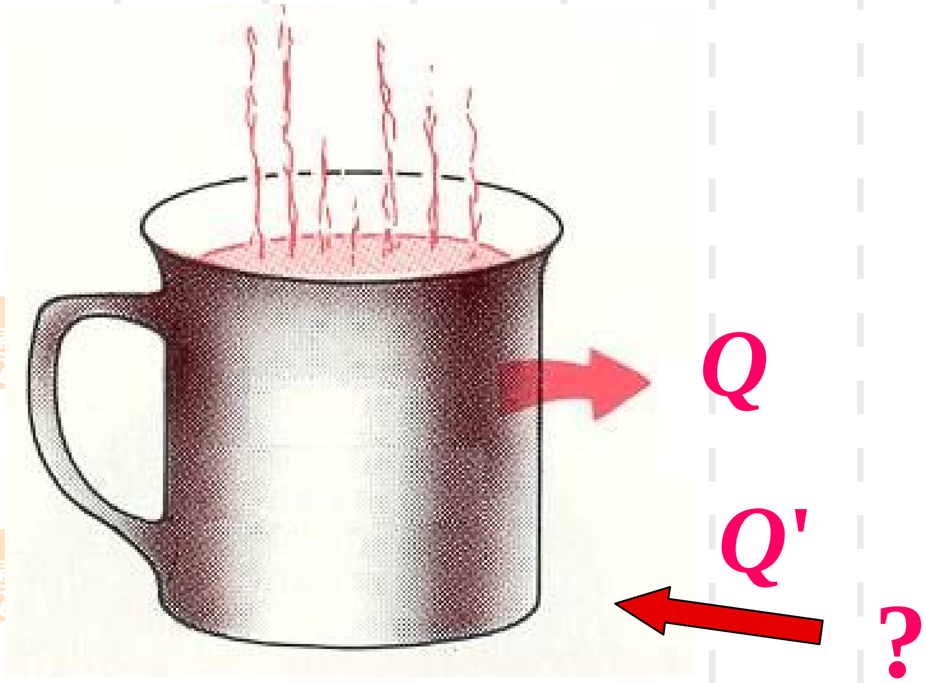
第五章 热力学第二定律

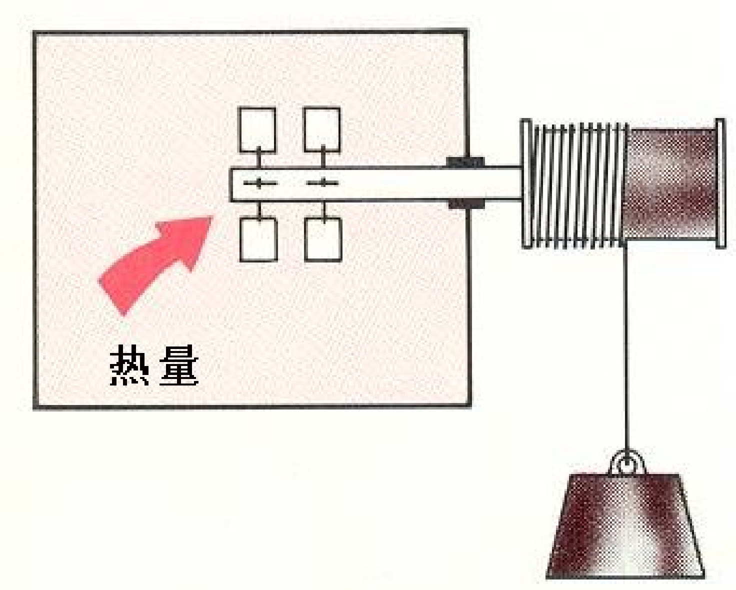
The second law of thermodynamics

5–1 热力学第二定律

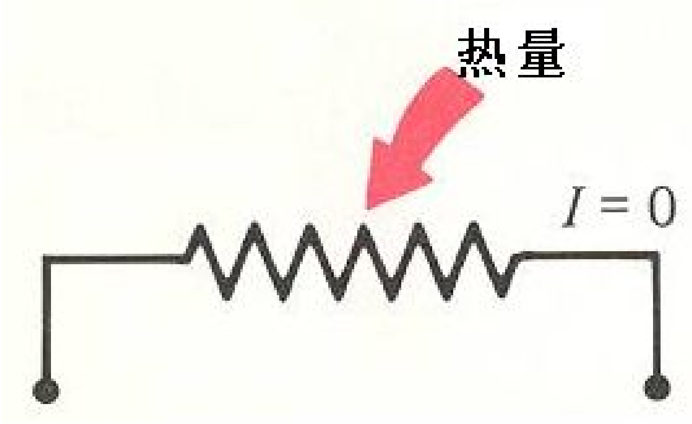
一、自发过程的方向性



只要Q'不大于Q，并不违反第一定律



重物下落，水温升高；
水温下降，重物升高？
只要重物位能增加小于等于水降内能减少，不违反第一定律。



电流通过电阻，产生热量

对电阻加热，电阻内产生反向电流？
只要电能不大于加入热能，不违反第一定律。

归纳：1）自发过程有方向性；

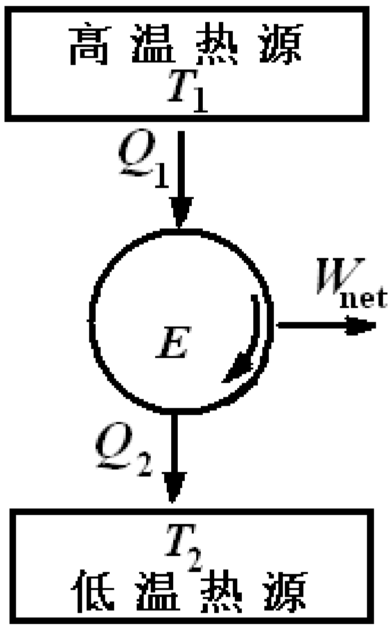
2）自发过程的反方向过程并非不可进行，而是要有附加条件；

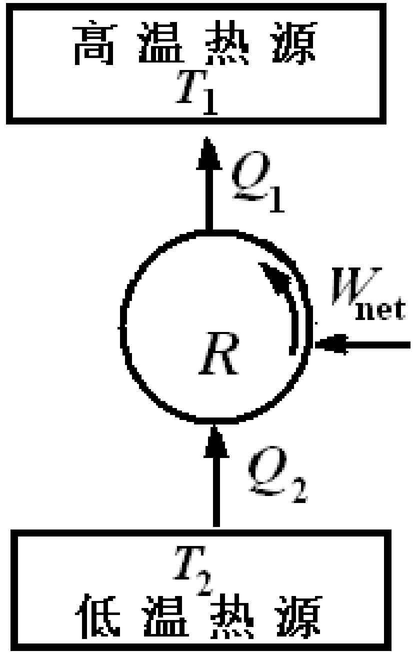
3）并非所有不违反第一定律的过程均可进行。

能量转换方向性的实质是能质有差异

- 无限可转换能——机械能，电能
- 部分可转换能——热能　　$T \neq T_0$
