

第4章

封閉系統的能量分析

學習目標

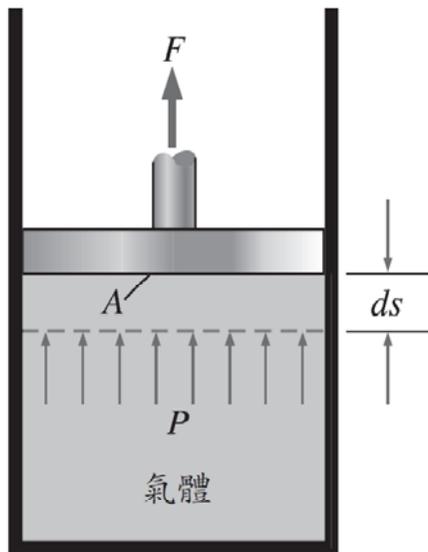
- 計算在引擎或壓縮機中常用到的邊界功 $P dV$ 。
- 定義熱力學第一定律，亦即封閉系統中的能量守恆。
- 發展封閉系統的能量守恆式。
- 定義定壓比熱與定容比熱。
- 利用比熱來計算理想氣體的內能與焓。
- 介紹不可壓縮物質與其內能、焓之變化的計算。
- 當封閉系統含純物質、理想氣體和不可壓縮物質時，求解能量守恆。

邊界移動功

邊界移動功($P dV$ work)：當氣體在活塞－汽缸的裝置中，由於內部氣體的膨脹或壓縮，導致活塞向前或向後移動而對外界作功。

$$\delta W_b = F ds = PA ds = P dV$$

$$W_b = \int_1^2 P dV \quad (\text{kJ})$$

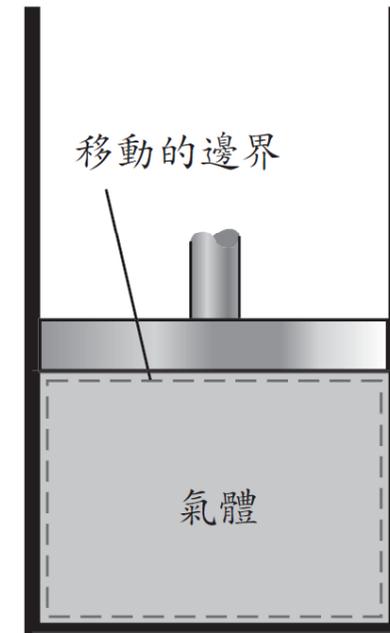


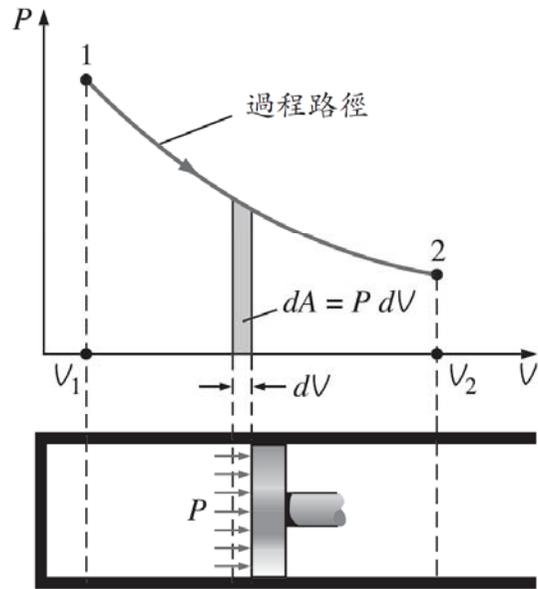
當活塞移動 ds ，則氣體作功 δW_b

由於邊界移動所作的功稱為邊界功。

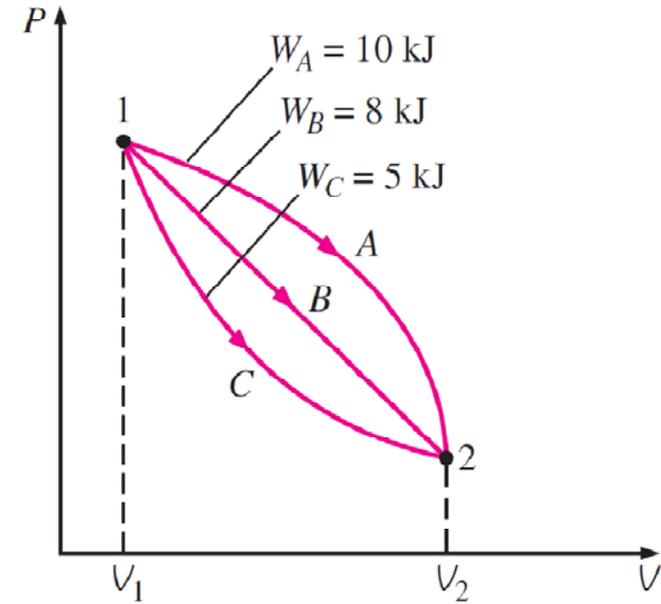
近似平衡過程：近似平衡過程為假設系統中的物質在任何時間都相當接近平衡狀態。

W_b 為正 \rightarrow 膨脹
 W_b 為負 \rightarrow 壓縮





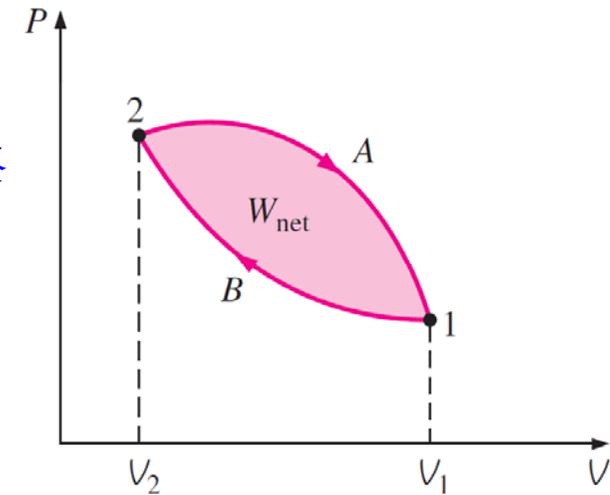
在一個循環內的淨功，相當於系統對外界作的功減去外界對系統所作的功。



在 P - v 圖中，過程曲線下的面積代表邊界功。

$$\text{面積} = A = \int_1^2 dA = \int_1^2 P dV$$

邊界功與起點、終點和路徑有關。



例 4-1

定容過程的邊界功

剛槽內裝有 500 kPa 與 150°C 的空氣，由於熱傳遞的關係，內部空氣的溫度與壓力降至 65°C 與 400 kPa，試求此過程的邊界功。

解：圖 4-6 為此過程的示意圖。

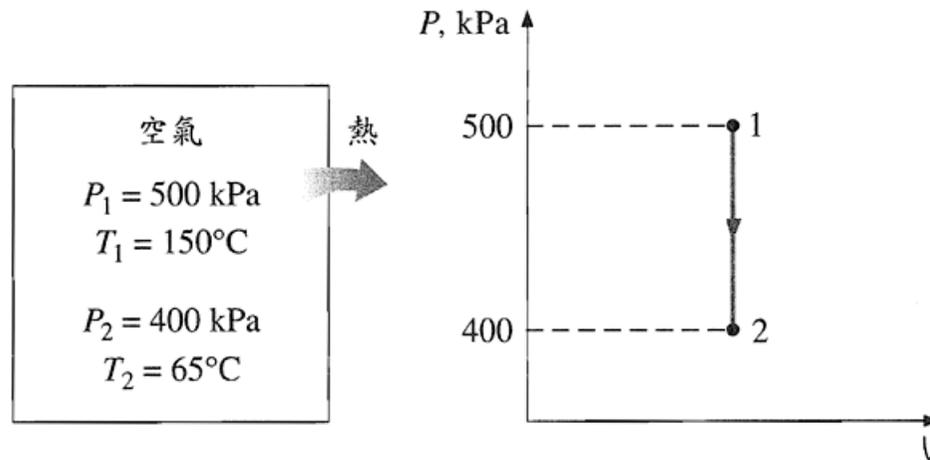
分析：邊界功可以從公式 4-2 求出：

$$W_b = \int_1^2 P dV \stackrel{0}{=} 0$$

討論：由於剛槽的體積沒有變化，所以不作邊界功，圖 4-6 之 P - V 圖過程曲線下方的面積也為零。

圖 4-6

例 4-1 的 P - V 圖與示意圖。



例 4-2

定壓過程的邊界功

一個無摩擦的活塞—汽缸裝置，內含 5 kg 的水蒸氣，溫度為 200°C，壓力為 400 kPa。如圖 4-7 所示，當熱量從外界向內傳遞，汽缸內溫度升至 250°C，而活塞可以自由移動，以保持內部壓力為 400 kPa。

解：圖 4-7 為此過程的示意圖。

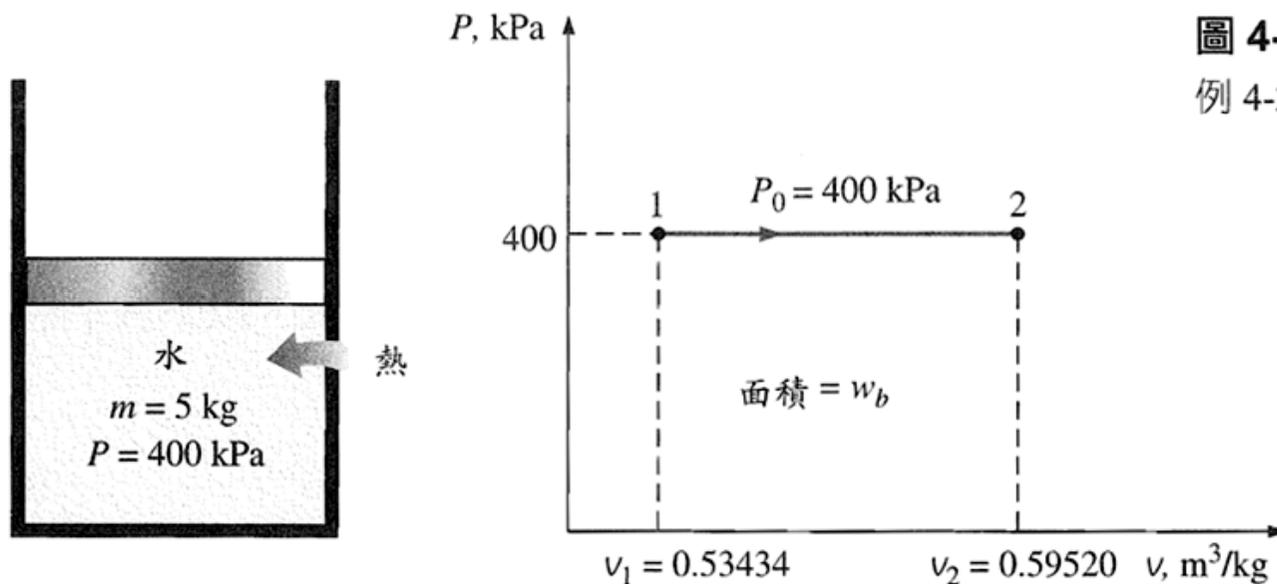


圖 4-7

例 4-2 的 P - v 圖與示意圖。

假設：膨脹過程為近似平衡。

分析：汽缸內水蒸氣受熱膨脹，推動活塞內部壓力以維持定壓。假設此膨脹為近似平衡過程，在定壓過程中，邊界功可以由公式 4-2 求得

$$W_b = \int_1^2 P dV = P_0 \int_1^2 dV = P_0(V_2 - V_1) \quad (4-6)$$

或

$$W_b = mP_0(v_2 - v_1)$$

因為 $V = m v$ 。從過熱蒸氣表（表 A-6）可以查出 $v_1 = 0.53434 \text{ m}^3/\text{kg}$ （400 kPa，200°C）與 $v_2 = 0.59520 \text{ m}^3/\text{kg}$ （400 kPa，250°C）。代入這些值得到

$$\begin{aligned} W_b &= (5 \text{ kg})(400 \text{ kPa})[(0.59520 - 0.53434) \text{ m}^3/\text{kg}] \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3} \right) \\ &= \mathbf{121.7 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

