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \quad \text{--- } \textcircled{1}$$

對多變過程而言,  $P, V$  之關係為

$$PV^n = C \Rightarrow P_1 V_1^n = P_2 V_2^n \Rightarrow \begin{cases} \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n \\ \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1/n} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{-1/n} \end{cases}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right) \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1/n} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1-1/n} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

Ideal gas 可逆絕熱過程

① 理想氣體 進行 ② 可逆絕熱過程, 若再加上 ③  $C_v, C_p$  為定值

T, P, V 關係

$$PV^n = C$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}$$

其中  $k = \frac{C_p}{C_v}$

P.f.  $PV^k = C$

① ideal gas 進行 ② 可逆絕熱過程 則 1<sup>st</sup> law 微分型式

$$\textcircled{2} \quad \cancel{\delta q} - \cancel{\delta w} = dU \quad \begin{matrix} \nearrow C_v dT \\ \nearrow P dv \end{matrix}$$

$$\Rightarrow -P dv = \cancel{C_v dT} \quad \begin{matrix} \nearrow R/k-1 \\ \nearrow T = \frac{PV}{R} \end{matrix}$$

$$\Rightarrow (k-1)(-P dv) = d(PV)$$

$$\Rightarrow -kP dv + P dV = V dp + P dV$$

$$\Rightarrow -kP dV = V dp \quad (\text{同除 } PV)$$

$$\frac{dp}{p} + k \frac{dV}{V} = 0$$

若 ③  $C_v, C_p$  為定值,  $k = C_p/C_v = \text{const.}$  則上式成 =

$$\int \frac{dp}{p} + k \int \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \ln P + k \ln V = PV^k = C \quad \text{等熵關係式}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} W = \gamma - k [P_2 V_2 - P_1 V_1] = \left[ \frac{R}{\gamma - k} \Delta T \right]_{\text{ideal gas}} \\ q = 0 \text{ 可逆絕熱} \end{array} \right.$$

Note =

(1) 可逆絕熱  $\xrightarrow{\text{必}}$  等熵過程  
 $\xleftarrow{\text{未必}}$

(2) ideal gas 進行等熵過程，且  $C_v, C_p$  為定值，則

$$PV^k = C$$

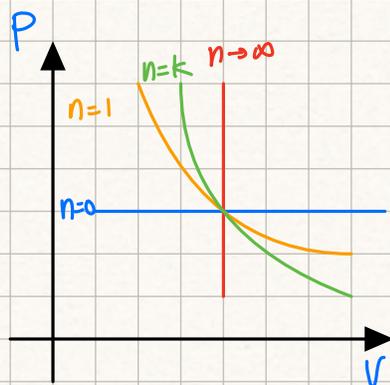
6. 歸納 ( $PV^n = C$ )

(1)  $n=0$ ;  $PV^n|_{n=0} = C$ ;  $P=C$  等壓過程

(2)  $n=1$ ;  $PV^n|_{n=1} = C$ ;  $PV=C$  等溫過程  
 $= mRT$

(3)  $n=k$ ;  $PV^n|_{n=k} = C$ ;  $PV^k=C$  等熵過程

(4)  $n \rightarrow \infty$ ;  $PV^n|_{n \rightarrow \infty} = C$ ;  $V = (C/P)^{1/n} \rightarrow \infty$  等容過程



Note =

(P.f) 對 ideal gas 而言，P-V 圖中等熵線較等溫線“陡”

①  $T = \text{Const.}, PV = C = RT$ ;  $P = C/V = CV^{-1}$

$$\left( \frac{dP}{dV} \right)_T = -CV^{-2} \Rightarrow \frac{-PV}{V^2} = \boxed{\frac{-P}{V}}$$

②  $S = \text{Const.}, PV^k = C$   $P = C/V^k = CV^{-k}$

$$\left( \frac{dP}{dV} \right)_S = -kC(V)^{-k-1} = k \frac{-PV^k}{V^{k+1}} = \boxed{k \frac{P}{V}}$$

$\Rightarrow$  其中  $k$  必定  $> 1$ ，故比較 ①, ② 可得

$$\left| \left( \frac{dP}{dV} \right)_T \right| < \left| \left( \frac{dP}{dV} \right)_S \right|$$

故等熵過程較等溫過程陡峭

(2) 對系統內部加熱系統內溫度必定上升?

未必,

[說明]=對理想氣體, 多變過程中輸入熱

$$Q = m \left( C_v + \frac{R}{\gamma - 1} \right) \Delta T$$

其中  $\left( \frac{R}{\gamma - 1} \right) m (T_2 - T_1)$  為  $W$ , 若輸出功 > 輸入熱 = 降溫

$$\Rightarrow Q = mR \left( \frac{\gamma - 1}{(\gamma - 1)(\gamma - 1)} \right) (T_2 - T_1)$$

討論:

$$+ \quad - \quad - (T_2 - T_1) < 0$$

(1) 若  $\gamma > 1 > \gamma$ , 則  $\frac{+}{++}, (T_2 - T_1) > 0$  對系統加熱  $\rightarrow T_2 > T_1$ , 升溫

(2) 若  $\gamma > \gamma > 1$ , 則  $\frac{+}{+-}, (T_2 - T_1) < 0$  對系統加熱  $\rightarrow T_2 < T_1$ , 降溫

(3) 若  $\gamma > \gamma > 1$ , 則  $\frac{-}{+-}, (T_2 - T_1) > 0$  對系統加熱  $\rightarrow T_2 > T_1$ , 升溫

3-5 開放系統之特殊過程 渦輪, 壓縮, 泵 (M 不固定,  $\gamma$  固定)

$$W_{in} = \int_{P_1}^{P_2} v dp \quad (\text{已知 } v = v(p))$$

1. 等容過程 ( $dv = 0$ )

$$W_{in} = \int_{P_1}^{P_2} v dp = v(p_2 - p_1)$$

若為 ideal gas 則  $W_{in} = v(p_2 - p_1) = R \Delta T$

2. 等壓過程 ( $dp = 0$ )

$$W_{in} = \int_{P_2}^{P_1} v dp = 0$$

3. 等溫過程 ( $dT = 0$ )

若為 ideal gas,  $Pv = RT = \text{Const.}$   $W_{in} = \int_{P_1}^{P_2} v dp = \frac{C}{P} \int_{P_1}^{P_2} dp = C \ln \frac{P_2}{P_1}$

$$C = \frac{P_2}{P_1} = \frac{v_1}{v_2} \quad Pv_1 = P_2 v_2 = C$$

$$W_{in} = P_1 v_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = RT_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = P_1 v_1 \ln \frac{v_1}{v_2} = RT_1 \ln \frac{v_1}{v_2}$$

4. 多變過程 ( $Pv^n = C$ )

$$W_{in} = \int_{P_1}^{P_2} v dp = \frac{1}{1-\frac{1}{n}} (P_2 U_2 - P_1 U_1) \quad n \neq 1,$$

若為 ideal gas, 則

$$W_{in} = \int_{P_1}^{P_2} v dp = \frac{1}{1-\frac{1}{n}} [P_2 U_2 - P_1 U_1] = \frac{R}{1-\frac{1}{n}} \Delta T$$

① Ideal gas 進行了 ② 多變過程, 則 P, T, V 之關係

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}$$

5. Ideal gas 進行可逆絕熱  $PV^k = C$

① Ideal gas 進行 ② 可逆絕熱過程, 若加上 ③  $C_v, C_p$  保持定值,  $T, P, V$  關係

$$PV^k = C$$

$$k = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}$$

P.f.  $PV^k = C$

① ideal gas 進行 ② 可逆絕熱過程 則 1<sup>st</sup> law 微分型式

$$\cancel{\delta Q} - \cancel{\delta W} = dh \Rightarrow C_p dt$$

$-v dp$

$$\Rightarrow v dp = C_p dt \quad \text{轉換同乘 } (k-1)$$

$\frac{C_p}{P^{1/k}}$

$$(k-1)v dp = k d(pv) \Rightarrow (k-1)v dp = k(pdv + vdp) \quad \text{同乘 } v p$$

$$(k-1) \frac{dp}{p} = k \left( \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} \right) \Rightarrow k \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0$$

若  $C_v, C_p$  保持定值,  $C_p, C_v = C$ . 則  $k$  為常數

$$k \int \frac{dv}{v} + \int \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow k \ln v + \ln p = C \Rightarrow PV^k = C$$

## 6. 歸納 ( $PV^n = C$ )

(1)  $n=0$  ;  $PV^n|_{n=0} = C$  ;  $P=C$       等壓過程

(2)  $n=1$  ;  $PV^n|_{n=1} = C$  ;  $PV = C$   
 $= nRT$       等溫過程

(3)  $n=k$  ;  $PV^n|_{n=k} = C$  ;  $PV^k = C$       等熵過程

(4)  $n \rightarrow \infty$  ;  $PV^n|_{n \rightarrow \infty} = C$  ;  $V = (\frac{C}{P})^{1/n}$       等容過程

## 封閉系統經歷一過程之 $U, H, W, Q$

過程	可逆等容	可逆等壓	可逆等溫	可逆絕熱
$PV=nRT$ P, V, T的關係	$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}$	$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$	$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}$	$PV^r = C$ $\frac{T_2}{T_1} = (\frac{V_1}{V_2})^{r-1} = (\frac{P_2}{P_1})^{\frac{r}{1-r}}$ <small><math>r = \frac{C_p}{C_v}</math></small>
$E = \int p dv$ 功 W	0	$P(V_2 - V_1)$	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$nC_v(T_2 - T_1)$
① 熱容量 $C_v, C_p$ ② 1 <sup>st</sup> law Q	$nC_v(T_2 - T_1)$	$nC_p(T_2 - T_1)$	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0
$\Delta E = \int C_v dt$ $\Delta E$	$nC_v(T_2 - T_1)$	$nC_v(T_2 - T_1)$	0	$nC_v(T_2 - T_1)$
$\Delta H = \int C_p dt$ $\Delta H$	$nC_p(T_2 - T_1)$	$nC_p(T_2 - T_1)$	0	$nC_p(T_2 - T_1)$

# Chapter 4 = 熱力學 2<sup>nd</sup> law

目的 = 判別熱傳遞方向性

4.1 第二定律 (2<sup>nd</sup> law)

源自兩個實馬假設

1. Clausius 假說 —— 冷機觀念

建造任意之循環裝置, 只產生使熱由冷體傳向熱體之效應不存在 (熱由高溫傳向低溫)

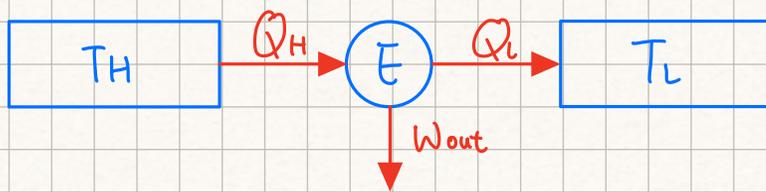
2. Kelvin - Planck 假說.

