第 7章 熵

- 熵增加原理。
- 計算純物質、不可壓縮物質和理想氣體在過程中所產生的熵變化量。
- 探討理想過程的特例（稱為等熵過程），並推導等熵過程的性質關係式。
- 推導可逆穩流功的關係式。
- 說明不同穩流裝置的等熵效率。
- 不同系統中熵平衡的應用。

熵增加原理

在完全可逆或內可逆的循環中等號成立；對不可逆循環，則不等號成立

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{gen}}$$

$$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0$$

在不可逆過程中，部分熵會被產生，熵的產生是由於不可逆性的存在

熵增加原理

$S_{gen} > 0$ 不可逆過程

$S_{gen} = 0$ 可逆過程

$S_{gen} < 0$ 不可能發生

等熵過程

若過程的熵維持定值不變，稱為**等熵過程（isentropic process）**

$$\Delta s = 0 \quad \text{or} \quad s_2 = s_1 \ (\text{kJ/kg} \cdot \text{K})$$

何謂熵？

波茲曼關係式

$$S = k \ln p$$

$$k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

純結晶物質在絕對零度溫度下相當有條理，其熵為零（熱力學第三定律）。

$T\,ds$ 關係式

$$\delta Q_{\text{int rev}} - \delta W_{\text{int rev,out}} = dU$$

$$\delta Q_{\text{int rev}} = T\,dS$$

$$\delta W_{\text{int rev,out}} = P\,dV$$

$$T\,dS = dU + P\,dV \qquad \text{(kJ)}$$

$$T\,ds = du + P\,dv \qquad \text{(kJ/kg)}$$

第一*T ds*方程式或吉伯斯方程式（Gibbs equation）

$$h = u + Pv$$

$$\left.\begin{aligned} dh &= du + P\,dv + v\,dP \\ T\,ds &= du + P\,dv \end{aligned}\right\} T\,ds = dh - v\,dP$$

第二*T ds*方程式

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P\,dv}{T} \qquad\qquad ds = \frac{dh}{T} - \frac{v\,dP}{T}$$

液體與固體的熵變化

- 液體與固體可以視為不可壓縮物質，因為它們的比容在過程中幾乎為定值。

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P\,dv}{T}$$

因為液體及固體的 dv = 0

$$ds = \frac{du}{T} = \frac{c\,dT}{T}$$

$$c_p = c_v = c \qquad du = c\,dT$$

液體及固體 $$s_2 - s_1 = \int_1^2 c(T)\,\frac{dT}{T} \cong c_{\text{avg}} \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (\text{kJ/kg}\cdot\text{K})$$

不可壓縮物質等熵過程的關係

等熵 $$s_2 - s_1 = c_{\text{avg}} \ln \frac{T_2}{T_1} = 0 \quad \rightarrow \quad T_2 = T_1$$

理想氣體的熵變化

從第一 *T ds* 關係式

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P\,dv}{T}$$

$$du = c_v\,dT$$

$$P = RT/v$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v}$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_v(T)\frac{dT}{T} + R\ln\frac{v_2}{v_1}$$

從第二 *T ds* 關係式

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v\,dP}{T}$$

$$dh = c_p\,dT$$

$$v = RT/P$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p(T)\,\frac{dT}{T} - R\ln\frac{P_2}{P_1}$$

定比熱（近似分析）

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_v(T)\frac{dT}{T} + R\ln\frac{v_2}{v_1}$$

$$s_2 - s_1 = c_{v,\mathrm{avg}}\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{v_2}{v_1} \qquad (\mathrm{kJ/kg \cdot K})$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p(T)\frac{dT}{T} - R\ln\frac{P_2}{P_1}$$

$$s_2 - s_1 = c_{p,\mathrm{avg}}\ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_2}{P_1}$$

理想氣體單位莫耳的熵變化

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \bar{c}_{v,\mathrm{avg}}\ln\frac{T_2}{T_1} + R_u\ln\frac{v_2}{v_1} \qquad (\mathrm{kJ/kmol \cdot K})$$