- 不可转换能——环境介质的热力学能

能质降低的过程可自发进行，反之需一定条件—补偿过程，其总效果是总体能质降低。





$$(q_1 - q_2) \rightarrow w_{net}$$

代价

$$T_1 \xrightarrow{q_2} T_2$$

$$T_2 \xrightarrow{q_2} T_1$$

代价

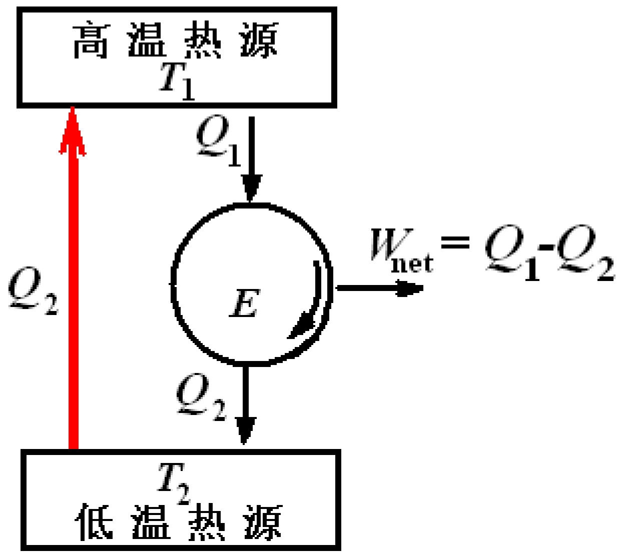
$$w_{net} \rightarrow q_1 - q_2$$

二、第二定律的两种典型表述

1.克劳修斯叙述——热量不可能自发地不花代价地从低温物体传向高温物体。

2.开尔文-普朗克叙述——不可能制造循环热机，只从一个热源吸热，将之全部转化为功，而不在外界留下任何影响。

3.第二定律各种表述的等效性

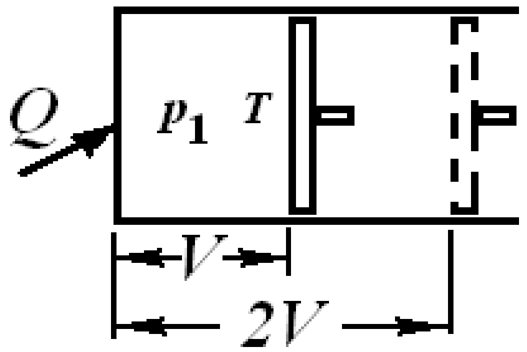


T_1 失去Q_1-Q_2

T_2 无得失

热机净输出功$W_{net}=Q_1-Q_2$

例



理想气体可逆等温膨胀

$$Q_T = W = W_t$$

环境一个热源?吸收热量全部转变成功?

