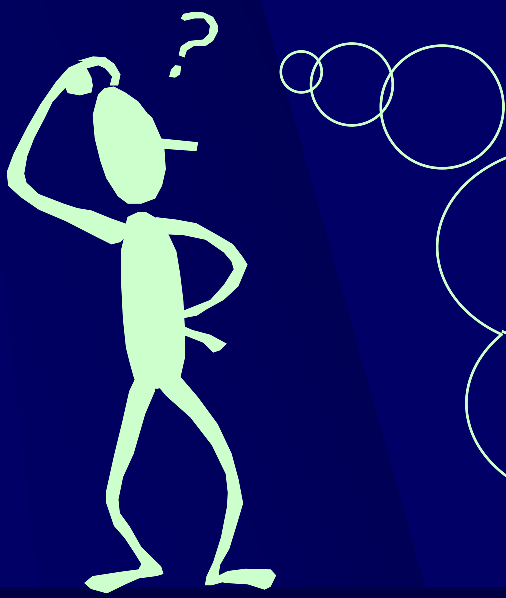
第五章
热力学第二定律

热力学第一定律

能量守恒与转换定律

能量之间数量的关系



所有满足能量守恒与转换定律的过程是否都能自发进行

自发过程的方向性

自发过程：不需要任何外界作用而自动进行的过程。

- 热量由高温物体传向低温物体
- 摩擦生热
- 水自动地由高处向低处流动
- 电流自动地由高电势流向低电势

自然界自发过程都具有方向性

自发过程的方向性

摩擦生热

功量 → 热量

100%

发电厂

功量 ← 热量 → 放热

40%

自发过程具有方向性、条件、限度

热力学第二定律的实质

自然界过程的方向性表现在不同的方面

能不能找出共同的规律性?
能不能找到一个判据?

热力学第二定律

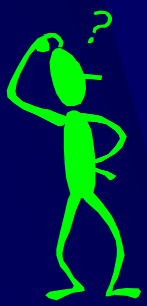
§5-1热力学第二律的表述与实质

热二律的表述有 60-70 种

热功转换	传 热
1851年	**1850年**
开尔文—普朗克表述	克劳修斯表述
热功转换的角度	热量传递的角度

开尔文－普朗克表述

不可能从单一热源取热，并使之完全转变为有用功而不产生其它影响。



理想气体 T 过程　　$\underline{q = w}$

热机不可能将从热源吸收的热量全部转变为有用功，而必须将某一部分传给冷源。

冷热源:容量无限大，取、放热其温度不变

热力学第二律与第二类永动机

第二类永动机：设想的从**单一热源**取热并使之完全变为功的热机。

这类永动机并不违反热力学第一定律

但违反了热力学第二定律

第二类永动机是不可能制造成功的

环境是个大热源

克劳修斯表述

不可能将热从低温物体传至高温物体而不引起其它变化。

空调,制冷　　代价：耗功

热量不可能自发地、不付代价地从低温物体传至高温物体。

两种表述的关系

开尔文一普朗克表述

克劳修斯表述：

完全等效!!!

违反一种表述,必违反另一种表述!!!

证明1、违反开尔文表述导致违反克劳修斯表述

反证法：假定违反开尔文表述

热机A从单热源吸热全部作功

$Q_1 = W_A$

用热机A带动可逆制冷机B

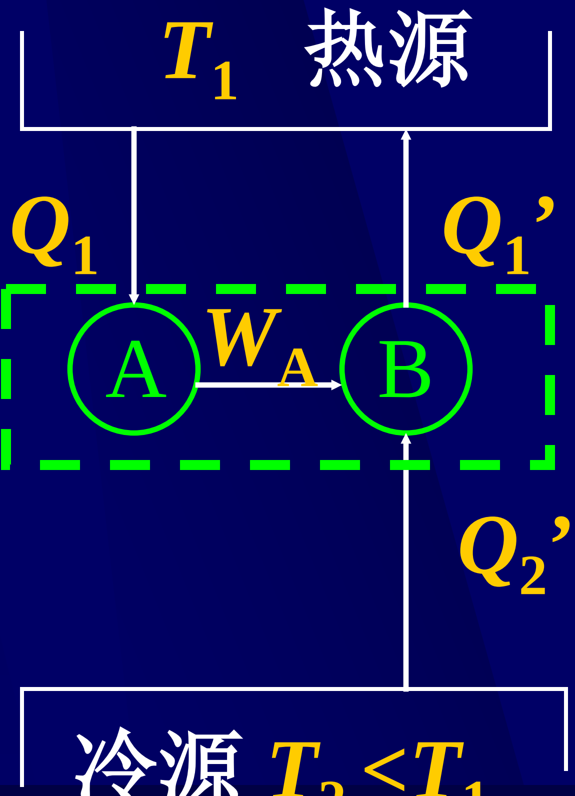
取绝对值

$Q_1' = W_A + Q_2'$

$Q_1' - Q_2' = W_A = Q_1$

$Q_1' - Q_1 = Q_2'$

违反克劳修斯表述



证明2、违反克劳修斯表述导致违反开尔文表述

反证法：假定违反克劳修斯表述

Q_2热量无偿从冷源送到热源

假定热机A从热源吸热Q_1

对外作功W_A

对冷源放热Q_2

$W_A = Q_1 - Q_2$

冷源无变化

从热源吸收Q_1-Q_2全变成功W_A

违反开尔文表述

热二律的实质

- 自发过程都是具有方向性的
- 表述之间等价不是偶然，说明共同本质
- 若想逆向进行，必付出代价

热一律与热二律

热一律否定第一类永动机

→ $\eta_t > 100\%$ 不可能

热二律否定第二类永动机

→ $\eta_t = 100\%$ 不可能

热机的热效率最大能达到多少？
又与哪些因素有关？

§5-2 可逆循环分析及其热效率

一、卡诺循环

法国工程师卡诺（S. Carnot），1824年提出卡诺循环

热二律奠基人

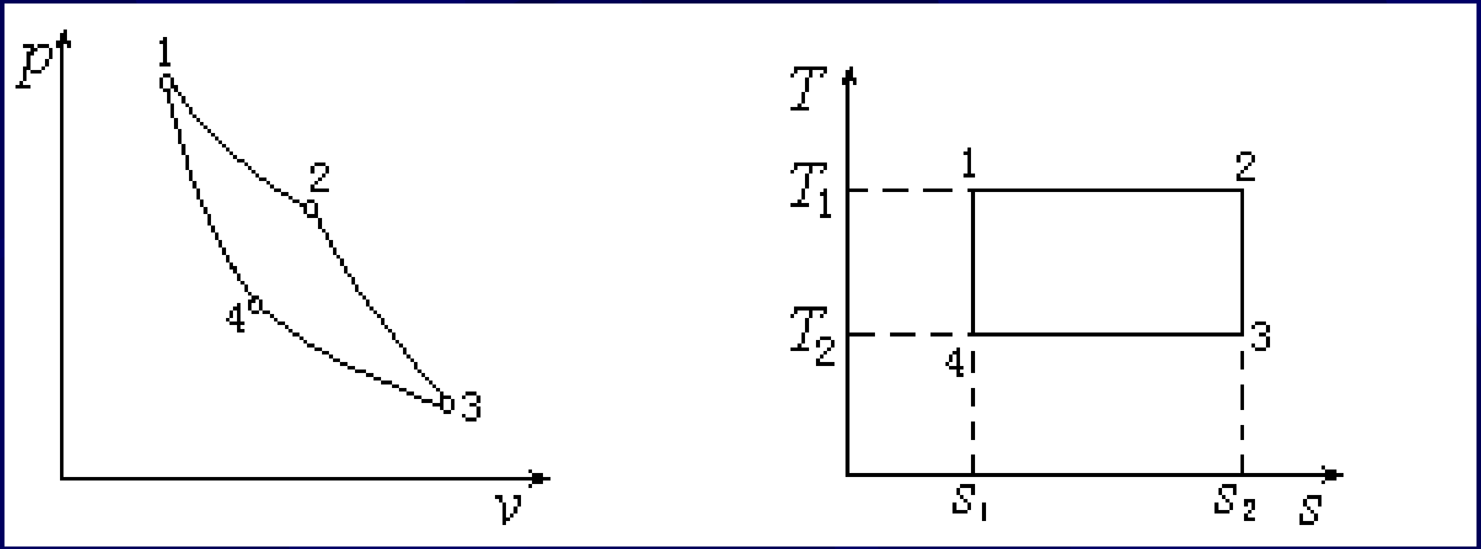
效率最高

S. 卡诺 Nicolas Leonard Sadi Carnot

（1796-1832）法国

卡诺循环和卡诺定理,热二律奠基人

卡诺循环—— 理想可逆热机循环



卡诺循环示意图

1-2定温吸热过程， $q_1 = T_1(s_2 - s_1)$

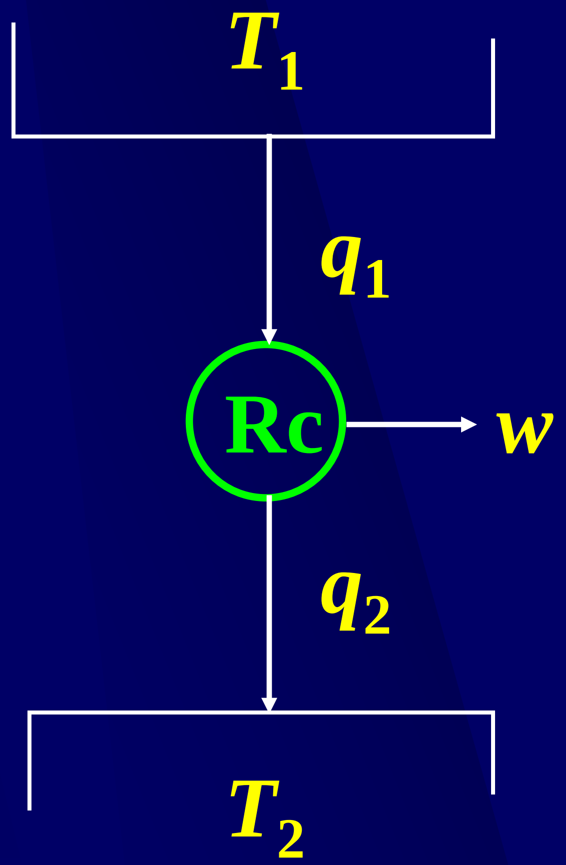
2-3绝热膨胀过程，对外作功

3-4定温放热过程， $q_2 = T_2(s_2 - s_1)$

4-1绝热压缩过程，对内作功

卡诺循环热机效率

$$\eta_{\mathrm{t}} = \frac{w}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$



卡诺循环热机效率

$$\eta_{\mathrm{t,C}} = 1 - \frac{T_2\left(s_2 - s_1\right)}{T_1\left(s_2 - s_1\right)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$q_{1-2}=\text{等温过程}\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = RT_1\int_{v_1}^{v_2}\frac{dv}{v} = RT_1\cdot\ln\frac{v_2}{v_1}$$

$$q_{4-3}=\text{等温过程}\int_{v_4}^{v_3} p\,dv = RT_2\int_{v_4}^{v_3}\frac{dv}{v} = RT_2\cdot\ln\frac{v_3}{v_4}$$

$$\frac{T_1}{T_2}=\left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{k-1}=\left(\frac{v_4}{v_1}\right)^{k-1}$$

$$\frac{v_2}{v_1}=\frac{v_3}{v_4}$$

$$\eta=\frac{q_{1-2}-q_{4-3}}{q_{1-2}}=\frac{RT_1\ln\frac{v_2}{v_1}-RT_2\ln\frac{v_3}{v_4}}{RT_1\ln\frac{v_2}{v_1}}=1-\frac{T_2}{T_1}$$

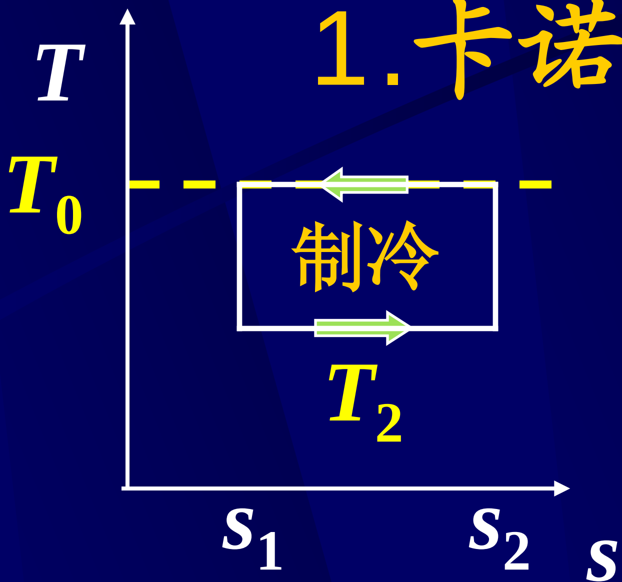
卡诺循环热机效率的说明

$$\eta_{t,C} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- $\eta_{t,c}$只取决于恒温热源T_1和T_2
  而与工质的性质无关；（理想气体,蒸汽）
- $T_1\uparrow$ $\eta_{t,c}\uparrow$ ，$T_2\downarrow$ $\eta_c\uparrow$ ，温差越大，$\eta_{t,c}$越高
- $T_1 \neq \propto$ K，$T_2 \neq 0$ K，$\therefore$ $\eta_{t,c} < 100\%$，热二律
- 当T_1=T_2， $\eta_{t,c} = 0$，单热源热机不可能

二、逆卡诺循环

1.卡诺逆循环——卡诺制冷循环



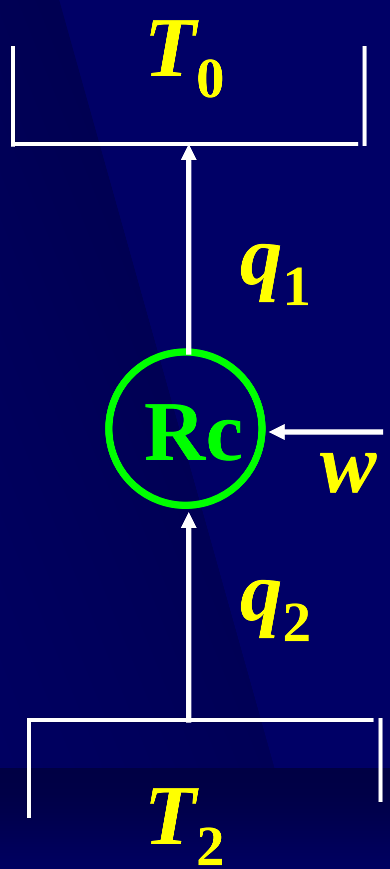
$$\varepsilon_C=\frac{q_2}{w}=\frac{q_2}{q_1-q_2}$$

$$=\frac{T_2(s_2-s_1)}{T_0(s_2-s_1)-T_2(s_2-s_1)}=\frac{T_2}{T_0-T_2}$$

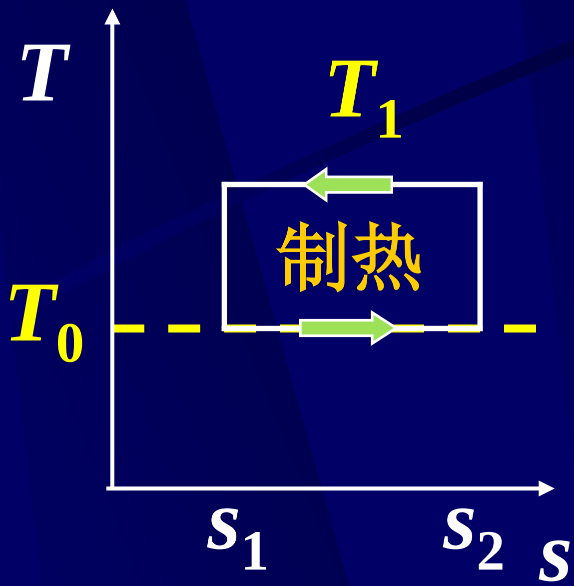
$$=\frac{1}{\dfrac{T_0}{T_2}-1}$$

$T_0\uparrow$ $\varepsilon_c\downarrow$

$T_2\downarrow$ $\varepsilon_c\downarrow$



2.卡诺逆循环——卡诺制热循环



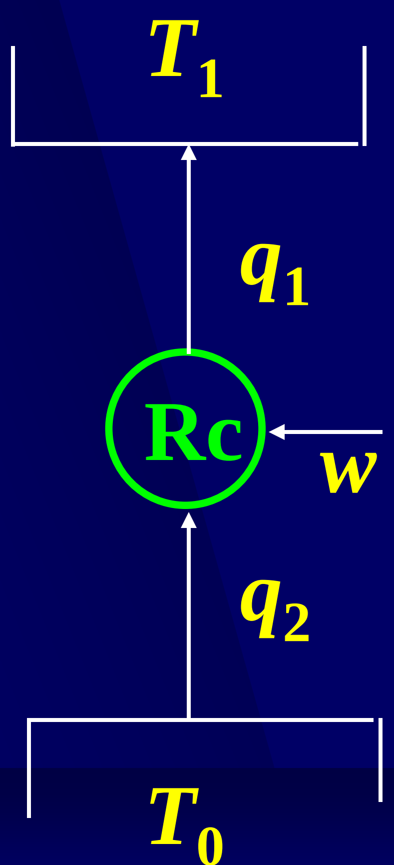
$$\varepsilon' = \frac{q_1}{w} = \frac{q_1}{q_1 - q_2}$$

$$= \frac{T_1(s_2 - s_1)}{T_1(s_2 - s_1) - T_0(s_2 - s_1)} = \frac{T_1}{T_1 - T_0}$$

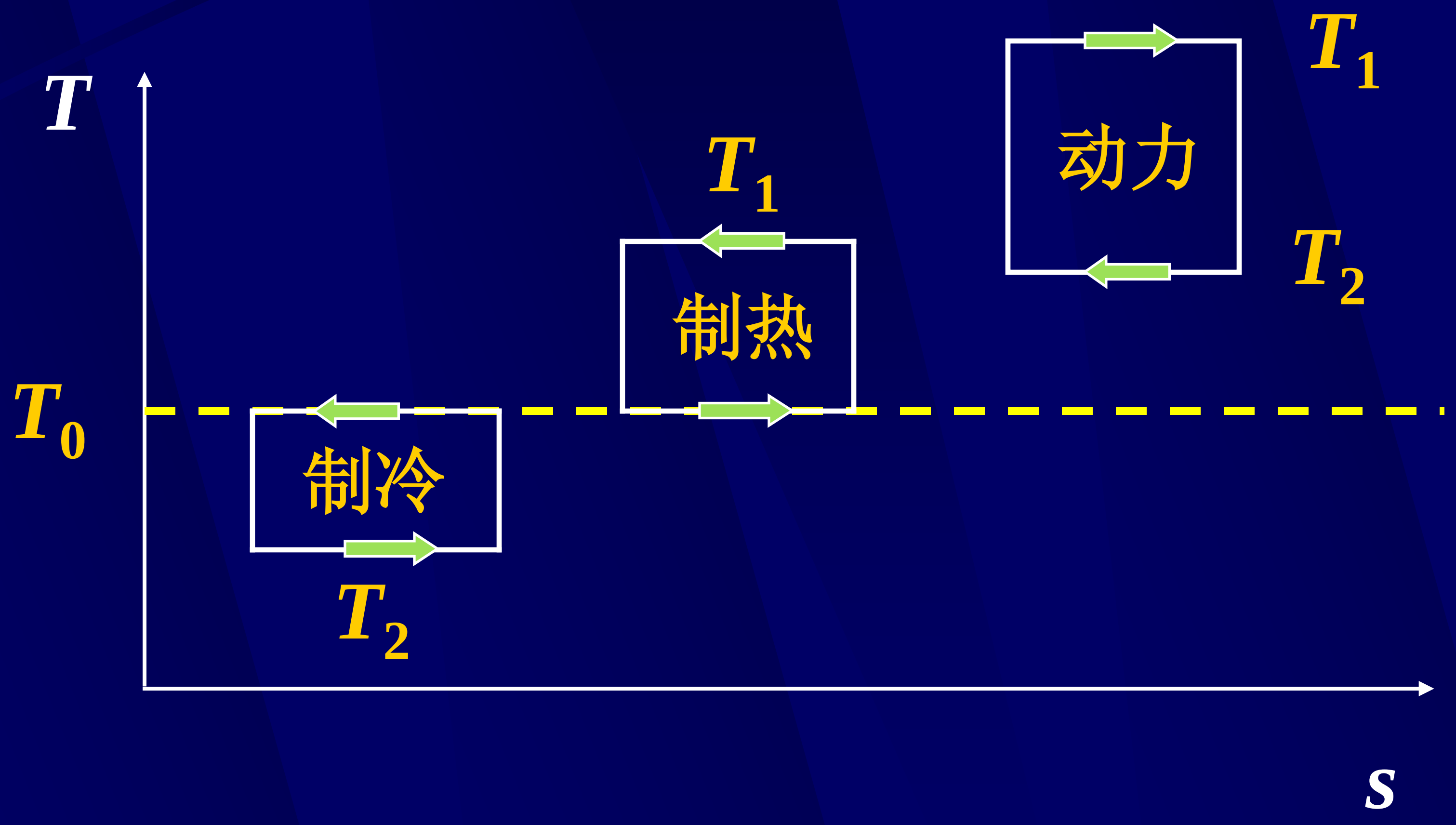
$$= \frac{1}{1 - \dfrac{T_0}{T_1}}$$

$T_1 \uparrow \quad \varepsilon' \downarrow$

$T_0 \downarrow \quad \varepsilon' \downarrow$



三种卡诺循环

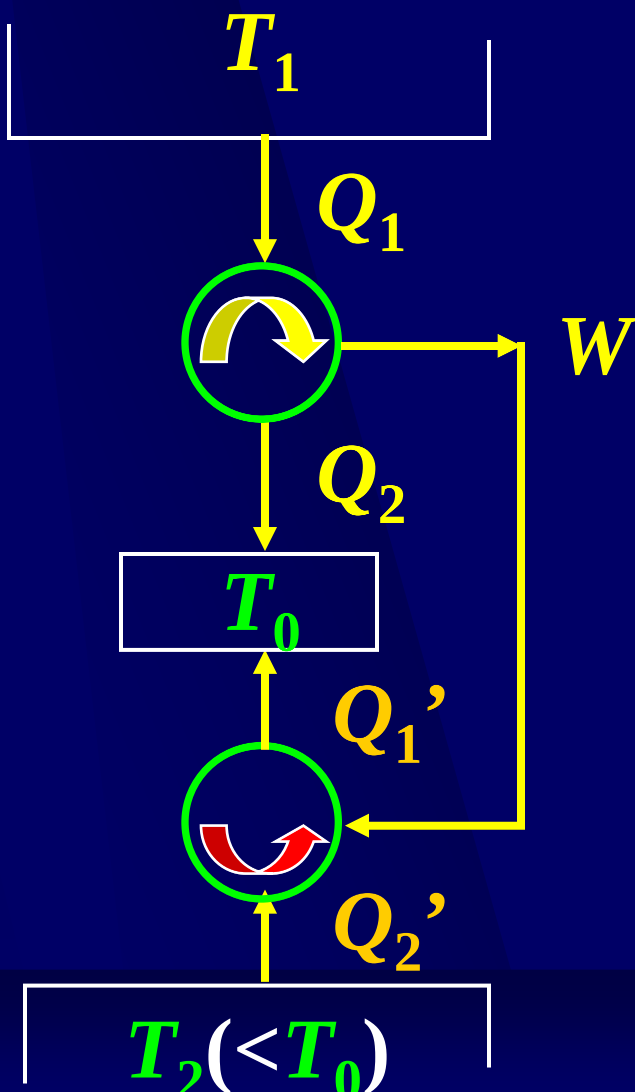


例 题

有一卡诺热机,从T_1热源吸热Q_1,向T_0环境放热Q_2,对外作功W带动另一卡诺逆循环,从T_2冷源吸热Q_2',向T_0放热Q_1'

试证: 当$T_1>>T_0$ 则

$$\frac{Q_2'}{Q_1} \approx \frac{T_2}{T_0 - T_2} = \varepsilon_C$$



例 题

试证:

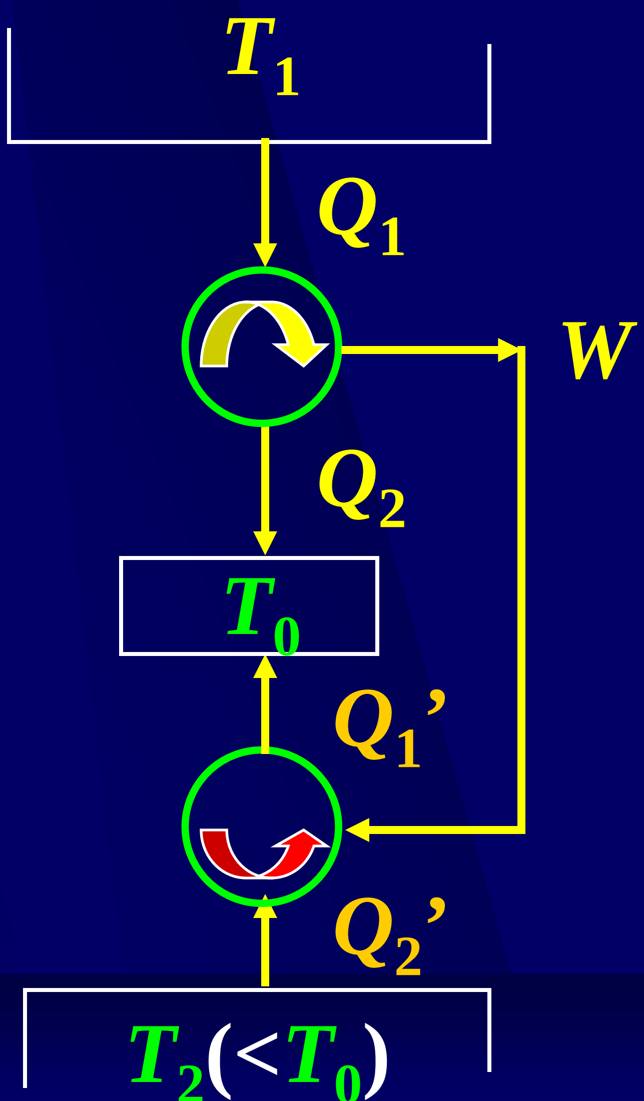
$$\frac{Q_2'}{Q_1} \approx \frac{T_2}{T_0 - T_2} = \varepsilon_C$$