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \bar{c}_{p,\mathrm{avg}}\ln\frac{T_2}{T_1} - R_u\ln\frac{P_2}{P_1} \qquad (\mathrm{kJ/kmol \cdot K})$$

可變比熱（準確分析）

吾人選擇絕對零度做為參考溫度，並定義s° 函數

$$s^\circ = \int_0^T c_p(T)\,\frac{dT}{T}$$

$$\int_1^2 c_p(T)\,\frac{dT}{T} = s_2^\circ - s_1^\circ$$

以單位質量為基準

$$s_2 - s_1 = s_2^\circ - s_1^\circ - R\ln\frac{P_2}{P_1} \qquad (\mathrm{kJ/kg\cdot K})$$

以單位莫耳為基準

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \bar{s}_2^\circ - \bar{s}_1^\circ - R_u\ln\frac{P_2}{P_1} \qquad (\mathrm{kJ/kmol\cdot K})$$

理想氣體的等熵過程

定比熱(近似分析)

$$s_2 - s_1 = c_{v,\mathrm{avg}} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

令方程式為**0**可得

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{c_v} \ln \frac{v_2}{v_1} \qquad \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{R/c_v}$$

$$R = c_p - c_v,\ k = c_p/c_v \qquad R/c_v = k - 1$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)_{s=\mathrm{const.}} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1} \quad \left(\frac{T_2}{T_1}\right)_{s=\mathrm{const.}} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(k-1)/k} \quad \left(\frac{P_2}{P_1}\right)_{s=\mathrm{const.}} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k}$$

$$Tv^{k-1} = \text{常數}$$

$$TP^{(1-k)/k} = \text{常數}$$

$$Pv^{k} = \text{常數}$$

理想氣體的等熵過程

可變比熱（準確分析）

$$0 = s_2^\circ - s_1^\circ - R\ln\frac{P_2}{P_1} \qquad s_2^\circ = s_1^\circ + R\ln\frac{P_2}{P_1}$$

相對壓力與相對比容

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp\frac{s_2^\circ - s_1^\circ}{R}$$

exp(s°/R) 定義為相對壓力P_r

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\exp(s_2^\circ/R)}{\exp(s_1^\circ/R)}$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)_{s=\text{const.}} = \frac{P_{r2}}{P_{r1}}$$

$$\frac{P_1 v_1}{T_1} = \frac{P_2 v_2}{T_2} \rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1}\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_2}{T_1}\frac{P_{r1}}{P_{r2}} = \frac{T_2/P_{r2}}{T_1/P_{r1}}$$

$$\left(\frac{v_2}{v_1}\right)_{s=\text{const.}} = \frac{v_{r2}}{v_{r1}}$$

T/P_r 僅為溫度的函數， 被定義為相對比容v_r.

可逆穩流功

$$\delta q_{\text{rev}} - \delta w_{\text{rev}} = dh + d\text{ke} + d\text{pe}$$

$$\left.\begin{aligned} \delta q_{\text{rev}} &= T\,ds & &(\text{公式 } 7\text{–}16) \\ T\,ds &= dh - v\,dP & &(\text{公式 } 7\text{–}24) \end{aligned}\right\} \quad \delta q_{\text{rev}} = dh - v\,dP$$