建造任意之循環裝置, 且僅與單一熱源作熱交換, 而產生對外作功之效應不存在

(1) 熱機: (熱 → 功) (E)

將部分輸入熱轉換成對外作功之機構

示意:

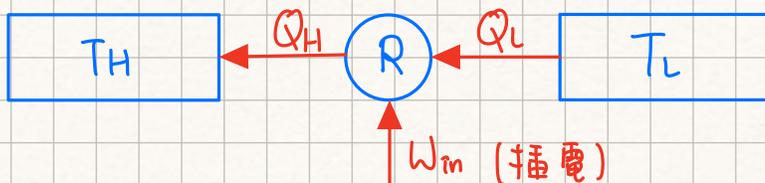


$T_H$ : 高溫熱源  
 $T_L$ : 低溫熱源  
E: 熱機

(2) 冷機: (冷氣) (R)

目的: 為使低溫物體持續保持低溫, 將熱由冷體傳向熱體之機構

示意:

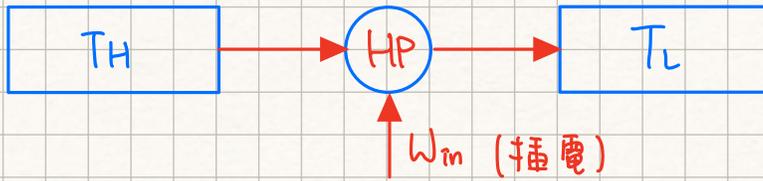


$T_H$ : 高溫熱源  
 $T_L$ : 低溫熱源  
E: 冷機

### (3) 熱泵 (暖爐) (HP)

目的: 為使高溫物體持續保持高溫,  
得熱由冷體傳向熱體之機構

示意:



$T_H$ : 高溫熱儲

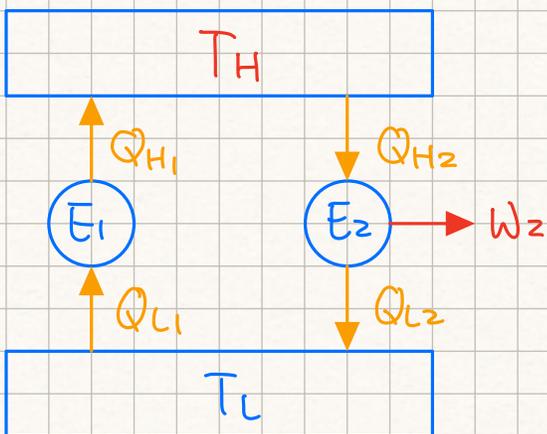
$T_L$ : 低溫熱儲

HP: 熱泵

### 3. Clausius & kelvin-Planck 等效假說

(違反 clausius 即違反 kelvin-Planck)

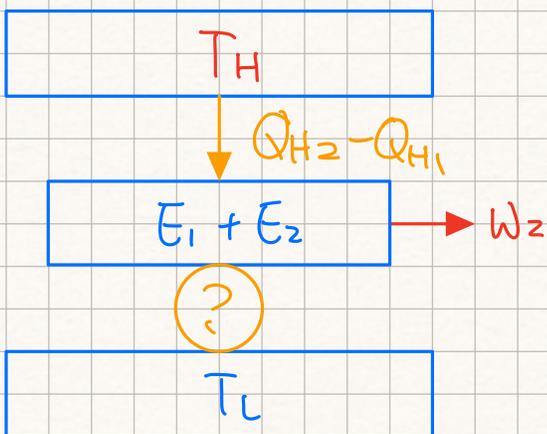
① 建造以下循環裝置



$E_1$  違反 Clausius

$E_2$  符合 kelvin-planck

② 調整使  $Q_{L1} = Q_{L2}$ , 並將  $E_1, E_2$  合併

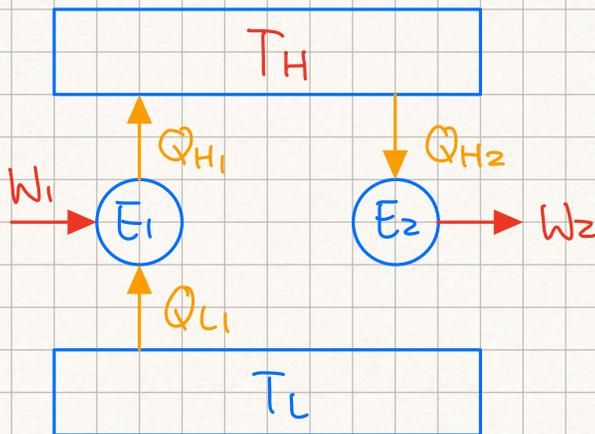


$Q_{H2}$  因包含輸出功  $W_z$ , 故  $Q_{H2} > Q_{H1}$

因僅與單一熱儲作熱交換  
而產生對外作功, 違反 kelvin-planck

(違反 kelvin-Planck 即違反 clausius)

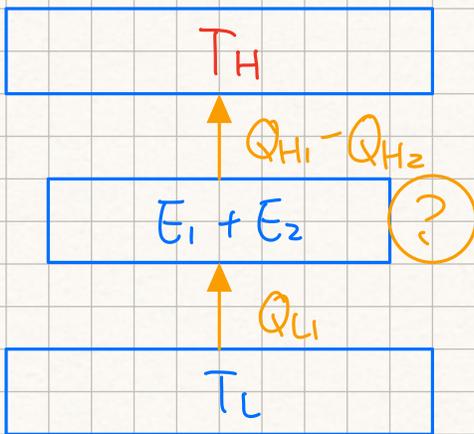
① 建造以下循環裝置



E1 符合 Clausius

E2 違反 kelvin-planck

② 調整使  $W_1 = W_2$ , 並將 E1, E2 合併



$Q_{H1} = W_1 + Q_{L1}$ , 故  $Q_{H1} > Q_{H2}$

③ 因只產生熱由冷體傳向熱體

違反 clausius 假說

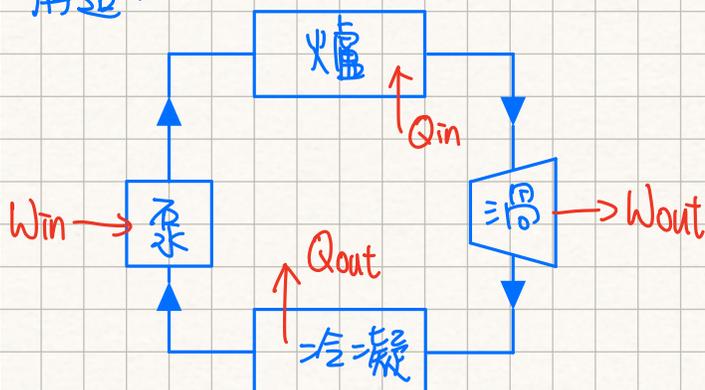
## 4-2 熱機、冷機、熱泵

(熱機 & 熱效率)

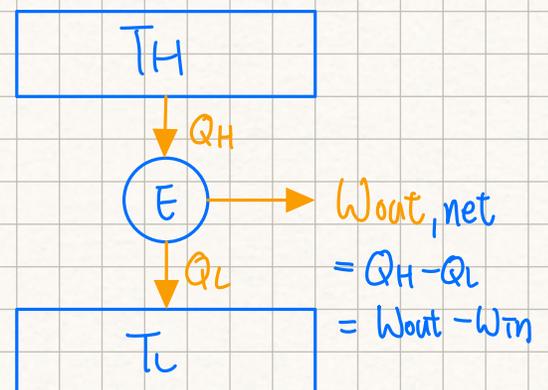
(1) 熱機: (熱 → 功) (E)

將部分輸入熱轉換成對外作功之機構

• 構造:



• 簡圖



(2) 熱效率 =  $\eta$

在循環過程中，輸出淨功 & 輸入淨熱之比值

$$\eta = \frac{W_{out, net}}{W_{in}} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = \frac{1 - Q_L}{Q_H}$$

其中  $0 \leq \eta < 1$  不可能有  $\eta = 1$ ，將違反 kelvin-Planck 假說

$$Q_H > 0, Q_L > 0$$

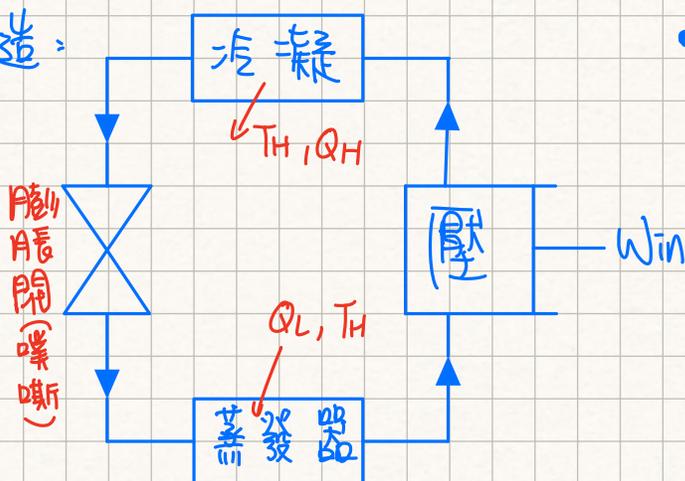
2. 冷機 & 性能係數

(1) 冷機：(冷氣) ②

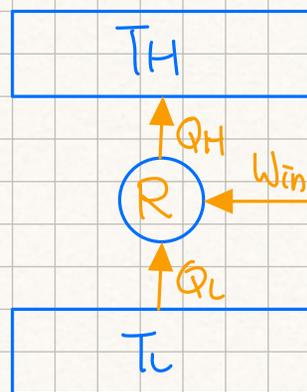
目的：為使低溫物體持續保持低溫，

得熱由冷體傳向熱體之機構

• 構造：



• 簡圖



(2) 性能係數 (COP<sub>R</sub>)