当$T_1 >> T_0$

解:

$$w_C = \eta_{tC} Q_1 = \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) Q_1$$

$$w_C = \frac{Q_2'}{\varepsilon_C} = \frac{Q_2'}{\dfrac{T_2}{T_0 - T_2}}$$



例 题

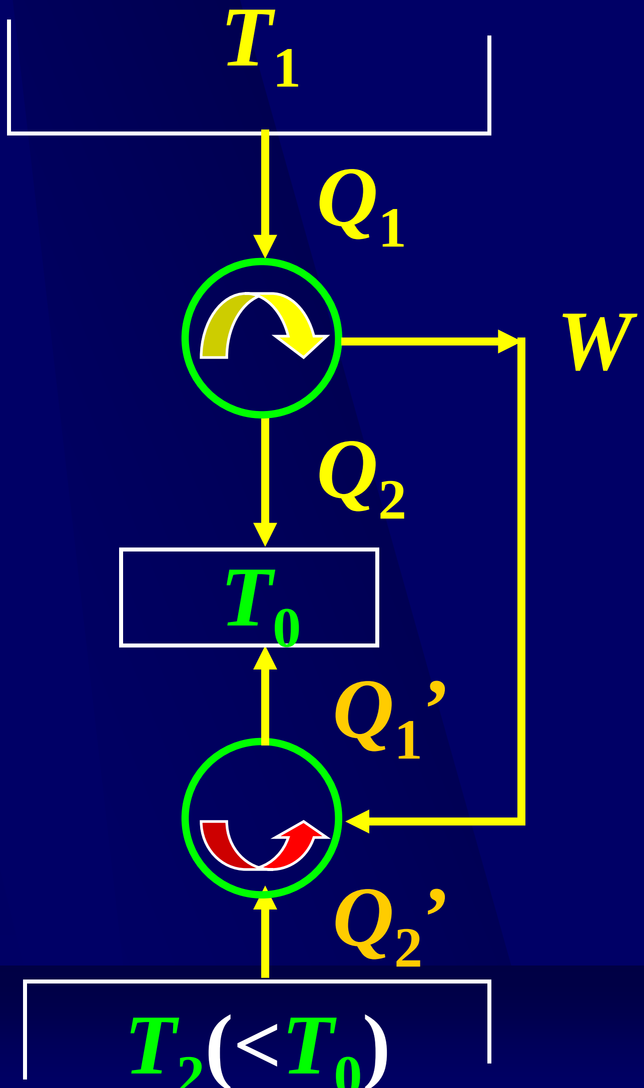
试证: $$\frac{Q_2'}{Q_1} \approx \frac{T_2}{T_0 - T_2} = \varepsilon_C$$

当$T_1 >> T_0$

解:

$$\frac{Q_2'}{Q_1} = \frac{\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) T_2}{T_0 - T_2}$$

0



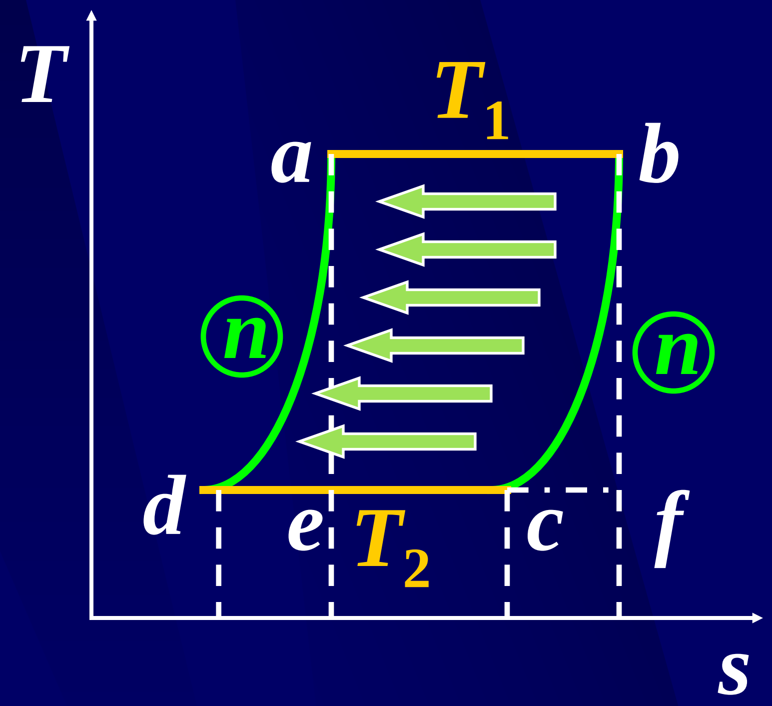
三、概括性卡诺热机

如果吸热和放热的多变指数相同

$\therefore \quad \overline{ab} = \overline{cd} = \overline{ef}$

完全回热

$$\eta_{\text{tR概括}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{tC}}$$



这个结论提供了一个提高热效率的途径

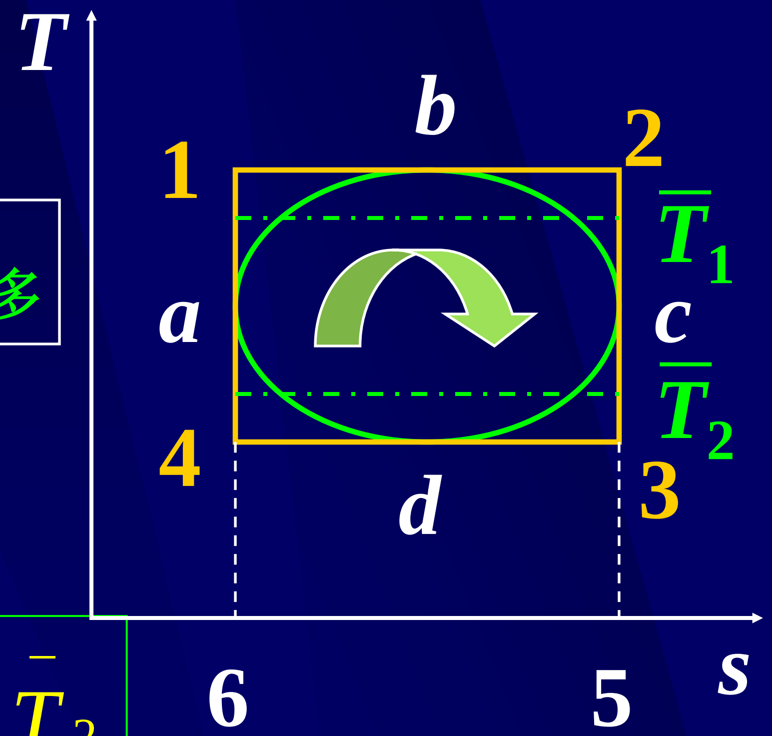
四、多热源（变热源）可逆机

多热源可逆热机与相同温度界限的卡诺热机相比，热效率如何？

$Q_{1C} > Q_{1R多}$　　$Q_{2C} < Q_{2R多}$

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\therefore \boxed{\eta_{tC} > \eta_{tR多}}$$



平均温度法：

$Q_{1R多} = \bar{T}_1(s_c - s_a)$

$Q_{2R多} = \bar{T}_2(s_c - s_a)$

$$\boxed{\eta_{tR多} = 1 - \frac{\bar{T}_2}{\bar{T}_1}}$$

§5-3卡诺定理— 热二律的推论之一

定理：在两个不同温度的恒温热源间工作的所有热机，以可逆热机的热效率为最高。

即在恒温T_1、T_2下 $\eta_{t,任} \ngtr \eta_{t,R}$

卡诺提出：卡诺循环效率最高

开尔文的证明—反证法

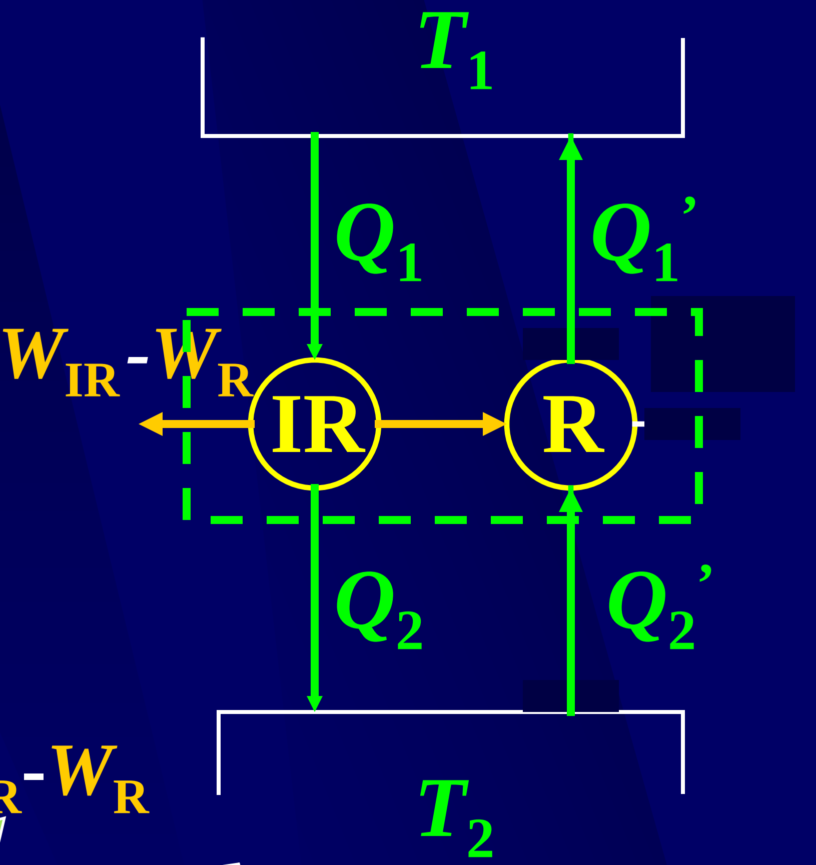
要证明 $\eta_{tIR} \not> \eta_{tR}$

若 $\eta_{tIR} > \eta_{tR}$

假定$Q_1 = Q_1'$　　$W_{IR} > W_R$

$W_{IR}=Q_1-Q_2$　$W_R=Q_1'-Q_2'$

$W_{IR}-W_R = Q_2'-Q_2 > 0$



T_1无变化
从T_2吸热$Q_2'-Q_2$ } 对外作功$W_{IR}-W_R$

把R逆转

违反开表述，单热源热机

克劳修斯的证明——反证法

要证明 $\eta_{tIR} \not> \eta_{tR}$

假定：$W_{IR}=W_R$

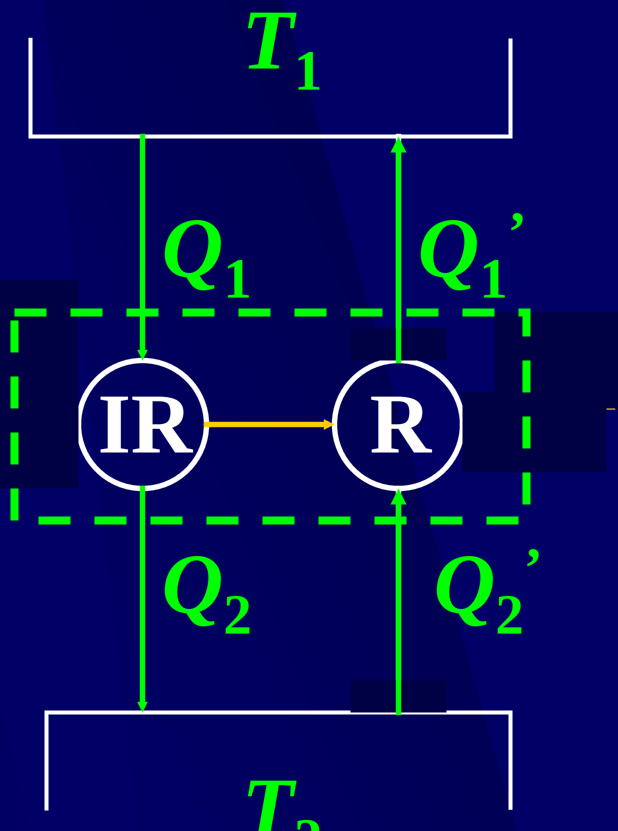
若 $\eta_{tIR} > \eta_{tR}$　　$\dfrac{W_{IR}}{Q_1} > \dfrac{W_R}{Q_1'}$

$Q_1 < Q_1'$　　$Q_1-Q_2= Q_1'-Q_2'$

$Q_1'-Q_1 = Q_2'-Q_2 > 0$

$$\left.\begin{array}{l}\text{从}T_2\text{吸热}Q_2'-Q_2\\ \text{向}T_1\text{放热}Q_1'-Q_1\end{array}\right\}\text{不付代价}$$

违反克表述



把R逆转

卡诺定理一

在两个不同温度的恒温热源间工作的一切可逆热机，具有相同的热效率，且与工质的性质无关。

求证： $\eta_{tR1} = \eta_{tR2}$

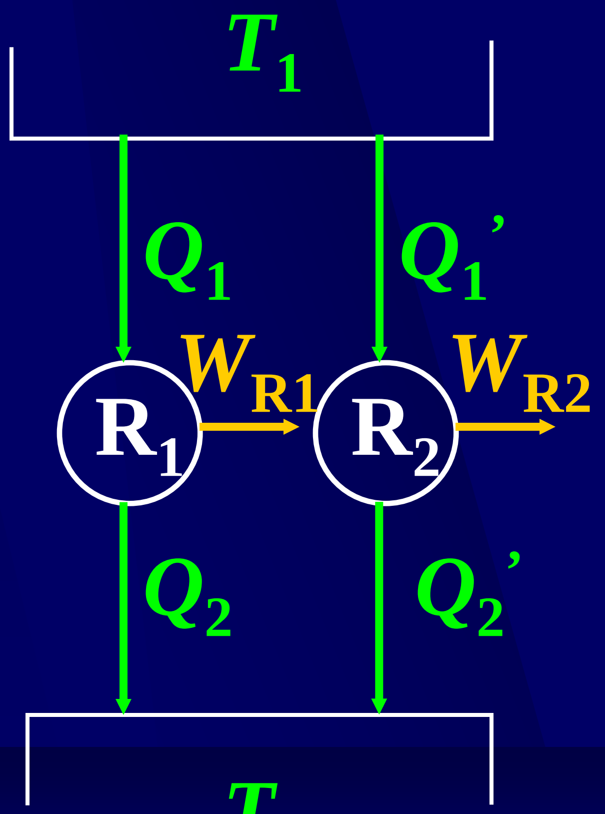
由卡诺定理

$\eta_{tR1} \not> \eta_{tR2}$　　　　$\eta_{tR2} \not> \eta_{tR1}$

只有： $\eta_{tR1} = \eta_{tR2}$

$$\boxed{\eta_{tR1} = \eta_{tR2} = \eta_{tC}}$$

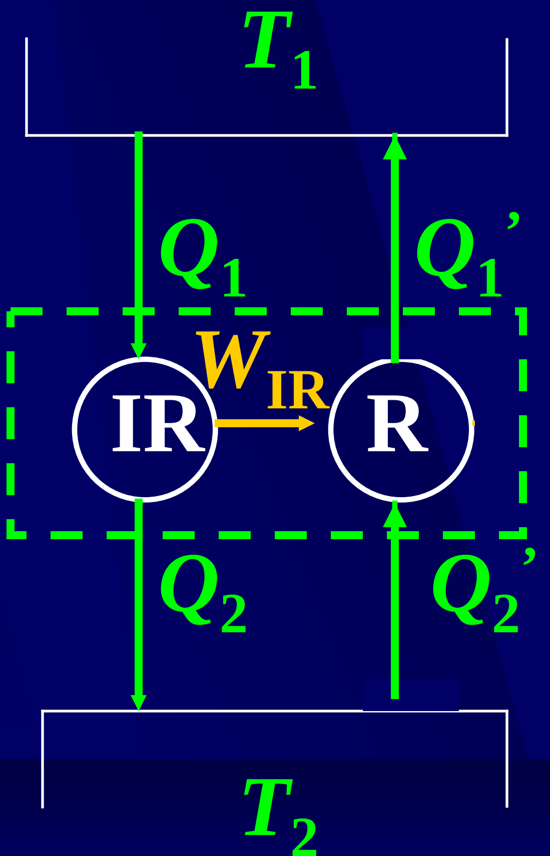
与工质无关



卡诺定理二

在两个不同温度的恒温热源间工作的任何不可逆热机，其热效率总小于这两个热源间工作的可逆热机的效率。

已证：$\eta_{tIR} \ngtr \eta_{tR}$ 证明 $\eta_{tIR} \neq \eta_{tR}$



反证法,假定：$\eta_{tIR} = \eta_{tR}$

令 $Q_1 = Q_1'$ 则 $W_{IR} = W_R$

$\therefore Q_1' - Q_1 = Q_2' - Q_2 = 0$

工质循环、冷热源均恢复原状，外界无痕迹，只有可逆才行，与原假定矛盾。

卡诺定理小结

1、在两个不同 T 的恒温热源间工作的一切可逆热机 $\eta_{tR} = \eta_{tC}$

2、多热源间工作的一切可逆热机

$\eta_{tR多} <$ 同温限间工作卡诺机 η_{tC}

3、不可逆热机 $\eta_{tIR} <$ 同热源间工作可逆热机 η_{tR}

$$\eta_{tIR} < \eta_{tR} = \eta_{tC}$$

∴ 在给定的温度界限间工作的一切热机，

η_{tC}最高 ⟶ 热机极限

卡诺定理的意义

从理论上确定了通过热机循环实现热能转变为机械能的条件，指出了提高热机热效率的方向，是研究热机性能不可缺少的准绳。

对热力学第二定律的建立具有重大意义。

卡诺定理举例

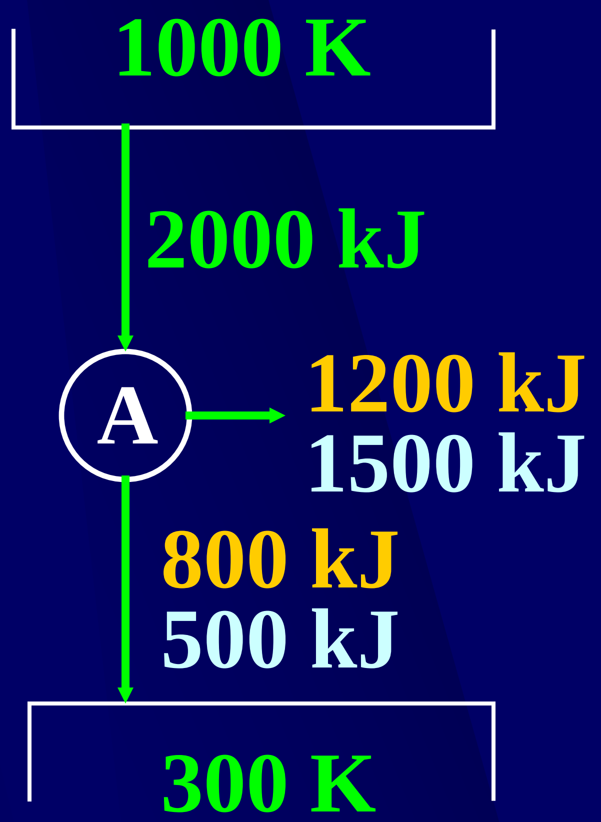
Ⓐ 热机是否能实现

$$\eta_{\mathrm{tC}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300}{1000} = 70\%$$

$$\eta_{\mathrm{t}} = \frac{w}{q_1} = \frac{1200}{2000} = 60\%$$ 可能

如果：W=1500 kJ

$$\eta_{\mathrm{t}} = \frac{1500}{2000} = 75\%$$ 不可能



实际循环与卡诺循环

卡诺热机只有理论意义，最高理想

实际上 T s 很难实现

内燃机 t_1=2000°C，t_2=300°C

η_{tC} =74.7%　实际 η_t =30~40%

火力发电 t_1=600°C，t_2=25°C

η_{tC} =65.9%　实际 η_t =40%

回热和联合循环 η_t 可达50%

§5-4 熵参数、热过程方向的判据

热力学第二律推论之一

卡诺定理给出热机的最高理想

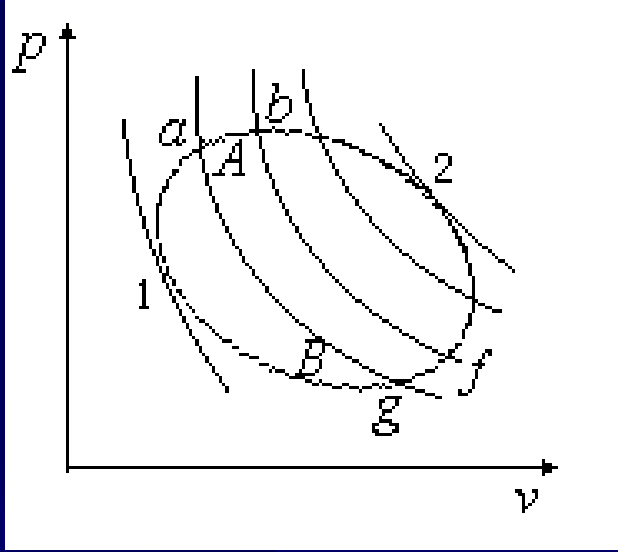
热力学第二律推论之二

克劳修斯不等式反映方向性

热力学第二律推论之三

熵反映方向性

一、熵的导出



微元卡诺循环效率：

$$1-\frac{\delta Q_2}{\delta Q_1}=1-\frac{T_{r2}}{T_{r1}}$$

可得：

$$\frac{\delta Q_1}{T_{r1}}=\frac{\delta Q_2}{T_{r2}}$$

式中δQ_2为绝对值：

δQ_2改用代数值：

$$\frac{\delta Q_1}{T_{r1}}+\frac{\delta Q_2}{T_{r2}}=0$$

对全部微元卡诺循环积分求和：

$$\int_{1-A-2}\frac{\delta Q_1}{T_{r1}}+\int_{2-B-1}\frac{\delta Q_2}{T_{r2}}=0$$

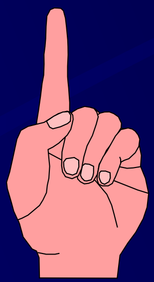
用统一的δQ_{rev}来表示δQ_1、δQ_1：

$$\int_{1-a-2}\frac{\delta Q_{rev}}{T_r}+\int_{2-b-1}\frac{\delta Q_{rev}}{T_r}=0$$

即：$\oint\frac{\delta Q_{rev}}{T_r}=0$ ⟶ 具有态函数的性质

定义：熵 $dS=\frac{\delta Q_{rev}}{T_r}$ 比熵 $ds=\frac{\delta q_{rev}}{T_r}$

定义：　熵 $$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T_r}$$ 比熵 $$ds = \frac{\delta q_{rev}}{T_r}$$



于19世纪中叶首先克劳修斯(R.Clausius)引入，式中**S**从1865年起称为**entropy**，由清华大学刘仙洲教授译成为“**熵**”。

熵的物理意义

定义：熵 $$dS = \frac{\delta Q_{re}}{T}$$

比熵 $$ds = \frac{\delta q_{re}}{T}$$

热源温度=工质温度

可逆时

$$dS > 0 \quad \rightarrow \quad \delta Q > 0$$

$$dS < 0 \quad \rightarrow \quad \delta Q < 0$$

$$dS = 0 \quad \rightarrow \quad \delta Q = 0$$

熵的物理意义

熵变表示可逆过程中热交换的方向和大小

熵是状态量

$$\oint dS = 0 \qquad \oint dS_{可逆} = \oint dS_{不可逆} = 0$$

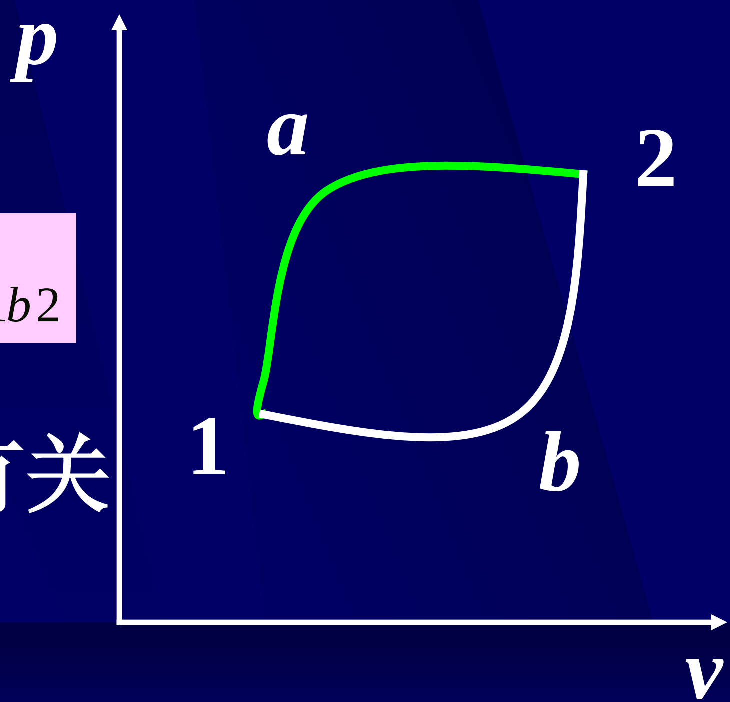
可逆循环 $$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = -\int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S_{1a2} = \Delta S_{1b2}$$