討論： W_b 邊界功值為正，代表系統對外作功。此值也可由圖 4-7 之 P - V 圖下方面積求得。

例 4-3**理想氣體的等溫壓縮**

如圖 4-8 所示，一個活塞—汽缸裝置內含 0.4 m^3 的空氣 (80°C ， 100 kPa)，當空氣在等溫下被壓縮至 0.1 m^3 ，試求此過程所作的功。

解：圖 4-8 為此過程的示意圖。

假設：此過程為近似平衡過程，且汽缸內的空氣為理想氣體。

分析：理想氣體在溫度 T_0 時，

$$PV = mRT_0 = C \quad \text{或} \quad P = \frac{C}{V}$$

其中， C 為一常數。將上式代入公式 4-2 可以得出

$$W_b = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{C}{V} dV = C \int_1^2 \frac{dV}{V} = C \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4-7)$$

在公式 4-7 中， $P_1 V_1$ 可以 $P_2 V_2$ 或 mRT_0 取代。另外，因為 $P_1 V_1 = P_2 V_2$ ，因此 V_2/V_1 可以被 P_1/P_2 取代。

將值代入公式 4-7 中：

$$\begin{aligned} W_b &= (100 \text{ kPa})(0.4 \text{ m}^3) \left(\ln \frac{0.1}{0.4} \right) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3} \right) \\ &= -55.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

討論： W_b 值為負，代表外界對系統作功。

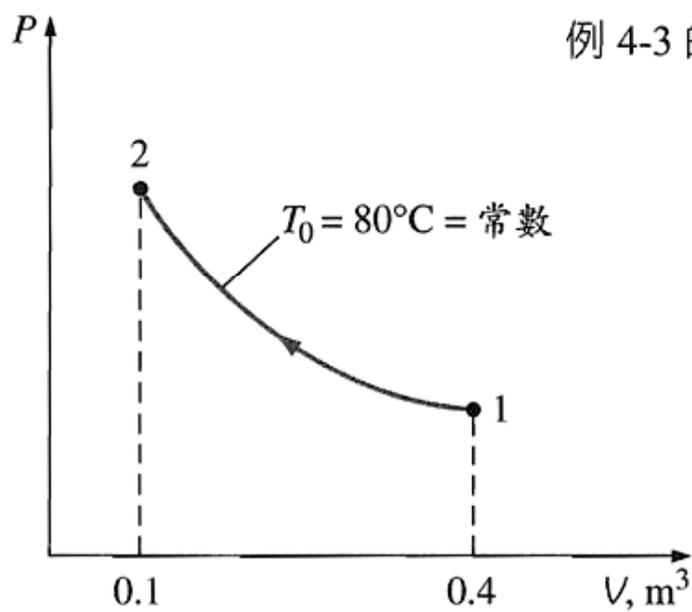
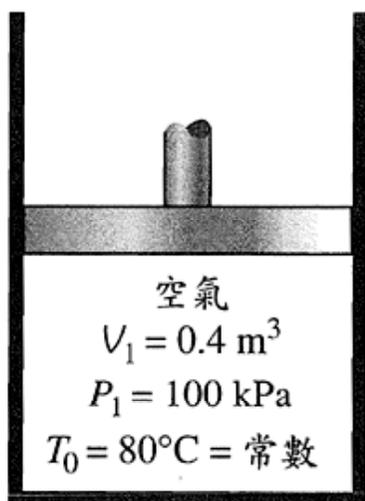


圖 4-8

例 4-3 的 P - V 圖與示意圖。

多變過程、等溫和等壓過程

多變過程：C, n：常數 $P = CV^{-n}$

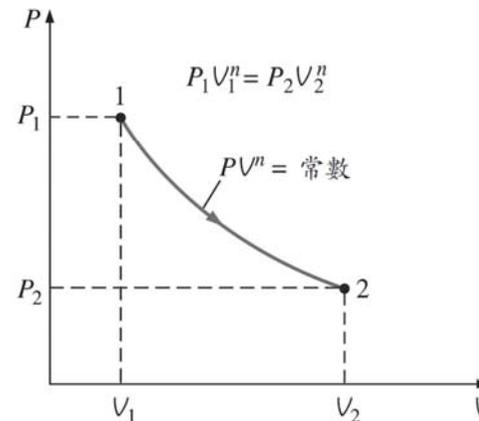
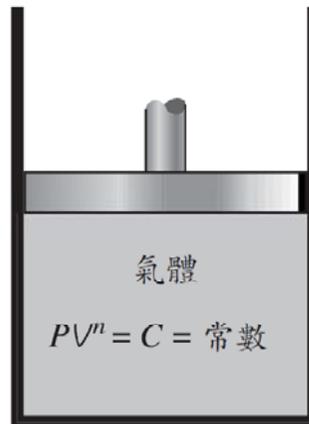
$$W_b = \int_1^2 P dV = \int_1^2 CV^{-n} dV = C \frac{V_2^{-n+1} - V_1^{-n+1}}{-n+1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n}$$

對於理想氣體而言 $W_b = \frac{mR(T_2 - T_1)}{1-n} \quad n \neq 1 \quad (\text{kJ})$

當 $n=1$ 時，邊界功可以寫成 $W_b = \int_1^2 P dV = \int_1^2 CV^{-1} dV = PV \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

等壓過程 $W_b = \int_1^2 P dV = P_0 \int_1^2 dV = P_0(V_2 - V_1)$

多過程的P-V圖與示意圖。



例 4-4**受彈簧力限制的氣體膨脹**

如圖 4-10 所示，一組活塞—汽缸裝置內含 200 kPa、 0.05 m^3 的氣體，此時，一個線性彈簧（彈簧常數為 150 kN/m）置於活塞上方，但與活塞之間沒有接觸力。此時，熱從外界傳入汽缸，使得汽缸內氣體膨脹，並壓縮彈簧，直至汽缸內體積增加為原來的兩倍。假設汽缸的截面積為 0.25 m^2 ，試求：(a) 最終狀態的汽缸壓力；(b) 系統對外界所作的功；(c) 被彈簧吸收的功。

解：圖 4-10 是本題的 P - V 圖與示意圖。

假設：此過程為近似平衡過程，而彈簧遵守虎克定律。

分析：(a) 最終狀態的體積為

$$V_2 = 2V_1 = (2)(0.05 \text{ m}^3) = 0.1 \text{ m}^3$$

所以活塞上移的距離為

$$x = \frac{\Delta V}{A} = \frac{(0.1 - 0.05) \text{ m}^3}{0.25 \text{ m}^2} = 0.2 \text{ m}$$

在最終狀態下，彈簧施加在活塞的力為

$$F = kx = (150 \text{ kN/m})(0.2 \text{ m}) = 30 \text{ kN}$$

額外施加在氣體的壓力為

$$P = \frac{F}{A} = \frac{30 \text{ kN}}{0.25 \text{ m}^2} = 120 \text{ kPa}$$

所以在整個過程中，氣體的壓力是從 200 kPa 線性升高至

$$200 + 120 = \mathbf{320 \text{ kPa}}$$

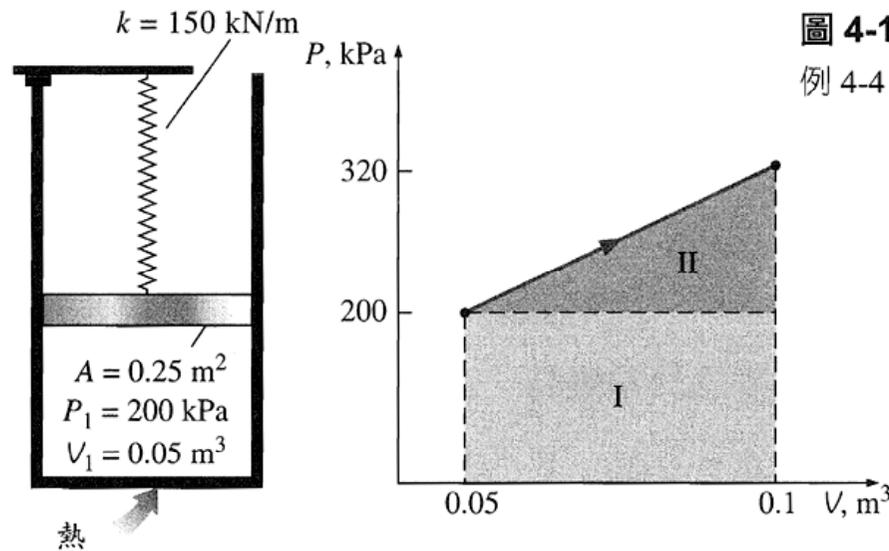


圖 4-10

例 4-4 的 P - V 圖與示意圖。

(b) 從圖 4-10 的 P - V 圖中，藉由過程曲線下方的面積可以計算出功，圖中的 P - V 梯形面積為

$$W = \text{面積} = \frac{(200 + 320) \text{ kPa}}{2} [(0.1 - 0.05) \text{ m}^3] \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3} \right) = 13 \text{ kJ}$$

(c) 從圖 4-10 的 P - V 圖中，區域 I 為氣體克服大氣壓所作的功，區域 II 為克服彈簧力所作的功，所以

$$W_{\text{spring}} = \frac{1}{2} [(320 - 200) \text{ kPa}] (0.05 \text{ m}^3) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3} \right) = 3 \text{ kJ}$$

討論：此結果也可以從下列的關係式獲得

$$W_{\text{spring}} = \frac{1}{2} k (x_2^2 - x_1^2) = \frac{1}{2} (150 \text{ kN/m}) [(0.2 \text{ m})^2 - 0^2] \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1 \text{ kN} \cdot \text{m}} \right) = 3 \text{ kJ}$$

封閉系統下的能量平衡方程式

對任一系統經歷某種過程時的能量平衡方程式

$$\underbrace{E_{in} - E_{out}}_{\text{熱、功和質量的淨能量轉換}} = \underbrace{\Delta E_{system}}_{\text{內能、動能和位能等能量的變化}} \quad (\text{kJ})$$