例A344155

三.关于第二类永动机

5–2 卡诺循环和卡诺定理

一、卡诺循环及其热效率

1. 卡诺循环

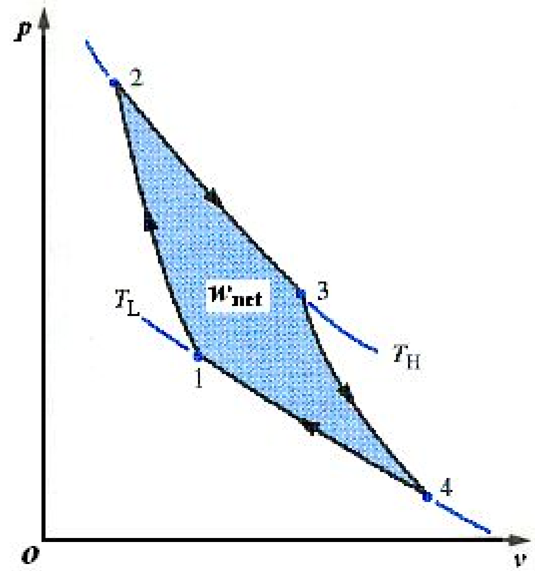
$1 \xrightarrow{\text{绝热压缩}} 2$

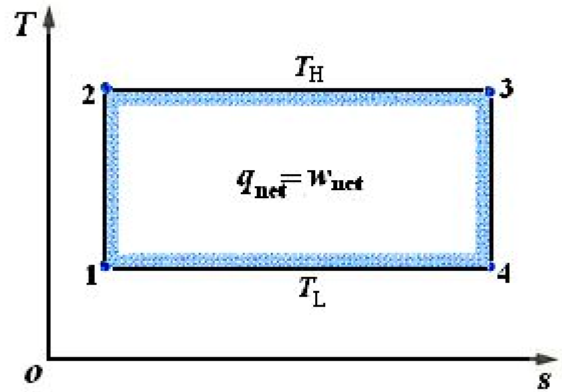
$2 \xrightarrow{\text{等温吸热}} 3$

$3 \xrightarrow{\text{绝热膨胀}} 4$

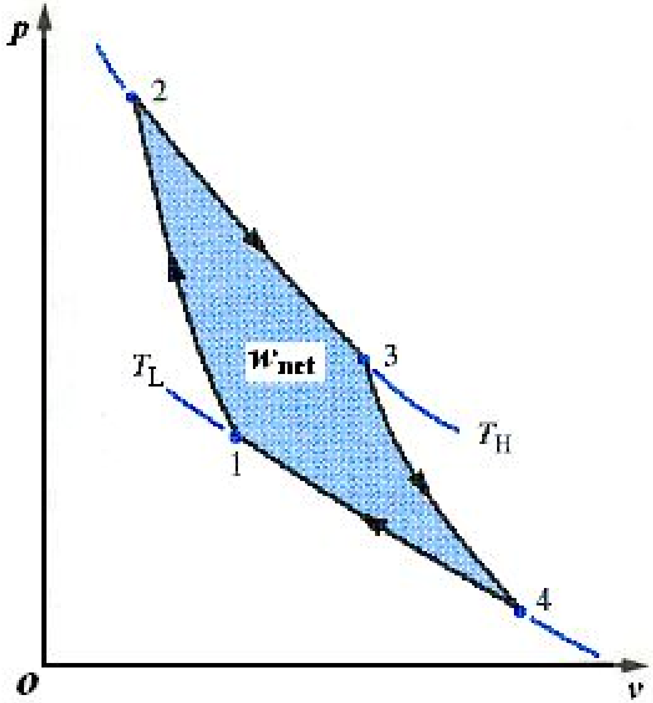
$4 \xrightarrow{\text{等温放热}} 1$

是两个热源的可逆循环





2. 卡诺循环热效率



$$\eta_t = \frac{w_{net}}{q_1}$$

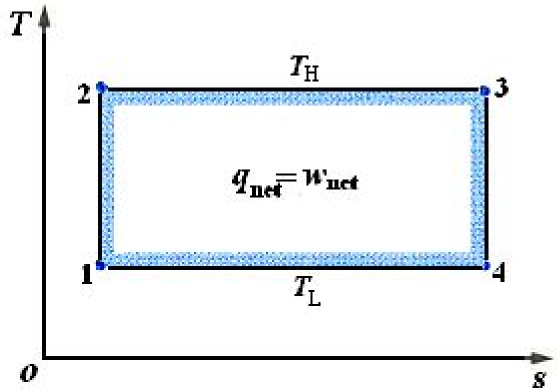
$$w_{net} = w_{1-2} + w_{2-3} + w_{3-4} + w_{4-1}$$

$$w_{1-2} = \frac{R_g T_1}{\kappa - 1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right] \quad ?$$

$$w_{2-3} = R_g T_2 \ln \frac{v_3}{v_2} \quad \cdots \quad ?$$