熵变与路径无关,只与初终态有关

$$\Delta S_{21可逆} = \Delta S_{21不可逆}$$

二、热力学第二定律的数学表达式

任意不可逆循环

$$1-\frac{\delta Q_2}{\delta Q_1}<1-\frac{T_2}{T_1}$$

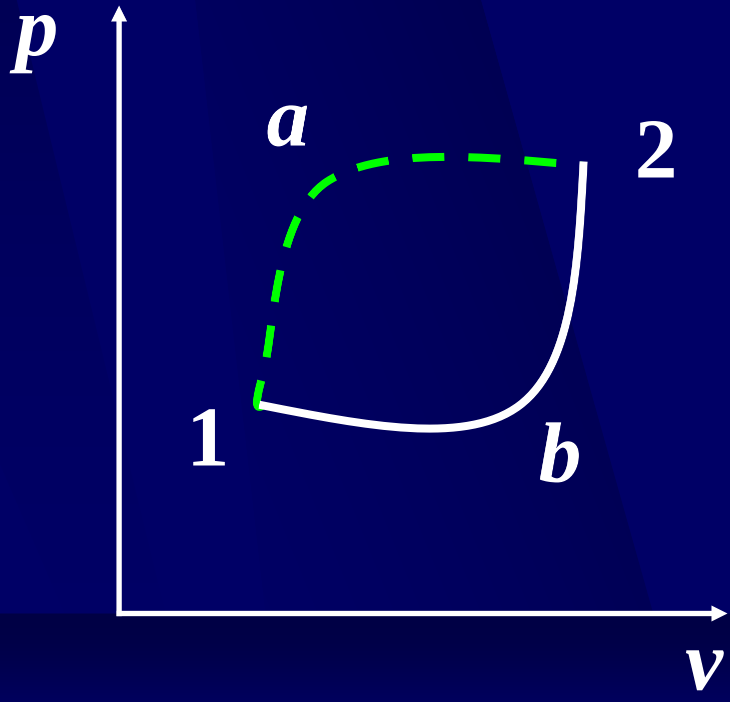
可得：

$$\frac{\delta Q_1}{T_1}<\frac{\delta Q_2}{T_2}$$

式中δQ_2为绝对值：

δQ_2改用代数值：

$$\frac{\delta Q_1}{T_1}+\frac{\delta Q_2}{T_2}<0$$



$$\int_{1a2}\frac{\delta Q}{T}+\int_{2b1}\frac{\delta Q}{T}<0$$

$$\int_{2b1}\frac{\delta Q}{T}=-\int_{1b2}\frac{\delta Q}{T}$$

$$\int_{1a2}\frac{\delta Q}{T}<\int_{1b2}\frac{\delta Q}{T}=\Delta S_{21}$$

$$\Delta S_{21}=S_2-S_1\geq\int_{12}\frac{\delta Q}{T}$$

= 可逆

> 不可逆

ΔS与传热量的关系

$$\Delta S_{21} = S_2 - S_1 \geq \int_{12} \frac{\delta Q}{T}$$

= 可逆

>不可逆

<不可能

针对过程

热二律表达式之一

对于循环积分 =0 → 克劳修斯不等式

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

克劳修斯不等式

热力学第二定律推论之一

卡诺定理给出热机的最高理想

热力学第二定律推论之二

克劳修斯不等式反映过程方向性

定义熵

$$\oint \frac{\delta Q}{T_r} \le 0$$

$=$ 可逆循环 ；

$<$ 不可逆循环 ；

$>$ 不可能

热力学第二定律表达式之一

仅卡诺循环

热力学第二定律表达式之一 ：针对循环

$$\oint \frac{\delta Q}{T_r} \le 0$$

= 可逆循环

< 不可逆循环

> 不可能循环

热力学第二定律表达式之一： 针对过程

$$\Delta S_{21} = S_2 - S_1 \ge \int_{12} \frac{\delta Q}{T}$$

= 可逆

>不可逆

<不可能

克劳修斯不等式例题

Ⓐ 热机是否能实现

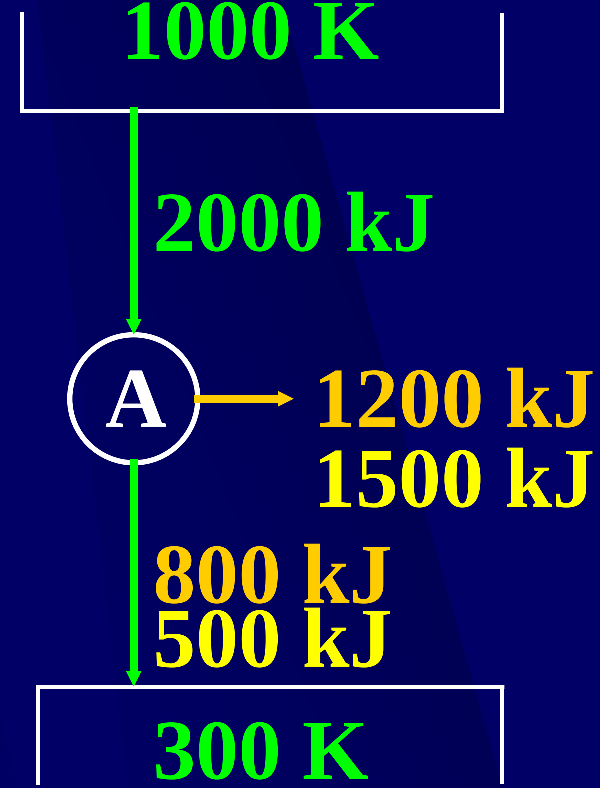
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{2000}{1000} - \frac{800}{300} = -0.667 kJ/K < 0$$

可能

如果：W=1500 kJ

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{2000}{1000} - \frac{500}{300} = 0.333 kJ/K > 0$$

不可能



注意：热量的正和负是站在循环的立场上

三、不可逆过程分析

对于任意微元过程有：

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

=：可逆过程

>：不可逆过程

定义：

熵流：

$$dS_{\mathrm{f}} = \frac{\delta Q}{T}$$

熵产：纯粹由不可逆因素引起

$$dS_{\mathrm{g}} > 0$$

永远

$$dS = dS_{\mathrm{f}} + dS_{\mathrm{g}}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\mathrm{f}} + \Delta S_{\mathrm{g}}$$

热力学第二定律表达式之一

结论：熵产是过程不可逆性大小的度量。

熵流、熵产和熵变

$dS = dS_f + dS_g$　　$\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_g$

不易求

任意不可逆过程　$\Delta S \geq 0$　$\Delta S_f \geq 0$　$\Delta S_g > 0$

$<$　$<$

可逆过程　$\Delta S = \Delta S_f \geq 0$　$\Delta S_g = 0$

$<$

不可逆绝热过程　$\Delta S > 0$　$\Delta S_f = 0$　$\Delta S_g > 0$

可逆绝热过程　$\Delta S = 0$　$\Delta S_f = 0$　$\Delta S_g = 0$

不可逆绝热过程 $\delta Q = 0$ $dS > 0$

不可逆因素会引起熵变化 总是熵增

四、熵变的计算方法

理想气体

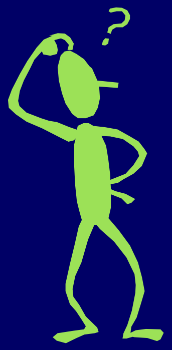
任何过程

$$\Delta S_{21}=\int_1^2 c_{\mathrm{v}}\frac{dT}{T}+R\ln\frac{v_2}{v_1}$$

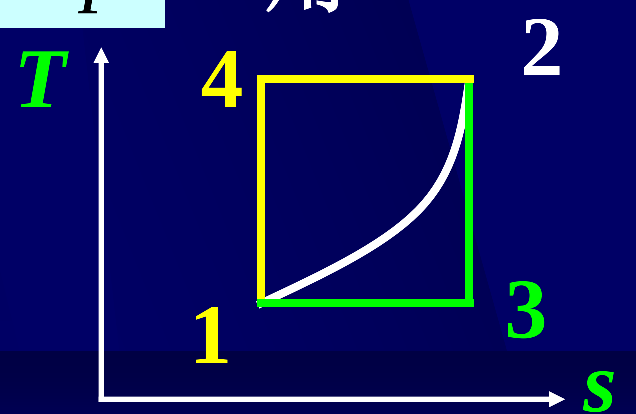
$$\Delta S_{21}=\int_1^2 c_{\mathrm{p}}\frac{dT}{T}-R\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S_{21}=\int_1^2 c_{\mathrm{p}}\frac{dv}{v}+\int_1^2 c_{\mathrm{v}}\frac{dp}{p}$$

仅可逆过程适用



$$\Delta S_{21}=\Delta S_{41}+\Delta S_{24}=\frac{Q_{24}}{T_2}$$



熵变的计算方法

非理想气体：查图表

固体和液体： 通常 $c_{\mathrm{p}} = c_{\mathrm{v}} = c$ 常数

例：水 $c = 4.1868\mathrm{kJ/kg.K}$

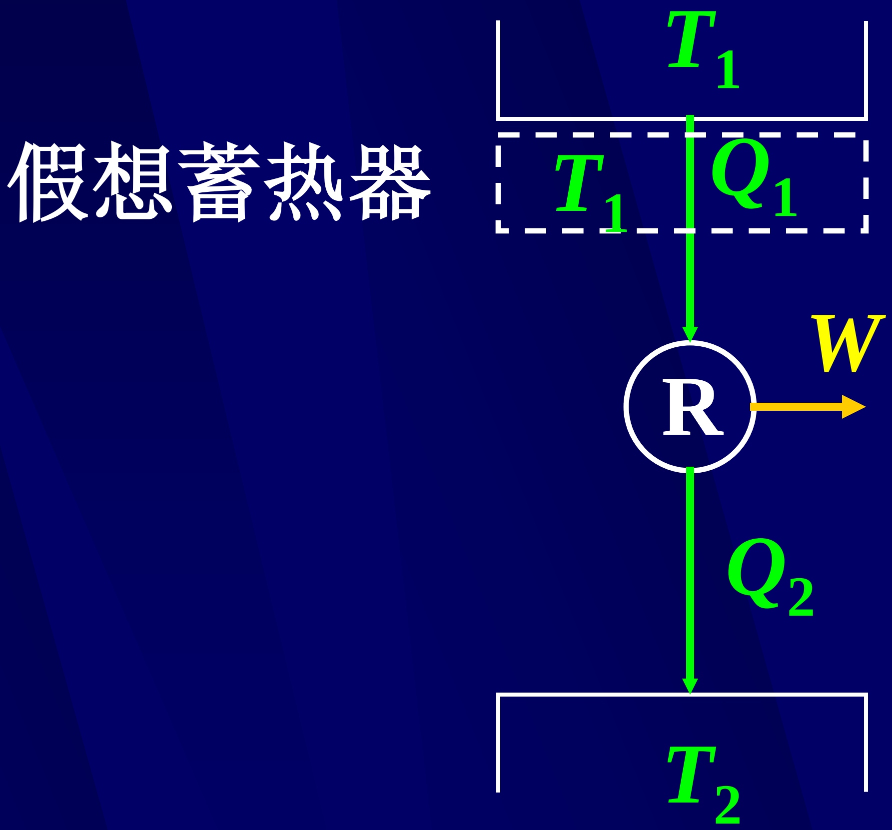
$$\delta Q_{\mathrm{re}} = dU + \int p dv = dU = cmdT$$

熵变与过程无关，假定可逆：$$dS = \frac{\delta Q_{\mathrm{re}}}{T} = \frac{cmdT}{T}$$

$$\Delta S = cm \ln \frac{T_2}{T_1}$$

熵变的计算方法

热源（蓄热器）：与外界交换热量，T几乎不变



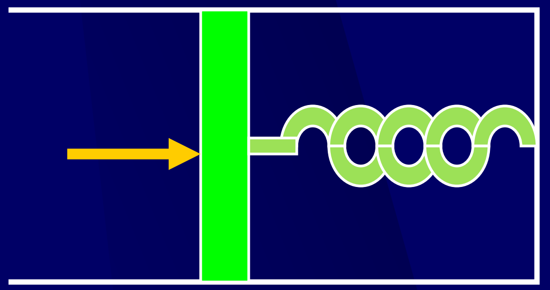
热源的熵变

$$\boxed{\Delta S = \frac{Q_1}{T_1}}$$

熵变的计算方法

功源（蓄功器）：与只外界交换功

无耗散



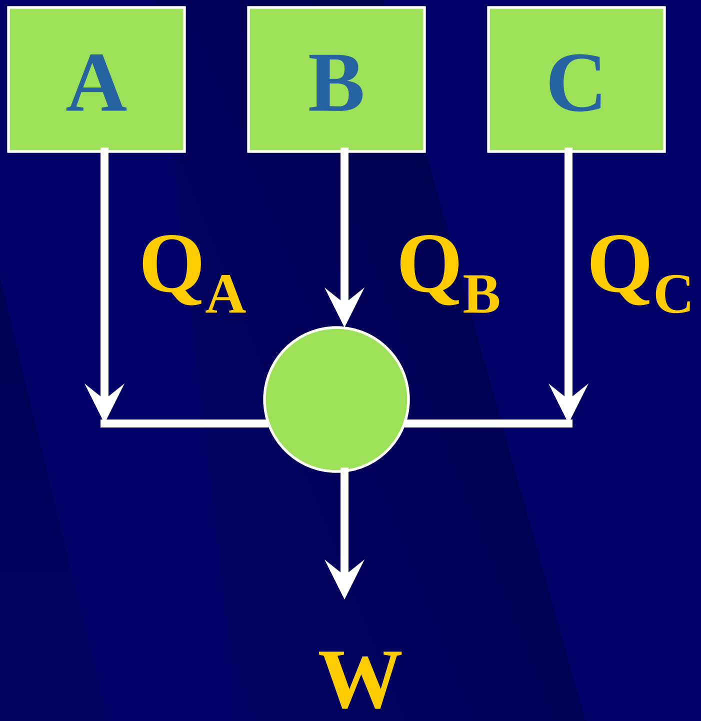
理想弹簧

功源的熵变

$$\boxed{\Delta S = 0}$$

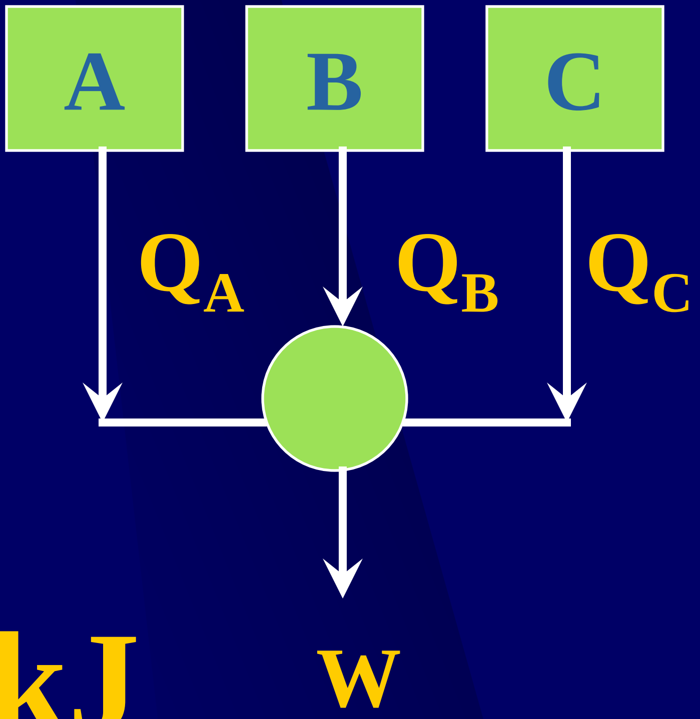
例：

已知A、B、C三个热源的温度分别为500K、400K和300K，有可逆机在三个热源间工作。若可逆机从A热源净吸入3000kJ热量，净输出功400kJ，试求可逆机与B、C两热源的换热量，并说明方向。



$$Q_A + Q_B + Q_C = W$$

$$\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$



$$\begin{cases} Q_B = -3200 \text{ kJ} \\ Q_C = 600 \text{kJ} \end{cases}$$

§ 5-5 熵方程

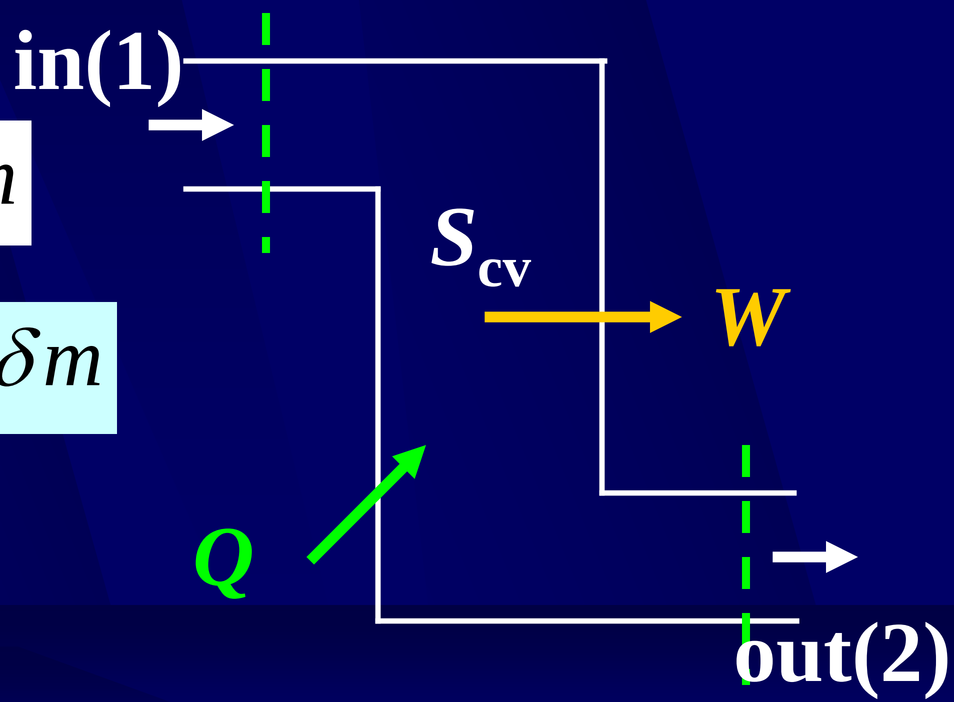
闭口系 $\Delta S_{21} = \Delta S_{\mathrm{f}} + \Delta S_{\mathrm{g}}$

开口系 $dS_{cv} = dS_{f} + dS_{g} + \sum_{i=1}^{n} \delta m_{i,in} s_{i,in} - \sum_{j=1}^{m} \delta m_{j,out} s_{j,out}$

稳定流动 $dS_{\mathrm{cv}} = 0$

$\delta m_{\mathrm{in}} = \delta m_{\mathrm{out}} = \delta m$

$0 = dS_{\mathrm{f}} + dS_{\mathrm{g}} + (s_{\mathrm{in}} - s_{\mathrm{out}})\delta m$



§ 5-6 熵增原理

孤立系统 $\left\{\begin{array}{l}\text{无质量交换}\\\text{无热量交换}\\\text{无功量交换}\end{array}\right.$

$$dS_{\mathrm{f}} = 0$$

$$dS_{\mathrm{iso}} = dS_{\mathrm{g}} \geq 0$$

=：可逆过程

>：不可逆过程

热力学第二定律表达式之一

结论：**孤立系统的熵只能增大，或者不变，绝不能减小，这一规律称为<u>孤立系统</u>**

为什么用孤立系统？

孤立系统 = 非孤立系统 + 相关外界

$$dS_{iso} \geq 0$$

=：可逆过程

>：不可逆过程

最常用的热力学第二定律表达式

孤立系熵增原理举例(1)

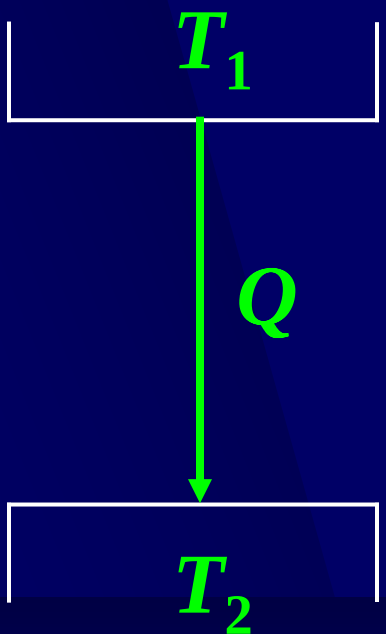
传热方向($T_1>T_2$)

用克劳修斯不等式 $\oint \frac{\delta Q}{T_r} \le 0$ 没有循环

用 $\Delta S \ge \int \frac{\delta Q}{T}$ 不好用

用 $\Delta S = \Delta S_{\mathrm{f}} + \boxed{\Delta S_{\mathrm{g}}}$ 不知道

用 $\Delta S_{\mathrm{iso}} \ge 0$



孤立系熵增原理举例(1)

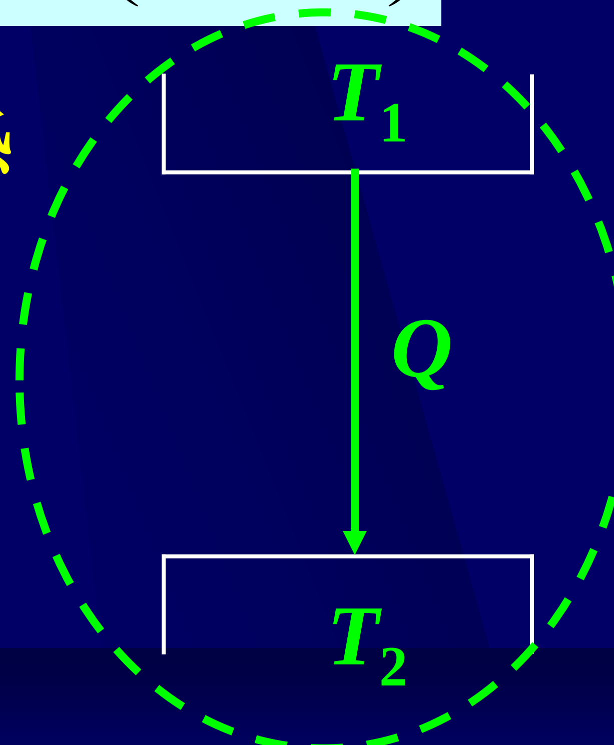
取热源T_1和T_2为孤立系

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{T}_1} + \Delta S_{\text{T}_2} = \frac{-|Q|}{T_1} + \frac{|Q|}{T_2} = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

当$T_1>T_2$ $\boxed{\Delta S_{\text{iso}} > 0}$ 可自发传热

当$T_1<T_2$ $\boxed{\Delta S_{\text{iso}} < 0}$ 不能传热

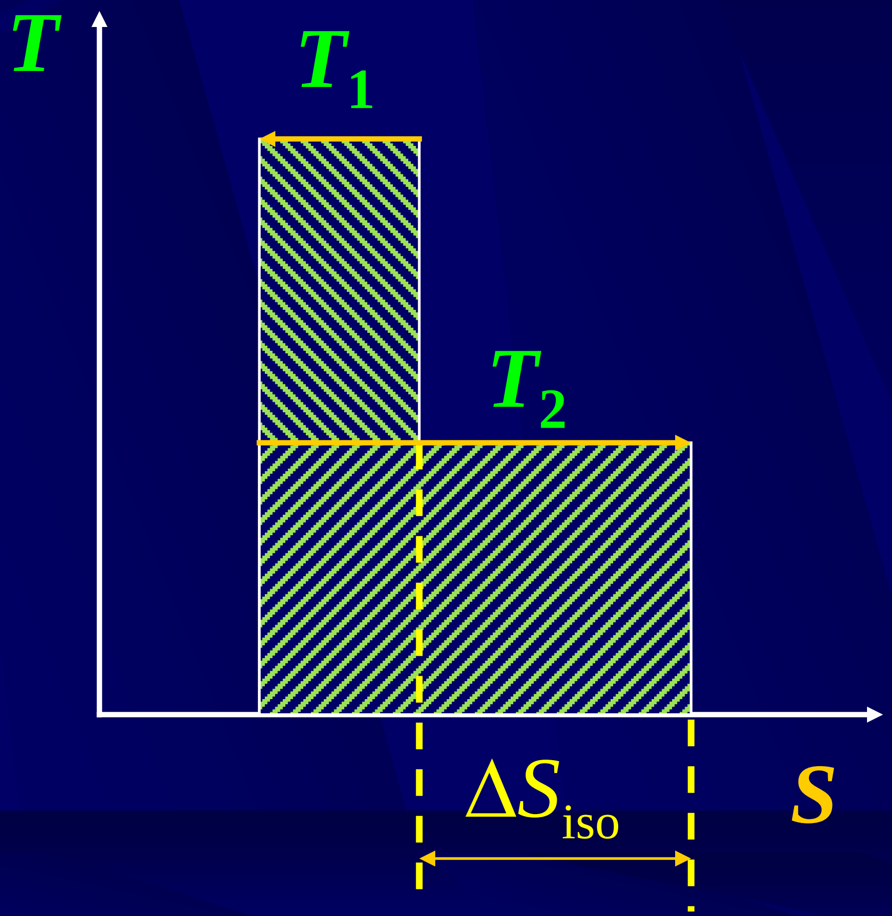
当$T_1=T_2$ $\boxed{\Delta S_{\text{iso}} = 0}$ 可逆传热

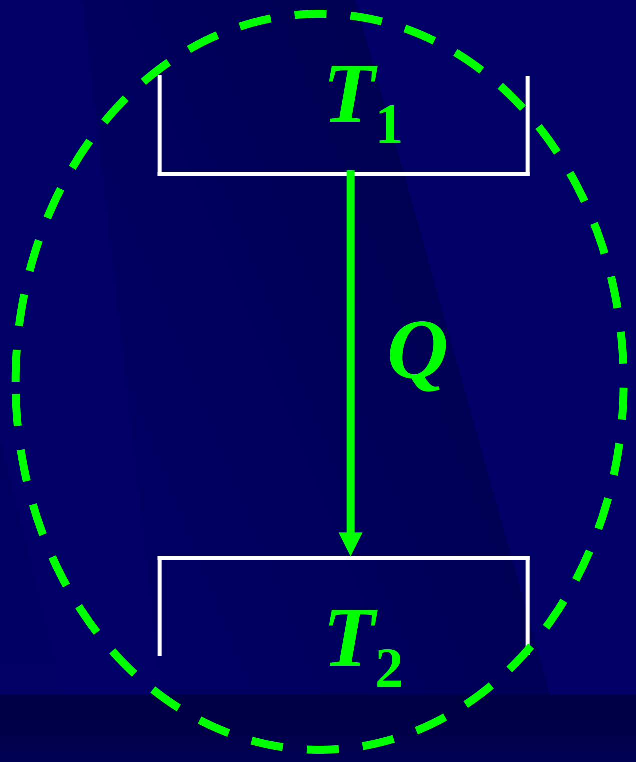


孤立系熵增原理举例(1)