能量平衡變化率的形式

$$\underbrace{\dot{E}_{in} - \dot{E}_{out}}_{\text{熱、功和質量的淨能量轉換率}} = \underbrace{dE_{system}/dt}_{\text{內能、動能和位能等能量的變化率}} \quad (\text{kW})$$

當變化率等於常數時， Δt 時間內總量的改變可以表示成：

$$Q = \dot{Q} \Delta t, \quad W = \dot{W} \Delta t, \quad \text{與} \quad \Delta E = (dE/dt) \Delta t \quad (\text{kJ})$$

能量平衡每單位質量 $e_{in} - e_{out} = \Delta e_{system} \quad (\text{kJ/kg})$

能量平衡也可以寫成微分形式

$$\delta E_{in} - \delta E_{out} = dE_{system} \quad \text{或} \quad \delta e_{in} - \delta e_{out} = de_{system}$$

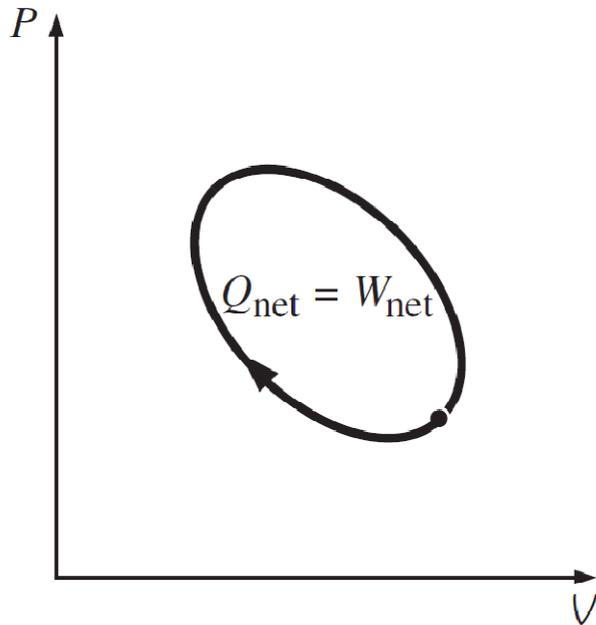
能量平衡的循環

$$W_{net,out} = Q_{net,in} \quad \text{或} \quad \dot{W}_{net,out} = \dot{Q}_{net,in} \quad (\text{循環})$$

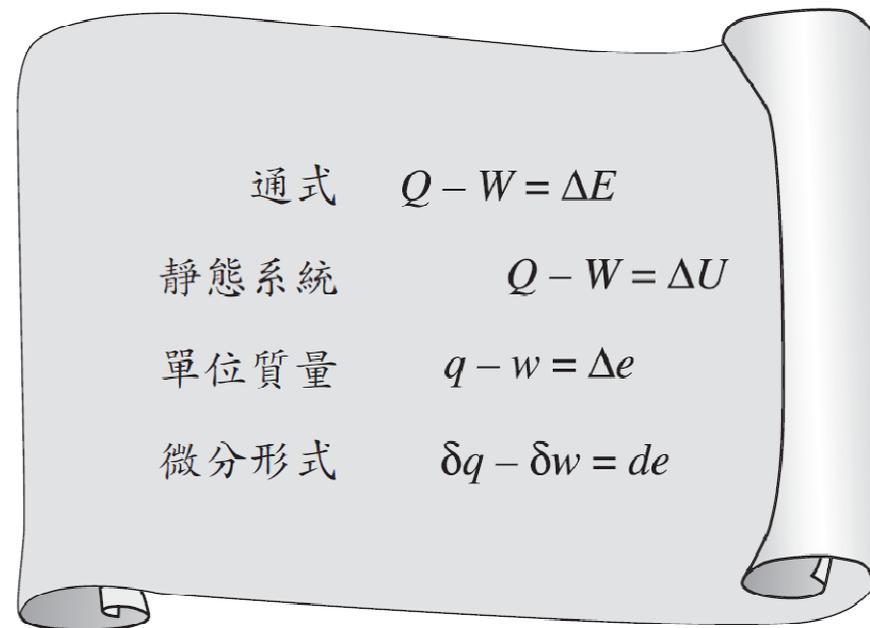
$$Q_{\text{net,in}} - W_{\text{net,out}} = \Delta E_{\text{system}} \quad \text{或} \quad Q - W = \Delta E \quad \begin{array}{l} Q = Q_{\text{net,in}} = Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}} \\ W = W_{\text{net,out}} = W_{\text{out}} - W_{\text{in}} \end{array}$$

習慣性用法：熱量進入系統或系統對外做功的方向為正；

熱量離開系統或外界對系統做功的方向為負。



對於完整循環過程， $\Delta E = 0$ ，
因此 $Q = W$ 。



封閉系統中第一定律的表達式。

等壓膨脹或壓縮過程下的能量守恆

對於一近似平衡的封閉系統， Q 為傳入系統的熱量， W 為系統對外所作的功。

$$\underbrace{E_{in} - E_{out}}_{\substack{\text{熱、功和質量的} \\ \text{淨能量轉換}}} = \underbrace{\Delta E_{system}}_{\substack{\text{內能、動能和位能} \\ \text{等能量的變化}}}$$

$$Q - W = \Delta U + \Delta KE \overset{0}{\uparrow} + \Delta PE \overset{0}{\uparrow}$$

$$Q - W_{other} - W_b = U_2 - U_1$$

$$Q - W_{other} - P_0(V_2 - V_1) = U_2 - U_1$$

$$Q - W_{other} = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

$$H = U + PV$$

$$Q - W_{other} = H_2 - H_1 \quad (\text{kJ})$$

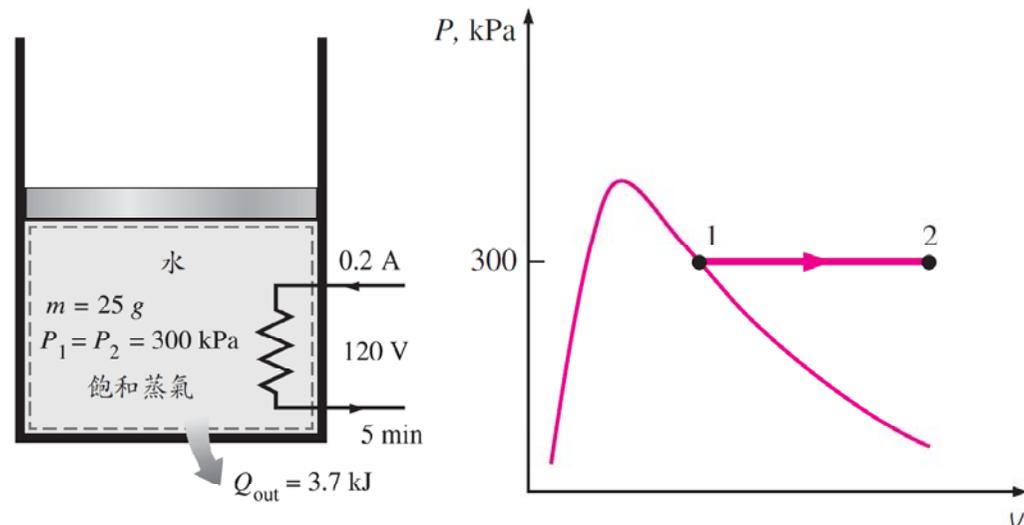
對於近似平衡且等壓過程下的封閉系統

$$\Delta U + W_b = \Delta H$$

等壓過程的例子

$$W_{e,in} - Q_{out} - W_b = \Delta U$$

$$W_{e,in} - Q_{out} = \Delta H = m(h_2 - h_1)$$



例 4-5 定壓狀態下，以電阻絲加熱

如圖 4-13 所示，一個活塞—汽缸裝置內含 25 g 的飽和水蒸氣 (300 kPa)。汽缸內以電阻絲加熱氣體 5 分鐘，電阻絲的電流為 0.2 A，電壓為 120 V，在此時間內，汽缸對外的熱散失為 3.7 kJ。(a) 定壓狀態下，證明此封閉系統的邊界功 W_b 、內能變化 ΔU ，可以 ΔH 表示。(b) 求出最終狀態下水蒸氣的溫度。

解：取汽缸的內容物為系統，包括電阻絲 (圖 4-13)。此為封閉系統，因為過程中無質量通過系統邊界。因活塞—汽缸裝置有移動的邊界，而有邊界功 W_b 。過程中壓力維持固定，因此 $P_2 = P_1$ 。此外，熱由系統損失，而電力功 W_e 作用於系統。

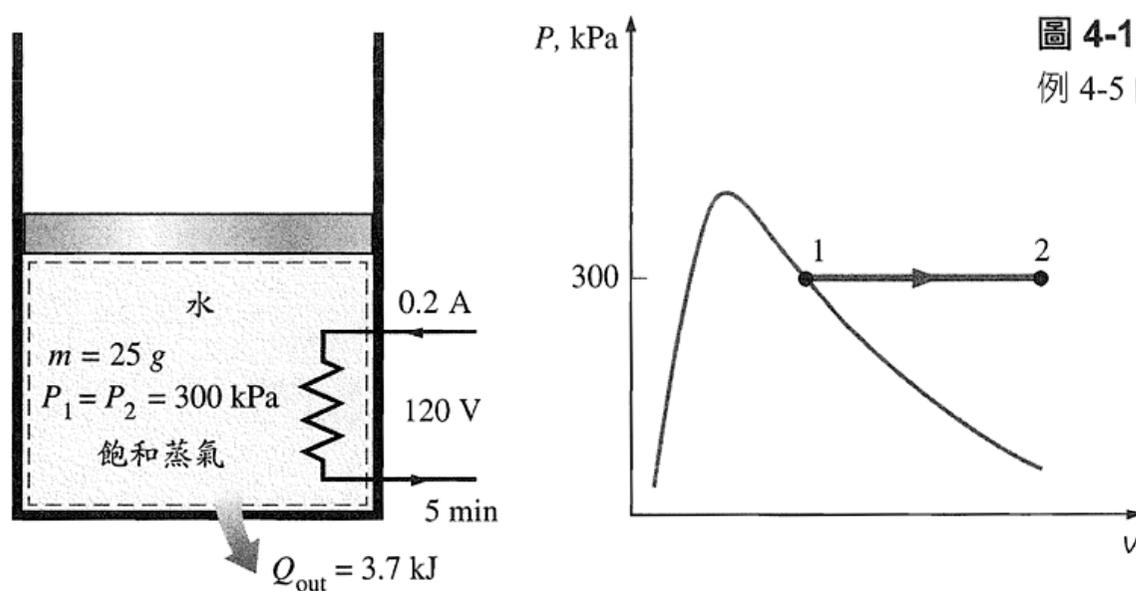


圖 4-13

例 4-5 的 P - V 圖與示意圖。

假設：(1) 此裝置是靜止的，動能與位能的變化量為零， $\Delta KE = \Delta PE = 0$ 。因此， $\Delta E = \Delta U$ ，也就是說，在此系統中有能量變化的唯一形式是內能。(2) 電阻絲能量的變化可以忽略。