在循環過程中，輸入熱 & 輸入功之比值

$$COP_R = \frac{Q_L}{W_{in}} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1}$$

$$COP \leq 1$$

若 COP<sub>R</sub> 越大，表 Q<sub>L</sub> 越大，自冷凍室

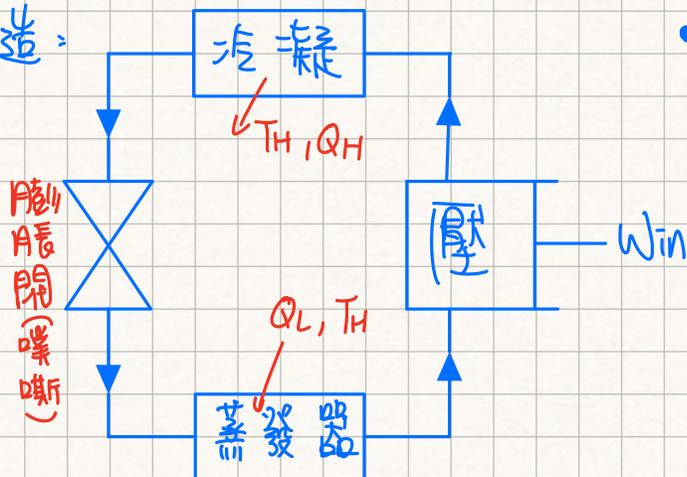
抽走之熱越多，即性能越好

### 3. 熱泵 & 性能係數

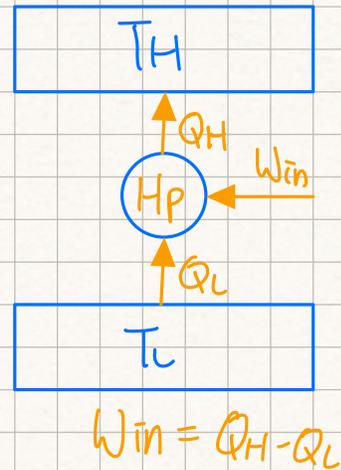
#### (1) 熱泵 (暖爐) (HP)

目的: 為使高溫物體持續保持高溫,  
得熱由冷體傳向熱體之機構

• 構造:



• 簡圖



#### (2) 性能係數 (COP<sub>HP</sub>)

$$COP_{HP} = \frac{Q_H}{W_{in}} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{1 - Q_L/Q_H}$$

其中  $Q_H > Q_L$  得  $Q_H > W_{in}$ , 則

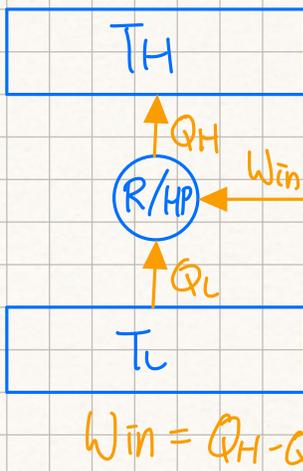
$$\frac{Q_H}{W_{in}} = COP_{HP} > 1$$

① 絕不小於 1

②  $Q_L = 0$  如電暖器... 故  $COP_{HP} = 1$

Note:

P.f.  $COP_{HP} - COP_R = 1$



(1) 能量守恆

$$Q_H = Q_L + W_{in} \quad \text{②} = W_{in}$$

$$\frac{Q_H}{W_{in}} = \frac{Q_L}{W_{in}} + 1 \Rightarrow COP_{HP} - COP_R = 1$$

熱
冷
機  
泵
機
機  
COP<sub>HP</sub>
COP<sub>R</sub>
COP<sub>R</sub>

# 4-3 可逆 & 不可逆過程 (reversible, irreversible process)

## 1. 可逆過程：

系統經歷一過程後，可經由相同路徑使系統與環境回復其初始狀態，則此過程為可逆過程。

## 2. 不可逆過程：

系統經歷一過程後，無法經由相同路徑使系統與環境回復其初始狀態，則此過程為不可逆過程。

3. 最大功過程：(可逆過程亦可稱為最大功過程) 系統經歷一過程後，可經由相同路徑使系統與環境回復其初始狀態，則此過程為可逆過程。

4. 不可逆性：系統經歷過程後，造成此過程不可逆之因素其中包括：

- 1 摩擦
  - 2 自由膨脹
  - 3 有限溫度差熱傳
  - 4 有限壓差
  - 5 不同物質混合
  - 6 化學反應
- 氣球      熱飲放涼      

$P_1$	$P_2$
$P_1 > P_2$	

      糖水混合      燃燒

## 5. 內可逆、外可逆過程：

### (1) 內可逆過程(internally reversible process)

在進行熱力過程中，若系統邊界內無任何不可逆過程，則稱內可逆過程。

### (2) 外可逆過程：(有限溫度差熱傳)

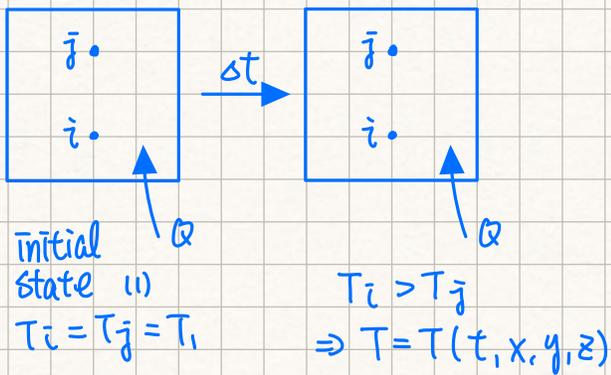
在進行熱力過程中，若系統邊界外無任何不可逆過程，則稱外可逆過程。

### (3) 全可逆過程：

系統經歷一過程後，可經由相同路徑使系統與環境回復其初始狀態，則此過程為可逆過程。

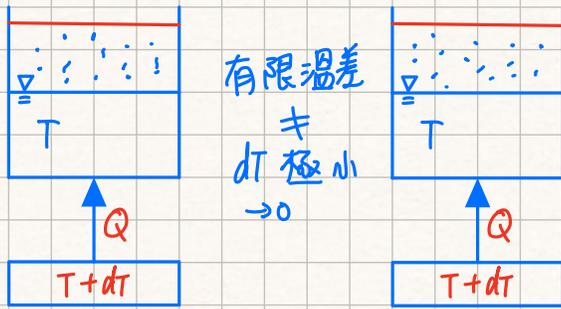
### (4) 準可逆過程：

若系統進行一極緩慢且保持近似平衡之過程，因時間足以使系統內部自動調整各性質，使內部性質在不同位有相同值，則稱為準平衡過程。



得溫度為 時間, 位置函數  
(若火量極小, 則為準平衡過程)  
若為準平衡過程, 則在任意瞬間  
 $T_i = T_j = T(t)$

Note =



⇒ 內不可逆 (x) } 內可逆過程  
 外不可逆 (o) }  
 $\Delta T > dt \Rightarrow$  有限溫差

內不可逆 (x) } 可逆過程  
 外不可逆 (x) }

#### 4-4. Carnot cycle = 卡諾循環 ( $\eta_{\text{carnot}} = \eta_{\text{max}}$ )

卡諾循環為一理想化熱力循環，其所包含之所有過程皆為可逆循環

目的：提供實際熱機的上限值

1. 卡諾熱機 (實際熱機熱效率上限) (卡諾循環)

(1.) 循環過程：(T S T S) 等溫 絕熱 等溫 絕熱

1 → 2 : 可逆等溫膨脹 ( $T_H = T_1 = T_2$ , 輸入熱)

⇒ 降溫, 因此需要輸入熱

2 → 3 : 可逆絕熱膨脹 ( $T_H \rightarrow T_C$ ,  $S_2 = S_3$ )

⇒ 降溫

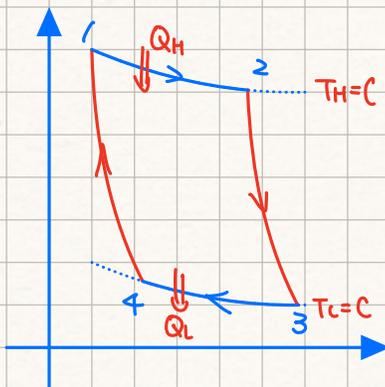
3 → 4 : 可逆等溫壓縮 ( $T_C = T_3 = T_4$ , 輸出熱)

⇒ 升溫, 因此需要輸出熱

4 → 1 : 可逆絕熱壓縮 ( $T_C \rightarrow T_H$ ,  $S_4 = S_1$ )

⇒ 升溫

(2) P-V 圖



1 → 2 可逆等溫膨脹

2 → 3 可逆絕熱膨脹

3 → 4 可逆等溫壓縮

4 → 1 可逆絕熱壓縮

(3) 卡諾循環熱效率 ( $\eta_c$ )

$$\eta_c = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad \eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

## (I) 封閉系統 =

由  $1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4 \equiv 1^{st}$  law 可得

$$\left. \begin{array}{l} \text{能量平衡} \\ \left\{ \begin{array}{l} q_{12} - W_{12} = \Delta U_{12} \\ q_{34} - W_{34} = \Delta U_{34} \end{array} \right. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{0, } T_H = T_1 = T_2 \\ \text{0, } T_C = T_3 = T_4 \end{array} \quad \Delta U = C_V \Delta T \quad \left\{ \begin{array}{l} q_H = W_{12} = R T_H \ln \frac{V_2}{V_1} \\ -q_C = W_{34} = R T_C \ln \frac{V_3}{V_4} \end{array} \right.$$

$$\text{故 } \eta_c = 1 - \frac{q_C}{q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \ln \frac{V_3/V_4}{V_2/V_1}$$