取热源T_1和T_2为孤立系

$$\Delta S_{\text{iso}} = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$





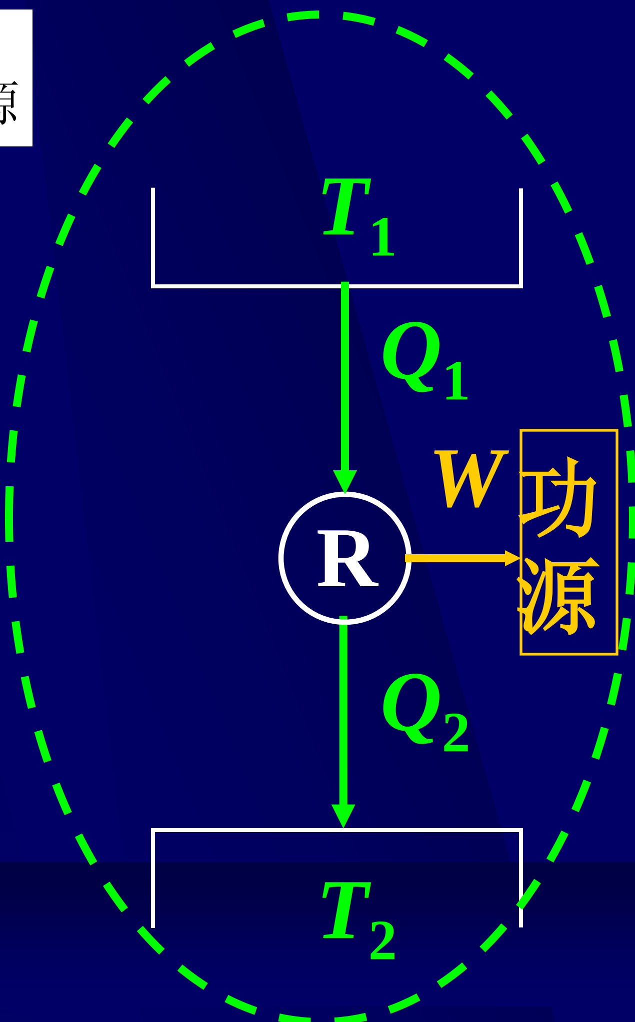
孤立系熵增原理举例(2)

两恒温热源间工作的可逆热机

$$\Delta S_{\mathrm{iso}} = \Delta S_{\mathrm{T_1}} + \Delta S_{\mathrm{T_2}} + \cancel{\Delta S_{\mathrm{R}}} + \cancel{\Delta S_{\text{功源}}}$$

$$= \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

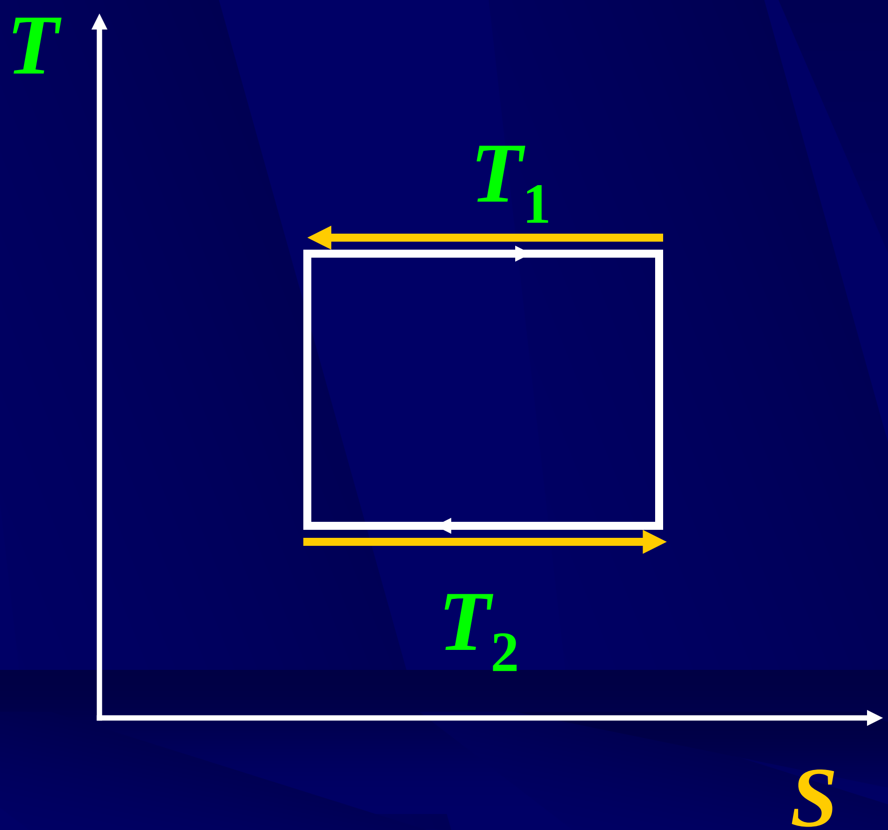
$$\eta_{\mathrm{t}} = \eta_{\mathrm{t,C}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

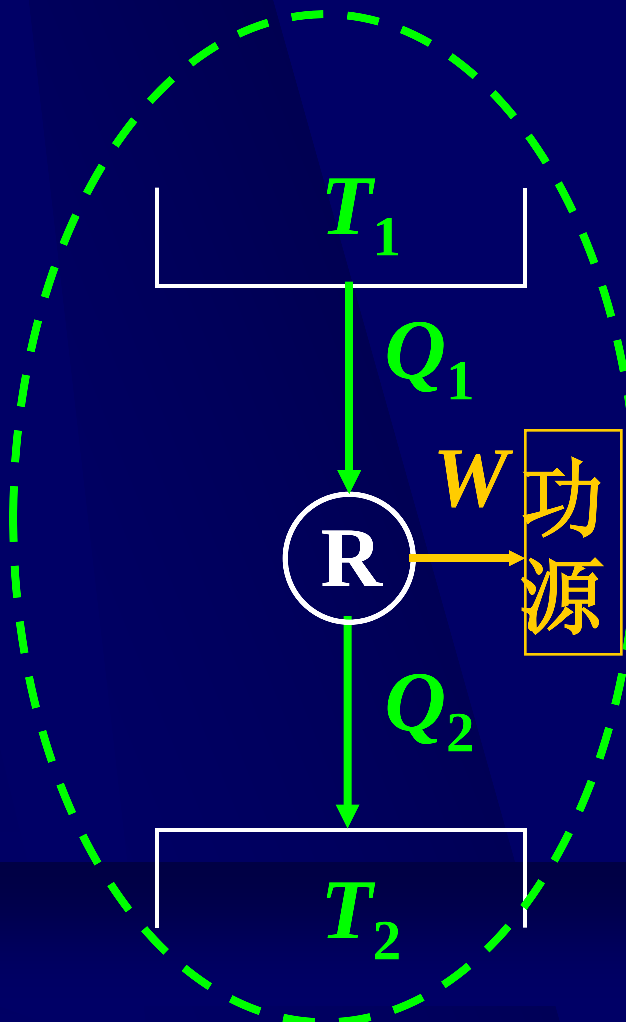


孤立系熵增原理举例(2)

两恒温热源间工作的可逆热机

$$\Delta S_{\text{iso}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$





孤立系熵增原理举例(3)

两恒温热源间工作的不可逆热机

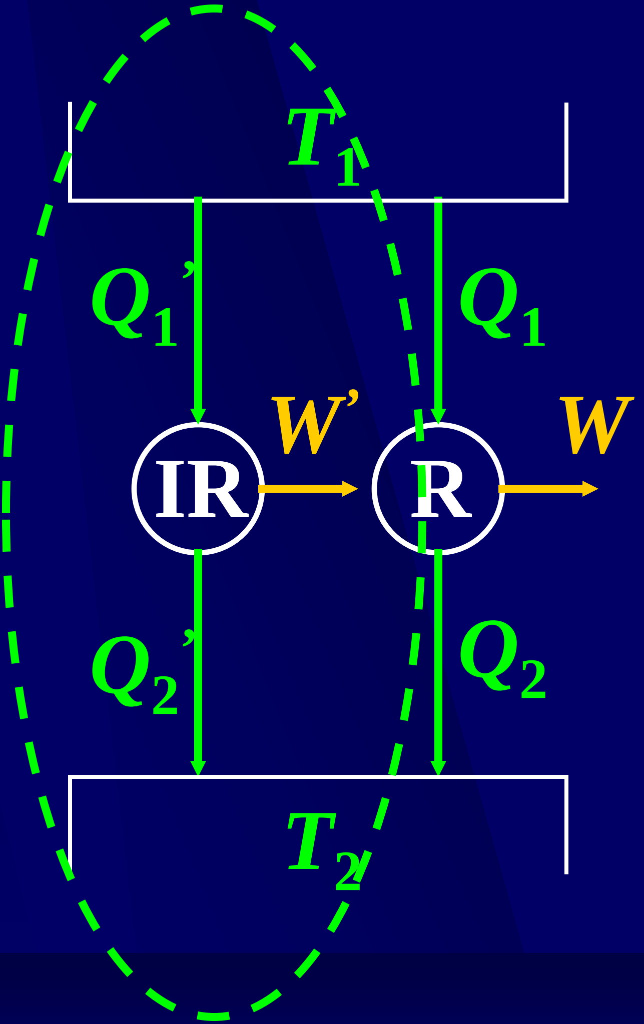
$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\mathrm{T_1}} + \Delta S_{\mathrm{T_2}} + \cancel{\Delta S_{\mathrm{IR}}} + \cancel{\Delta S_{\text{功源}}}$$

$$= \frac{-Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} > 0$$

假定 $Q_1 = Q_1'$， $\eta_{\mathrm{tIR}} < \eta_{\mathrm{tR}}$, $W' < W$

$$\left|Q_2'\right| > \left|Q_2\right|$$

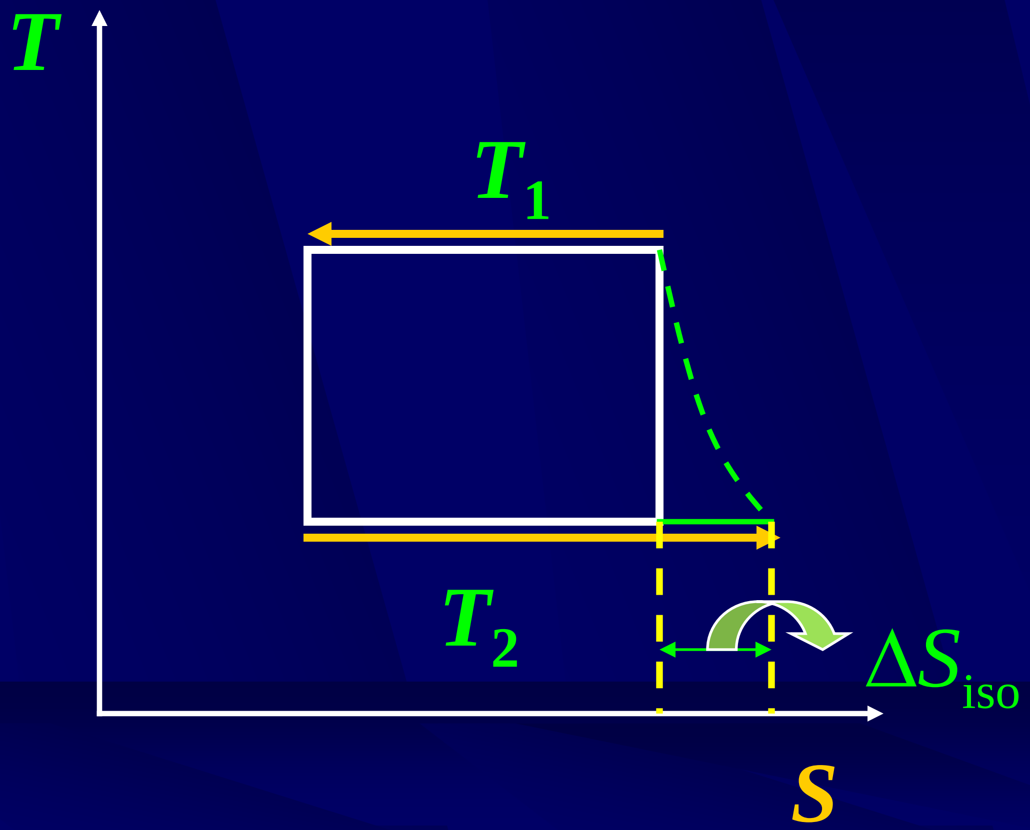
∵可逆时 $$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{\left|Q_2\right|}{T_2}$$

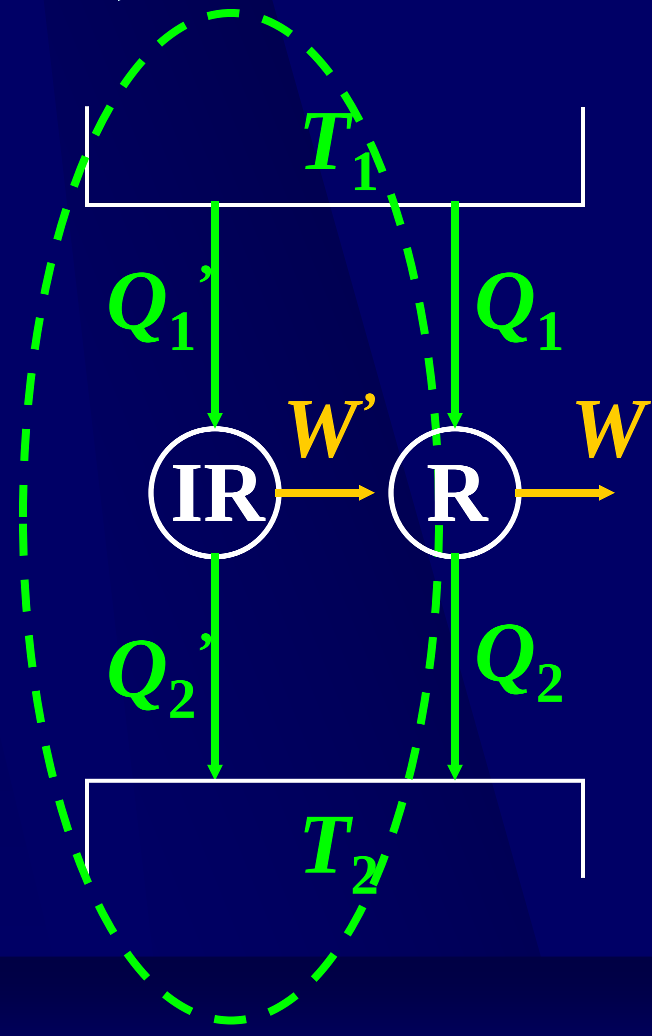


孤立系熵增原理举例(3)

两恒温热源间工作的不可逆热机

$$\Delta S_{\text{iso}} = \frac{-Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} > 0$$





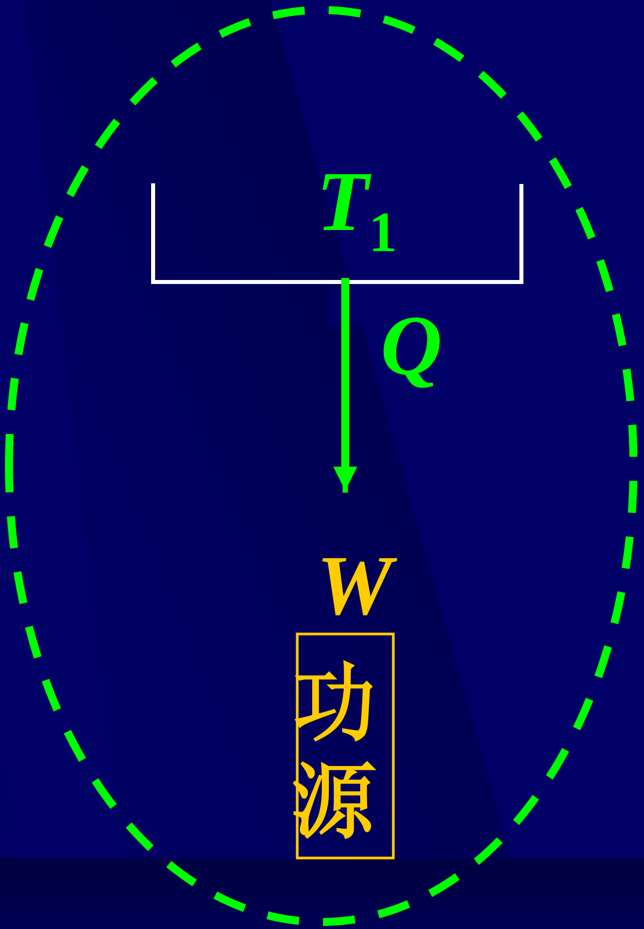
孤立系熵增原理举例(4)

功→热是不可逆过程

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\mathrm{T}_1} + \Delta S_{\text{功源}} = \frac{Q}{T_1} > 0$$

单热源取热→功是不可能的

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\mathrm{T}_1} + \Delta S_{\text{功源}} = \frac{-Q}{T_1} < 0$$



孤立系熵增原理举例(5)

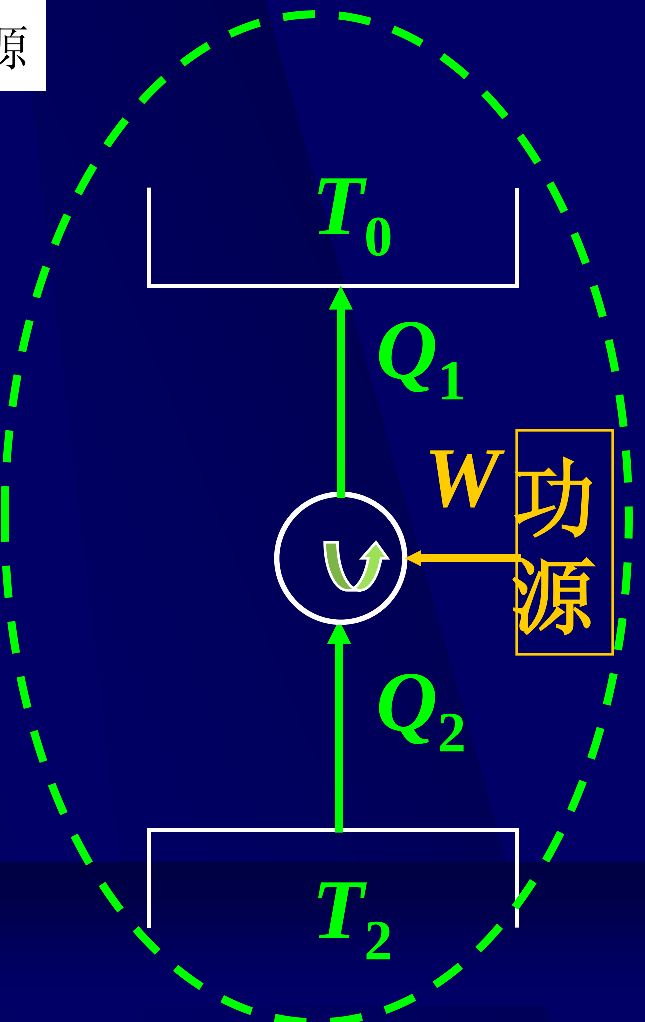
冰箱制冷过程

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{T_0} + \Delta S_{T_2} + \cancel{\Delta S_{\text{冰箱}}} + \cancel{\Delta S_{\text{功源}}}$$

$$= \frac{Q_1}{T_0} + \frac{-Q_2}{T_2}$$

若想 $\Delta S_{\text{iso}} > 0$

必须加入功W,使 $Q_1 > Q_2$



作功能力损失

可逆

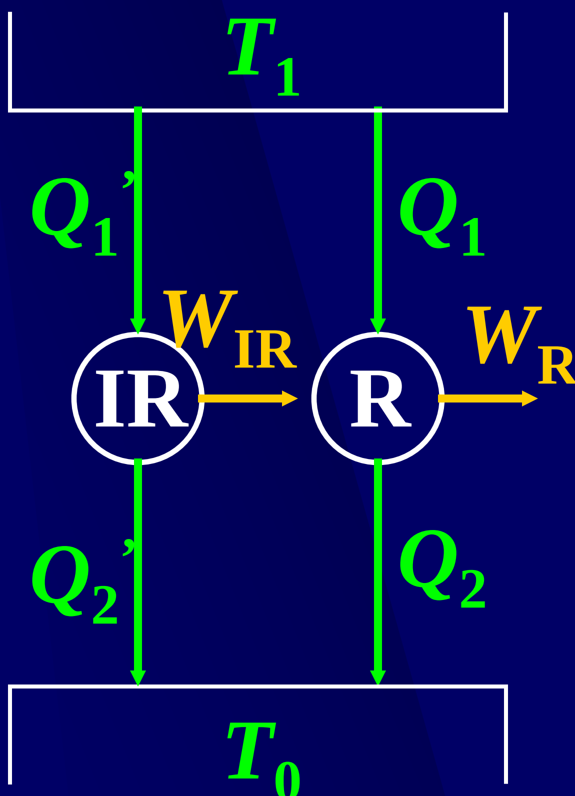
作功能力:以环境为基准,系统可能作出的最大功

卡诺定理 $\eta_{tR} > \eta_{tIR}$

假定 $Q_1 = Q_1'$， $W_R > W_{IR}$

作功能力损失

$$\pi = W_R - W_{IR}$$
$$= Q_1 - Q_2 - (Q_1' - Q_2')$$
$$= Q_2' - Q_2$$



作功能力损失

$$\frac{Q_1}{T_1}=\frac{Q_2}{T_0}$$

假定 $Q_1=Q_1'$， $W_{R} > W_{IR}$

作功能力损失 $\pi = T_0\Delta S_{iso}$

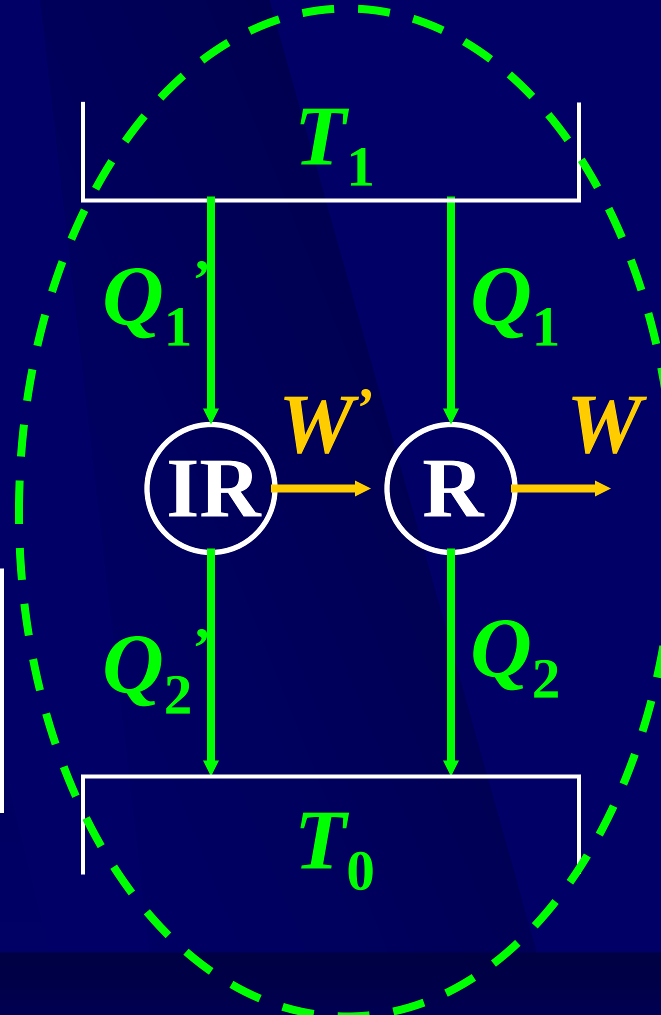
$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{T_1} + \Delta S_{T_2} + \Delta S_{IR} + \Delta S_{R}$$

$$= \frac{-Q_1'}{T_1} + \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_0} + \frac{Q_2}{T_0}$$

$$= \frac{-Q_1}{T} + \frac{Q_2'}{T} = \frac{-Q_1}{T} + \frac{Q_2}{T} - \frac{Q_2}{T_0} + \frac{Q_2'}{T_0}$$

$$\eta_t = \eta_{t,C} = 1 - \frac{Q_2}{} = 1 - \frac{T_0}{T_1}$$

$$= \frac{Q_2' - Q_2}{T_0}$$



热力学第二定律讨论

- 热力学第二定律表述(**思考题1**)

"功可以全部转换为热,而热不能全部转换为功"

理想 T (1)体积膨胀,对外界有影响

(2)不能连续不断地转换为功

- 温度界限相同的一切可逆机的效率都相等?
- 一切不可逆机的效率都小于可逆机的效率?