$$-\delta w_{\text{rev}} = v\,dP + d\text{ke} + d\text{pe}$$

$$w_{\text{rev}} = -\int_1^2 v\,dP - \Delta\text{ke} - \Delta\text{pe}$$

當位能與動能的變化可以忽略

$$w_{\text{rev}} = -\int_1^2 v\,dP$$

$$w_{\text{rev,in}} = \int_1^2 v\,dP + \Delta\text{ke} + \Delta\text{pe}$$

$$w_{\text{rev}} = -v(P_2 - P_1) - \Delta\text{ke} - \Delta\text{pe}$$

對於液體穩定流經一不產生功的裝置（例如噴嘴或管子的截面），則功的項為零，此為流體力學的柏努利方程式。

$$v(P_2 - P_1) + \frac{V_2^2 - V_1^1}{2} + g(z_2 - z_1) = 0$$

過程可逆的穩流裝置傳遞最大功與消耗最小功

取熱傳到系統與系統對外作功為正值：

$$\delta q_{\text{act}} - \delta w_{\text{act}} = dh + d\text{ke} + d\text{pe}$$ 實際

$$\delta q_{\text{rev}} - \delta w_{\text{rev}} = dh + d\text{ke} + d\text{pe}$$ 可逆

$$\delta q_{\text{act}} - \delta w_{\text{act}} = \delta q_{\text{rev}} - \delta w_{\text{rev}}$$

$$\delta w_{\text{rev}} - \delta w_{\text{act}} = \delta q_{\text{rev}} - \delta q_{\text{act}}$$

$$\delta q_{\text{rev}} = T\,ds \qquad ds \geq \frac{\delta q_{\text{act}}}{T}$$

$$\frac{\delta w_{\text{rev}} - \delta w_{\text{act}}}{T} = ds - \frac{\delta q_{\text{act}}}{T} \geq 0$$

$$\partial w_{\text{rev}} \geq \partial w_{\text{act}}$$

$$w_{\text{rev}} \geq w_{\text{act}}$$

可逆狀況操作下，產生功的裝置〔例如渦輪（功為正值）〕傳遞較大的功，而消耗功的裝置〔例如幫浦及壓縮機（功為負值）〕需要較小的功。

壓縮機的最小功

$$w_{\text{rev,in}} = \int_1^2 v\,dP$$ 當動能與位能變化忽略不計

等熵過程（***Pv^k*** **=**常數）：

$$w_{\text{comp,in}} = \frac{kR(T_2 - T_1)}{k-1} = \frac{kRT_1}{k-1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(k-1)/k} - 1\right]$$

多變過程（***Pv^n*** **=** 常數）：

$$w_{\text{comp,in}} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{n-1} = \frac{nRT_1}{n-1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(n-1)/n} - 1\right]$$

等溫過程l（***Pv*** **=**常數）：

$$w_{\text{comp,in}} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

絕熱壓縮($Pv^k = \text{constant}$)需要最大的輸入功，等溫壓縮過程($T = \text{constant}$)的輸入功為最小。

具中間冷卻的多階段壓縮

氣體被分階段壓縮，而且在每一階段之間，氣體會通過熱交換器，稱為中間冷卻器。

$$w_{\text{comp,in}} = w_{\text{comp I,in}} + w_{\text{comp II,in}}$$

$$= \frac{nRT_1}{n-1}\left[\left(\frac{P_x}{P_1}\right)^{(n-1)/n} - 1\right] + \frac{nRT_1}{n-1}\left[\left(\frac{P_2}{P_x}\right)^{(n-1)/n} - 1\right]$$

二級壓縮的最小壓縮功，每一級壓縮機的壓力比須相同。

$$P_x = (P_1P_2)^{1/2} \quad \text{or} \quad \frac{P_x}{P_1} = \frac{P_2}{P_x}$$

穩流裝置的等熵效率

等熵過程沒有不可逆性，是理想的絕熱過程。

渦輪機的等熵效率

$$\eta_T = \frac{\text{渦輪機的實際功}}{\text{渦輪機的等熵功}} = \frac{w_a}{w_s}$$

$$\eta_T \cong \frac{h_1 - h_{2a}}{h_1 - h_{2s}}$$

壓縮機與泵的等熵效率

$$\eta_C = \frac{\text{壓縮機的實際功}}{\text{壓縮機的等熵功}} = \frac{w_s}{w_a}$$

$$\eta_C \cong \frac{h_{2s} - h_1}{h_{2a} - h_1}$$ 當位能與動能的變化可以忽略

$$\eta_P = \frac{w_s}{w_a} = \frac{v(P_2 - P_1)}{h_{2a} - h_1}$$ 泵的等熵效率

$$\eta_C = \frac{w_t}{w_a}$$ 等溫效率

噴嘴的等熵效率

$$\eta_N = \frac{\text{噴嘴出口的實際動能}}{\text{噴嘴出口的等熵動能}} = \frac{V_{2a}^2}{V_{2s}^2}$$