其中由  $2 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 1$  可得

$$\left. \begin{array}{l} \frac{T_2}{T_3} = \frac{T_H}{T_C} = \left( \frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} \\ \frac{T_1}{T_4} = \frac{T_H}{T_C} = \left( \frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \Rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{得}$$

因此 Carnot 熱機 熱效率為  $\eta_c = 1 - \frac{T_C}{T_H}$

## (II) 開放系統 =

由  $1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4 \equiv 1^{st}$  law 可得

$$\left\{ \begin{array}{l} q_{12} - W_{12} = \Delta h_{12} = 0 \\ q_{34} - W_{34} = \Delta h_{34} = 0 \end{array} \right. \quad \Delta h = C_p \Delta T \quad \begin{array}{l} q_H = -W_{12} = R T_H \ln \frac{P_2}{P_1} \\ q_C = W_{34} = R T_C \ln \frac{P_4}{P_3} \end{array}$$

$$\text{故 } \eta_c = 1 - \frac{q_C}{q_H} = 1 - \frac{T_C \ln \frac{P_4}{P_3}}{T_H \ln \frac{P_2}{P_1}}$$

其中由  $2 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 1$  可得

$$\left. \begin{array}{l} \frac{T_2}{T_3} = \frac{T_H}{T_C} = \left( \frac{P_2}{P_3} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \\ \frac{T_1}{T_4} = \frac{T_H}{T_C} = \left( \frac{P_1}{P_4} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{P_2}{P_3} = \frac{P_1}{P_4} \Rightarrow \frac{P_4}{P_3} = \frac{P_1}{P_2} \quad \text{得} \quad \eta_c = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

## 2. 卡諾冷機 (逆卡諾循環) 整個循環相反

(1) 循環過程: (STST) 等熵溫熵溫

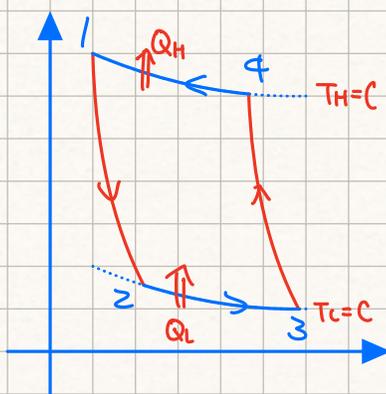
1 → 2: 可逆絕熱膨脹 ( $T_H \rightarrow T_L, S_1 = S_2$ )

2 → 3: 可逆等溫膨脹 ( $T_L = T_2 = T_3$ , 輸入熱)

3 → 4: 可逆絕熱壓縮 ( $T_L \rightarrow T_H, S_3 = S_4$ )

4 → 1: 可逆等溫壓縮 ( $T_H = T_4 = T_1$ , 輸出熱)

(2) P-V圖 (逆卡諾循環)



1 → 2 可逆絕熱膨脹

2 → 3 可逆等溫膨脹

3 → 4 可逆等溫壓縮

4 → 1 可逆等溫壓縮

(3) 性能係數

$$COP_{R,C} = \frac{1}{\frac{T_H}{T_L}} - 1$$

$$COP_R = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L}} - 1$$

(I) 封閉系統 =

由 2 → 3, 4 → 1  $\Sigma$  1<sup>st</sup> law 可得

$$W = PV = RT$$

$$\text{等溫} \left\{ \begin{array}{l} q_{41} - W_{41} = \Delta U \\ q_{23} - W_{23} = \Delta U \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 0, T_H = T_4 = T_1 \\ 0, T_L = T_2 = T_3 \end{array} \quad \Delta U = C_V \Delta T \quad \left\{ \begin{array}{l} -q_H = W_{41} = RT_H \ln \frac{V_4}{V_1} \\ q_L = W_{23} = RT_L \ln \frac{V_3}{V_2} \end{array} \right.$$

其中由 1 → 2, 3 → 4 得

$$\left. \begin{array}{l} \frac{T_4}{T_3} = \frac{T_H}{T_L} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \\ \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_H}{T_L} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$$

因此 Carnot 冷機性能係數為  $\frac{1}{\frac{RT_H \ln \frac{V_4}{V_1}}{RT_L \ln \frac{V_3}{V_2}} - 1} = \frac{1}{\frac{T_H}{T_L} - 1}$

(II) 開放系統 =

由  $2 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 1 \equiv 1^{st} \text{ law}$  得

$$\left\{ \begin{array}{l} \cancel{q_{23}} - \cancel{W_{23}} = \cancel{\Delta h_{23}} \cdot C_{p0T} \\ \cancel{q_{41}} - \cancel{W_{41}} = \cancel{\Delta h_{41}} \cdot C_{p0T} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} q_L = -W_{23} = R T_L \ln \frac{P_2}{P_3} \\ q_H = W_{41} = R T_H \ln \frac{P_1}{P_4} \end{array} \right.$$

因此 Carnot 冷機性能係數為

$$\frac{1}{\frac{R T_H \ln \frac{P_1}{P_4}}{R T_L \ln \frac{P_2}{P_3}} - 1} = \frac{1}{\frac{T_H}{T_L} - 1}$$

2. 卡諾 熱泵 (逆卡諾循環) 整個循環相反

(1) 循環過程: (STST) 等熵 等溫 等熵 等溫

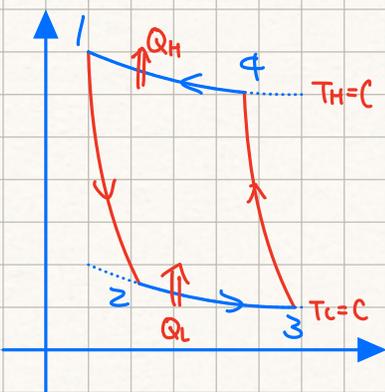
$1 \rightarrow 2$ : 可逆 絕熱膨脹 ( $T_H \rightarrow T_L, S_1 = S_2$ )  
 $\Rightarrow$  降溫

$2 \rightarrow 3$ : 可逆 等溫膨脹 ( $T_L = T_2 = T_3$ , 輸入熱)  
 $\Rightarrow$  降溫, 因此需要輸入熱

$3 \rightarrow 4$ : 可逆 絕熱壓縮 ( $T_L \rightarrow T_H, S_3 = S_4$ )  
 $\Rightarrow T \uparrow$

$4 \rightarrow 1$ : 可逆 等溫壓縮 ( $T_H = T_4 = T_1$ , 輸出熱)  
 $\Rightarrow$  升溫, 要放熱 輸出熱

(2) P-V 圖 (逆卡諾循環)



$1 \rightarrow 2$  可逆絕熱膨脹

$2 \rightarrow 3$  可逆等溫膨脹

$3 \rightarrow 4$  可逆等溫壓縮

$4 \rightarrow 1$  可逆等溫壓縮

(3) 性能係數 將  $Q_L, Q_H, T_L$  代入  $COP_{HP}$  得

$$COP_{HP,C} = 1 / (1 - \frac{T_H}{T_L})$$

$$COP_{HP} = 1 / (1 - \frac{Q_H}{Q_L})$$

Note =

由卡諾原理可得

(1) 卡諾熱機之熱效率與工作流體無關

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

(2) 在兩相同高溫, 低溫熱儲間操作之熱機, 冷機, 熱泵, 具以下關係

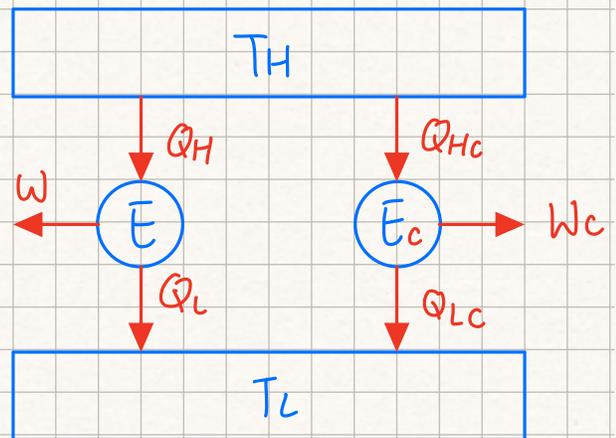
$$\left\{ \begin{array}{l} \textcircled{1} \eta \leq \eta_{rev} = 1 - T_L/T_H \\ \textcircled{2} COP_R \leq COP_{R,rev} = 1/T_L - 1 \\ \textcircled{3} COP_{HP} \leq COP_{HP,rev} = 1/1 - T_L/T_H \end{array} \right.$$

4-5 [卡諾]原理: 與熱效率有關

1. Carnot 1<sup>st</sup> law: (卡諾熱機具最大熱效率)

在兩相同高溫, 低溫熱儲間操作熱機, 其效率不可能大於卡諾熱機之熱效率。

$$\Rightarrow \eta \leq \eta_c$$



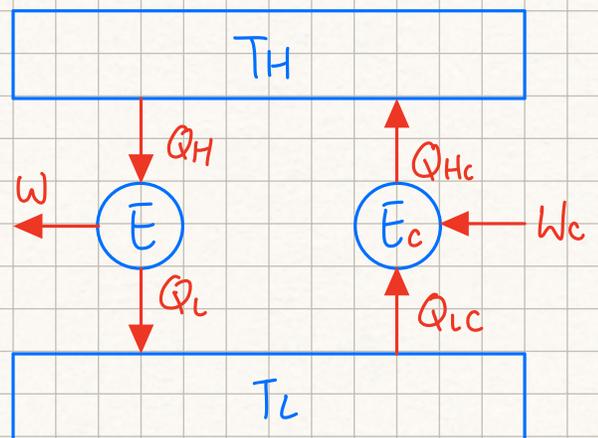
(P.F.)