熵的性质和计算

- 熵是状态参数，状态一定，熵有确定的值；
- 熵的变化只与初、终态有关，与过程的路径无关
- 不可逆过程的熵变可以在给定的初、终态之间任选一可逆过程进行计算。
- 熵是广延量

熵的表达式的联系

- 可逆过程传热的大小和方向 $ds = \frac{\delta q_{re}}{T}$
- 不可逆程度的量度 Δs_{g} $\Delta s = \Delta s_{\mathrm{f}} + \Delta s_{\mathrm{g}}$

  作功能力损失 $\pi = T_0 \Delta s_{\mathrm{iso}} = T_0 \Delta s_{\mathrm{g}}$
- 孤立系 $\Delta s_{\mathrm{iso}} \geq 0$ $\Delta s_{\mathrm{g}} \geq 0$
- 过程进行的方向 $\Delta s \geq \int \frac{\delta q}{T}$
- 循环 $\Delta s = 0$ $\oint \frac{\delta Q}{T_r} \leq 0$ 克劳修斯不等式

熵的问答题

- 任何过程，熵只增不减 ×
- 若从某一初态经可逆与不可逆两条路径到达同一终点，则不可逆途径的ΔS必大于可逆过程的ΔS ×
- 可逆循环ΔS为零，不可逆循环ΔS大于零 ×
- 不可逆过程ΔS永远大于可逆过程ΔS ×

判断题（1）

- 若工质从同一初态，分别经可逆和不可逆过程，到达同一终态，已知两过程热源相同，问传热量是否相同？

$$\Delta s \geq \int \frac{\delta q}{T}$$

=：可逆过程
>：不可逆过程

相同初终态，Δs相同

热源T相同

$$\delta q_{\mathrm{R}} > \delta q_{\mathrm{IR}}$$

$$q = \underbrace{\boxed{\Delta u}}_{\text{相同}} + w$$

$$w_{\mathrm{R}} > w_{\mathrm{IR}}$$

判断题（2）

- 若工质从同一初态出发，从相同热源吸收相同热量，问末态熵可逆与不可逆谁大?

$$\Delta s \geq \int \frac{\delta q}{T}$$

=：可逆过程

>：不可逆过程

相同热量，热源T相同

$$\Delta s_{\mathrm{IR}} > \Delta s_{\mathrm{R}}$$

相同初态s_1相同

$$s_{2,\mathrm{IR}} > s_{2,\mathrm{R}}$$

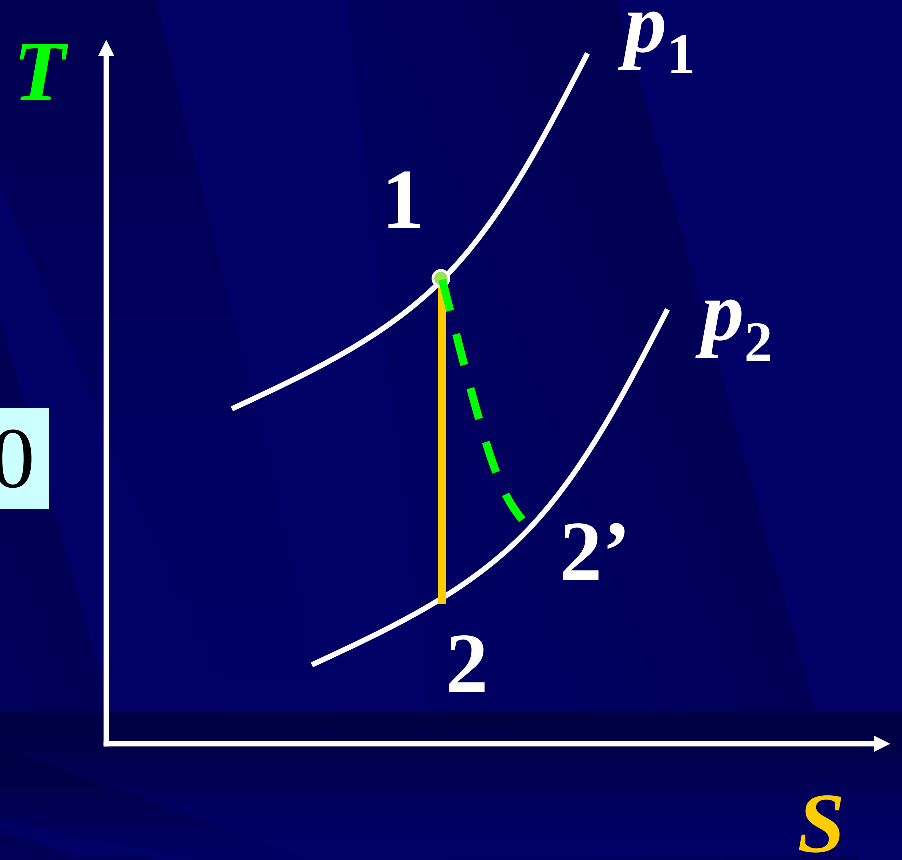
判断题（3）

- 若工质从同一初态出发，一个可逆绝热过程与一个不可逆绝热过程，能否达到相同终点？

$$\boxed{\Delta s = \cancel{\Delta s_{\mathrm{f}}} + \Delta s_{\mathrm{g}}}$$

可逆绝热 $\boxed{\Delta s = 0}$

不可逆绝热 $\boxed{\Delta s > 0}$



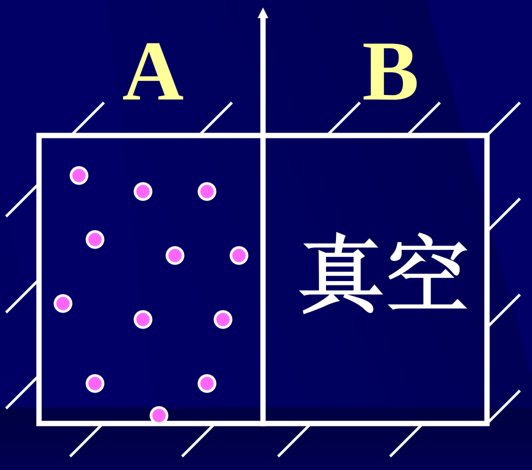
判断题（4）

- 理想气体绝热自由膨胀，熵变？

$$\Delta S_{\mathrm{iso}} = S_2 - S_1 = m\left(\cancel{c_{\mathrm{v}} \ln \frac{T_2}{T_1}} + R \ln \frac{v_2}{v_1}\right) \boxed{> 0}$$

$$\boxed{\Delta U = 0} \qquad \boxed{\Delta T = 0}$$

典型的不可逆过程



§5-7 火用 参数*Ex*的基本概念

热量火用

1956，I. Rant I. 郎特

如何评价能量价值???

Energy → Exergy

东南大学夏彦儒教授翻译 火用

Available Energy 可用能

Availability 可用度

Anergy 火无

一、能量的可转换性、火用和火无

热量

1000 K

100 kJ

$$W_{\max} = \left(1-\frac{293}{1000}\right)\times 100 = 70.7kJ$$

293 K

500 K

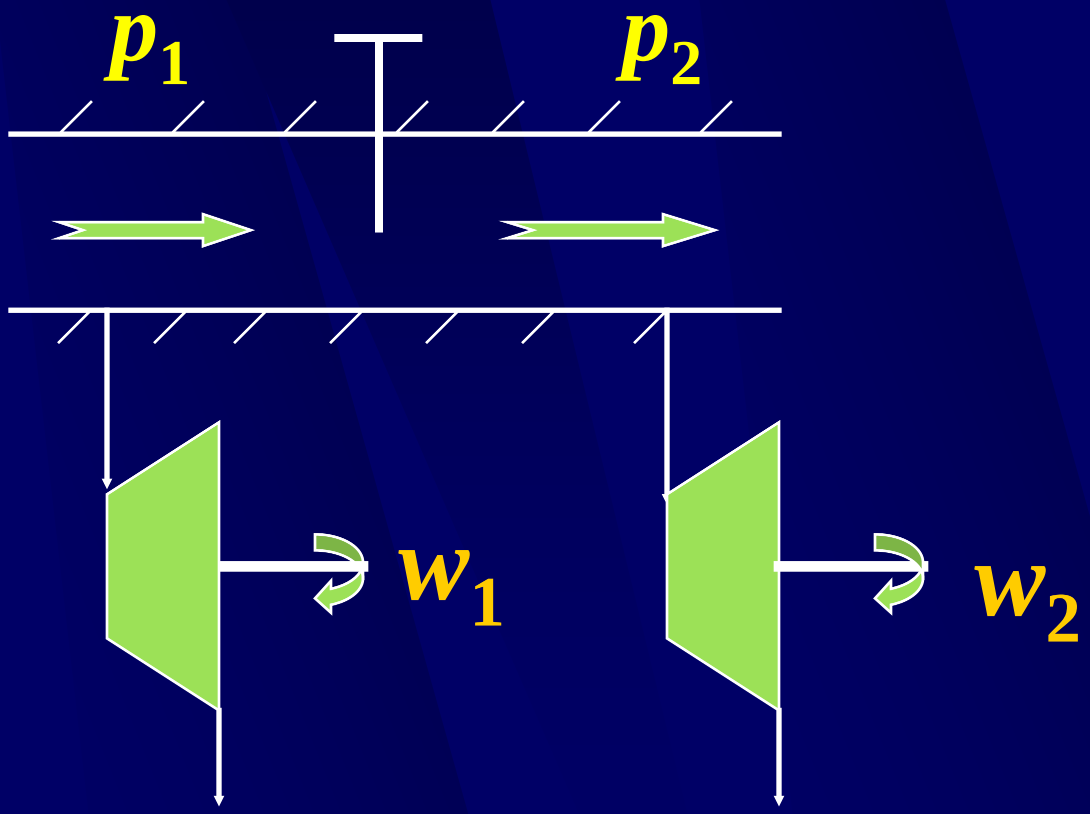
100 kJ

$$W_{\max} = \left(1-\frac{293}{500}\right)\times 100 = 41.4kJ$$

293 K

焓

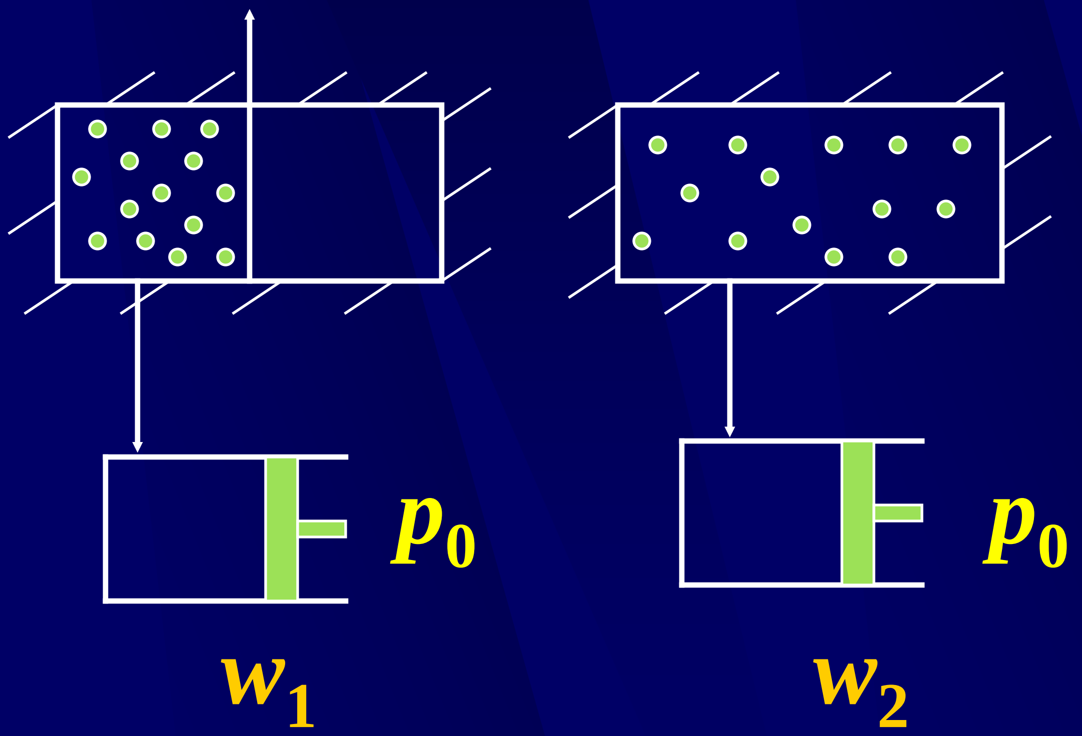
$h_1 = h_2$



$w_1 > w_2$

内能

$u_1 = u_2$



$w_1 > w_2$

三种不同品质的能量

1、可无限转换的能量 （*Ex*）

理论上可以完全转换为功的能量 — 高级能量

如：机械能、电能、水能、风能

2、不能转换的能量 （*An*）

理论上不能转换为功的能量

如：环境（大气、海洋）

3、可有限转换的能量 （*Ex+An*）

理论上不能完全转换为功的能量 —低级能量

如：热能、焓、内能

*Ex*与*An*

***Ex*的定义**

*Ex*作功能力

当系统由一任意状态可逆地变化到与给定环境相平衡的状态时，理论上可以无限转换为任何其它能量形式的那部分能量，称为*Ex*

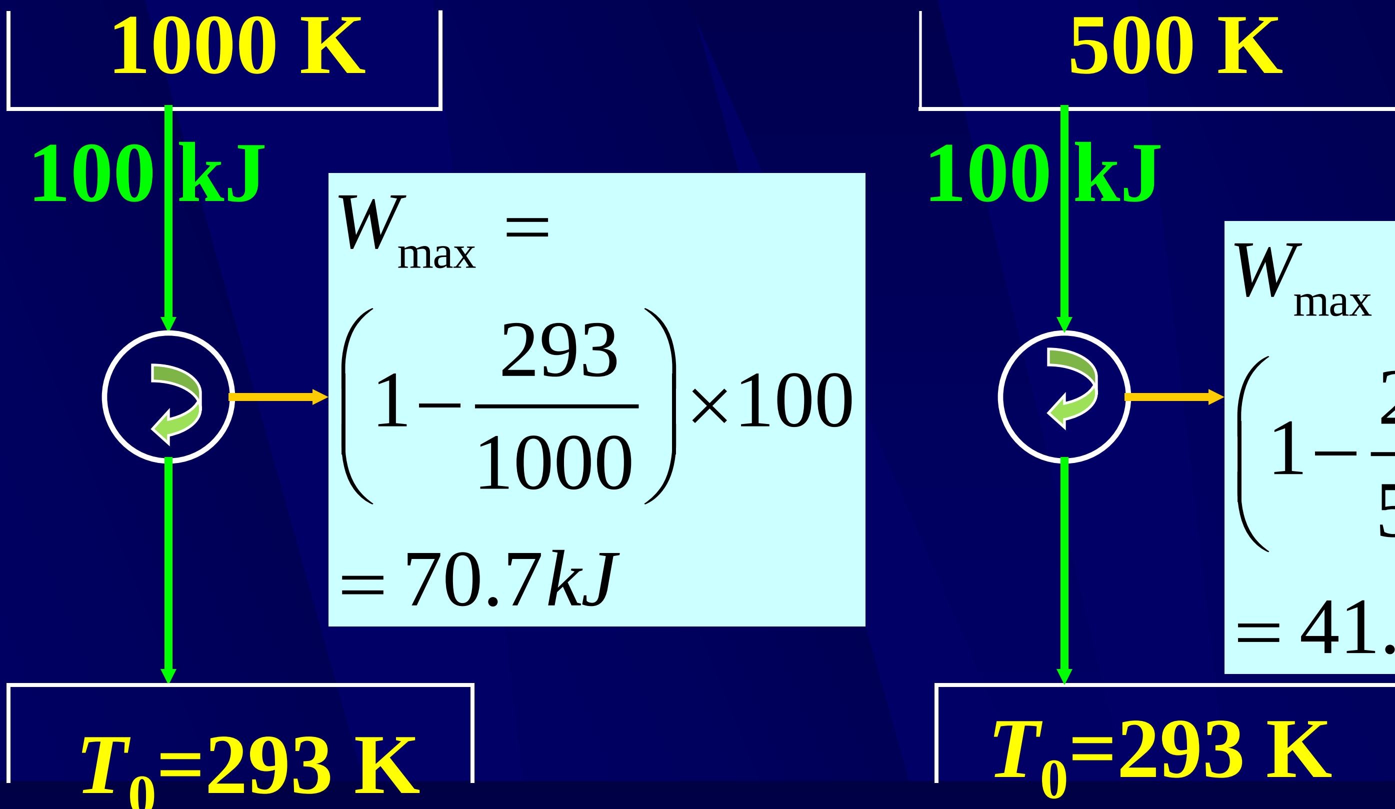
功

100%相互转换

能量中除了 *Ex* 的部分，就是 *An*

Ex ——作功能力

环境一定，能量中**最大可能转换为功**的部分



$$W_{\max} = \left(1-\frac{293}{1000}\right)\times 100 = 70.7kJ$$

$$W_{\max} = \left(1-\frac{293}{500}\right)\times 100 = 41.4kJ$$

热一律和热二律的*Ex*含义

热力学第一定律： 一切过程， *Ex*+*An*总量恒定

热力学第二定律：

由*An*转换为*Ex*不可能

在可逆过程中，*Ex*保持不变

在不可逆过程中， 部分*Ex*转换为*An*

*Ex*损失、作功能力损失、能量贬值

任何一孤立系， *Ex*只能不变或减少，

不能增加—— 孤立系*Ex*减原理

热量的Ex与An

1、恒温热源 T 下的 Q

Ex_Q: Q中最大可能转换为功的部分

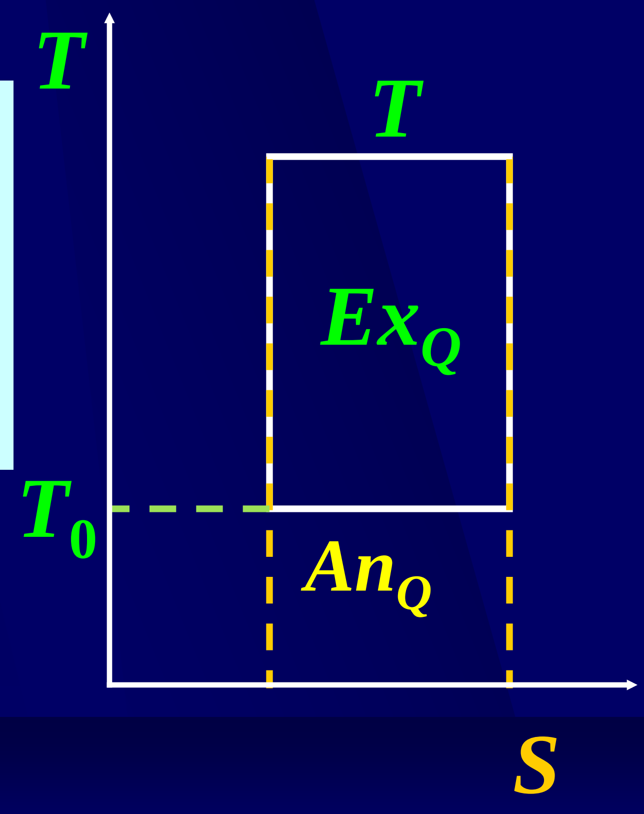
卡诺循环的功

$$Ex_Q=\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\times Q=\left(\frac{T-T_0}{T}\right)\times T\Delta S$$

$$=\left(T-T_0\right)\cdot\Delta S=Q-T_0\Delta S$$

$$An_Q=Q-Ex_Q=T_0\Delta S$$

$$Q=Ex_Q+An_Q$$



热量的Ex与An

2、变温热源下的 Q

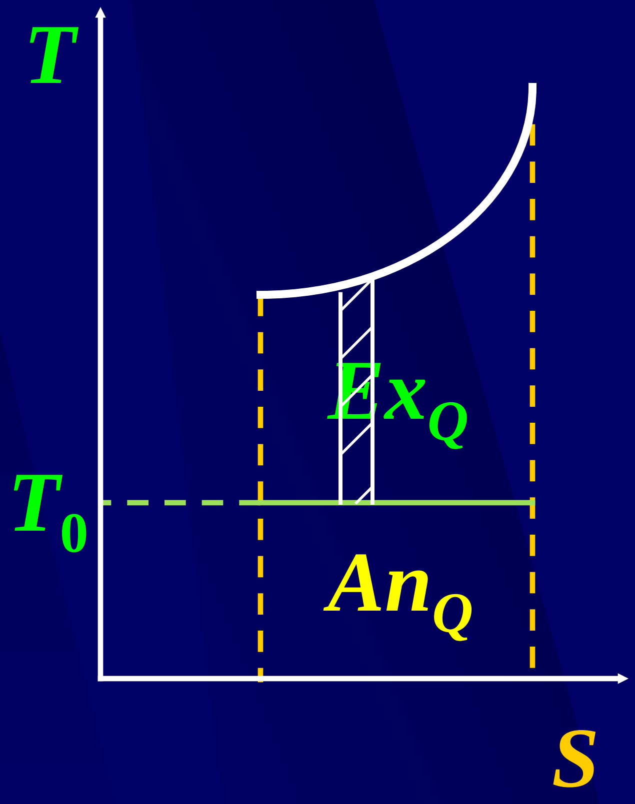
微元卡诺循环的功

$$Ex_Q = \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \times \delta Q$$

$$= \int \delta Q - T_0 \int \frac{\delta Q}{T} = Q - T_0 \Delta S$$

$$An_Q = T_0 \Delta S$$

$$Q = Ex_Q + An_Q$$



热量的*Ex*与*An*的说明

1、*Q*中最大可能转换为功的部分，就是Ex_Q

2、 $Ex_Q = Q - T_0 \Delta S = f\,(Q, T, T_0)$

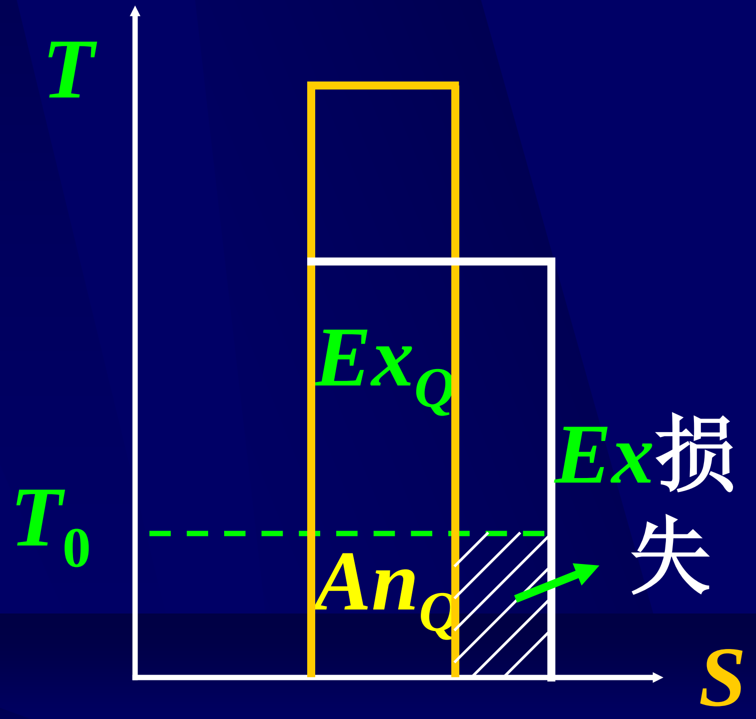
Q, T_0一定，$T \downarrow$ $Ex_Q \downarrow$

T一定，$Q \uparrow$ $Ex_Q \uparrow$

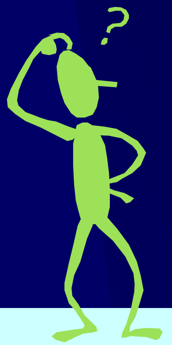
3、单热源热机不能作功

$T = T_0$, $Ex_Q = 0$

4、*Q* 一定，不同 *T* 传热, *Ex* 损失，作功能力损失



冷量的*Ex*与*An*



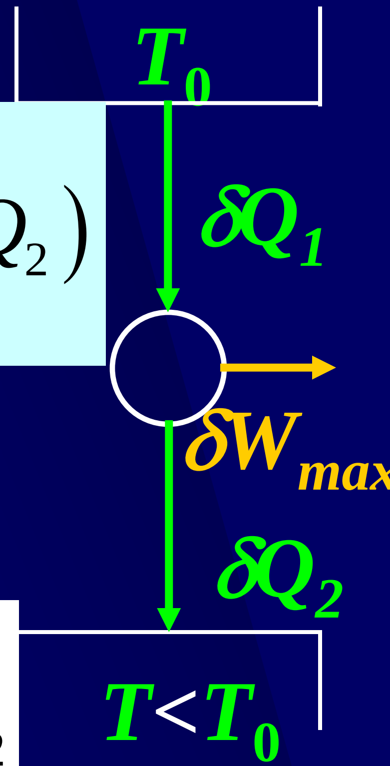
$T < T_0$ 的冷量Q_2,有没有*Ex*

卡诺循环的功

$$\delta W_{\max} = \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)\delta Q_1 = \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)\left(\delta W_{\max} + \delta Q_2\right)$$

$$\delta W_{\max} = \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\delta Q_2$$

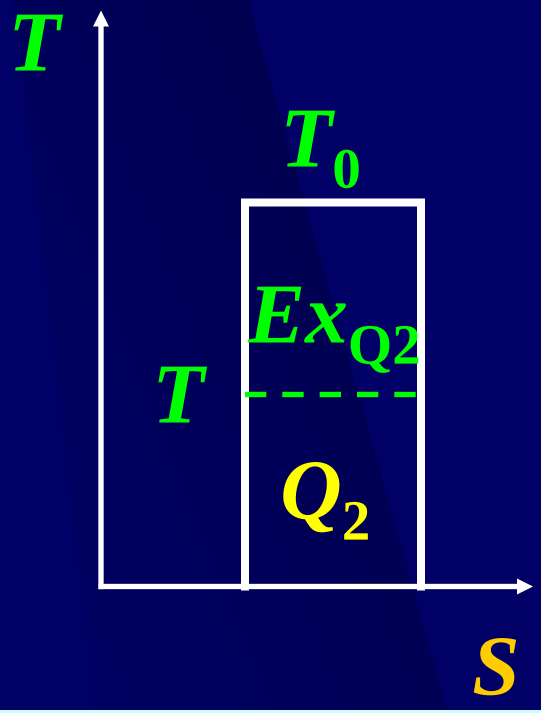
$$\delta W_{\max} = \frac{\delta Q_2}{\varepsilon_C} = \frac{1}{\dfrac{T}{T_0 - T}}\delta Q_2 = \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\delta Q_2$$