$$q_2\left(=q_{放}\right)=q_{4-1}=T_{\mathrm{L}}\left(s_1-s_4\right)$$

$$q_1=\left(=q_{吸}\right)=q_{2-3}=T_{\mathrm{H}}\left(s_3-s_2\right)$$



$$q_{net}=q_1-q_2$$

$$=\left(T_{\mathrm{H}}-T_{\mathrm{L}}\right)\Delta s_{23}=w_{net}$$

$$\eta_c=\frac{\left(T_{\mathrm{H}}-T_{\mathrm{L}}\right)\Delta s_{23}}{T_{\mathrm{H}}\Delta s_{23}}=1-\frac{T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{H}}}$$

讨论:

1） $\eta_c = f(T_H, T_L)$ $T_H\uparrow, T_L\downarrow \Rightarrow \eta_c\uparrow$

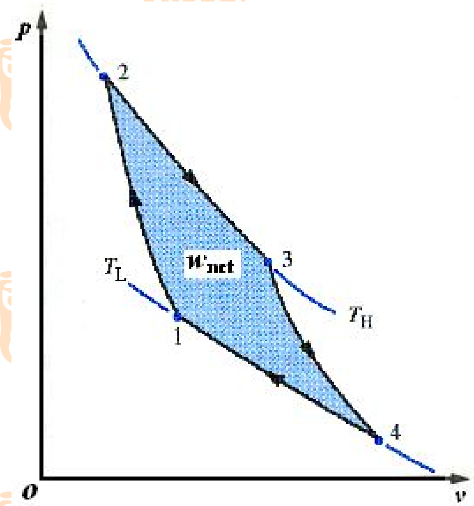
$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