分析：此封閉系統由於電阻絲的加熱，氣體受熱而溫度升高，因此膨脹對外作功，並維持等壓 $P_1 = P_2$ ，電阻絲所耗的電功為 W_e 。

(a) 對於一封閉系統， Q 為傳入系統的熱量， W 為系統對外所作的功，能量守恆方程式可以寫成

$$\underbrace{E_{in} - E_{out}}_{\text{熱、功和質量的淨能量轉換}} = \underbrace{\Delta E_{system}}_{\text{內能、動能和位能等能量的變化}}$$

$$Q - W = \Delta U + \overset{0}{\Delta KE} + \overset{0}{\Delta PE}$$

$$Q - W_{other} - W_b = U_2 - U_1$$

等壓過程中，邊界功 $W_b = P_0(V_2 - V_1)$ 。

$$Q - W_{other} - P_0(V_2 - V_1) = U_2 - U_1$$

然而

$$P_0 = P_2 = P_1 \rightarrow Q - W_{other} = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

而且 $H = U + PV$ ，所以可以導出

$$Q - W_{other} = H_2 - H_1 \quad (\text{kJ}) \quad (4-18)$$

這個式子就是圖 4-14 所表達的。此關係式在使用上相當方便，對於一個封閉系統中的等壓過程，邊界功可以融入焓中，而不必單獨處理。

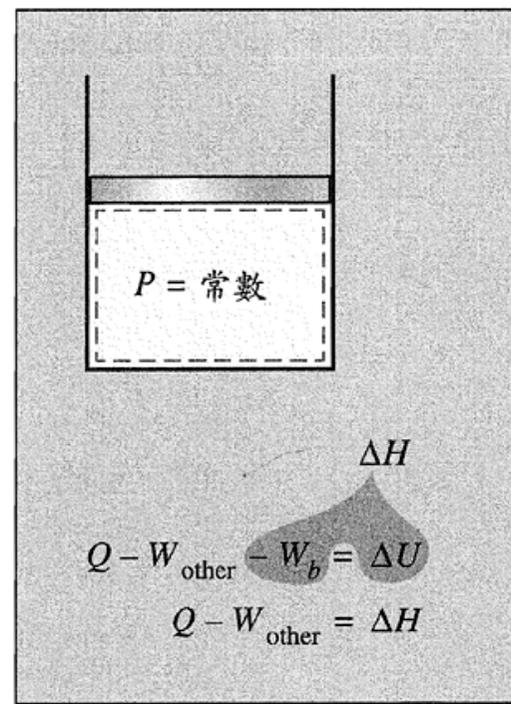


圖 4-14

對於近似平衡且等壓過程下的封閉系統， $\Delta U + W_b = \Delta H$ 。

(b) 電阻絲所耗的電力功

$$W_e = VI \Delta t = (120 \text{ V})(0.2 \text{ A})(300 \text{ s}) \left(\frac{1 \text{ kJ/s}}{1000 \text{ VA}} \right) = 7.2 \text{ kJ}$$

$$\text{狀態 1: } \left. \begin{array}{l} P_1 = 300 \text{ kPa} \\ \text{飽和蒸氣} \end{array} \right\} h_1 = h_g @ 300 \text{ kPa} = 2724.9 \text{ kJ/kg} \quad (\text{表 A-5})$$

最終狀態的焓可以從公式 4-18 求出。

$$\underbrace{E_{\text{in}} - E_{\text{out}}}_{\text{熱、功和質量的淨能量轉換}} = \underbrace{\Delta E_{\text{system}}}_{\text{內能、動能和位能等能量的變化}}$$

$$W_{e,\text{in}} - Q_{\text{out}} - W_b = \Delta U$$

$$W_{e,\text{in}} - Q_{\text{out}} = \Delta H = m(h_2 - h_1) \quad (\text{因為 } P = \text{常數})$$

$$7.2 \text{ kJ} - 3.7 \text{ kJ} = (0.025 \text{ kg})(h_2 - 2724.9) \text{ kJ/kg}$$

$$h_2 = 2864.9 \text{ kJ/kg}$$

最終狀態 2 為過熱蒸氣狀態，經表 A-6 可以查出

$$\text{狀態 2: } \left. \begin{array}{l} P_2 = 300 \text{ kPa} \\ h_2 = 2864.9 \text{ kJ/kg} \end{array} \right\} T_2 = 200^\circ\text{C} \quad (\text{表 A-6})$$

所以最終狀態下，蒸氣溫度為 200°C。

討論：嚴格說來，蒸氣的位能變化並不是零，因為膨脹後重心位置有改變。但是若重心位置提高 1 m，位能變化量僅為 0.0002 kJ，所以一般在求解這些問題時，位能的變化量都忽略不計。

例 4-6 水的自由膨脹

如圖 4-15 所示，一個剛槽以隔板分成兩部分：一部分真空，一部分為 200 kPa、25°C 的水 (5 kg)。當隔板打開後，水擴散至整個空間，假設水可以與外界交換熱，使溫度達 25°C，試求：(a) 容器的體積；(b) 最終狀態下的壓力；(c) 在此過程中的熱傳量。

解：取容器的內容物為系統，包括真空的空間 (圖 4-13)。此為封閉系統，因為過程中無質量通過系統邊界。當隔板被移走後，水充滿整個容器 (可能為液-氣混合物)。

假設：(1) 系統為靜止，所以動能與位能的變化為零， $\Delta KE = \Delta PE = 0$ ， $\Delta E = \Delta U$ 。(2) Q_{in} 為進入系統的熱，若 Q_{in} 為負，代表系統對外散熱。(3) 剛槽體積固定，所以邊界功為零。

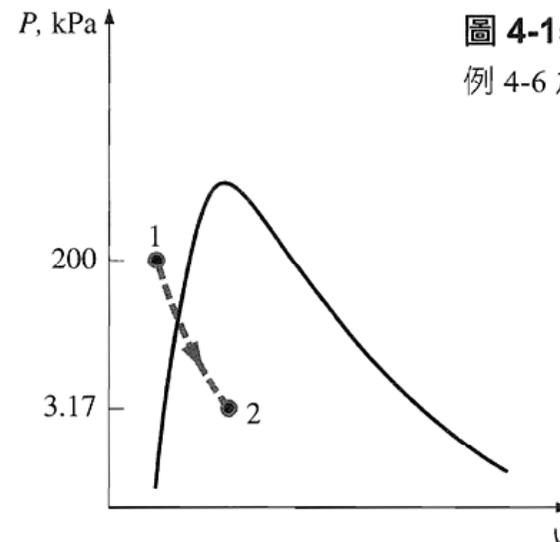
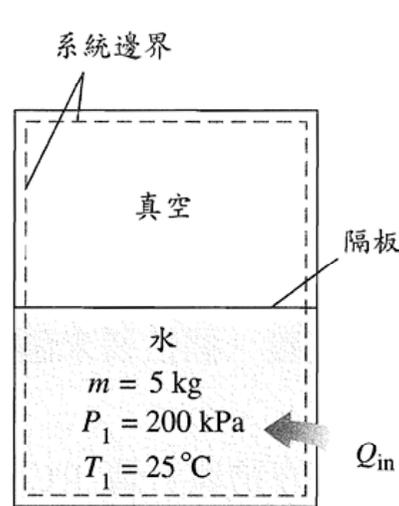


圖 4-15
例 4-6 之 P-V 圖與示意圖。

分析：(a) 如圖 4-15 所示，在 25°C、200 kPa 下的水為壓縮狀態下的水（因為 25°C 下飽和壓力為 3.1698 kPa），此時的比容約等於 25°C 飽和液體的比容：

$$v_1 \cong v_{f@25^\circ\text{C}} = 0.001003 \text{ m}^3/\text{kg} \cong 0.001 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (\text{表 A-4})$$

所以水在最初狀態的體積為

$$V_1 = m v_1 = (5 \text{ kg})(0.001 \text{ m}^3/\text{kg}) = 0.005 \text{ m}^3$$

容器體積為兩倍水的體積：

$$V_{\text{tank}} = (2)(0.005 \text{ m}^3) = \mathbf{0.01 \text{ m}^3}$$

(b) 最終狀態下，水的比容為

$$v_2 = \frac{V_2}{m} = \frac{0.01 \text{ m}^3}{5 \text{ kg}} = 0.002 \text{ m}^3/\text{kg}$$

25°C 飽和狀態下：

$$v_f = 0.001003 \text{ m}^3/\text{kg} \quad \text{與} \quad v_g = 43.340 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (\text{表 A-4})$$

因為 $v_f < v_2 < v_g$ ，所以為飽和液—氣混合物，壓力為

$$P_2 = P_{\text{sat}@25^\circ\text{C}} = \mathbf{3.1698 \text{ kPa}} \quad (\text{表 A-4})$$

(c) 能量守恆方程式

$$\underbrace{E_{in} - E_{out}}_{\substack{\text{熱、功和質量的淨} \\ \text{能量轉換}}} = \underbrace{\Delta E_{system}}_{\substack{\text{內能、動能和位能} \\ \text{等能量的變化}}}$$

$$Q_{in} = \Delta U = m(u_2 - u_1)$$

即使水在過程中膨脹，但選定的系統僅具有固定的邊界，因此移動的邊界功為零（圖 4-16）。 $W = 0$ ，因為系統無任何其他形式的功。（若選擇水為系統，可得到相同的結論嗎？）最初，

$$u_1 \cong u_f @ 25^\circ\text{C} = 104.83 \text{ kJ/kg}$$

由比容的資料求得最終狀態的乾度：

$$x_2 = \frac{v_2 - v_f}{v_{fg}} = \frac{0.002 - 0.001}{43.34 - 0.001} = 2.3 \times 10^{-5}$$

而

$$\begin{aligned} u_2 &= u_f + x_2 u_{fg} \\ &= 104.83 \text{ kJ/kg} + (2.3 \times 10^{-5})(2304.3 \text{ kJ/kg}) \\ &= 104.88 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

代入得到

$$Q_{in} = (5 \text{ kg})[(104.88 - 104.83) \text{ kJ/kg}] = \mathbf{0.25 \text{ kJ}}$$