冷量的Ex与An的说明

$$Ex_{Q_2}=T_0\Delta S-Q_2$$

$$An_{Q_2}=T_0\Delta S$$



冷量Ex可理解为:

$T<T_0$,肯定是对其作功才形成的，而这个功（就是Ex）就储存在冷量里了。

实际上，只要系统状态与环境的状态有差别，就有可能对外作功，就有Ex

三、孤立系统的熵增与火用损失能量贬值原理

- 孤立系统内发生任何不可逆变化时，孤立系统的熵必增大，因而孤立系统的熵增和火用损失必然有起内在的联系

作功能力（火用）损失

$$\frac{Q_1}{T_1}=\frac{Q_2}{T_0}$$

假定 $Q_1=Q_1'$， $W_R > W_{IR}$

作功能力损失 $\pi = T_0\Delta S_{iso}$

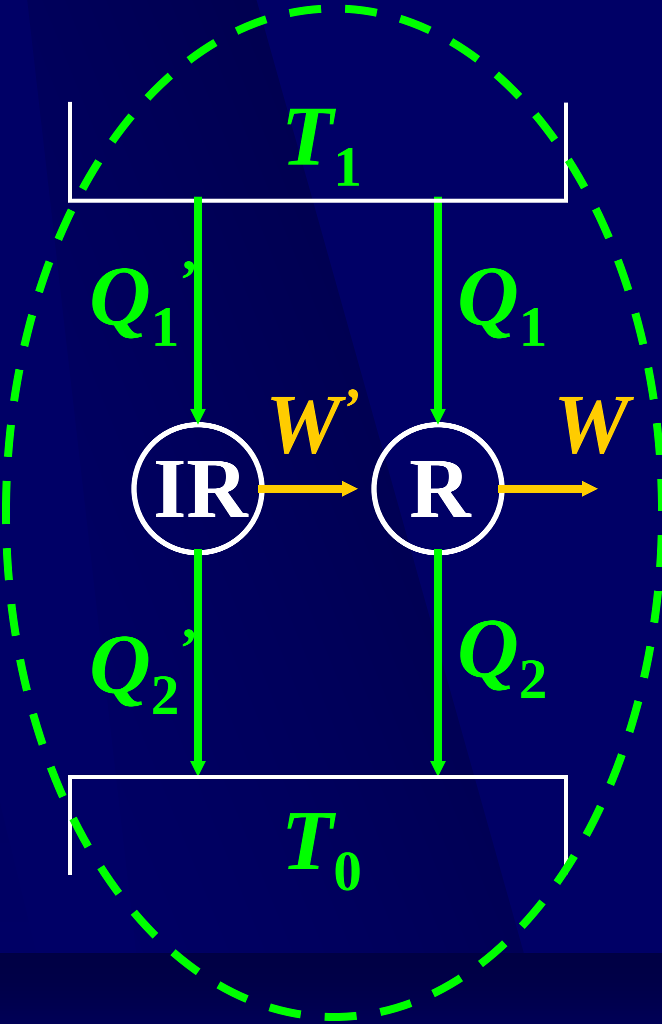
$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{T_1} + \Delta S_{T_2} + \Delta S_{IR} + \Delta S_R$$

$$= \frac{-Q_1'}{T_1} + \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_0} + \frac{Q_2}{T_0}$$

$$= \frac{-Q_1}{T} + \frac{Q_2'}{T} = \frac{-Q_1}{T} + \frac{Q_2}{T} - \frac{Q_2}{T_0} + \frac{Q_2'}{T_0}$$

$$\eta_t = \eta_{t,} = 1 - \frac{T_0}{T_1}$$

$$= \frac{Q_2' - Q_2}{T_0}$$



(例1)

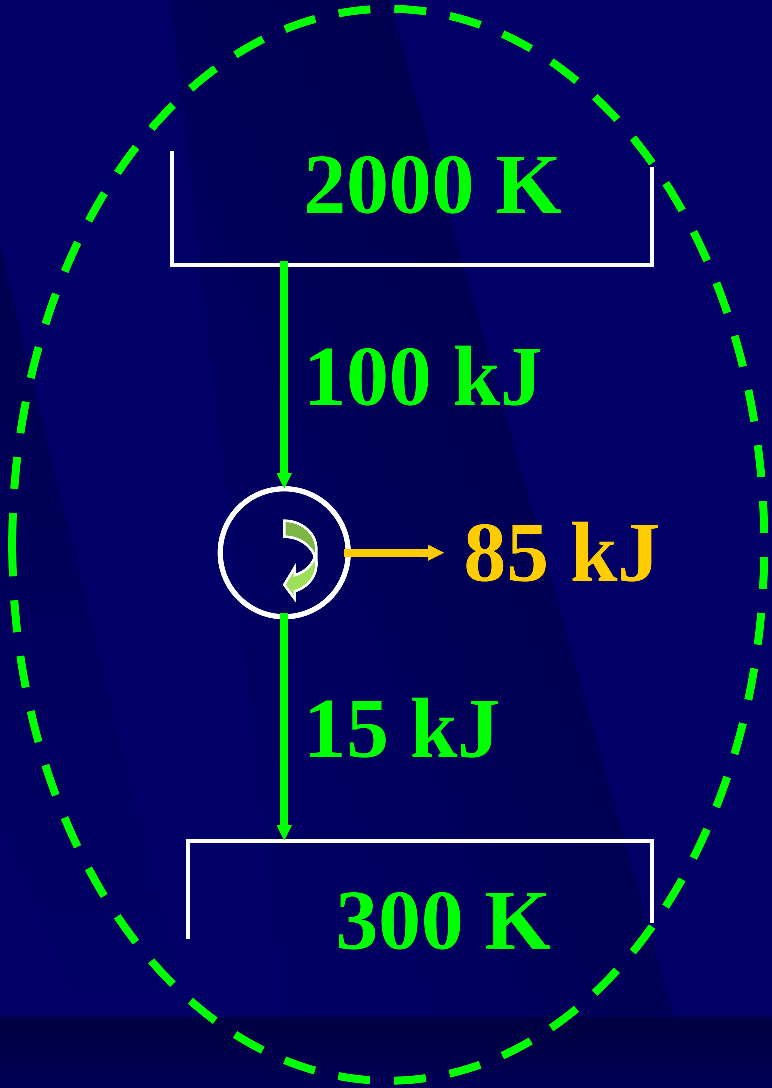
可逆热机

$$\eta_t = 1 - \frac{300}{2000} = 0.85$$

$$W = \eta_t Q_1 = 0.85 \times 100 = 85kJ$$

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{T_1} + \Delta S_{cycle} + \Delta S_{T_2}$$

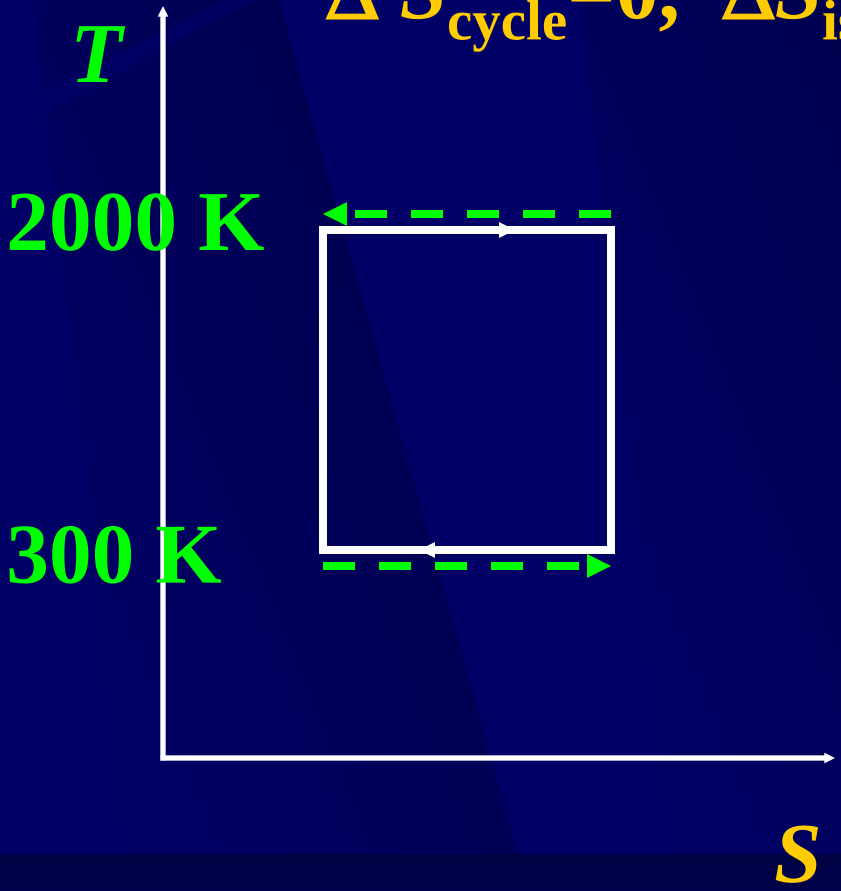
$$= \frac{-100}{2000} + 0 + \frac{15}{300} = 0$$

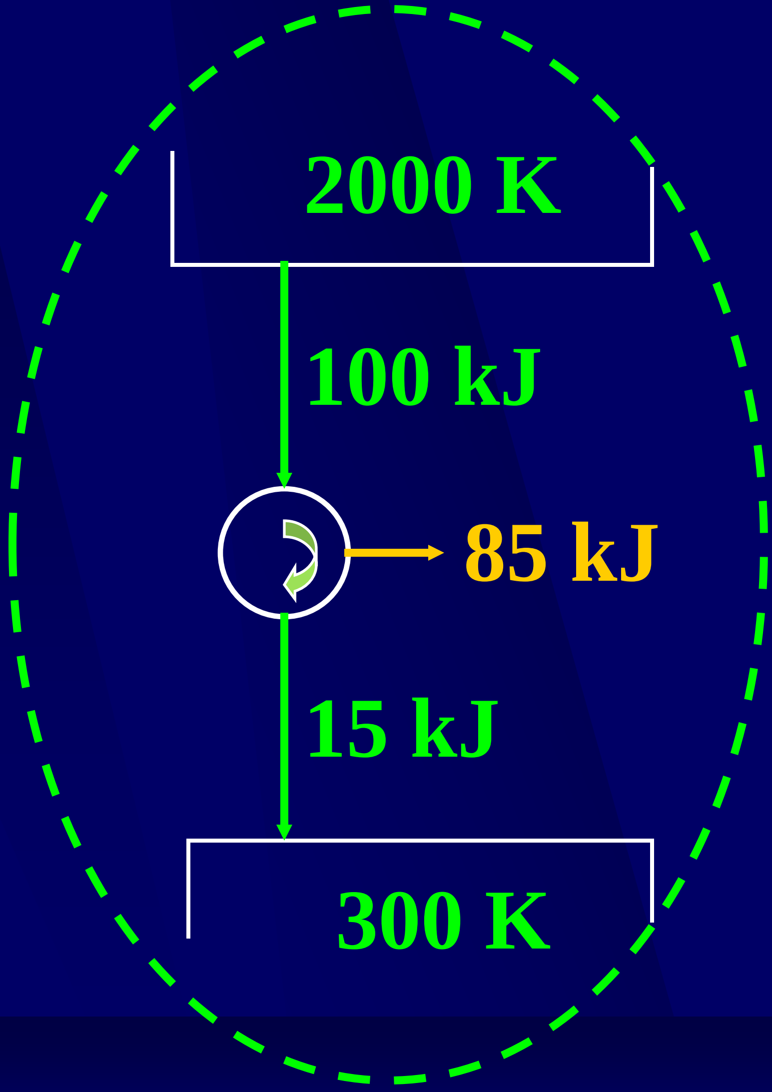


(例1)

可逆热机

$\Delta S_{cycle}=0,\ \Delta S_{iso}=0$





(例2)

不可逆热机

由于膨胀时摩擦

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{T_1} + \Delta S_{cycle} + \Delta S_{T_2}$$

$$= \frac{-100}{2000} + 0 + \frac{17}{300}$$

$$= 0.0067\text{kJ/K} > 0$$

摩擦耗功 2kJ

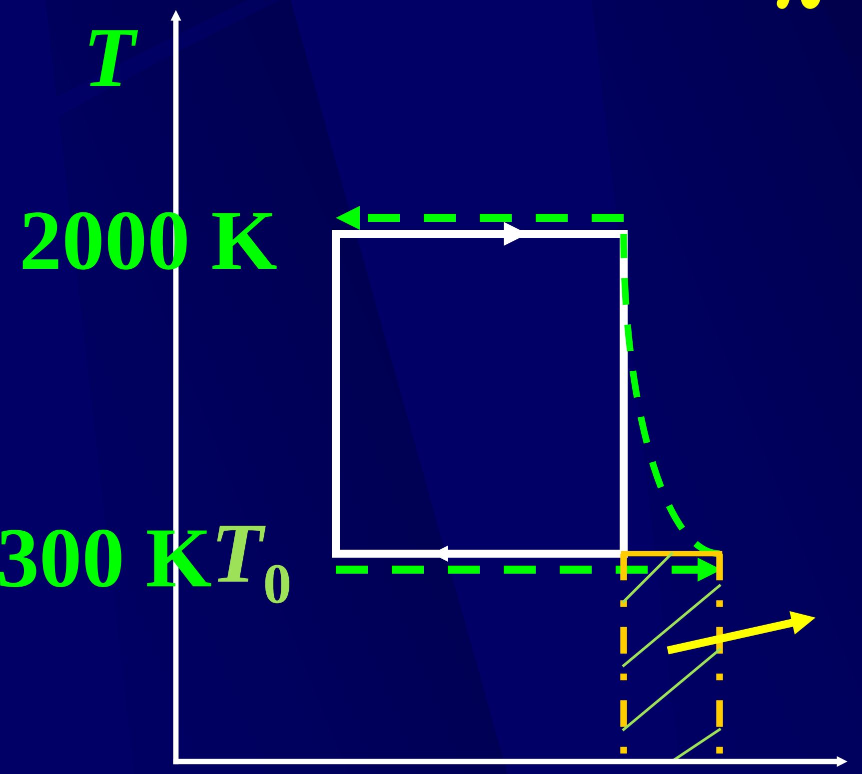
当T_0=300K

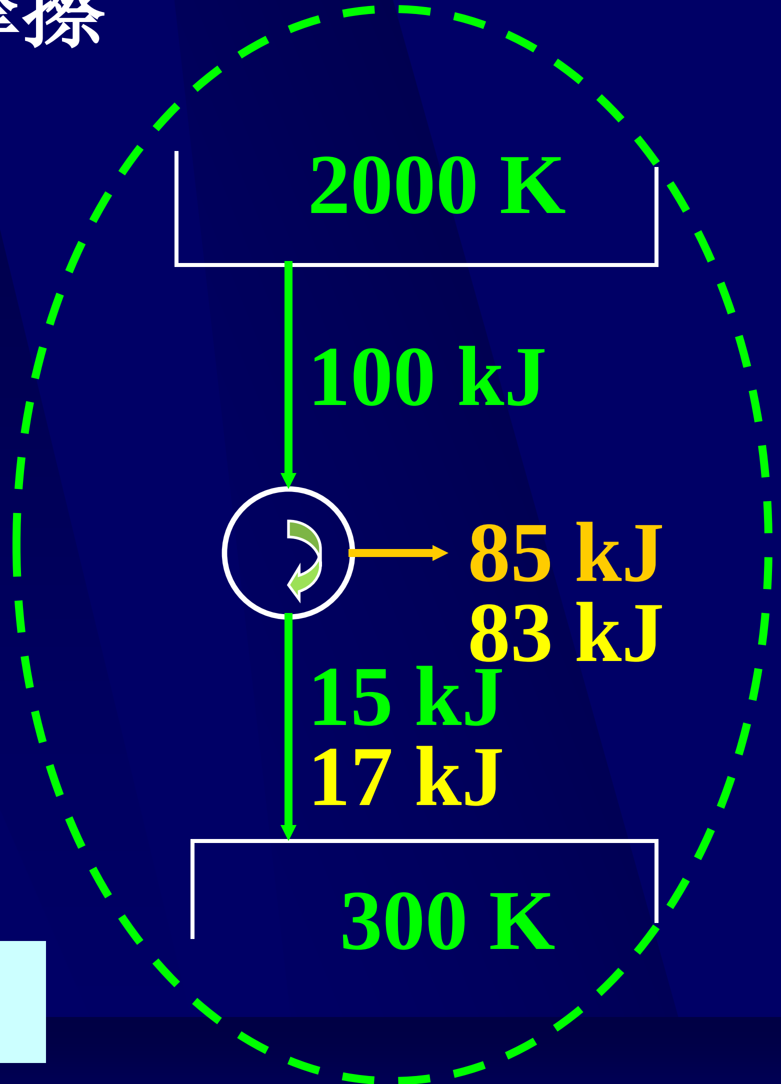
作功能力损失$\pi = T_0 \times \Delta S_{iso}$ = 2kJ

(例2)

不可逆热机 **由于膨胀时摩擦**

π= 2kJ





$\Delta S_{cycle}=0$

$\Delta S_{iso}=0.0067$

(例3)

有温差传热的可逆热机

$$\eta_t = 1 - \frac{300}{1875} = 0.84$$

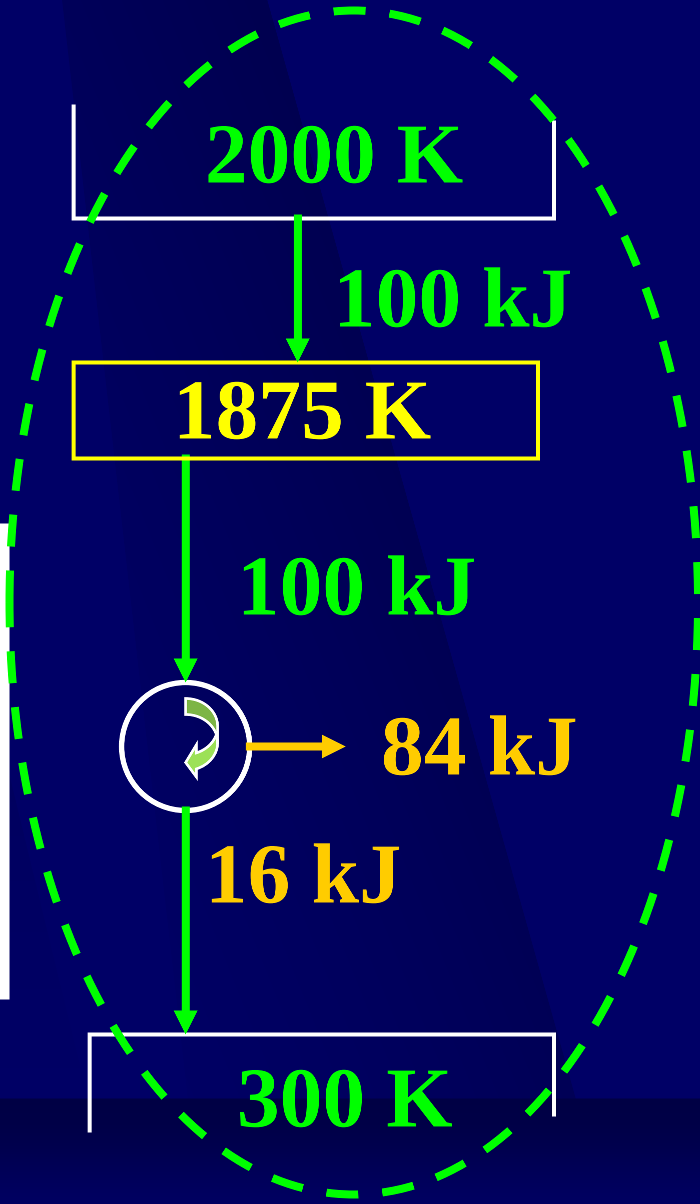
$$W = \eta_t Q_1 = 84kJ$$

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{T_1} + \Delta S_{T_3} + \Delta S_{cycle} + \Delta S_{T_2}$$

$$= \frac{-100}{2000} + \frac{100}{1875} + \frac{-100}{1875} + 0 + \frac{16}{300}$$

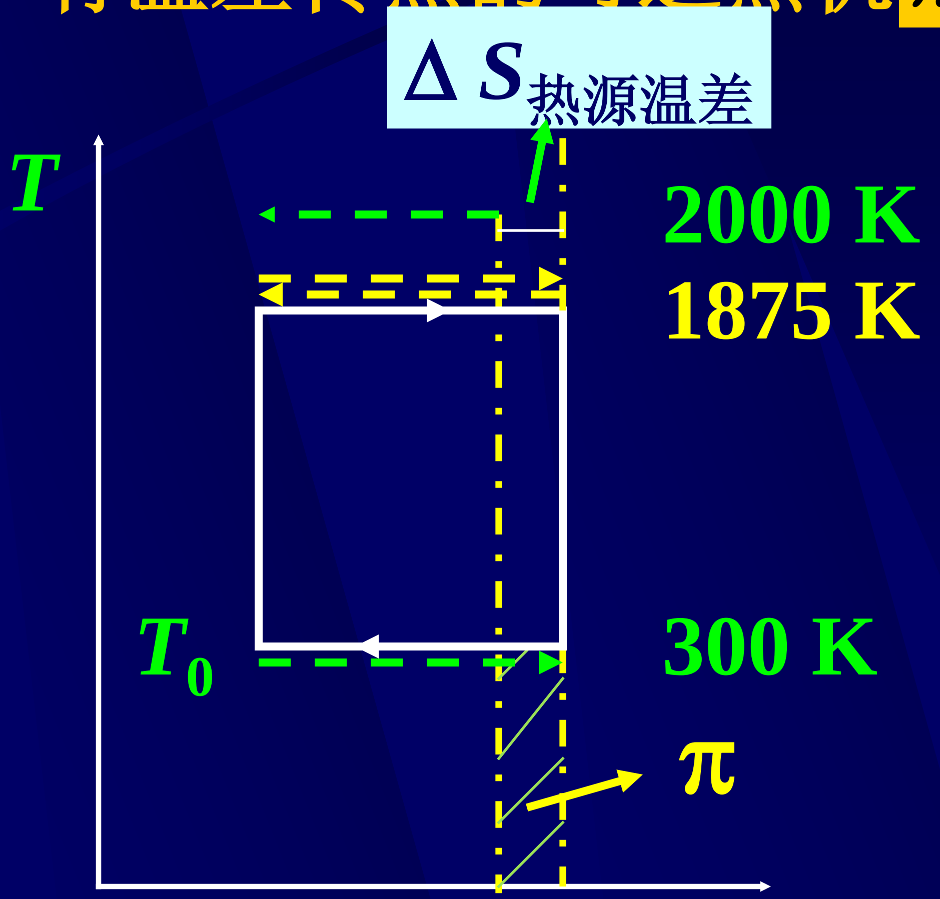
$$= 0.0033kJ/K > 0$$

$$\pi = T_0 \Delta S_{iso} = 1\text{kJ}$$



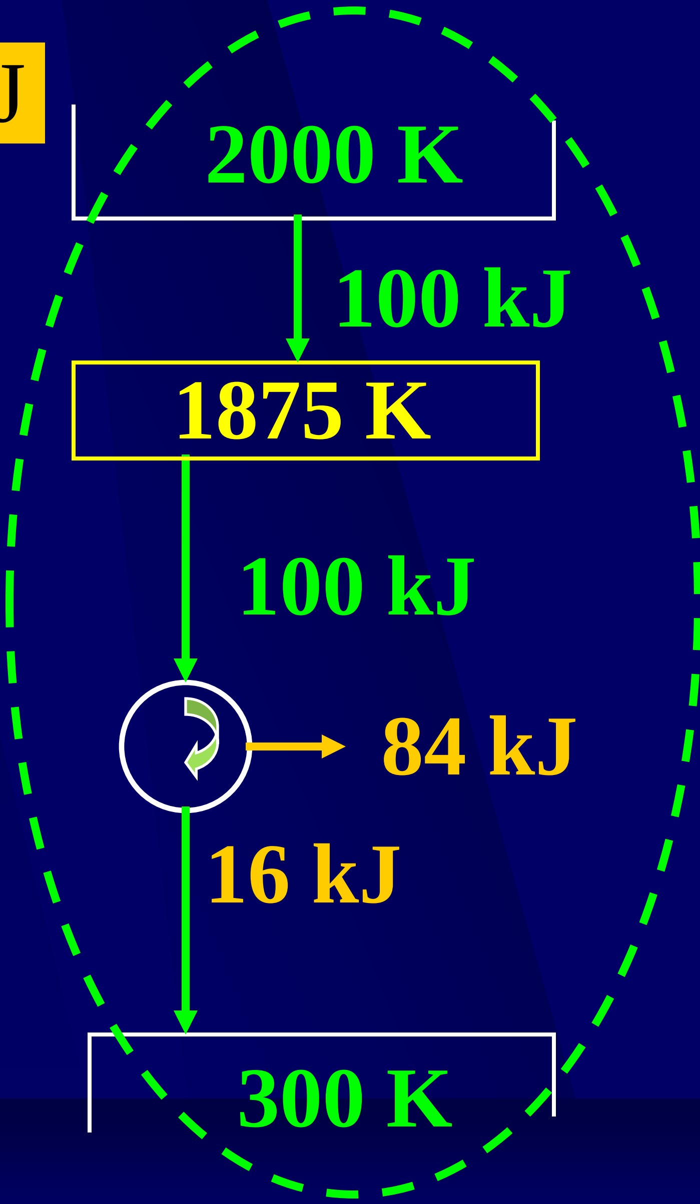
(例3)

有温差传热的可逆热机 $\pi = 1\text{kJ}$



$\Delta S_{cycle}=0$

$\Delta S_{iso}=0.0033$



(例4)