(1) 建造右圖之循環運轉裝置

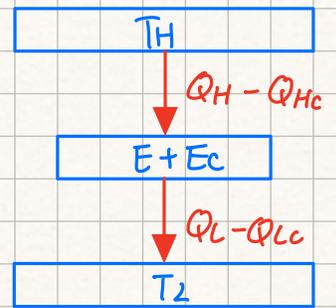
E = 一般熱機

Ec = 將卡諾熱機運轉

之卡諾冷機 (逆卡諾熱機)



(2) 調整使  $W=W_c$ , 並將  $E_c, E$  合併  
 $Q_H - Q_{H,c}$ ,  $Q_L - Q_{L,c}$  向下,  
 不違反 Clausius 假說



(3) 由 Clausius 假說

$$\begin{cases} Q_H - Q_{H,c} \geq 0 \\ Q_L - Q_{L,c} \geq 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Q_H \geq Q_{H,c} \\ Q_L \geq Q_{L,c} \end{cases}$$

(4) 由  $\eta$  之定義可得:

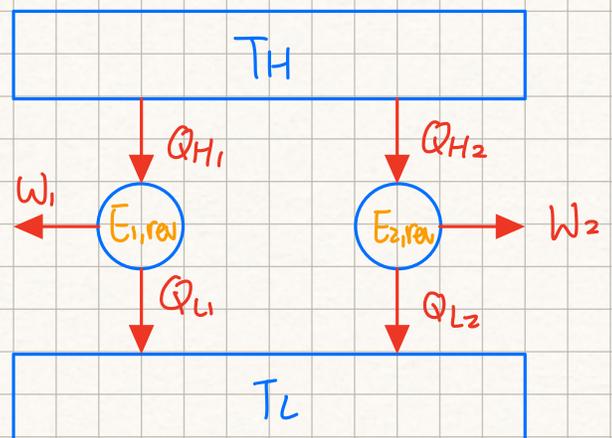
$$\eta = W/Q_H \quad \eta_c = W_c/Q_{H,c} \quad W = W_c, \quad Q_H \geq Q_{H,c}$$

$$\text{得 } \eta \leq \eta_c$$

## 2. Carnot 2<sup>nd</sup> law

在兩相同高溫, 低溫熱儲間操作熱機, 其所有可逆熱機  
 皆具有相同熱效率

$$\eta_{1,rev} = \eta_{2,rev} = \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right)$$



## 3. 熱力學溫標

(1) 建造右圖之循環運轉裝置

由熱效率之定義 & 卡諾原理可得

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = F(T_H, T_L) \quad \text{--- ①}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_H}{Q_L} = f(T_H, T_C) \quad \text{--- ②}$$

其中  $f$  為 待定函數

同理  $\frac{Q_H}{Q_m} = f(T_H, T_m)$

$$\frac{Q_H}{Q_L} = f(T_m, T_C)$$

$$\begin{aligned} \text{因 } \frac{Q_H}{Q_L} &= \frac{Q_H}{Q_m} \frac{Q_m}{Q_L} \Rightarrow f(T_H, T_C) = f(T_m, T_H) f(T_m, T_C) \\ &= \frac{g(T_H)}{\cancel{g(T_m)}} \frac{\cancel{g(T_m)}}{g(T_C)} \end{aligned}$$

得

$$\Rightarrow f(T_H, T_C) = \frac{g(T_H)}{g(T_C)} \quad \text{其中 } g \text{ 為待定函數}$$

由 kelvin 首先以  $T$  取代  $g$ , 即  $g = g(T)$ , 而  $T$  稱 熱力學溫標  
或 凱氏溫標, 或 絕對溫標 代入 ② 可得

$$\frac{Q_H}{Q_L} = f(T_H, T_C) = \frac{T_H}{T_C}$$

代入 ① 可得 可逆熱機 之 熱效率

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad \text{成立於任何工作流體!}$$

# Chapter 5 熵 & 可用能

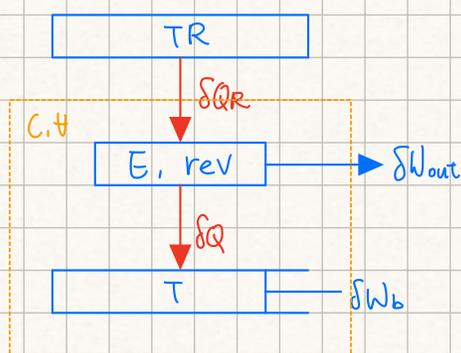
## 5-1 Clausius 不等式

利用不等式判別能量傳遞之方向性,

數:  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

### 1. Clausius 不等式證明

(P.f.) 建造以下“內可逆循環”裝置, 並以虛線為 C.V.



由 1st law 微分型式可得

$$\delta Q_R - \delta W_{net} = dE_{c.v.}$$

其中由熱力學溫標之概念

$$\frac{\delta Q_R}{\delta Q} = \frac{T_R}{T} \Rightarrow \delta Q_R = \frac{T_R}{T} \delta Q$$

代入①並循環積分可得

$$\oint \frac{T_R}{T} \delta Q - \oint \delta W_{net} = \oint dE_{c.v.} \quad \text{0, 諸能 = 狀態函數 (Cycle)}$$

$$\Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{W_{net}}{T_R} \quad T_R > 0$$

由 kelvin-Planck 假設得  $W_{net} \leq 0$ , 代入上式

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \text{為 Clausius 不等式}$$

①  $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$  不可逆    ②  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$  內可逆    ③  $\oint \frac{\delta Q}{T} > 0$  違反 K-P

2. 內可逆循環 (internally reversible cycle) (int, rev)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{int, rev}} = 0$$

3. 不可逆循環 (irreversible cycle) (irr)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{irr}} < 0$$

若將此循環逆轉,  $W_{\text{net}}$  亦不能為負值, 因此在內可逆過程中,  $W_{\text{net}}$  既不可是正值, 亦不為負值, 其值必為 0

4. 不可能運轉循環 (impossible cycle) imp

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{imp}} > 0 \quad \text{其因為違反 Kelvin-Planck 假說}$$

Note =

(P.F) 熱傳必由高溫傳向低溫

$T_1$  建造一循環裝置, 且假設熱傳方向如圖

1<sup>st</sup> law 必與 2<sup>nd</sup> 聯立求解

↓  $Q_1$   
sys  
↓  $Q_2$   
 $T_2$

由 Clausius 不等式可得

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} < 0$$

$$Q_1 > 0 \quad Q_2 > 0$$

其中由 1<sup>st</sup> law 可得  $Q_1 = Q_2$

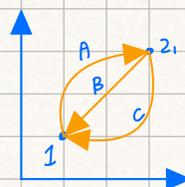
$$Q_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) < 0 \Rightarrow$$

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} < 0, \quad T_2 \leq T_1 \quad \text{得證}$$

5-2 火焯 (s) 當絕對溫度為零, 物質所處之火焯為 0。

$$1. \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{int, rev}} \quad \text{為熱力性質}$$

考慮以下之內可逆循環



由 Clausius 不等式可得

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{int, rev}} = 0$$

$$(1) 1-A \rightarrow 2-B \rightarrow 1$$

$$\int_{1-A}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2-B}^1 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$(2) 1-A \rightarrow 2-C \rightarrow 1$$

$$\int_{1-A}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2-C}^1 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

§ 3-1 儲能函數

比較可得

$$\int_{2-B}^1 \frac{\delta Q}{T} = \int_{2-C}^1 \frac{\delta Q}{T} \quad \text{或} \quad \int_{1-B}^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{1-C}^2 \frac{\delta Q}{T}$$

得  $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} |_{\text{int, rev}}$  為熱力性質

2. 熵 (S)

定義:

$$ds = \frac{\delta Q}{T} |_{\text{int, rev}}$$

故熵為熱力性質

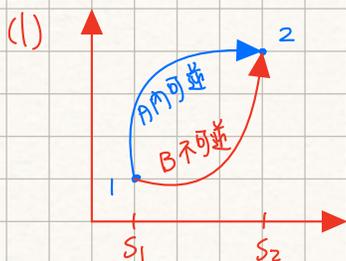
沿內可逆積分可得此過程之熵變化量

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} |_{\text{int, rev}}$$

由於熵為熱力性質, 故任何熱力過程之熵變化

皆可利用固定端點之內可逆過程積分求得

Note:



$$\Delta S_A = \Delta S_B = S_2 - S_1 \quad (\text{只跟初末狀態相關})$$

$$= \int_{1-A}^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{一律由內可逆積分, 無論可逆與否})$$

$$= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S_{\text{irr}} \neq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} |_{\text{irr}}$$

(2) 如何求  $\Delta S$ ? 沿內可逆過程積分 (無論可逆與否)

(3) 若一系統經一循環, 則  $\Delta S = 0 \quad \oint dx = 0$  (熱力性質, § 1.8)

### 3. 熱力學 3<sup>rd</sup> law

當溫度為絕對零度時，則物質所處之熵為零。

Note

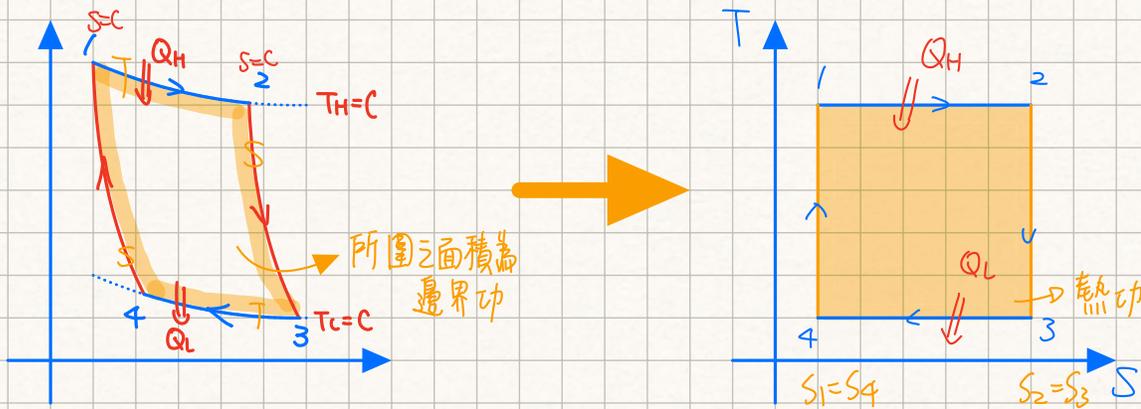
(1) 熵 (s) 可類比於 比容 (v) 內能 (u) 焓 (h) 之方式查表求得