討論： Q_{in} 為正，代表熱量從外進入容器內。

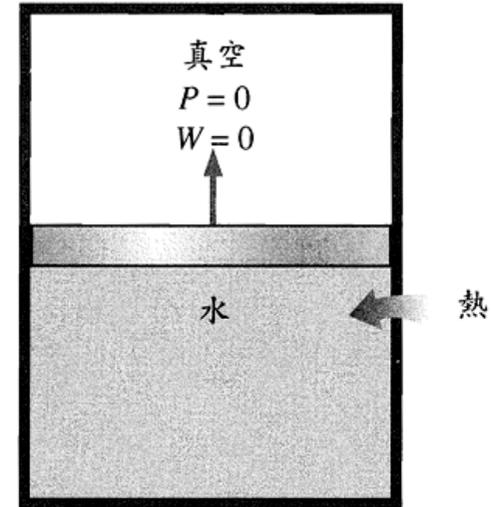


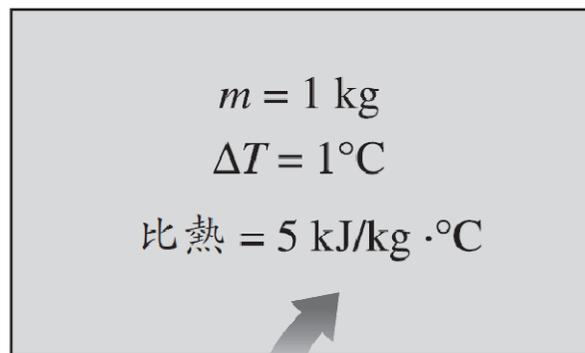
圖 4-16

在真空中膨脹不需作功，所以沒有能量的傳遞。

比熱

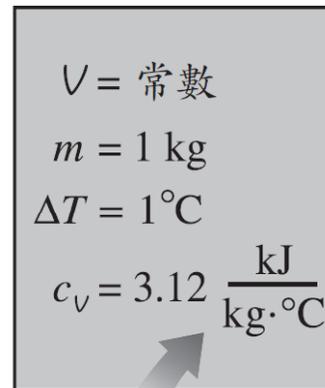
- 定容比熱, c_v : 在等體積的持續過程中, 單位質量的物質升高 1°C 時所需的熱量。
- 定壓比熱, c_p : 在等壓力的持續過程中, 單位質量的物質升高 1°C 時。

定容比熱 c_v 與定壓比熱 c_p (圖中為氮氣的比熱值)。

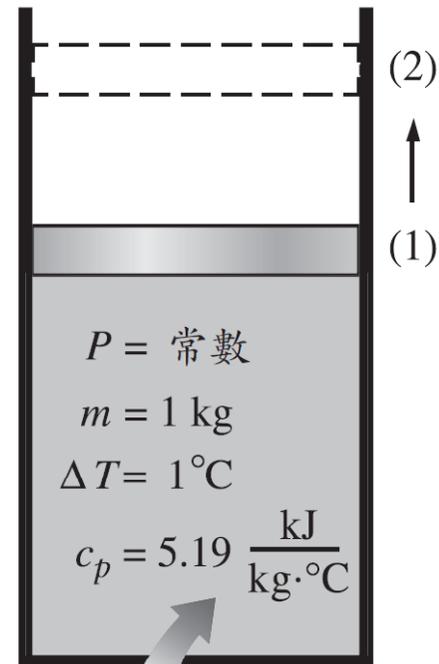


5 kJ

比熱定義為單位質量增加 1°C 所需要的能量。

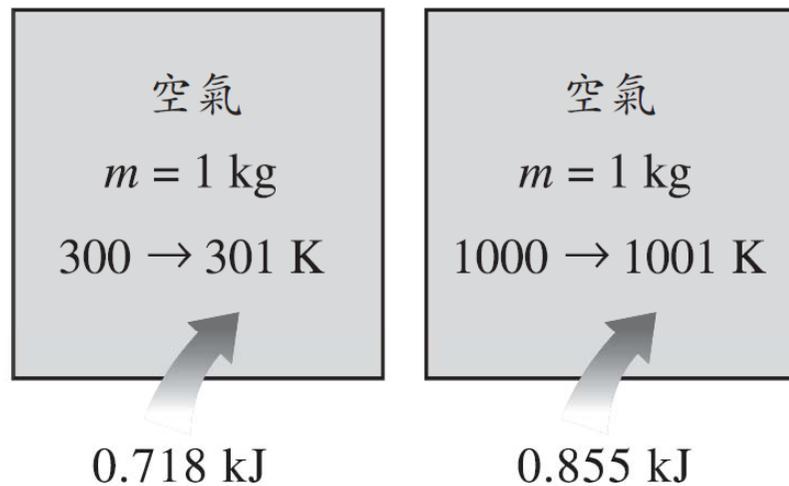


3.12 kJ



5.19 kJ

- c_v 和 c_p 是性質參數
- c_v 代表內能隨溫度變化的比率，而 c_p 代表焓隨溫度變化的比率。
- 比熱的常用單位 $\text{kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ 或 $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$ 。這些單位是相同的嗎？



比熱的值會隨物質溫度而改變。

c_p 永遠比 c_v 大嗎？

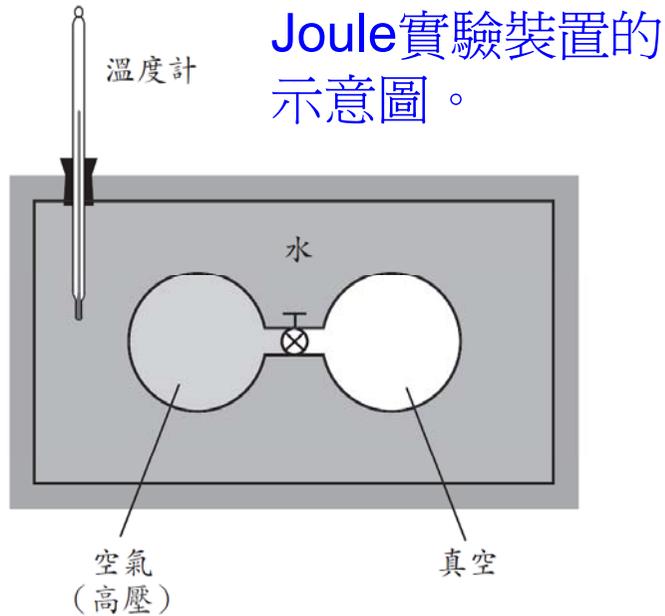
Diagram illustrating the formal definitions of specific heat capacity. The top panel shows the definition of c_v as the derivative of internal energy u with respect to temperature T at constant volume v . The bottom panel shows the definition of c_p as the derivative of enthalpy h with respect to temperature T at constant pressure p .

$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$
= 相同壓力下，焓隨溫度變化的比率。

$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$
= 相同體積下，內能隨溫度變化的比率。

c_p 與 c_v 的正式定義

理想氣體的內能、焓與比熱



理想氣體焓的公式

$$\left. \begin{aligned} h &= u + Pv \\ Pv &= RT \end{aligned} \right\} h = u + RT$$

$$h = h(T)$$

$$du = c_v(T) dT$$

$$dh = c_p(T) dT$$

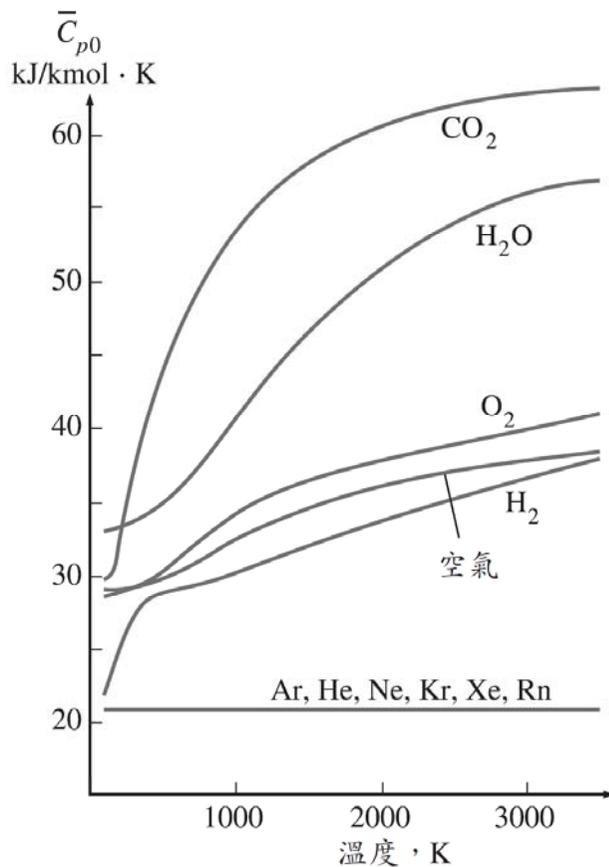
$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v(T) dT \quad (\text{kJ/kg})$$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \int_1^2 c_p(T) dT \quad (\text{kJ/kg})$$

$$\begin{aligned} u &= u(T) \\ h &= h(T) \\ c_v &= c_v(T) \\ c_p &= c_p(T) \end{aligned}$$

理想氣體的 u , h , c_v 與 c_p 只隨溫度變化。

- 當低壓時，所有氣體都具有理想氣體行爲，此時的比熱只是溫度的函數。
- 真實氣體在低壓狀態時的比熱，也可稱為理想氣體比熱或低壓狀態比熱，通常用 C_{p0} 與 C_{v0} 的符號來表示。



很多氣體的 u 和 h 都已經有表格可以查，這些表通常會選擇一個參考狀態，此處 u 和 h 為零

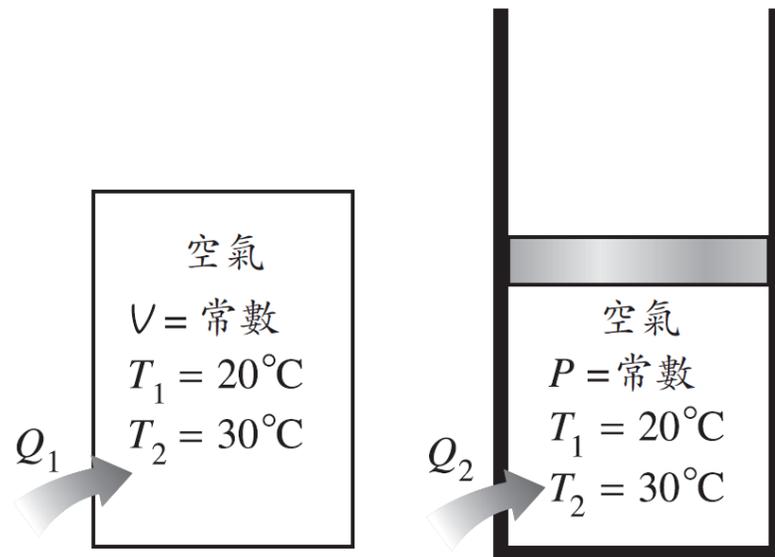
空氣		
T, K	$u, kJ/kg$	$h, kJ/kg$
0	0	0
·	·	·
·	·	·
300	214.07	300.19
310	221.25	310.24
·	·	·
·	·	·