某热机工作于T_1=800K和T_2=285K两个热源之间，q_1=600kJ/kg，环境温度为285K，

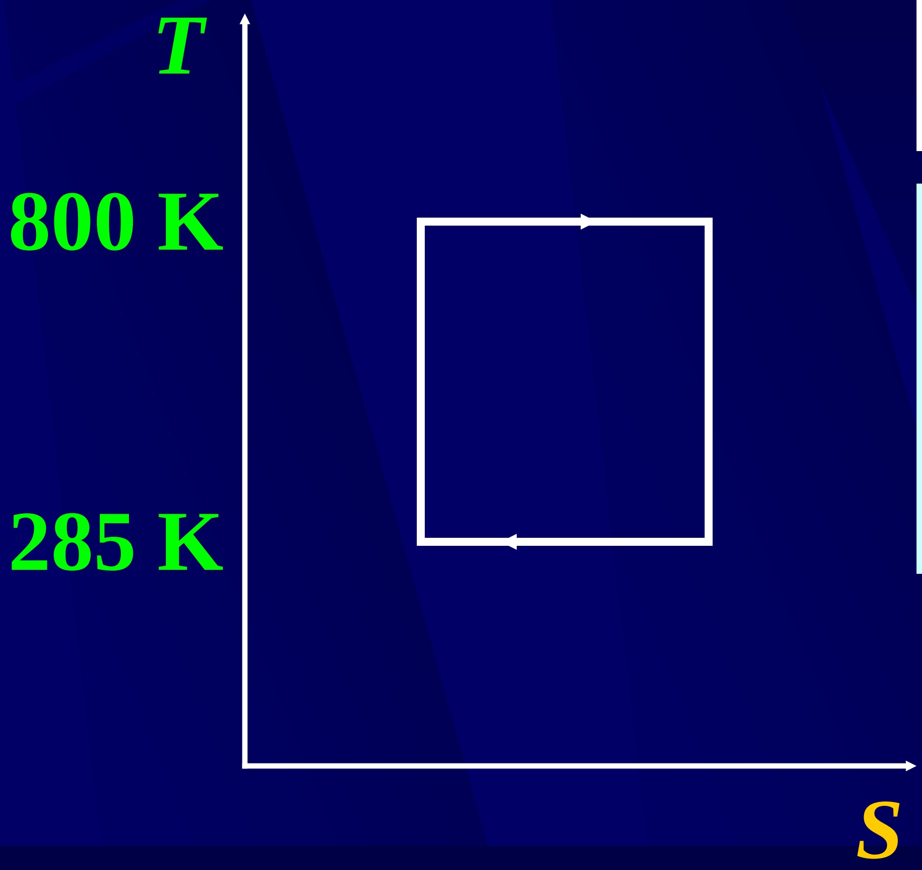
试求：

（1）热机为卡诺机时，循环的作功量及热效率

（2）若高温热源传热存在50K温差，绝热膨胀不可逆性引起熵增0.25kJ/kg.K，低温热源传热存在15K温差，这时循环作功量、热效率、孤立系熵增和作功能力损失。

(例4)

（1）卡诺热机



$$\eta_{t,C} = 1 - \frac{285}{800} = 0.644$$

$$w_C = \eta_{t,C} q_1$$
$$= 0.644 \times 600$$
$$= 386.4 kJ / kg$$

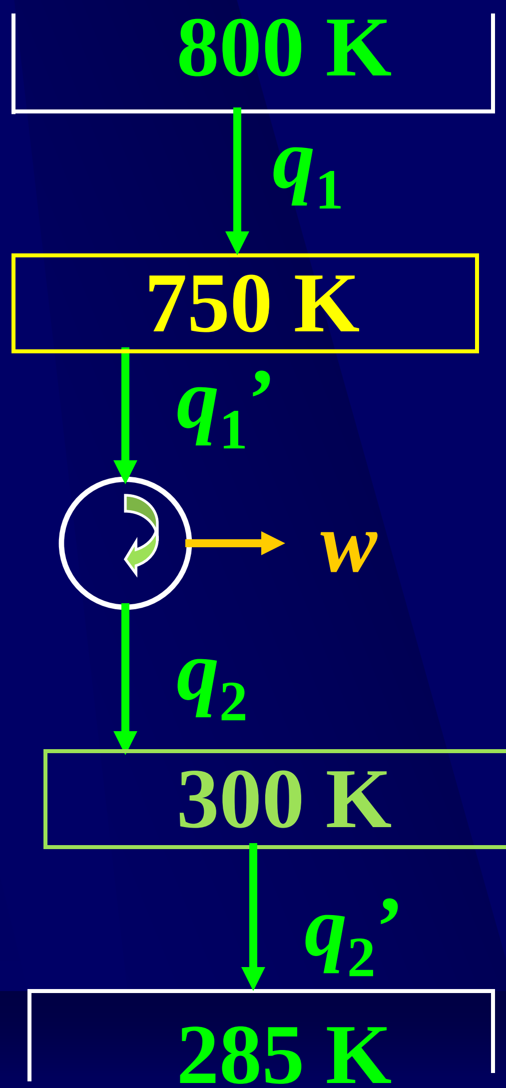
(例4)

（2）

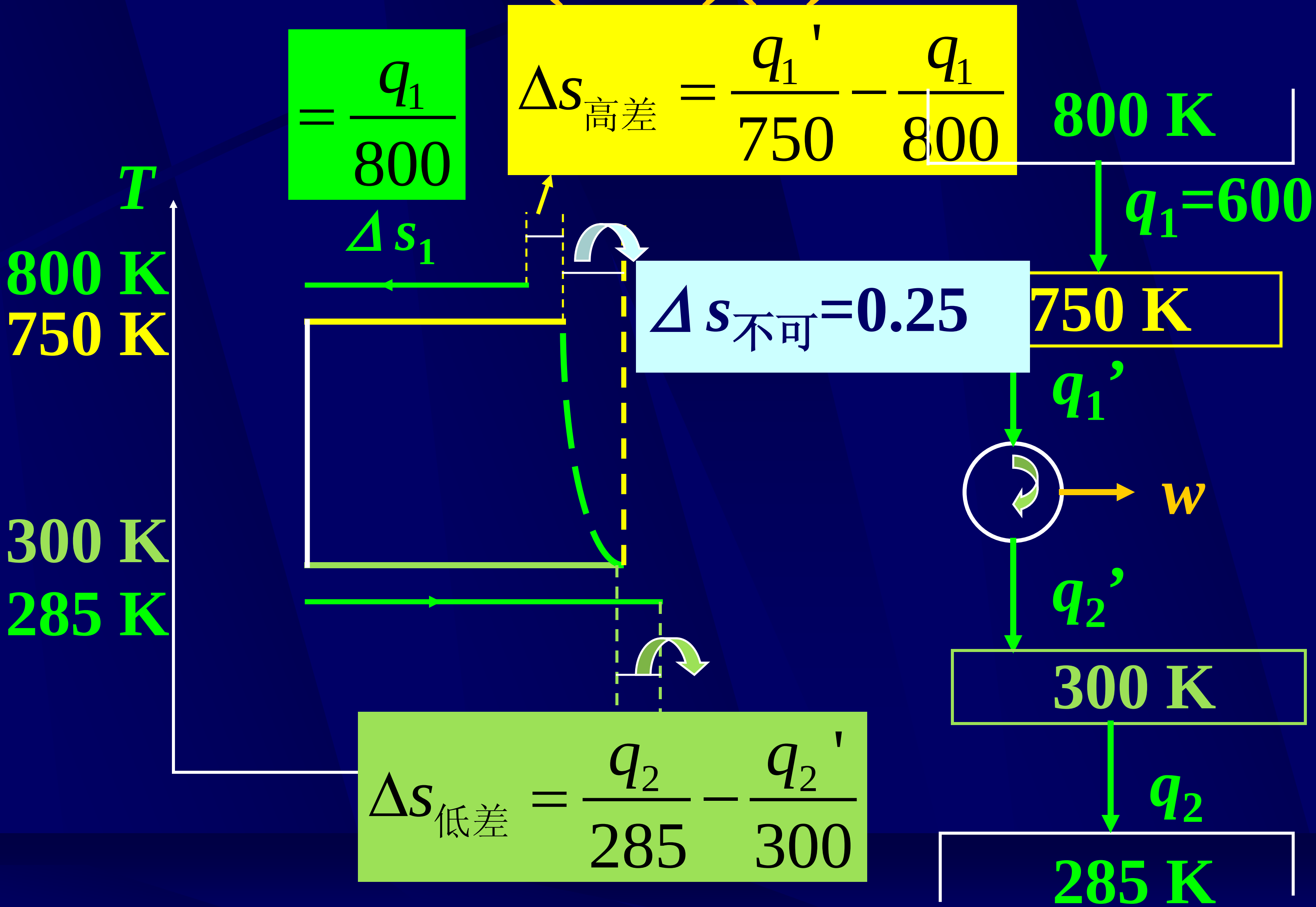
高温热源传热存在**50K**温差

绝热膨胀不可逆性引起熵增**0.25kJ/kg.K**

低温热源传热存在**15K**温差



(例4)(2)



$= \frac{q_1}{800}$
$\Delta s_{高差} = \frac{q_1'}{750} - \frac{q_1}{800}$
T
Δs_1
800 K
750 K
300 K
285 K
$\Delta s_{不可}=0.25$
800 K
$q_1=600$
750 K
q_1'
w
q_2'
300 K
q_2
285 K
$\Delta s_{低差} = \frac{q_2}{285} - \frac{q_2'}{300}$

(例4)

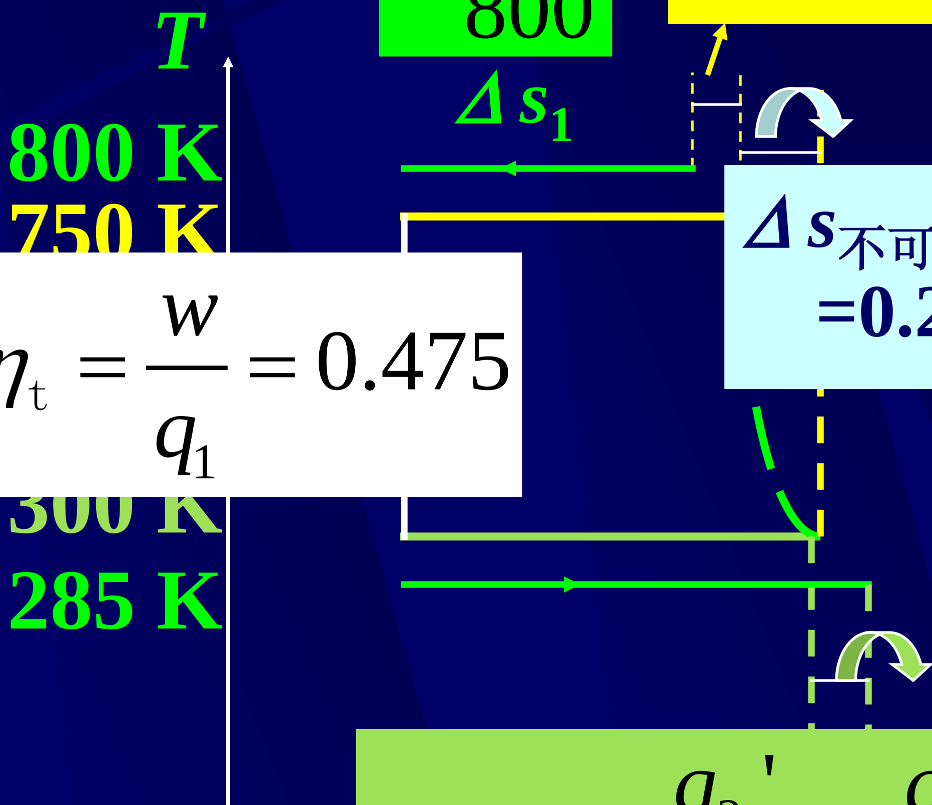
某热机工作于T_1=800K和T_2=285K两个热源之间，q_1=600kJ/kg，环境温度为285K，

试求：

（1）热机为卡诺机时，循环的作功量及热效率

（2）若高温热源传热存在50K温差，绝热膨胀不可逆性引起熵增0.25kJ/kg.K，低温热源传热存在15K温差，这时循环作功量、热效率、孤立系熵增和作功能力损失。

(例4)(2)



$$\Delta s_1=\frac{q_1}{800}$$

$$\Delta s_{高差}=\frac{q_1'}{750}-\frac{q_1}{800}$$

$$\eta_t=\frac{w}{q_1}=0.475$$

$$\Delta s_{不可逆}=0.25$$

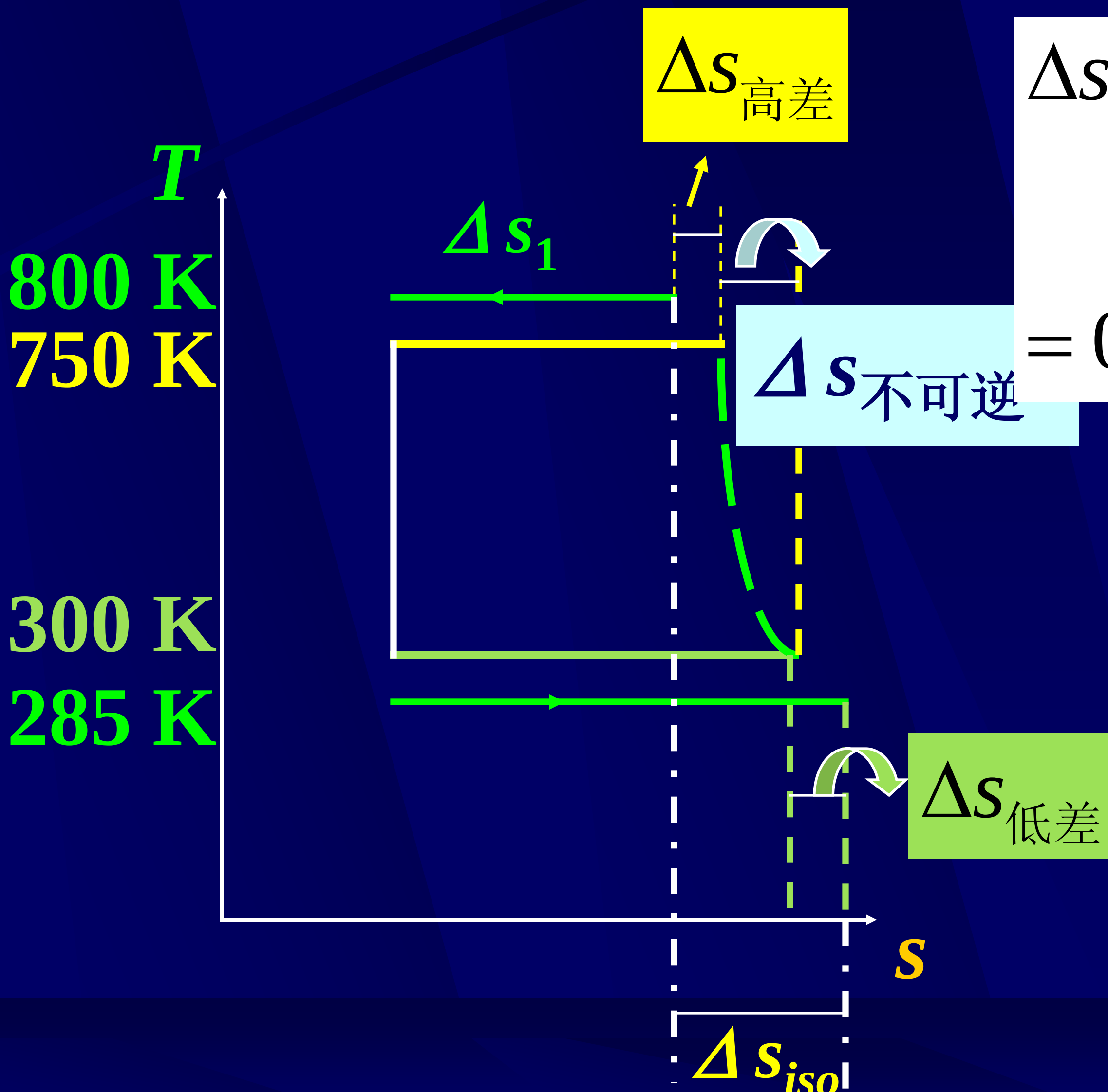
$$q_2'=300\left(\Delta s_1+\Delta s_{高差}+\Delta s_{不可逆}\right)$$

$$=285\left(\Delta s_1+\Delta s_{高差}+\Delta s_{不可逆}+\Delta s_{低差}\right)$$

$$\Delta s_{低差}=\frac{q_2'}{285}-\frac{q_2}{300}$$

$$w=q_1-q_2'=285\text{kJ/kg}$$

可逆与不可逆讨论(例4)(2)



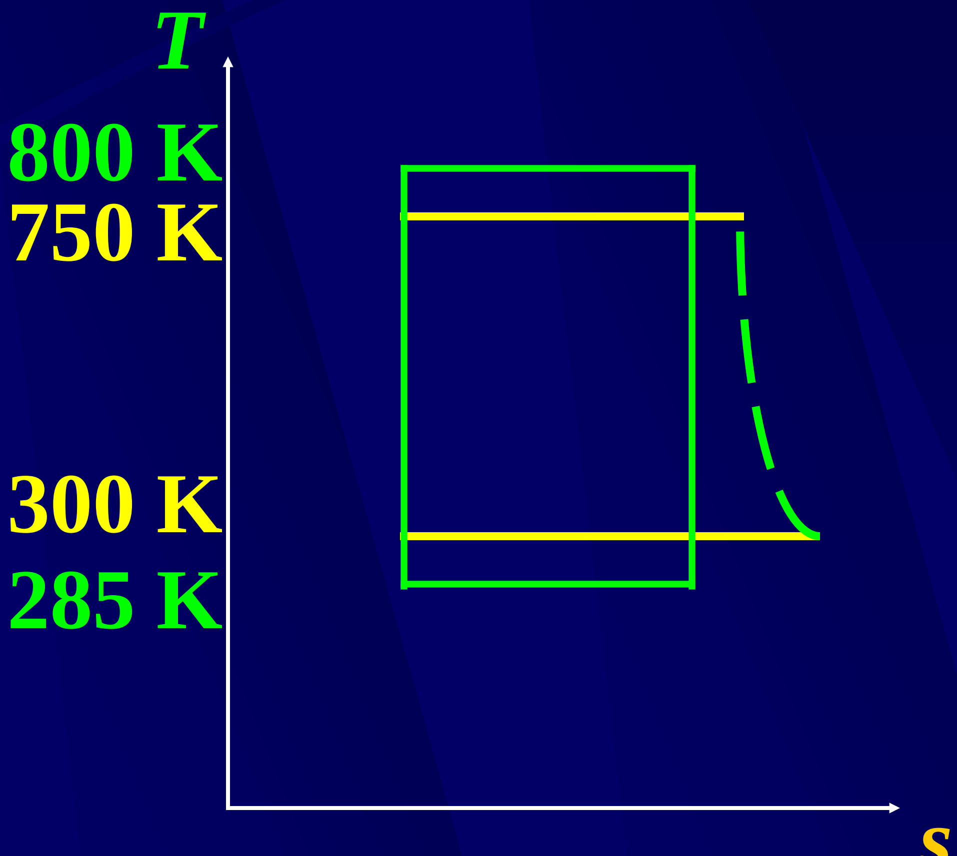
$$\Delta s_{iso} = \Delta s_{高差} + \Delta s_{不可逆} + \Delta s_{低差}$$

$$= 0.355\text{kJ/kg.K}$$

$$\pi = T_0 \Delta s_{iso}$$

$$= 101.2\text{kJ/kg}$$

可逆与不可逆讨论(例4)(2)



$$\eta_{t,C} = 0.644$$

$$\eta_t = 0.475$$

$$w_C = 386.4 kJ/kg$$

$$w = 285 kJ/kg$$

$$\pi = 101.2 kJ/kg$$

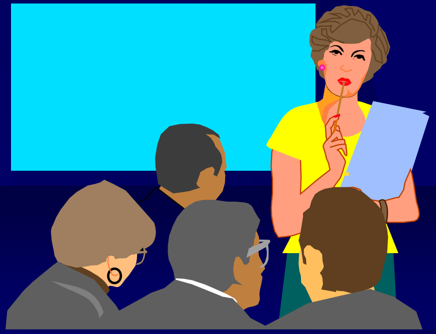
$$w + \pi = w_C$$

第五章 小 结

- 热二律的表述
- 热二律的表达式
- 熵
- 孤立系熵增原理

$\boxed{重点}$

- *Ex*　　一般了解



第五章　习题课　例1

有人声称已设计成功一种热工设备,不消耗外功,可将65 ℃的热水中的20%提高到95 ℃,而其余80%的65 ℃的热水则降到环境温度15 ℃,分析是否可能？若能实现,则65 ℃热水变成95 ℃水的极限比率为多少?

已知水的比热容为4.1868kJ/kg.K

解：热一律, 热平衡　　设有1kg 65 ℃的热水

0.2kg从65 ℃提高到95 ℃, 吸热

0.8kg从65 ℃降低到15 ℃, 放热

如果 吸热量>放热量

不满足热一律

例1

0.2kg从65 ℃提高到95 ℃, 吸热量

$$Q_1 = cm(T_2 - T_1) = 4.1868 \times 0.2(95 - 65) = 25.12\text{kJ}$$

0.8kg从65 ℃降低到15 ℃, 放热量

$$Q_2 = 4.1868 \times 0.8(15 - 65) = -167.47\text{kJ}$$

吸热量<放热量　　符合热一律

多余热量放给环境,环境吸热量

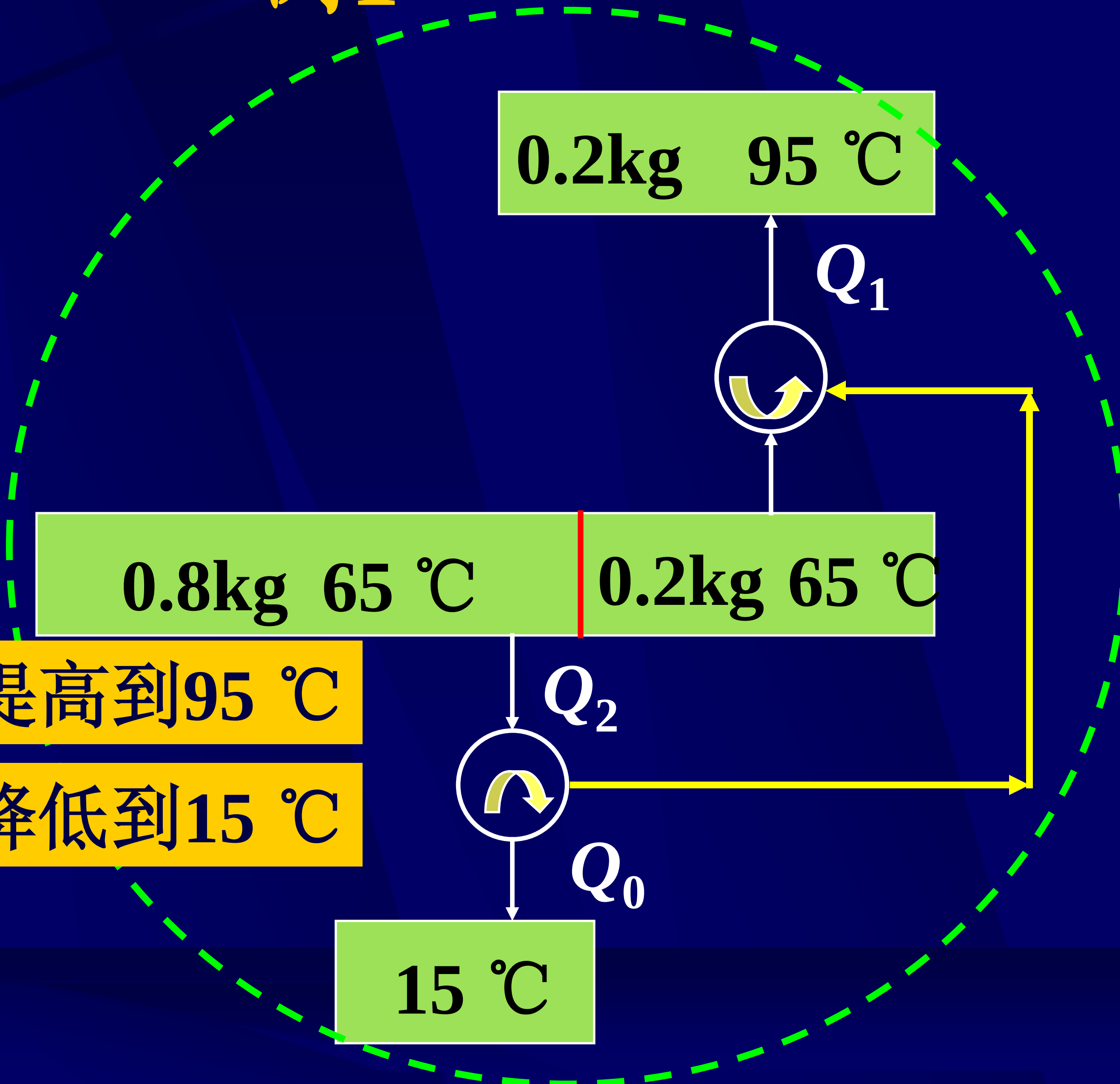
$$Q_0 = |Q_2| - |Q_1| = 142.35\text{kJ}$$

例1

热二律

取孤立系

黑箱方法



- 0.2kg从65 ℃提高到95 ℃
- 0.8kg从65 ℃降低到15 ℃
- 环境吸热

例1

热二律　取孤立系

黑箱方法

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{0.2\text{kg}} + \Delta S_{0.8\text{kg}} + \Delta S_{\text{环境}}$$

$$= c \times 0.2 \ln \frac{368.15}{338.15} + c \times 0.8 \ln \frac{288.15}{338.15} + \frac{Q_0}{288.15}$$

$$= 0.02925\text{kJ/K} > 0$$

可能

0.2kg　65 ℃ ↑ 95 ℃

0.8kg　65 ℃ ↓ 15 ℃

15 ℃环境吸热

例2

有三个热容(cm)相同的刚性物体组成一个系统，其温度分别为T_A=300K, T_B=350K, T_C=400K,若要使其中一个物体温度升高，另外两个物体达到相同温度，问该物体能上升的**最高温度**？并说明使三个物体中任何一个物体温度上升，其最高温度相同。

