$$dH = dU + Pd\forall + \forall dP \tag{5-5.4}$$

將上式代入（5-5.3）可得

$$TdS = dH - \forall dP \tag{5-5.5}$$

其中上式亦成立於可逆及不可逆之任何過程。

因此，（5-5.3）及（5-5.5）爲吾人所推得關於熵之熱力關係式。即

$$TdS = dU + Pd\forall \tag{5-5.6a}$$

及

$$TdS = dH - \forall dP \tag{5-5.6b}$$

亦可以單位質量之型式表示，即

$$\boxed{Tds = du + Pdv} \tag{5-5.7a}$$

及

$$\boxed{Tds = dh - vdP} \tag{5-5.7b}$$

而上兩式稱為吉布斯方程式（Gibbs equations）。

在此特別強調，對簡單壓縮之過程而言；（5-5.6）及（5-5.7）均為恒等式，故其適用於任何型式及過程之系統。

例題29

Calculate the entropy density (i.e. the entropy per unit volume) of the radiation field using the following relations

$$P = \frac{1}{3}u \quad \text{and} \quad u = \sigma T^4,$$

where P is the pressure, u is the internal energy per unit volume, $\sigma > 0$ is a constant and T is the absolute temperature. Also draw the isothermal line and the isentopic line on the pressure-volume diagram.（25%） 【成大機械】

解：(1)由Gibbs方程式可得

$$TdS = dU + Pd\forall$$

單位體積之熵$\left(\dfrac{dS}{d\forall}\right)$為

$$T\frac{dS}{d\forall}=\frac{dU}{d\forall}+P$$
$$=u+P$$

其中

①由題意可知，單位體積之內能為

$$u=\sigma T^4$$

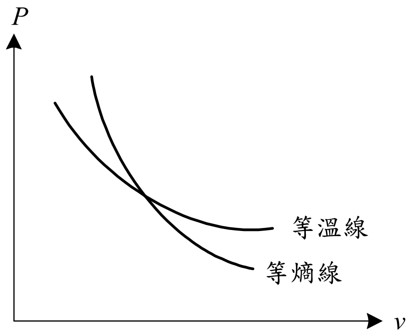
②壓力為

$$P=\frac{1}{3}u=\frac{1}{3}\sigma T^4$$

因此，

$$T\frac{dS}{d\forall}=\sigma T^4+\frac{1}{3}\sigma T^4$$
$$\Rightarrow\frac{dS}{d\forall}=\frac{4}{3}\sigma T^3$$

⑵ $P-v$ 圖上之等溫及等熵線為



例題30

P, T, v, u, s, h are thermodynamic properties, Show that

$$T=\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v=\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P$$

(Hint: employ *Tds* equations and the exactness of the property as a point function)（14%） 【淡江機械】

解：由Gibbs方程式

$$\begin{cases} du = Tds - Pdv \\ dh = Tds + vdP \end{cases}$$

將u及h分別對s取偏微分，則上兩式變成

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T \\ \left(\dfrac{\partial h}{\partial s}\right)_P = T \end{cases}$$

比較上兩式可得證

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P$$

§5-6 固體與液體的熵變化量

因爲固體與液體可視爲不可壓縮物質，故經歷熱力過程時，可將其視爲等容過程。即

$$dv = 0 \tag{5-6.1}$$

故（5-5.7a）變成

$$Tds = du \tag{5-6.2}$$

對不可壓縮物質而言，由（3-2.12）及（3-2.13）可知

$$C = C_v = C_p \tag{5-6.3}$$

$$du = CdT \tag{5-6.4}$$

將上式代入（5-6.2）可得

$$ds = \frac{CdT}{T} \tag{5-6.5}$$

因爲比熱C爲溫度之函數，故上式積分可得單位質量之熵變化爲

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

1. 若端點狀態之溫差不大時，則可將C視爲定值，則Δs爲

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