理想氣體表格，大多以 $0 K$ 為參考溫度。

一些氣體的理想氣體定壓比熱。

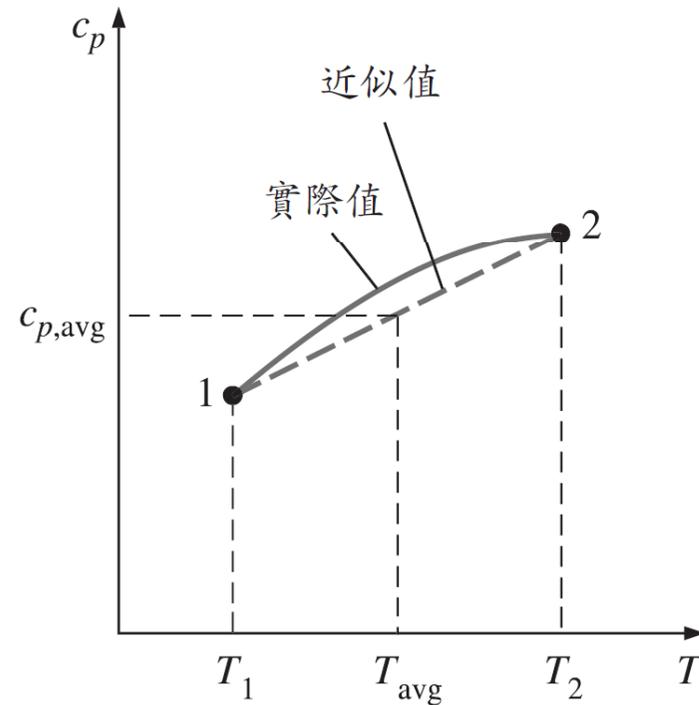
$$u_2 - u_1 = c_{v,avg}(T_2 - T_1) \quad (\text{kJ/kg})$$

$$h_2 - h_1 = c_{p,avg}(T_2 - T_1) \quad (\text{kJ/kg})$$



$$\begin{aligned} \Delta u &= c_v \Delta T \\ &= 7.18 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta u &= c_v \Delta T \\ &= 7.18 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

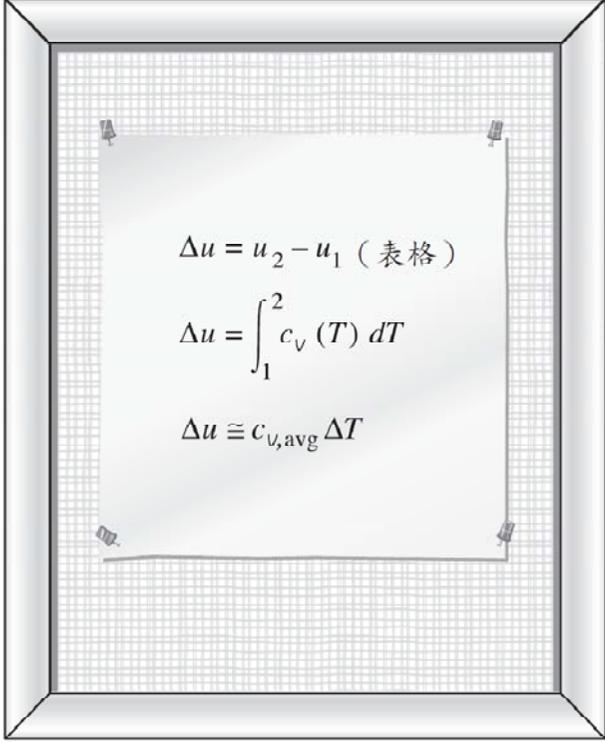


在小的溫度區間內，比熱為溫度的線性函數。

$\Delta u = c_v \Delta T$ 的關係式對任何過程都適用。

三種方法算出 Δu 與 Δh

1. 使用表列的 u 與 h 值。這是最簡單的，只要你手邊的表很齊全。
2. 使用公式4-25與公式4-26來做積分，如果手邊有 $u(T)$ 、 $h(T)$ 的函數關係。結果是最準確的。
3. 使用平均比熱值。在溫度範圍不大時，這是最簡單的，而且準確度也不低。



Three methods for calculating Δu :

$$\Delta u = u_2 - u_1 \text{ (表格)}$$
$$\Delta u = \int_1^2 c_v(T) dT$$
$$\Delta u \cong c_{v,\text{avg}} \Delta T$$

三種方法算出 Δu 。

理想氣體的比熱關係

$$\begin{aligned} h &= u + RT \\ dh &= du + R dT \\ dh &= c_p dT, \quad dh = c_v dT \end{aligned}$$



c_p, c_v 與 R 的關係

$$c_p = c_v + R \quad (\text{kJ/kg} \cdot \text{K})$$

使用莫爾數來計算

$$\bar{c}_p = \bar{c}_v + R_u \quad (\text{kJ/kmol} \cdot \text{K})$$

比熱比 $k = \frac{c_p}{c_v}$

空氣在 300 K 時

$$\left. \begin{aligned} c_v &= 0.718 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} \\ R &= 0.287 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} \end{aligned} \right\} c_p = 1.005 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$$

或

$$\left. \begin{aligned} \bar{c}_v &= 20.80 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K} \\ R_u &= 8.314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K} \end{aligned} \right\} \bar{c}_p = 29.114 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

理想氣體的定壓比熱 c_p 可以由 c_v 和 R 算出。

- 比熱比的值也是隨著溫度而變化，但此變化程度較溫和。
- 對單原子分子氣體來說，比熱比的值約1.667。
- 對於雙原子分子氣體來說，在室溫時約1.4。

例 4-7 理想氣體 Δu 的計算

300 K、200 kPa 的空氣在等壓過程中被加熱至 600 K，依據 (a) 表 A-17；(b) 表 A-2c 的比熱關係式；(c) 表 A-2b 的平均比熱值，試計算比內能。

解：欲以三種不同的方法決定空氣內能的改變量。

假設：在高溫低壓下，空氣可以視為理想氣體。理想氣體內能的變化只與起始點和最終點的溫度有關，與過程無關。

(a) 表 A-17 中，

$$u_1 = u_{@ 300 \text{ K}} = 214.07 \text{ kJ/kg}$$

$$u_2 = u_{@ 600 \text{ K}} = 434.78 \text{ kJ/kg}$$

因此，

$$\Delta u = u_2 - u_1 = (434.78 - 214.07) \text{ kJ/kg} = \mathbf{220.71 \text{ kJ/kg}}$$

(b) 表 A-2c 中，

$$\bar{c}_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$$

其中 $a = 28.11$ ， $b = 0.1967 \times 10^{-2}$ ， $c = 0.4802 \times 10^{-5}$ ， $d = -1.966 \times 10^{-9}$ 。由公式 4-30，

$$\bar{c}_v(T) = \bar{c}_p - R_u = (a - R_u) + bT + cT^2 + dT^3$$

由公式 4-25，

$$\Delta \bar{u} = \int_1^2 \bar{c}_v(T) dT = \int_{T_1}^{T_2} [(a - R_u) + bT + cT^2 + dT^3] dT$$

將上式積分可以求出

$$\Delta \bar{u} = 6447 \text{ kJ/kmol}$$

所以比內能變化為

$$\Delta u = \frac{\Delta \bar{u}}{M} = \frac{6447 \text{ kJ/kmol}}{28.97 \text{ kg/kmol}} = \mathbf{222.5 \text{ kJ/kg}}$$

與 (a) 的答案相差約 0.8%。

(c) 表 A-2b 的平均比熱值可以用平均溫度 $(T_1 + T_2)/2 = 450 \text{ K}$ 來估算：

$$c_{v,\text{avg}} = c_{v@450\text{K}} = 0.733 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$$

因此，

$$\begin{aligned}\Delta u &= c_{v,\text{avg}}(T_2 - T_1) = (0.733 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K})[(600 - 300)\text{K}] \\ &= 220 \text{ kJ/kg}\end{aligned}$$

與 (a) 的答案相差約 0.4%。

討論：此答案與精確值 (220.71 kJ/kg) 的差異僅 0.4%。此接近性並不令人訝異，因為在僅有數百度的溫度區間內， c_v 與溫度呈現性化的假設是合理的。若使用在 $T_1 = 300 \text{ K}$ 的 c_v 值取代在 T_{avg} 之值，結果為 215.4 kJ/kg，誤差約為 2%。對大部分的工程應用而言，此大小的誤差是可以接受的。

例 4-8

攪拌加熱氣體

如圖 4-30 所示，一個絕熱的剛槽一開始裝有 0.7 kg 的氦氣，起始溫度和壓力分別為 27°C 與 350 kPa。此時，用一個攪拌器攪拌 30 分鐘，攪拌器耗損的功率為 0.015 kW，試問 30 分鐘後的 (a) 氣體溫度；(b) 氣體壓力。

解：取容器的內容物為系統（圖 4-30）。此為封閉系統，因為過程中無質量通過系統邊界。觀察到有軸功作用於系統。

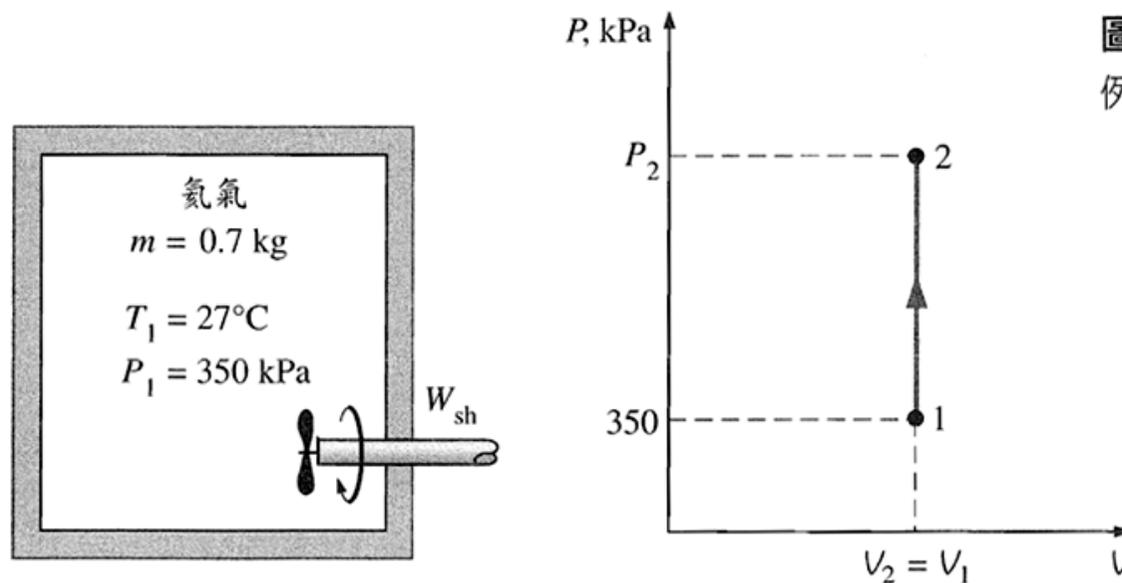


圖 4-30

例 4-8 的 P - V 圖與示意圖。

假設：(1) 氮氣為理想氣體；(2) 比熱為常數；(3) 系統為靜止狀態，動能與位能的變化為零；(4) 容器體積為常數，所以沒有邊界功；(5) 系統為絕熱，沒有熱傳遞。

分析：攪拌器對系統內氣體所作的功為軸功的形式。

(a)

$$W_{\text{sh}} = \dot{W}_{\text{sh}} \Delta t = (0.015 \text{ kW})(30 \text{ min}) \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) = 27 \text{ kJ}$$