解：设C上升最高温度为T_{max}, A和B温度下降到T'

热一律，热平衡

$$cm\left(T_{max}-T_C\right)=cm\left(T_A-T'\right)+cm\left(T_B-T'\right)$$

例2

热一律, 热平衡

$$cm\left(T_{\max}-T_{\mathrm{C}}\right)=cm\left(T_{\mathrm{A}}-T'\right)+cm\left(T_{\mathrm{B}}-T'\right)$$

$$T_{\max}+2T'=T_{\mathrm{A}}+T_{\mathrm{B}}+T_{\mathrm{C}}$$

热二律, 取孤立系

$$\Delta S_{\mathrm{iso}}=\Delta S_{\mathrm{A}}+\Delta S_{\mathrm{B}}+\Delta S_{\mathrm{C}}=0$$

$$=cm\ln\frac{T'}{T_{\mathrm{A}}}+cm\ln\frac{T'}{T_{\mathrm{B}}}+cm\ln\frac{T_{\max}}{T_{\mathrm{C}}}=0$$

$$\ln\frac{T'^2\,T_{\max}}{T_{\mathrm{A}}T_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{C}}}=0$$

$$T'^2\,T_{\max}=T_{\mathrm{A}}T_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{C}}$$

例2

$$\begin{cases} T_{\max} + 2T' = T_{\mathrm{A}} + T_{\mathrm{B}} + T_{\mathrm{C}} & \text{热一律} \\ T'^2 T_{\max} = T_{\mathrm{A}} T_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{C}} & \text{热二律} \end{cases}$$

$$T_{\max} = 409.44\mathrm{K}$$

$$T' = 320.3\mathrm{K}$$

闭口系统内能的*Ex*与*An*

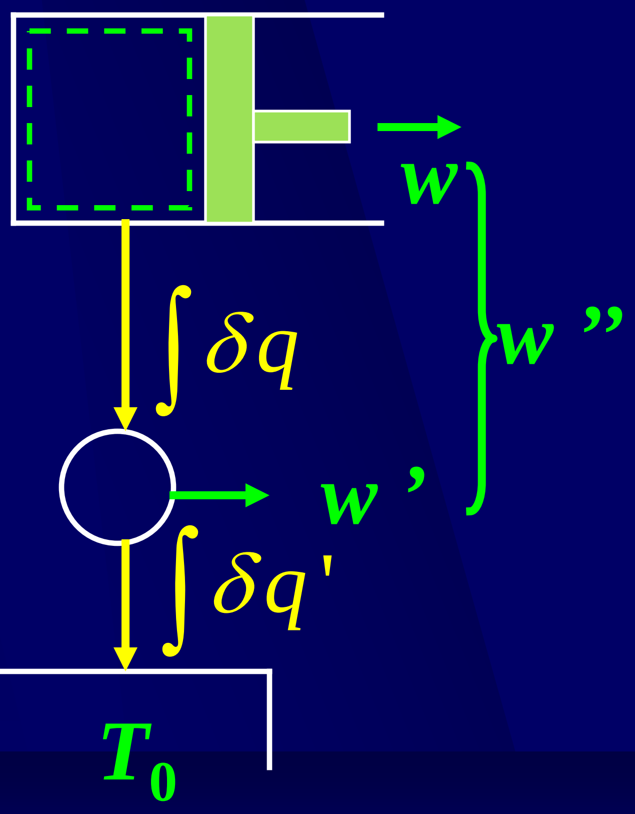
设一闭口系统（1kg），状态为 u_1, s_1, T_1, p_1, v_1

$ex_u=?$

经某可逆过程，与环境达到平衡，状态为u_0, s_0, T_0, p_0, v_0,
过程中放热 $\int\delta q$,对外作功为 w

假定 $\int\delta q$ 通过可逆热机作功 w'

$$ex_u = w'' = w + w'$$



闭口系统内能的Ex与An

热一律：

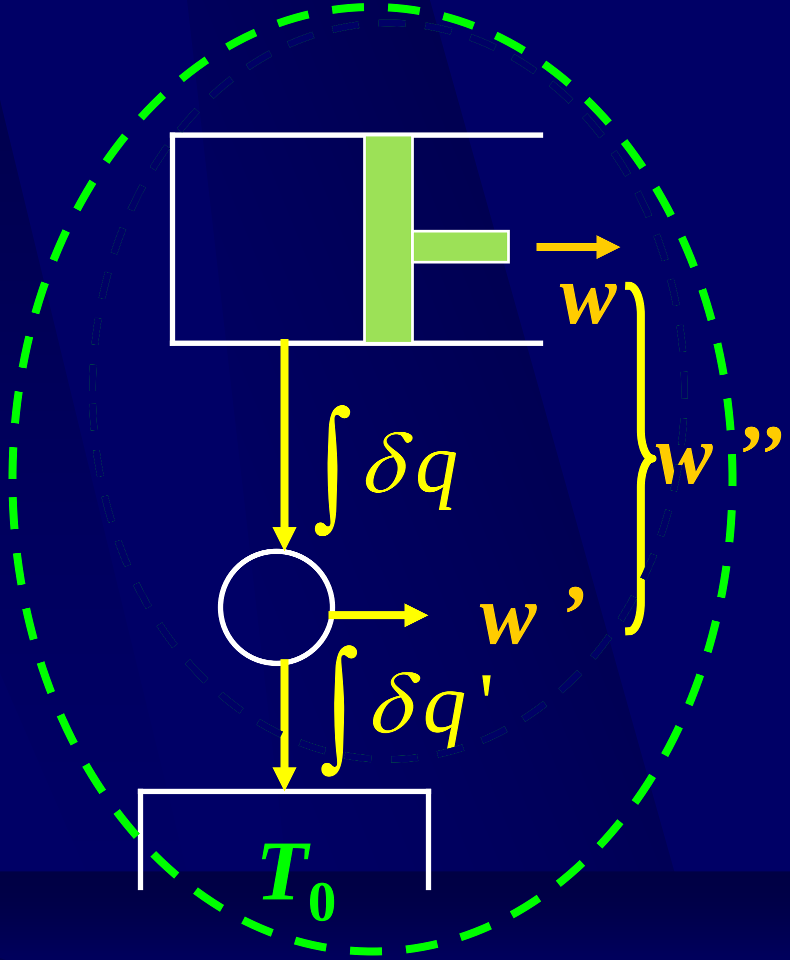
$$\int \delta q' = (u_0 - u_1) + w''$$

热二律：

$$\Delta s_{\text{iso}} = (s_0 - s_1) + \frac{-\int \delta q'}{T_0} = 0$$

$$\int \delta q' = T_0 (s_0 - s_1)$$

$$w'' = (u_1 - u_0) - T_0 (s_1 - s_0)$$



闭口系统内能的Ex与An

$$w'' = (u_1 - u_0) - T_0(s_1 - s_0)$$

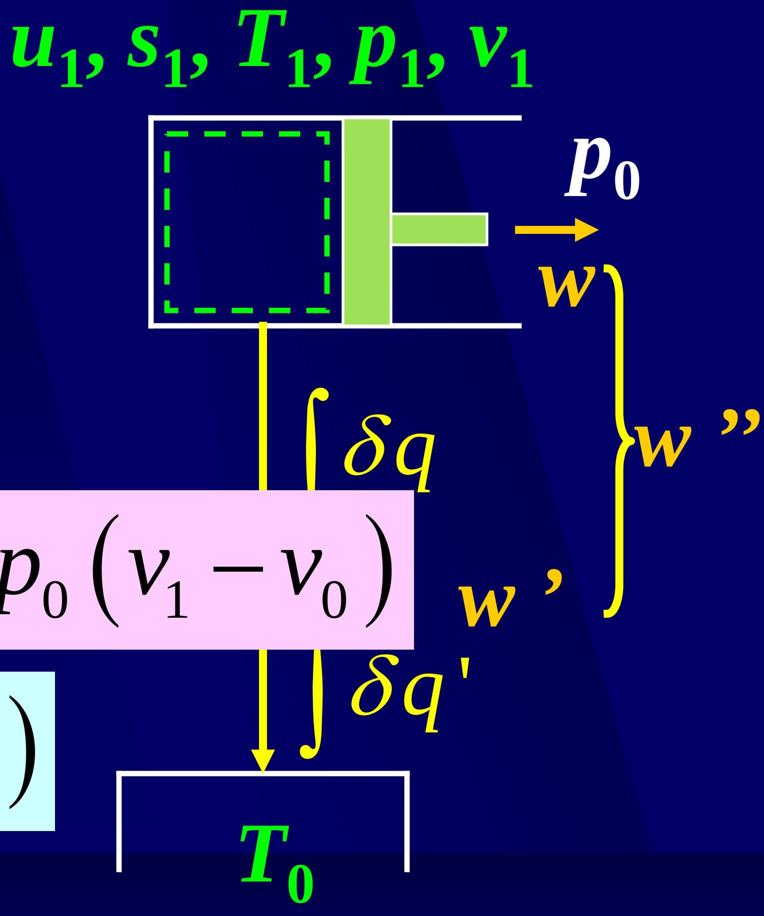
内能ex：(有用功)

$$ex_u = w'' + \boxed{p_0(v_0 - v_1)}$$

克服环境压力

$$ex_u = (u_1 - u_0) - T_0(s_1 - s_0) + p_0(v_1 - v_0)$$

$$an_u = T_0(s_1 - s_0) - p_0(v_1 - v_0)$$



闭口系统内能的*Ex*与*An*的说明

$$ex_{\mathrm{u}}=\left(u_1-u_0\right)-T_0\left(s_1-s_0\right)+p_0\left(v_1-v_0\right)$$

1）闭口系的内能u_1-u_0，只有一部分是ex_{u}

内能$an_{\mathrm{u}}=T_0(s_1-s_0)-p_0(v_1-v_0)$

2）当环境p_0, T_0一定，ex_{u}是状态参数

3）环境的内能很大，但内能$ex=0$

4）闭口系由1 → 2的可逆过程，工质作的最大功

$$w_{\max}=ex_{\mathrm{u1}}-ex_{\mathrm{u}}=\left(u_1-u_2\right)-T_0\left(s_1-s_2\right)+p_0\left(v_1-v_2\right)$$

闭口系统内能的Ex举例

1kg空气，由p_1=50bar, t_1=17°C, 膨胀到 p_2=40bar, t_2=17°C, 已知p_0=1bar, t_0=17°C

求：该膨胀过程对外界的最大有用功

$$w_{\max} = ex_{u1} - ex_{u2}$$

$$ex_{u1} = \cancel{(u_1 - u_0)} - T_0(s_1 - s_0) + p_0(v_1 - v_0)$$

$$= -T_0\left(\cancel{c_p \ln\frac{T_1}{T_0}} - R\ln\frac{p_1}{p_0}\right) + p_0\left(\frac{RT_1}{p_1} - \frac{RT_0}{p_0}\right)$$

$$= RT_0\left(\ln\frac{p_1}{p_0} + \frac{p_0}{p_1} - 1\right) = 244kJ/kg$$

闭口系统内能的Ex举例

1kg空气， 由p_1=50bar, t_1=17ºC, 膨胀到 p_2=40bar, t_2=17ºC, 已知p_0=1bar, t_0=17ºC

求：该膨胀过程对外界的最大有用功

$$ex_{u1} = RT_0\left(\ln\frac{p_1}{p_0} + \frac{p_0}{p_1} - 1\right) = 244kJ/kg$$

$$ex_{u2} = RT_0\left(\ln\frac{p_2}{p_0} + \frac{p_0}{p_2} - 1\right) = 226kJ/kg$$

$$w_{max} = ex_{u1} - ex_{u2} = 18\text{kJ/kg}$$

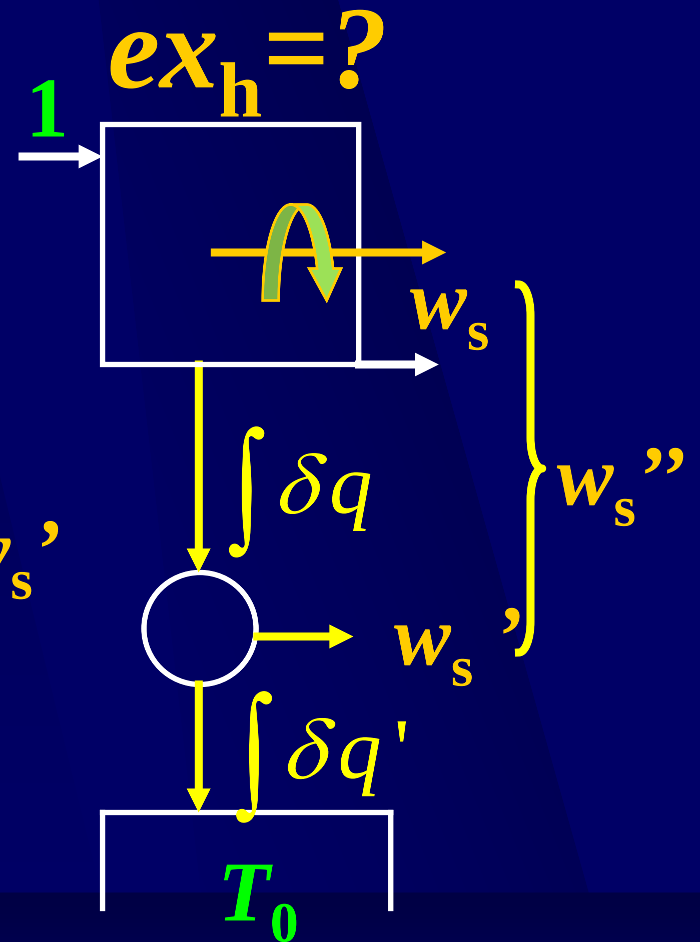
稳定流动工质的焓Ex与An

流量1kg的工质，初态为h_1, s_1, c_1, z_1

经稳定可逆流动，与环境达到平衡，状态为h_0, s_0, c_0, z_0, 过程中放热为$\int \delta q$,对外作功为w_s

假定$\int \delta q$ 通过可逆热机作功w_s'

$$ex_h = w_s'' = w_s + w_s'$$

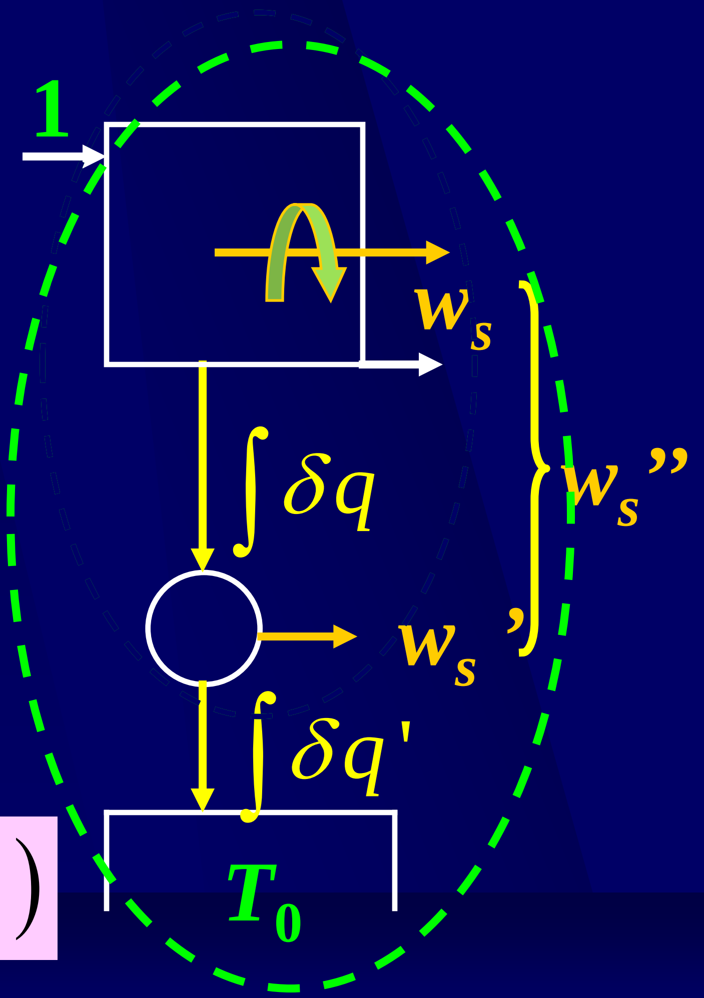


稳定流动工质的焓Ex与An

热一律：

一般动、位能变化忽略

$$\int \delta q' = \left(h_0 - h_1\right) + \cancel{\frac{1}{2}\left(c_0^2 - c_1^2\right)} + \cancel{g\left(z_0 - z_1\right)} + w_s''$$



热二律：

$$\Delta s_{\mathrm{iso}} = \left(s_0 - s_1\right) + \frac{-\int \delta q'}{T_0} = 0$$

$$ex_{\mathrm{h}} = w_s'' = \left(h_1 - h_0\right) - T_0\left(s_1 - s_0\right)$$

稳定流动工质的焓*Ex*与*An*的说明

$$ex_{\mathrm{h}} = (h_1 - h_0) - T_0(s_1 - s_0)$$

1）稳流工质的焓h_1-h_0，只有一部分是ex_{h}

焓$an_h=T_0(s_1-s_0)$

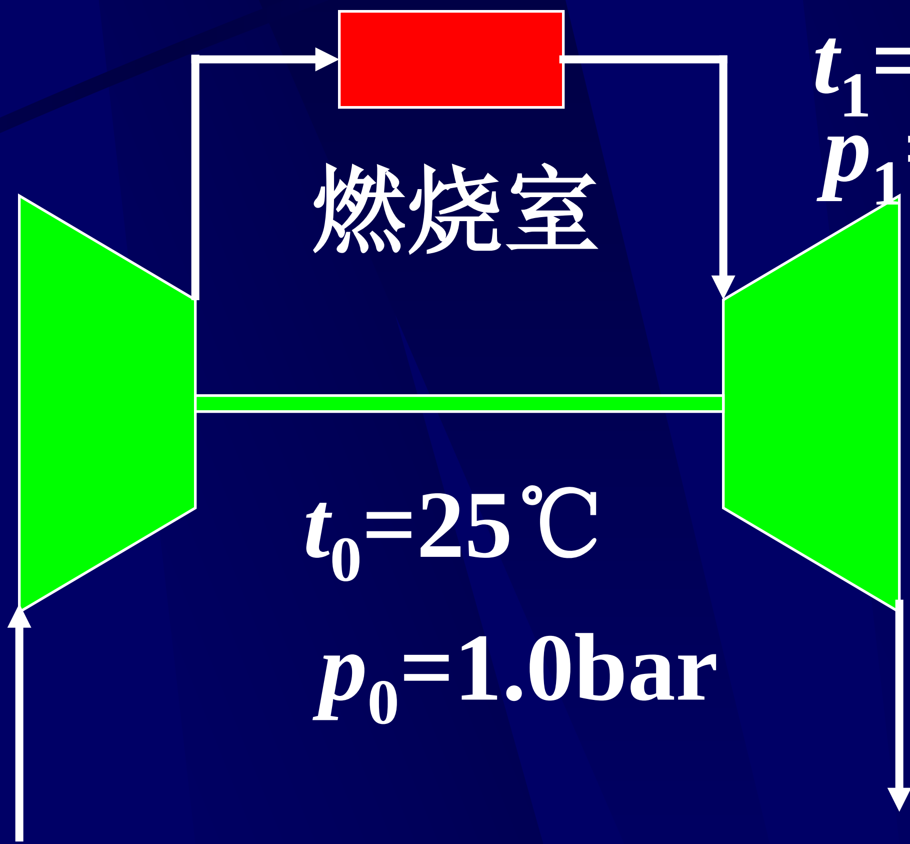
2）当环境p_0, T_0一定，ex_{h}是状态参数

3）当工质状态与环境相平衡，焓$ex_{\mathrm{h}}=0$

4）由初态1 → 终态2的可逆过程，工质作的最大功

$$w_{\max} = ex_{\mathrm{h1}} - ex_{\mathrm{h2}} = (h_1 - h_2) - T_0(s_1 - s_2)$$

稳定流动工质的焓Ex举例



$t_1=900℃$
$p_1=8.5\text{bar}$

$t_0=25℃$

$p_0=1.0\text{bar}$

$t_2=477℃$
$p_2=1.03\text{bar}$

$R=0.287\text{kJ/kg.K}$　　$c_p=1.10\text{kJ/kg.K}$

求：ex_{h1}, ex_{h2}　燃气轮机最大功

稳定流动工质的焓Ex举例

$$ex_{h1}=\left(h_1-h_0\right)-T_0\left(s_1-s_0\right)$$

$$=c_p\left(T_1-T_0\right)-T_0\left(c_p\ln\frac{T_1}{T_0}-R\ln\frac{p_1}{p_0}\right)=696.4\text{kJ/kg}$$

$$ex_{h2}=\left(h_2-h_0\right)-T_0\left(s_2-s_0\right)$$

$$=c_p\left(T_2-T_0\right)-T_0\left(c_p\ln\frac{T_2}{T_0}-R\ln\frac{p_2}{p_0}\right)=197.2\text{kJ/kg}$$

$$w_{max}=ex_{h1}-ex_{h2}=499.2\text{kJ/kg}$$

可逆功

Ex平衡、Ex效率、Ex损失

Ex平衡 热力系统 $\sum Ex_{进} = \sum Ex_{出} + \boxed{\sum \Pi}$

Ex效率 $\eta_{ex} = \dfrac{有效的输出Ex}{输入的Ex}$

动力装置 $\eta_{ex} = \dfrac{W_{net}}{Ex_{in} - Ex_{out}}$ $\eta_t = \dfrac{W_{net}}{Q_1}$

耗功装置 $\eta_{ex} = \dfrac{Ex_{out} - Ex_{in}}{W}$

换热设备 $\eta_{ex} = \dfrac{冷流体得到的Ex}{热流体放出的Ex}$ 加热

*Ex*损失与作功能力损失

$$\sum \Pi = Ex_1 - Ex_2 - W_s$$

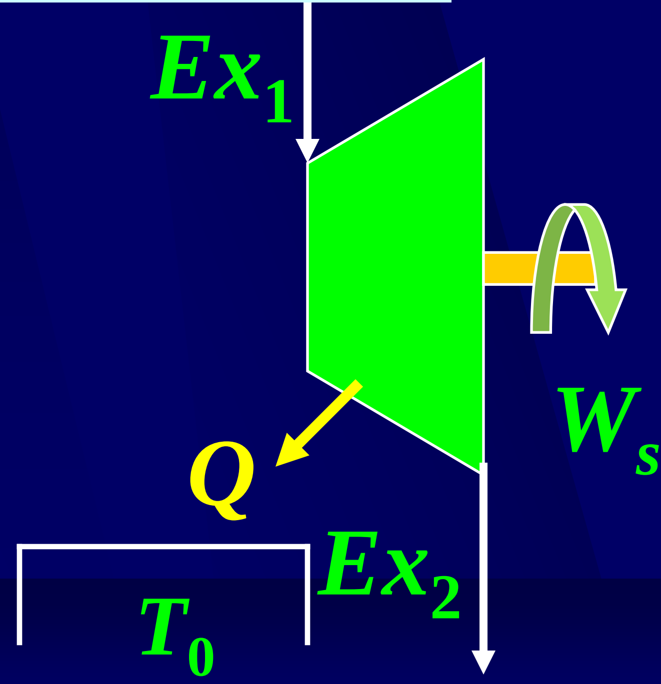
热一律： $$Q = H_2 - H_1 + \boxed{W_s}$$

$$\sum \Pi = H_1 - H_2 - T_0(S_1 - S_2) + (H_2 - H_1) - Q$$

$$= -T_0(S_1 - S_2) - Q$$

$$= T_0\left((S_2 - S_1) - \frac{Q}{T_0}\right)$$

$$= T_0 \Delta S_{iso}$$



Ex损失与作功能力损失

放热 $m_{热}(h_1 - h_2)$ 吸热 $m_{冷}(h_4 - h_3)$

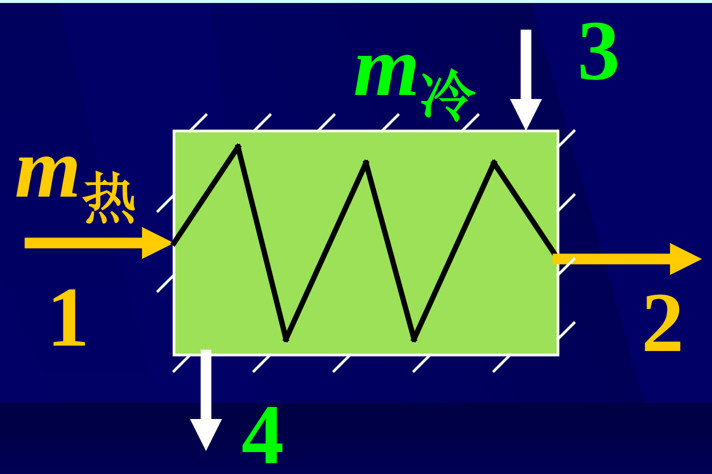
$$\sum \Pi = m_{热} ex_{h1} + m_{冷} ex_{h3} - m_{热} ex_{h2} - m_{冷} ex_{h4}$$

$$= m_{热}(ex_{h1} - ex_{h2}) + m_{冷}(ex_{h3} - ex_{h4})$$

$$= m_{热}\left[h_1 - h_2 - T_0(s_1 - s_2)\right] + m_{冷}\left[h_3 - h_4 - T_0(s_3 - s_4)\right]$$

$$= T_0(S_2 - S_1) + T_0(S_4 - S_3)$$

$$= T_0 \Delta S_{iso}$$



第五章　完