

§ 5-6 固體與液體的熵變化量

因為固體與液體可視為不可壓縮物質，故經歷熱力過程時，可將其視為等容過程。即

$$dv = 0 \quad (5-6.1)$$

故 (5-5.7a) 變成

$$Tds = du \quad (5-6.2)$$

對不可壓縮物質而言，由 (3-2.12) 及 (3-2.13) 可知

$$C = C_v = C_p \quad (5-6.3)$$

$$du = CdT \quad (5-6.4)$$

將上式代入 (5-6.2) 可得

$$ds = \frac{CdT}{T} \quad (5-6.5)$$

因為比熱 C 為溫度之函數，故上式積分可得單位質量之熵變化為

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{C(T)}{T} dT \quad (5-6.6)$$

1. 若端點狀態之溫差不大時，則可將 C 視為定值，則 Δs 為

$$\boxed{\Delta s = C \ln \frac{T_2}{T_1}} \quad (5-6.7)$$

2. 若端點狀態之溫差很大時，則此時 C 值可以平均值代入，則 Δs 為

$$\Delta s = C_{av} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (5-6.8)$$

其中

$$C_{av} = \frac{C_{@T_1} + C_{@T_2}}{2} \quad (5-6.9)$$

3. 在等熵過程中，因為熵值不變，即

$$\Delta s = s_2 - s_1 = 0 \quad (5-6.10)$$

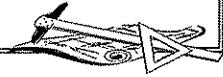
將上式代入 (5-6.8) 可得

$$T_2 = T_1 \quad (5-6.11)$$

因此，在等熵過程中，不可壓縮物質之溫度將維持定值。換言之，不可壓縮物質進行等熵過程時，其過程亦為等溫過程。

觀念加強

關於 (5-6.3) 之導證，吾人將於第八章第四節中說明。

**例題32**

An isolated system of total mass m is formed by mixing two equal masses of the same liquid initially at the temperatures T_1 and T_2 . Eventually, the system attains an equilibrium state. Each mass is incompressible with constant specific heat C . Determine the amount of entropy produced. (20%)

【台大機械、成大工科】

解：(1) 因為在隔離系統中，無能量進出邊界，即 $W=0$ 且 $Q=0$ 。故由熱力學第一定律可知，系統內之內能變化為零，即

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0 \\ \Rightarrow \Delta U_1 + \Delta U_2 &= 0\end{aligned}$$

由內能與比熱及溫度關係可將上式整理變成

$$m_1 C(T_f - T_1) + m_2 C(T_f - T_2) = 0$$

其中由題意可知， $m_1 = m_2 = \frac{m}{2}$ ，故上式變成

$$\frac{m}{2} C(2T_f - T_1 - T_2) = 0$$

因為 m 及 C 不為零，故由上式可知末狀態溫度為

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

(2) 由題意可知，系統內之工作流體為不可壓縮，故熵生成量由 (5-6.7) 可得

$$\begin{aligned}S_{gen} &= S_f - S_1 - S_2 = \left(\frac{1}{2}S_f - S_1\right) + \left(\frac{1}{2}S_f - S_2\right) \\ &= \frac{m}{2} C \ln \frac{T_f}{T_1} + \frac{m}{2} C \ln \frac{T_f}{T_2} = \frac{m}{2} C \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{m}{2} C \left[2 \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right) - \ln(T_1 T_2) \right] \\
 &= m C \ln \left[\frac{T_1 + T_2}{2 \sqrt{T_1 T_2}} \right]
 \end{aligned}$$

例題33

將一塊30kg且溫度為90°C之鐵塊，放入一體積為0.2m³之絕熱剛槽內，其槽內最初含有25°C之水。試求：

- (1) 最後平衡溫度。
- (2) 此過程之熵生成量。

解：(1) 取整個剛槽為系統，因為在邊界上無能量（功、熱）進出，故總內能變化為零。即

$$\begin{aligned}
 \Delta U_{iron} + \Delta U_{*} &= 0 \\
 \Rightarrow [mC(T_2 - T_1)]_{iron} + [mC(T_2 - T_1)]_{*} &= 0 \\
 \Rightarrow [30(0.45)(T_2 - 90)]_{iron} + [m(4.184)(T_2 - 25)]_{*} &= 0
 \end{aligned}$$

其中

$$m_{*} = \rho V = (1000)(0.2) = 200(\text{kg})$$

故最後平衡溫度為

$$T_2 = 26(^{\circ}\text{C})$$

(2) 此系統可視為隔離系統，故熵生成量即為系統之熵增加量。此量為鐵與水熵增加量之和，即

$$\Delta S_{iron} = mC \ln \frac{T_2}{T_1} = 30(0.45) \ln \frac{26 + 273}{90 + 273} = -2.62(\text{kJ/K})$$

及

$$\Delta S_{*} = mC \ln \frac{T_2}{T_1} = 200(4.184) \ln \frac{26 + 273}{25 + 273} = 2.80(\text{kJ/K})$$

故此過程之熵生成量為

$$\Delta S = \Delta S_{iron} + \Delta S_{*} = -2.62 + 2.80 = 0.18(\text{kJ/K})$$