能量守恆方程式：

$$\underbrace{E_{\text{in}} - E_{\text{out}}}_{\substack{\text{熱、功和質量的} \\ \text{淨能量轉換}}} = \underbrace{\Delta E_{\text{system}}}_{\substack{\text{內能、動能和位能} \\ \text{等能量的變化}}}$$

$$W_{\text{sh,in}} = \Delta U = m(u_2 - u_1) = mc_{v,\text{avg}}(T_2 - T_1)$$

定容比熱可以從表 A-2a 查得 $c_v = 3.1156 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ ，代入即可得

$$27 \text{ kJ} = (0.7 \text{ kg})(3.1156 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C})(T_2 - 27^\circ\text{C})$$

$$T_2 = \mathbf{39.4^\circ\text{C}}$$

(b) 壓力可以從理想氣體方程式求得，

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

因為 $V_1 = V_2$ ，所以

$$\frac{350 \text{ kPa}}{(27 + 273) \text{ K}} = \frac{P_2}{(39.4 + 273) \text{ R}}$$

$$P_2 = \mathbf{364 \text{ kPa}}$$

討論：理想氣體方程式中，壓力為絕對壓力值。

例 4-9

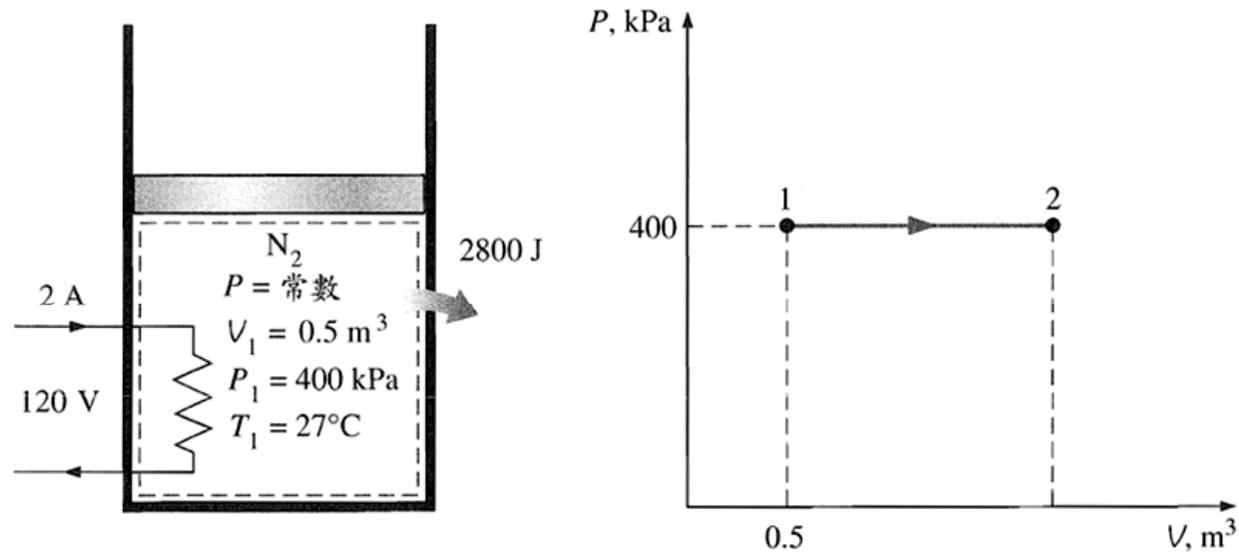
用電熱器加熱氣體

如圖 4-31 所示，一個活塞—汽缸裝置內含 400 kPa、27°C、0.5 m³ 的氮氣。使用電熱器加熱缸內氣體 5 分鐘，假設電熱器電流為 2 A，電壓為 120 V。加熱時，氮氣在等壓過程中膨脹，並對外界散失熱量 2800 J，試求最後狀態下的氣體溫度。

解：取汽缸的內容物為系統（圖 4-31）。此為封閉系統，因為過程中無質量通過系統邊界。活塞—汽缸裝置具有移動的邊界，而有邊界功 W_b 。此外，熱由系統損失，而電力功 W_e 作用於系統。

假設：(1) 相對於氮氣的臨界點溫度 -147°C 與壓力 3.39 MPa 來說，氮氣處於高溫低壓下，所以接近理想氣體性質；(2) 系統處於靜止狀態，所以動能與位能的變化可以忽略不計；(3) 等壓過程；(4) 比熱值不變。

圖 4-31
例 4-9 的 P - V 圖與
示意圖。



分析：電熱器所消耗的電功將全部轉成熱量被氣體吸收，氣體受熱膨脹推動活塞對外作功 (W_b)。

首先，先求外界對氮氣所作的功 W_e ：

$$W_e = VI \Delta t = (120 \text{ V})(2 \text{ A})(5 \times 60 \text{ s}) \left(\frac{1 \text{ kJ/s}}{1000 \text{ VA}} \right) = 72 \text{ kJ}$$

氮氣質量：

$$m = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{(400 \text{ kPa})(0.5 \text{ m}^3)}{(0.297 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K})(300 \text{ K})} = 2.245 \text{ kg}$$

根據能量守恆方程式且因為等壓膨脹 $\Delta U + W_b = \Delta H$ ：

$$\underbrace{E_{\text{in}} - E_{\text{out}}}_{\substack{\text{熱、功和質量的} \\ \text{淨能量轉換}}} = \underbrace{\Delta E_{\text{system}}}_{\substack{\text{內能、動能和位能} \\ \text{等能量的變化}}}$$

$$W_{e,\text{in}} - Q_{\text{out}} - W_{b,\text{out}} = \Delta U$$

$$W_{e,\text{in}} - Q_{\text{out}} = \Delta H = m(h_2 - h_1) = mc_p(T_2 - T_1)$$

因封閉系統在定壓下進行近似平衡膨脹或壓縮過程 $\Delta U + W_b = \Delta H$ 。由表 A-2a 可知，氮在溫室時 $c_p = 1.039 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ 。上面的方程式中唯一的未知量為 T_2 ，而可求得為

$$72 \text{ kJ} - 2.8 \text{ kJ} = (2.245 \text{ kg})(1.039 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K})(T_2 - 27^\circ\text{C})$$

$$T_2 = 56.7^\circ\text{C}$$

討論：請注意，我們也可以藉由求出邊界功與內能變化，而非焓來解出本題。

例 4-10

等壓過程中加熱氣體

活塞—汽缸裝置內裝有 150 kPa、27°C 的空氣。圖 4-32 顯示活塞一開始被支撐住的位置，體積為 400 L。由於活塞具有重量，所以需要 350 kPa 以上的壓力才能推動。假設汽缸內氣體被加熱膨脹至兩倍的體積，試求：(a) 最終的溫度；(b) 空氣對外作的功；(c) 傳入汽缸內空氣的熱量。

解：視汽缸的內容物為系統（圖 4-32）。因為過程中無質量通過系統邊界，所以此為封閉系統。活塞具有移動的邊界，因此有邊界功 W_b 。另外，系統作邊界功，而熱會傳至系統。

假設：(1) 空氣為理想氣體；(2) 系統處於靜止狀態，所以位能與動能的變化為零；(3) 系統一開始處於定容狀態，再處於等壓過程，如圖 4-32 所示。

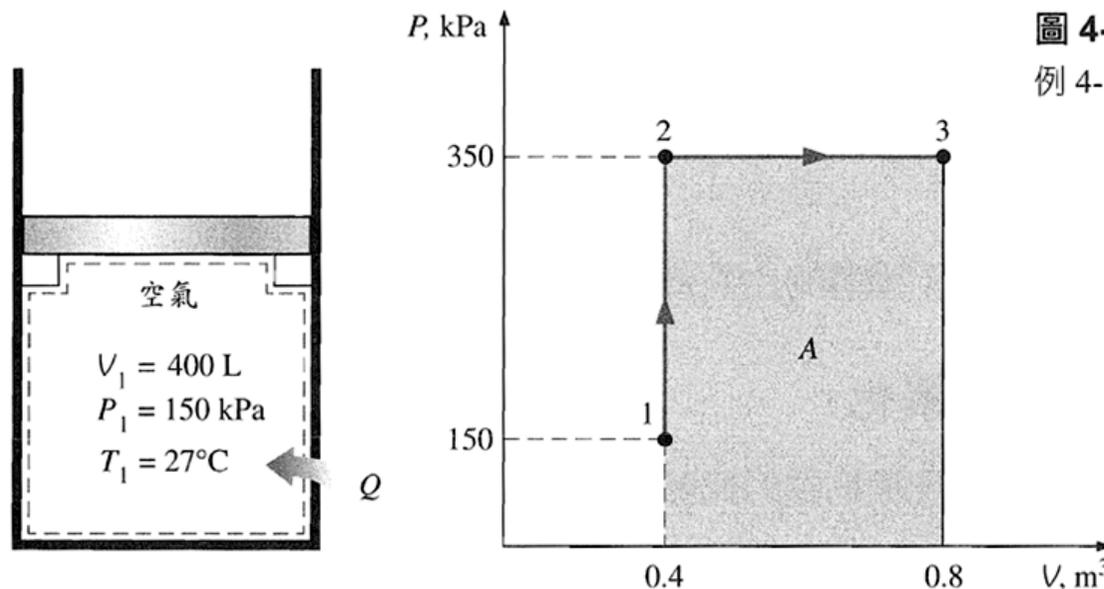


圖 4-32

例 4-10 的 P - V 圖與示意圖。

分析：(a) 最終狀態的溫度可以從理想氣體方程式求出：

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_3 V_3}{T_3} \longrightarrow \frac{(150 \text{ kPa})(V_1)}{300 \text{ K}} = \frac{(350 \text{ kPa})(2V_1)}{T_3}$$
$$T_3 = \mathbf{1400 \text{ K}}$$

(b) 空氣對外作的邊界功可由圖 4-32 中路徑下的面積求出：

$$A = (V_2 - V_1)P_2 = (0.4 \text{ m}^3)(350 \text{ kPa}) = 140 \text{ m}^3 \cdot \text{kPa}$$

因此，

$$W_{13} = \mathbf{140 \text{ kJ}}$$

(c) 能量守恆方程式：

$$\underbrace{E_{\text{in}} - E_{\text{out}}}_{\substack{\text{熱、功和質量的} \\ \text{淨能量轉換}}} = \underbrace{\Delta E_{\text{system}}}_{\substack{\text{內能、動能和位能} \\ \text{等能量的變化}}}$$

$$Q_{\text{in}} - W_{b,\text{out}} = \Delta U = m(u_3 - u_1)$$

系統內空氣質量為

$$m = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{(150 \text{ kPa})(0.4 \text{ m}^3)}{(0.287 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K})(300 \text{ K})} = 0.697 \text{ kg}$$