⇒ 比容, 內能, 焓, 熵 皆可查表

### 5-3 可逆過程之溫-熵圖

卡諾循環

考慮卡諾循環, 其 P-v, T-s 圖分別為



$$ds = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \text{輸入熱, 部分熵介由熱傳帶入系統}$$

⇒ 輸出熱, 部分熵介由熱傳帶出系統

(1) 輸入熱, 輸出淨功

(1) 熱傳量

由於卡諾循環皆為可逆過程, 故由熵之定義可得

$$ds = \frac{\delta Q}{T} |_{\text{int, rev}}$$

上式沿內可逆過程積分可得此過程之輸入熱。

$Q = \int T ds =$  溫熵圖曲線下面積 (已知  $T = T(s)$ ) 然而通常 s 沒辦法給

上式成立於內可逆過程, 而不可逆過程之熱, 則須使用 1<sup>st</sup> law 求解

(2) 熱率法 = (by 圖)

① 1-2 = 等溫 = (T = T<sub>H</sub>)

$$Q_{12} = \int_{S_1}^{S_2} T ds = T_H \int_{S_1}^{S_2} ds = T_H (S_2 - S_1) = Q_H$$

得輸入熱流  $Q_H = T_H (S_2 - S_1)$

② 3-4 等溫 = (T = T<sub>L</sub>)

$$Q_{34} = \int_{S_3}^{S_4} T ds = T_L \int_{S_3}^{S_4} ds = T_L (\cancel{S_4} - \cancel{S_3}) = -Q_C$$

得輸入熱流  $Q_C = T_L (S_2 - S_1)$

(3) 輸出淨功 =

由能量守恆可得

$$W_{out, net} = Q_H - Q_C = T_H (S_2 - S_1) - T_L (S_2 - S_1)$$

$$W_{out, net} = T_H (S_2 - S_1) - T_L (S_2 - S_1)$$

得証溫熵圖所圍之面積為熱功

(4) 熱效率 = (rev) ( $\eta_{rev}$ )

$$\eta_{rev} = \frac{W_{out, net}}{Q_H} = \frac{T-S \text{ 圖所包圍之面積}}{T-S \text{ 圖曲線下之面積}} = \frac{(T_H - T_L)(S_2 - S_1)}{T_H (S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

2. 可逆絕熱 必為等熵過程

由於過程 2-3 & 4-1 為可逆絕熱, 由熵之定義

$$ds = \frac{\delta Q}{T} \Big|_{int, rev} \Rightarrow ds = 0$$

$$\begin{cases} \Delta S_{23} = S_3 - S_2 = 0 \\ \Delta S_{41} = S_1 - S_4 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} S_2 = S_3 \\ S_4 = S_1 \end{cases} \text{ (等熵過程)}$$

其外可逆可能

可逆過程

≠

可逆絕熱

=

內可逆絕熱

外可逆

① ∞ 小溫差 + 熱傳  
② 有限溫差 + 絕熱

有限溫差 + 熱傳 = 外不可逆

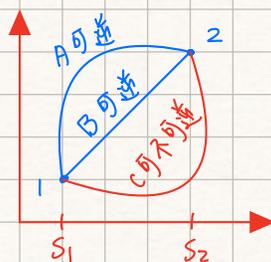
## 5-4 熵增原理 2<sup>nd</sup> law

1.  $\Delta S$  與  $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$  之關係:

考慮以下循環過程

由 Clausius 不等式可得

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$



(1)  $1 \xrightarrow{A} 2 \xrightarrow{B} 1 \Rightarrow$  內可逆

$$\int_{1-A}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2-B}^1 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

(2)  $1 \xrightarrow{A} 2 \xrightarrow{C} 1$  未知是否可逆

$$\int_{1-A}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2-C}^1 \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{① } = 0 \text{ 可逆} \\ \text{② } < 0 \text{ 內可逆} \end{array}$$

比較 (1), (2) 得

$$\int_{1-A}^2 \frac{\delta Q}{T} \geq \int_{2-C}^1 \frac{\delta Q}{T} \quad \text{或} \quad \int_{1-B}^2 \frac{\delta Q}{T} \geq \int_{1-C}^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{更改始末編號})$$

代入熵之定義可得

$$\int_1^2 ds \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \begin{array}{l} \text{C 為不可逆} \\ \text{因此不寫} \end{array} \quad \Rightarrow \quad ds \geq \left( \frac{\delta Q}{T} \right)$$

其中上式符號成立條件 ① 等於  $\Rightarrow$  可逆

② 大於  $\Rightarrow$  不可逆

$$\Rightarrow \int_1^2 ds = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{rev}} \quad \Rightarrow \text{是否可逆, 皆沿內可逆積分}$$

||

$$\int_1^2 ds > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{irr}} \quad \Rightarrow \text{不可逆熵變化不等於不可逆過程積分}$$

## 2. 熵生成量 ( $S_{\text{gen}}$ )

在不可逆過程中, 部份熵得藉由系統, 環境之不可逆性而生成出來

得此不可逆性生成出來之值, 稱熵生成量。而此值即為上式成等式之差值

$$ds = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{gen} \quad \text{--- ①}$$

比較上式可得

$$S_{gen} \geq 0$$

$S$  在不可逆過程只會增加，不會減少  
 $S_{gen} \geq 0$ , 微小量大的等於零，積分而是

上式符號成立條件 ① 大於 = 不可逆過程

② 等於 = 可逆過程

③ 小於 = 違反 2<sup>nd</sup> law, 不可逆發生  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

封閉系統中，吾人將熱由系統傳遞至環境，而使系統之熵減少，但若此過程伴隨著內部存之不可逆性，使熵值增加。若此二因素造成熵值消長相等時，則此過程保持等熵，換言：雖保持等熵過程，卻不為可逆絕熱過程。

### 3. 熵增原理 (2<sup>nd</sup> law)

此原理即為 2<sup>nd</sup> law 在定量分析之數學方程式

(1) 一般式

將  $ds = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{gen}$  積分

$$\int_1^2 ds = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_1^2 \delta S_{gen}$$

Reynold Transport Theorem

$$\left(\frac{DB}{Dt}\right)_{sys} = \iiint_{c.v.} b(\rho V) + \oint_{c.s.} b(\rho \vec{v} \cdot d\vec{A})$$

淨流出率

$$\begin{aligned} \Rightarrow S_{gen} &= \int_1^2 ds - \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \\ &= (\Delta S)_{sys} + \sum S_e - \sum S_i - \sum \frac{Q_{in}}{T_{in}} \quad \text{輸入系統熱} \\ &= (\Delta S)_{sys} + \left[ \sum S_e - \sum S_i + \sum \frac{Q_{in}}{T_{in}} \right] \\ &= (\Delta S)_{surr} \quad \text{以環境而言} \end{aligned}$$

$$S_{gen} = (\Delta S)_{sys} + (\Delta S)_{surr} \geq 0$$

(2) closed system

$$(\Delta S)_{sys} = S_2 - S_1 = \Delta S$$

$$(\Delta S)_{surr} = \sum \frac{Q_e}{T_e} - \sum \frac{Q_i}{T_i} + \sum \frac{Q_{in}}{T_{in}} \quad \text{無入出口}$$

$\Rightarrow$  故 2<sup>nd</sup> law 成

$$S_{gen} = \Delta S + \sum \frac{Q_{in}}{T_{in}}$$

(3) Opened system =

2<sup>nd</sup> law 為

$$S_{gen} = (\Delta S)_{sys} + \sum S_e - \sum S_i + \sum \frac{\dot{Q}_n}{T_n}$$

若為 Steady flow, 則 2<sup>nd</sup> law 為

$$\dot{S}_{gen} = \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_i s_i + \sum \frac{\dot{Q}_n}{T_n}$$

若僅存單一出口, 則 2<sup>nd</sup> law 為

$$\dot{S}_{gen} = \dot{m}_e (s_e - s_i) + \sum \frac{\dot{Q}_n}{T_n} \Rightarrow (s_{gen} = (s_e - s_i) \sum \frac{\dot{Q}_n}{T_n})$$

## 5-5 關於焓之熱力關係式

1. 靜止系統:

靜止系統之 1<sup>st</sup> law 微量型式為

$$\delta Q - \delta W = dU + \cancel{KE} + \cancel{PE} \quad \text{靜止系統, } 0$$

對簡單壓縮之可逆過程而言, 熱、功分別為

$$\begin{cases} \delta Q = T ds \\ \delta W = P dV \end{cases}$$

將上兩式代入 1<sup>st</sup> law 中可得

$$T ds - P dV = dU \Rightarrow dU + P dV = T ds$$

2. Gibbs equation =

由焓之定義 =

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + P dV + V dP$$

將上式改寫成

$$dH = V dP + T ds$$

則可整理成

$$\begin{cases} T ds = dH - V dP \\ T ds = dU + P dV \end{cases}$$

(兩式相依) 成立於 靜止之簡單壓縮  
或封閉系統

## 5-6. 固液體之焓變化量

$$dU=0$$

對不可壓縮物而言,  $C_p = C_v = \text{Const}$ ,  $dU=0$ , 則 Gibbs equation 成

$$Tds = dU + PdV \Rightarrow dU = CdT$$

$$\Rightarrow ds = \frac{CdT}{T} \quad \text{積分可得}$$

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad \text{其中: } T_2 \text{ 之求法必與 1st law 聯立求解。}$$

## 5-7 理想氣體焓變化

1. 已知  $T, U$

由 Gibbs equation 可得

$$Tds = du + PdV$$

$$\Rightarrow ds = \frac{du}{T} + \frac{PdV}{T}$$

由狀態方程式 & 內能關係式代入

$$PV = RT$$

$$du = C_v dT$$

$$ds = \frac{C_v dT}{T} + \frac{R}{V} dV \quad \text{其中 } C_v = \text{Const} \quad \text{則積分可得}$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