如果流體的入口速度相對於出口速度很小，此噴嘴的能量平衡方程式可以化簡為：

$$h_1 = h_{2a} + \frac{V_{2a}^2}{2}$$

$$\eta_T \cong \frac{h_1 - h_{2a}}{h_1 - h_{2s}}$$

熵的傳遞機制，S_{in} 與S_{out}

熱傳遞

熱傳遞的熵傳遞：

$$S_{heat} = \frac{Q}{T} \qquad (T = \text{常數})$$

$$S_{heat} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \cong \sum \frac{Q_k}{T_k}$$

功的熵傳遞：

$$S_{work} = 0$$

熵的傳遞機制，S_{in} 與 S_{out}

質量流

質量流的熵傳遞：

$$S_{\text{mass}} = ms$$

在過程中當質量的性質改變，質量流的熵傳遞可用積分式表示為：

$$\dot{S}_{\text{mass}} = \int_{A_c} s\rho V_n \, dA_c$$

$$S_{\text{mass}} = \int s \, \delta m = \int_{\Delta t} \dot{S}_{\text{mass}} \, dt$$

熵產生，S_{gen}

$$\underbrace{S_{in} - S_{out}}_{\substack{\text{熱和質量的}\\ \text{淨熵傳遞}}} + \underbrace{S_{gen}}_{\text{熵產生}} = \underbrace{\Delta S_{system}}_{\text{熵的變化}} \qquad (\mathrm{kJ/K})$$

$$\underbrace{\dot{S}_{in} - \dot{S}_{out}}_{\substack{\text{熱和質量的}\\ \text{淨熵傳遞率}}} + \underbrace{\dot{S}_{gen}}_{\text{熵產生率}} = \underbrace{dS_{system}/dt}_{\text{熵的變化率}} \qquad (\mathrm{kW/K})$$

$$(s_{in} - s_{out}) + s_{gen} = \Delta s_{system} \qquad (\mathrm{kJ/kg \cdot K})$$

封閉系統

封閉系統： $$\sum \frac{Q_k}{T_k} + S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{system}} = S_2 - S_1 \qquad \text{(kJ/K)}$$

封閉系統在過程中的熵變化等於熱傳過系統邊界所產生的淨熵傳遞與系統邊界內熵產生的總和

絕熱封閉系統： $$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{adiabatic system}}$$

系統＋外界： $$S_{\text{gen}} = \sum \Delta S = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surroundings}}$$

$$\Delta S_{\text{system}} = m(s_2 - s_1)$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = Q_{\text{surr}}/T_{\text{surr}}$$

控制體積

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} + \sum m_i s_i - \sum m_e s_e + S_{\text{gen}} = (S_2 - S_1)_{\text{CV}} \qquad (\text{kJ/K})$$

$$\sum \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \sum \dot{m}_i s_i - \sum \dot{m}_e s_e + \dot{S}_{\text{gen}} = dS_{\text{CV}}/dt \qquad (\text{kW/K})$$

穩流： $\dot{S}_{\text{gen}} = \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_i s_i - \sum \frac{\dot{Q}_k}{T_k}$

穩流、單一流動： $\dot{S}_{\text{gen}} = \dot{m}(s_e - s_i) - \sum \frac{Q_k}{T_k}$

穩流、單一流動、絕熱： $\dot{S}_{\text{gen}} = \dot{m}(s_e - s_i)$