各狀態下的比內能可以由表 A-17 查出：

$$u_1 = u_{@ 300 \text{ K}} = 214.07 \text{ kJ/kg}$$

$$u_3 = u_{@ 1400 \text{ K}} = 1113.52 \text{ kJ/kg}$$

因此，

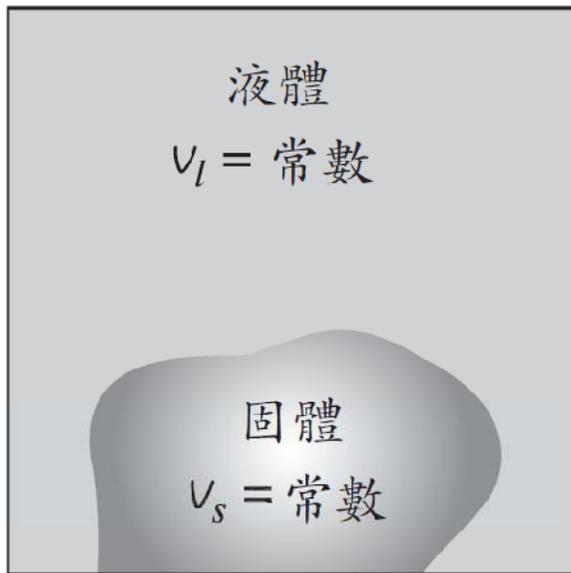
$$Q_{\text{in}} - 140 \text{ kJ} = (0.697 \text{ kg})[(1113.52 - 214.07) \text{ kJ/kg}]$$

$$Q_{\text{in}} = \mathbf{767 \text{ kJ}}$$

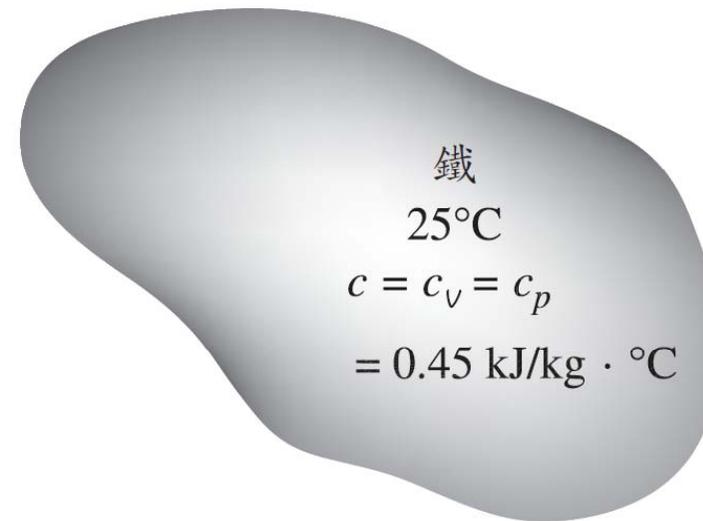
討論：熱從外界傳入系統內。

固體及液體的內能、焓與比熱

不可壓縮物質：當物質的體積維持不變。固體和液體在一些過程中，基本的體積維持不變。



在過程中，不可壓縮物質的比容維持不變。



不可壓縮物質的 c_p 與 c_v 相同，所以只以 c 來代表。

內能變化

$$du = c_v dT = c(T) dT$$

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_1^2 c(T) dT \quad (\text{kJ/kg})$$

$$\Delta u \cong c_{\text{avg}}(T_2 - T_1) \quad (\text{kJ/kg})$$

焓的變化

$$h = u + Pv$$

$$dh = du + v dP + P d\overset{0}{v} = du + v dP$$

$$\Delta h = \Delta u + v \Delta P \cong c_{\text{avg}} \Delta T + v \Delta P \quad (\text{kJ/kg})$$

對於固體來說， $v \Delta P$ 的值不重要，所以 $\Delta h = \Delta u \cong c_{\text{avg}} \Delta T$ ；對於液體來說，有兩種過程是工程上較常使用的：

1. 等壓過程（例如，在加熱器內）， $\Delta P = 0$ ： $\Delta h = \Delta u \cong c_{\text{avg}} \Delta T$
2. 等溫過程（例如，在泵中）， $\Delta T = 0$ ： $\Delta h = v \Delta P$

壓縮液體的焓 $h_{@P,T} \cong h_{f@T} + v_{f@T}(P - P_{\text{sat}@T})$

近似式 $h_{@P,T} \cong h_{f@T}$

例 4-11 計算水的焓值

使用 (a) 壓縮液體表；(b) 近似為飽和狀態下的液體；(c) 公式 4-38 的修正式，試求出 100°C、15 MPa 狀態下水的焓。

解：用準確與估算計算式來計算液態水的焓值。

分析：100°C 下，水的飽和壓力為 101.42 kPa。由於 15 MPa > P_{sat} ，所以在此狀態下為壓縮液體。

(a) 從壓縮液體表 A-7：

$$\left. \begin{array}{l} P = 15 \text{ MPa} \\ T = 100^\circ\text{C} \end{array} \right\} h = 430.39 \text{ kJ/kg} \quad (\text{表 A-7})$$

(b) 假設此狀態之焓近似於 100°C 的飽和液體之焓值：

$$h \cong h_{f@100^\circ\text{C}} = 419.17 \text{ kJ/kg}$$

誤差約 2.6%。

(c) 由公式 4-38：

$$\begin{aligned} h_{@P,T} &\cong h_{f@T} + v_{f@T}(P - P_{\text{sat}@T}) \\ &= (419.17 \text{ kJ/kg}) + (0.001 \text{ m}^3/\text{kg})[(15,000 - 101.42) \text{ kPa}] \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3} \right) \\ &= 434.07 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

約有 1% 的誤差。

討論：使用修正式可以使估算值的誤差從 2.6% 降至 1%。雖然準確度有稍微提升，但是所費的工夫太大，通常並不值得。

例 4-12

鐵塊在水中的冷卻

一塊 50 kg、80°C 的鐵塊，放入 25°C、0.5 m³ 的水中，假設裝水的容器是絕熱的，試求出熱平衡下的溫度。

解：取容器的全部內容物為系統（圖 4-35）。因為過程中無質量通過系統邊界，所以此為封閉系統。剛槽的體積固定，故無邊界功。

假設：(1) 水和鐵塊都是不可壓縮物質；(2) 水和鐵塊的比熱約為定值；(3) 系統為靜止的，所以 $\Delta KE = \Delta PE = 0$ ， $\Delta E = \Delta U$ ；(4) 容器為絕熱的，因此沒有熱傳遞。

分析：能量守恆方程式

$$\underbrace{E_{in} - E_{out}}_{\substack{\text{熱、功和質量的} \\ \text{淨能量轉換}}} = \underbrace{\Delta E_{system}}_{\substack{\text{內能、動能和位能} \\ \text{等能量的變化}}}$$
$$0 = \Delta U$$

將鐵塊和水視為一個系統：

$$\Delta U_{sys} = \Delta U_{iron} + \Delta U_{water} = 0$$

$$[mc(T_2 - T_1)]_{iron} + [mc(T_2 - T_1)]_{water} = 0$$

室溫下，水的比容約為 0.001 m³/kg，所以水的質量為

$$m_{water} = \frac{V}{v} = \frac{0.5 \text{ m}^3}{0.001 \text{ m}^3/\text{kg}} = 500 \text{ kg}$$

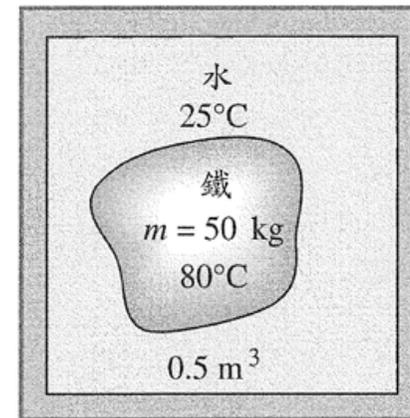


圖 4-35

例 4-12 的示意圖。

鐵塊和水的比熱可以從表 A-3 查出： $c_{\text{iron}} = 0.45 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ 和 $c_{\text{water}} = 4.18 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ 。將這些值代入，可以求出：

$$\begin{aligned} & (50 \text{ kg})(0.45 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C})(T_2 - 80^\circ\text{C}) + \\ & (500 \text{ kg})(4.18 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C})(T_2 - 25^\circ\text{C}) = 0 \\ & T_2 = \mathbf{25.6^\circ\text{C}} \end{aligned}$$

所以平衡後，水與鐵塊的溫度為 25.6°C 。

討論：水溫的小量上升，是因為其有大的質量與大的比熱。

例 4-13 打耳光後臉部的灼熱感

如果你打過別人的耳光或被打耳光，你一定會記得臉部有灼熱的感覺。想像你被一個生氣的人打耳光，臉部的溫度升高了 1.8°C 。假設手重量 1.2 kg ，而且有 0.150 kg 的臉部組織被影響。若組織的比熱 $3.8\text{ kJ/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$ ，試估計打耳光時手的速度。

解：一個人被打耳光後，當臉部的溫升為已知時，計算擱掌的速度。

假設：(1) 擱掌後手部速度為零；(2) 臉部不動；(3) 臉部沒有將熱傳到外界；(4) 系統沒有作功；(5) 位能變化量為零， $\Delta\text{PE} = 0$ ， $\Delta E = \Delta U + \Delta\text{KE}$ 。



圖 4-36

例 4-13 的示意圖。

分析：我們將手與臉部受影響的區域當做系統，如圖 4-36 所示。由於沒有質量的傳遞，所以為一個封閉系統。擱掌時，手部的動能轉換成臉部受影響區域的內能，導致臉部溫度增加。依照以上的假設，能量守恆方程式

$$\underbrace{E_{\text{in}} - E_{\text{out}}}_{\substack{\text{熱、功和質量的淨} \\ \text{能量轉換}}} = \underbrace{\Delta E_{\text{system}}}_{\substack{\text{內能、動能和位能} \\ \text{等能量的變化}}}$$

$$0 = \Delta U_{\text{affected tissue}} + \Delta \text{KE}_{\text{hand}}$$

$$0 = (mc\Delta T)_{\text{affected tissue}} + [m(0 - V^2)/2]_{\text{hand}}$$

將已知量代入就可以解出擱掌時的速度

$$\begin{aligned} V_{\text{hand}} &= \sqrt{\frac{2(mc\Delta T)_{\text{affected tissue}}}{m_{\text{hand}}}} \\ &= \sqrt{\frac{2(0.15 \text{ kg})(3.8 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C})(1.8^\circ\text{C})}{1.2 \text{ kg}} \left(\frac{1000 \text{ m}^2/\text{s}^2}{1 \text{ kJ/kg}} \right)} \\ &= 41.4 \text{ m/s (或 149 km/h)} \end{aligned}$$

討論：這種問題常在法庭辯論上遇到，熱力學的方法可以用來估算一些行為的特質。

摘要

- 邊界移動功
 - ✓ W_b 等溫過程
 - ✓ W_b 等壓過程
 - ✓ W_b 多變過程
- 封閉系統下的能量平衡方式
 - ✓ 對任一系統經歷某種過程時，依據能量守恆，可以寫出以下的能量平衡方程式
- 比熱
 - ✓ 定壓比熱, c_p
 - ✓ 定容比熱, c_v
- 理想氣體的內能、焓與比熱
 - ✓ 理想氣體的比熱關係
- 固體及液體的內能、焓與比熱