成立條件 = ① 理想氣體 ② 比熱為常數

2. 已知  $T, P$

由 Gibbs equation 可得

$$Tds = dh - VdP$$

$$\Rightarrow ds = \frac{dh}{T} - \frac{VdP}{T}$$

由狀態方程式 & 焓關係式代入

$$PV = RT$$

$$dh = C_p dT$$

$$ds = \frac{C_p dT}{T} - \frac{R}{P} dP \quad \text{其中 } C_p = \text{Const} \quad \text{則積分可得}$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

成立條件 = ① 理想氣體 ② 比熱為常數

3. 等熵過程  $T, P, V$  之關係  
 $ds=0$

在等熵過程中, 熵變化量成

$$\begin{cases} 0 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ 0 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \end{cases}$$

其中  $C_v = \frac{R}{k-1}$ ,  $C_p = \frac{kR}{k-1}$   $T \ll T_0$

$$\Rightarrow \begin{cases} 0 = \frac{1}{k-1} \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \\ 0 = \frac{k}{k-1} \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1} \end{cases}$$

且將  $(k-1)$  消掉

$$\Rightarrow \begin{cases} 0 = \ln \frac{T_2}{T_1} + (k-1) \ln \frac{V_2}{V_1} \\ 0 = \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{(k-1)}{k} \ln \frac{P_2}{P_1} \end{cases}$$

移項

$$\Rightarrow \begin{cases} \ln \frac{T_2}{T_1} = - (k-1) \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} \\ \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{(k-1)}{k} \ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \end{cases}$$

兩邊同乘 EXP

$$\Rightarrow \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1}$$

⇒ 理想氣體進行等熵過程, 且比熱保持定值  
溫度, 壓力, 比容之關係

$$\left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1}$$

成立條件 = ① 理想氣體 ② 比熱為常數 ③ 等熵過程

Note =

(1) 若  $C_p = C_p(T)$ ,  $C_v = C_v(T)$ , 則定義

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = S_2^\circ - S_1^\circ$$

將  $ds = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$  積分可得

$$\Delta S = S_2^\circ - S_1^\circ - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{比熱} \neq \text{常數}) \text{查性質表}$$

(2) 理想氣體進行等熵過程, 且比熱保持定值

則  $P, V$  之關係

$$PV^k = C$$

由 Gibbs equation

$$Tds = du + Pdv$$

$$\Rightarrow 0 = C_v dT + Pdv \quad C_v = \frac{R}{k-1}, \quad T = \frac{PV}{R}$$

$$= \frac{R}{k-1} dT + Pdv$$

$$= d(PV) + (k-1)Pdv$$

$$= \cancel{Pdv} + VdP + (k-1)\cancel{Pdv} \quad \text{同除 } PV$$

$$\Rightarrow 0 = \frac{dP}{P} + \frac{k}{V} dV$$

若  $C_p, C_v$  保持定值,  $k = \frac{C_p}{C_v} = \text{Const.}$  則上式成

$$\int \frac{dP}{P} + k \int \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow \ln P + k \ln V = \ln C$$

$$\Rightarrow \ln (PV)^k = \ln C$$

$$\Rightarrow PV^k = C \quad \#$$

## 5-8 可逆穩流過程

在穩流過程中，單位質量之 1<sup>st</sup> law 為

$$q - w = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) + g(z_2 - z_1)$$

若此過程中亦為可逆絕熱 ( $q=0, ds=0$ ) 視為等熵過程。

則由 Gibbs equation 可得

$$T ds = dh - v dp \quad \text{積分可得}$$

$$\int_{h_1}^{h_2} dh = \int_{P_1}^{P_2} v dp$$

假設工流體為不可壓縮物質 ( $v_1 = v_2$ ) 則上式可得

$$h_2 - h_1 = v_2 P_2 - v_1 P_1$$

代入 1<sup>st</sup> law 可得

$$-w_{rev} = P_2 v_2 - P_1 v_1 + \frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) + g(z_2 - z_1)$$

若系統不作功,  $w_{rev} = 0$ , 則上式成

$$P_2 v_2 + \frac{1}{2} V_2^2 + g z_2 = P_1 v_1 + \frac{1}{2} V_1^2 + g z_1$$

⇒ Bernoulli equation (能量守恒方程式, C-E)

5-9 穩流絕熱之效率  $[0 \leq \eta < 1]$  大的放分母, 小的放分子

1. 渦輪機等熵效率 (輸出功最大)

$$\eta_T = \frac{W_T}{W_{T,s}}$$

其中:  $W_{T,s}$  為等熵過程輸出功

$W_T$  為實際過程輸出功

2. 壓縮機等熵效率 (輸入功最小)

$$\eta_c = \frac{W_{c,s}}{W_c}$$

其中:  $W_{c,s}$  為等熵過程輸入功

$W_c$  為實際過程輸入功

3. 泵之等熵效率 (輸入功最小)

$$\eta_p = \frac{W_{p,s}}{W_p}$$

其中:  $W_{p,s}$  為等熵過程輸入功

$W_p$  為實際過程輸入功

4. 噴嘴之等熵效率 (加速裝置)

$$\eta_n = \frac{\frac{1}{2} m V^2}{\frac{1}{2} m V_s^2} = \frac{V^2}{V_s^2} \quad (\text{動能觀點})$$

其中:  $V_s$  為等熵過程速度

$V$  為實際過程速度

5-10 可用能 & 可逆功

1. 可用能 (exergy) = 可用性, 火用

系統進行一可逆過程, 最終達到死態, 則系統所作之功 (最大極限)

Note:

死態 = 系統與環境狀態相同, 則稱系統達到死態。

2. 有用功 (useful work,  $W_u$ )

系統對外作功, 扣除抵抗環境所作功之差值, 稱有用功

$$W_u = W - P_0 (V_2 - V_1)$$

Note:

對系統體積不變而言, 有用功等於輸出功

$$W_u = W - \cancel{P_0 (V_2 - V_1)}; (V_2 - V_1)$$

3. 可逆功 & 可逆性

(1) 可逆功 (reversible work,  $W_{rev}$ )

在可逆過程中, 系統所作之有用功

$$W_{rev} = W_u \Big|_{S_{gen}=0}$$

可逆過程

if ① 輸出功 = Max 有用功

② 輸入功 = Min 有用功

(2) 不可逆性 (I)

可逆功與有用功之差值

$$I \equiv W_{rev} - W_u$$

亦稱損失功, 可用能之消滅量

Note:

(i) 若末狀態為死態, 則可逆功為可用能 ( $W_{rev} = W_u$ )

可逆功 = 最大有用功

可用能 = 最大極限有用功

(ii) 若  $I = 0$ , 則此過程為可逆過程, 沒有“不可逆性”。

4. 封閉系統:

(1) 輸出功 & 熵之關係

由 1<sup>st</sup> law & 2<sup>nd</sup> law 可得

$$\begin{cases} Q - W = \Delta U \\ S_{gen} = \Delta S + \sum \frac{Q_n}{T_n} \end{cases} \text{ (封閉的)}$$

若系統僅與單一熱儲 ( $T_0$ ) 作熱傳, 則成

$$S_{gen} = S_2 - S_1 + \frac{Q_0}{T_0}$$

$$\Rightarrow Q = T_0(S_2 - S_1) - T_0 S_{gen}$$

代入  $Q - W = \Delta U$

$$T_0(S_2 - S_1) - T_0 S_{gen} - W = \Delta U$$

故 S, W 關係式

$$W = (U_1 - U_2) - T_0(S_1 - S_2) - T_0 S_{gen}$$

## (2) 有用功 & 可用功

### ① 有用功 ( $W_u$ )

$$W_u = W + P_0 (V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow W_u = (U_1 - U_2) + P_0 (V_1 - V_2) - T_0 (S_1 - S_2) - T_0 S_{gen}$$

造成路徑函數之因素

### ② 可用功 ( $W_{rev}$ ) 點函數

$$W_{rev} = W_u |_{S_{gen}=0}$$

(1-2)  $\Rightarrow$  高 potential  $\rightarrow$  低 potential

$$\Rightarrow W_{rev} = (U_1 - U_2) + P_0 (V_1 - V_2) - T_0 (S_1 - S_2)$$

(僅與初末狀態有關)

## (3) 可用能 & 不可逆性

### ① 可用能 ( $\Phi$ )

定義:  $\Phi \equiv W_{rev} |_{state=dead}$

$$\Phi = (U - U_0) + P_0 (V - V_0) - T_0 (S - S_0)$$

其中下標者為死態之性質，無下標者為初狀態之性質

### ② 不可逆性 ( $I$ )

$$I = T_0 S_{gen}$$

Note =

由以上三命析可得,  $W_{rev}$  &  $\Phi$  之關係

$$W_{rev} = \Phi_1 - \Phi_2$$

## 5. 穩流開放系統 (狀態不隨時間改變)

### (1) 輸出功 & 熵之關係

由 1<sup>st</sup> law & 2<sup>nd</sup> law 可得

$$\begin{cases} \dot{Q} - \dot{W} = \sum \dot{m}_e (h_e + \frac{1}{2} V_e^2 + g z_e) - \sum \dot{m}_i (h_i + \frac{1}{2} V_i^2 + g z_i) \\ \dot{S}_{gen} = \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_i s_i + \sum \frac{\dot{Q}_n}{T_n} \end{cases}$$

若系統僅與單一熱儲 (T<sub>0</sub>) 作熱傳, 則成

$$\dot{S}_{gen} = \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_i s_i + \sum \frac{\dot{Q}}{T_0}$$

$$\Rightarrow \dot{Q} = \sum \dot{m}_e s_e T_0 - \sum \dot{m}_i s_i T_0 - T_0 \dot{S}_{gen}$$

代入  $\dot{Q} - \dot{W}$  可得 功, 熵之關係為:

$$\begin{aligned} \dot{W} &= \sum \dot{m}_i (h_i + \frac{1}{2} V_i^2 + g z_i - T_0 s_i) \\ &\quad - \sum \dot{m}_e (h_e + \frac{1}{2} V_e^2 + g z_e - T_0 s_e) - T_0 \dot{S}_{gen} \end{aligned}$$

若僅存在單一入口出口, 則上式成  
C-E  $\Rightarrow \dot{m}_e = \dot{m}_i = \dot{m}$

$$\dot{W} = \dot{m} \left[ (h_i - h_e) + \frac{1}{2} (V_i^2 - V_e^2) + g (z_i - z_e) - T_0 (s_i - s_e) \right] - T_0 \dot{S}_{gen}$$

### (2) 有用功 & 可逆功

#### ① 有用功 (W<sub>u</sub>)

$$W_u = \dot{W}$$

#### ② 可逆功 (W<sub>rev</sub>)

$$W_{rev} = W_u |_{\dot{S}_{gen}=0}$$

$$= \dot{m} \left[ (h_i - h_e) + \frac{1}{2} (V_i^2 - V_e^2) + g (z_i - z_e) + T_0 (s_i - s_e) \right] - T_0 \dot{S}_{gen}^0$$

### (3) 流可用能 & 不可逆性

#### ① 流可用能 ( $\psi$ ) 出口成死態

定義:  $\psi \equiv \dot{W}_{rev} |_{出口=死態}$

$$\psi = (h - h_0) + \frac{1}{2}V^2 + gz - T_0(S - S_0)$$

其中下標0者為死態之性質量，並將環境之高度與速度假設為0

$$z_0 = 0; V_0 = 0$$

#### ② 不可逆性 (I):

$$\dot{I} = \dot{W}_{rev} - \dot{W}_u = T_0 \dot{S}_{gen}$$

由上二式分析可得  $\dot{W}_{rev}$  與  $\psi$  之關係

$$\dot{W}_{rev} = \dot{m}(\psi_i - \psi_e)$$

# 第六章 空氣與蒸汽動力循環

## ▼ 冷空氣標準循環

- 工作流體皆視為理想氣體
- 以輸入熱取代燃燒過程
- 以輸出熱取代排氣過程
- 將系統視為穩定進排氣之封閉系統
- 所有過程皆為內可逆過程
- 比熱皆視為常數

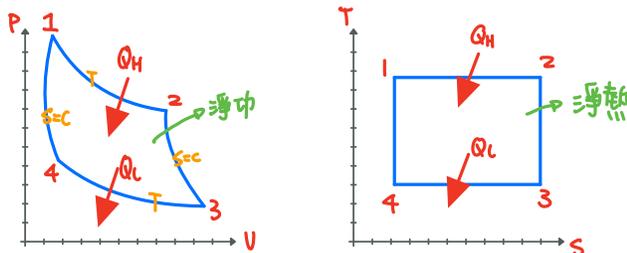
## ▼ 可逆過程

系統經歷一過程後，可經由相同路徑使系統與環境恢復其初始狀態，稱為可逆過程

## ▼ Carnot cycle (4-4 review) (5-3)

TSTS (先做膨脹)

- 1-2 可逆等溫膨脹
- 2-3 可逆絕熱膨脹
- 3-4 可逆等溫壓縮
- 4-1 可逆絕熱壓縮

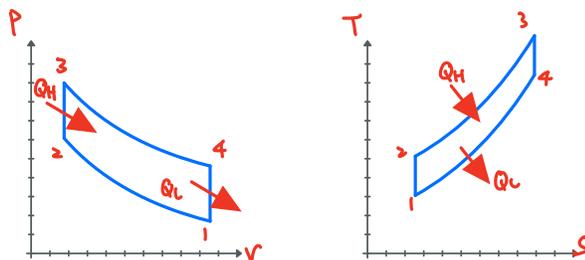


## ▼ Otto cycle

活花點火四行程

SVSV

- 1-2 等熵壓縮
- 2-3 等容加熱
- 3-4 等熵膨脹
- 4-1 等容放熱



$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{k-1}}$$

▼ 平均有效壓力 MEP

與真實循環之淨輸出功等值之平均壓力 (實際淨輸出功 / 最大體積 - 最小體積)

$$MEP = \frac{W_{out, net}}{V_{max} - V_{min}} = \frac{W_{out, net}}{v_{max} - v_{min}}$$

▼ Diesel cycle

壓縮點火二行程

SPSV

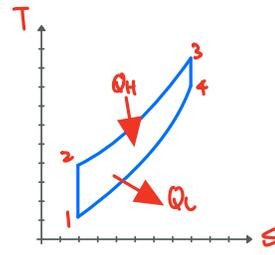
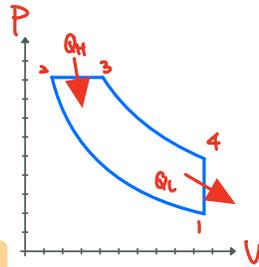
1-2 等熵壓縮

2-3 等壓加熱

3-4 等熵膨脹

4-1 等容放熱

$$\frac{P_4}{P_3} = \frac{P_2}{P_1}$$



$$\eta = 1 - \frac{1}{r_c^{k-1}} \left[ \frac{r_c^k - 1}{k(r_c - 1)} \right]$$

▼ Ericsson cycle

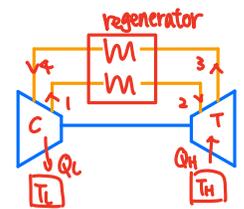
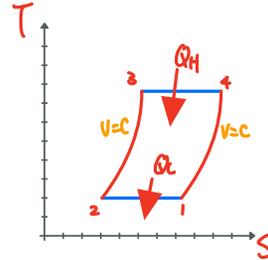
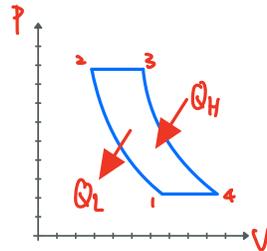
TPTP

1-2 等溫壓縮放熱

2-3 等壓再生加熱

3-4 等溫膨脹放熱

4-1 等壓再生放熱



壓縮機-再生器-渦輪機-再生器

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

▼ Stirling cycle

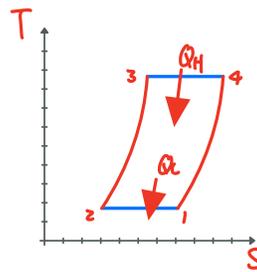
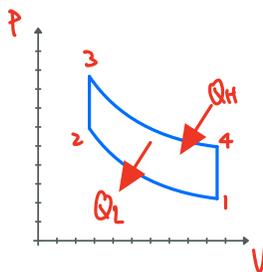
TVTV

1-2 等溫壓縮放熱

2-3 等容再生吸熱

3-4 等溫膨脹放熱

4-1 等容再生放熱



壓縮機-再生器-渦輪機-再生器

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

▼ Define regeneration and cogeneration

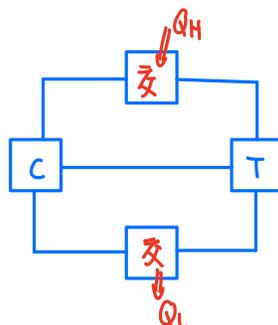
Regeneration (再生)：將欲排放之廢熱重新引入系統，以降低所需之輸入熱

Cogeneration (共生)：自同一裝置中，產生兩種以上之能量形式

▼ Brayton cycle

SPSP

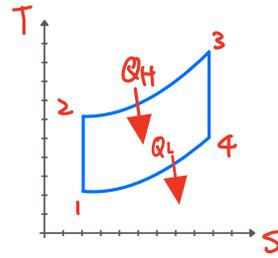
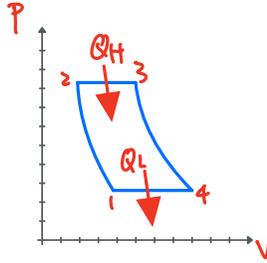
1-2 等熵壓縮



2-3等壓加熱

3-4等熵膨脹

4-1等壓放熱



$$\eta = 1 - \frac{1}{r_p^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}$$

壓縮機-熱交換器-渦輪機-熱交換器

壓縮機-熱交換器-渦輪機-熱交換器

#### ▼ Ratio of back work

在循環過程中，輸入功與輸出功之比值

$W(in)/W(out)$

因為氣體壓縮比大於液體壓縮比，因此氣體所需輸入功大於液體所需之輸入功，代入回功比可得氣體回功比小於液體回功比

#### ▼ Carnot蒸氣循環

SPSP

1-2可逆等熵膨脹

2-3可逆等壓排熱

3-4可逆等熵壓縮

4-1可逆等壓加熱

##### ▼ 不切實際之分析

- 兩相共存區 $T_H$ 與 $T_L$ 溫差極小
- 渦輪機出口之乾度必須 $\leq 0.9$
- 無法精準控制放熱末狀態

#### ▼ Rankine cycle

有相變化曲線

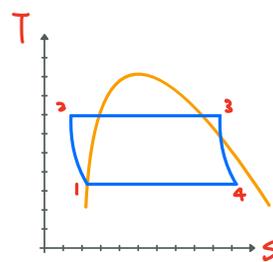
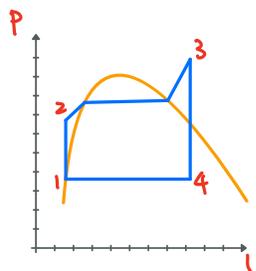
SPHP

1-2等熵壓縮

2-3等壓（氣化）加熱

3-4等熵膨脹

4-1等壓（凝結）放熱



#### ▼ 提高Rankine 效率方法

- 降低渦輪機出口壓力（面積下部增加）

缺點：渦輪出口乾度下降

- 提高鍋爐內壓力（面積向上增加）

缺點：渦輪出口乾度降低

- 提高鍋爐出口溫度（面積向右增加）

缺點：考慮渦輪機葉片耐熱溫度

- ▼ 為何 reheat Rankine cycle 即使只增加微小熱效率，依然必要  
因為提高鍋爐壓力可使熱效率增加，但也造成渦輪出口乾度下降  
使用再熱器將達到相同膨脹，但卻能改善此缺點，因此即使效率增加微小，亦使用 reheat Rankine cycle。
- ▼ 中間冷卻器功能（inlet cooler）  
可降低多級壓縮所需之輸入功
- ▼ 再熱器功能（reheater）  
可增加多級膨脹所提供之輸出功