2） $T_L \neq 0, T_H \neq \infty$ $\eta_c < 1$

即 $w_{net} < q_1$ 循环净功小于吸热量，必有放热q_2。

3） 若$T_L = T_H, \eta_c = 0 \Rightarrow$ 第二类永动机不可能制成。

4）实际循环不可能实现卡诺循环，原因：



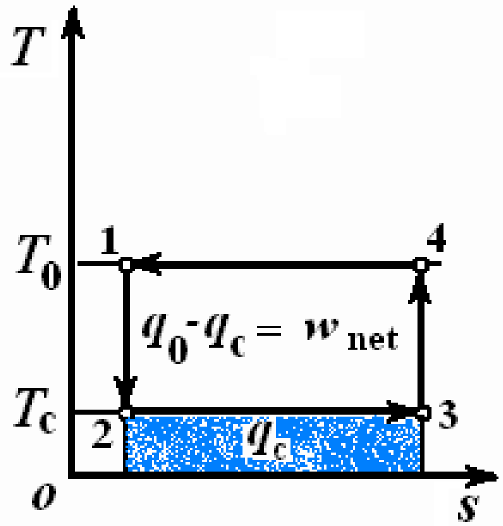
a）一切过程不可逆；

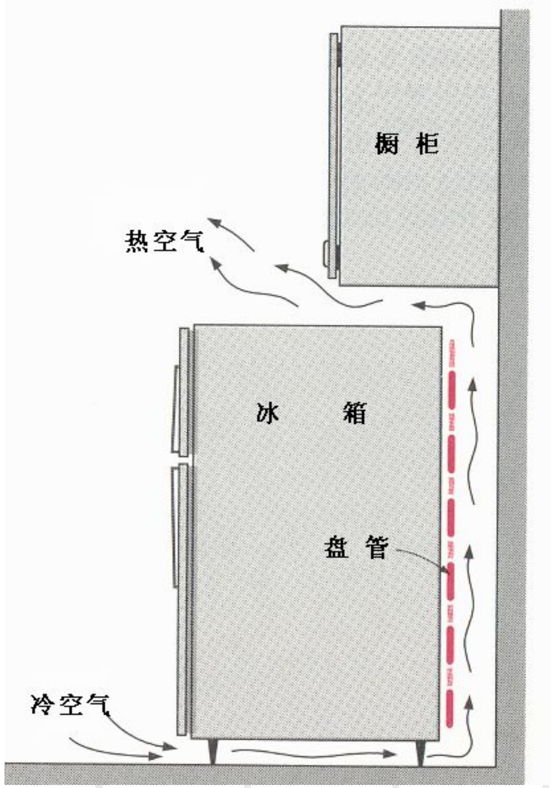
b）气体实施等温吸热，等温放热困难；

c）气体卡诺循环w_{net}太小，若考虑摩擦，输出净功极微。

5）卡诺循环指明了一切热机提高热效率的方向。

二、逆向卡诺循环



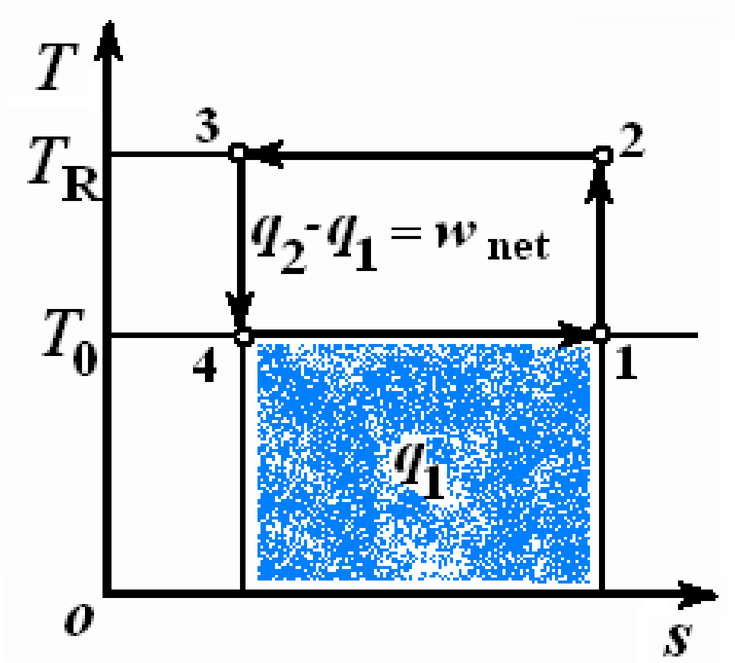


制冷系数：

$$\varepsilon_c = \frac{q_c}{w_{net}} = \frac{q_c}{q_0 - q_c} = \frac{T_c \Delta s_{23}}{(T_0 - T_c)\Delta s_{23}} = \frac{T_c}{T_0 - T_c}$$

ε_c可大于，小于，或等于1

$$\left.\begin{array}{c} T_c \uparrow \\ T - T_c \downarrow \end{array}\right\} \varepsilon_c \uparrow$$



供暖系数：

$$\varepsilon_c' = \frac{q_1}{w_{net}} = \frac{q_1}{q_1 - q_2} = \frac{T_R \Delta s_{41}}{(T_R - T_0)\Delta s_{41}} = \frac{T_R}{T_R - T_0}$$

$$\varepsilon_c' > 1$$

$$\left.\begin{array}{l} T_R \downarrow \\ T_R - T_0 \downarrow \end{array}\right\} \varepsilon_c' \uparrow$$

三、概括性卡诺循环

1. 回热和极限回热

2. 概括性卡诺循环及其热效率

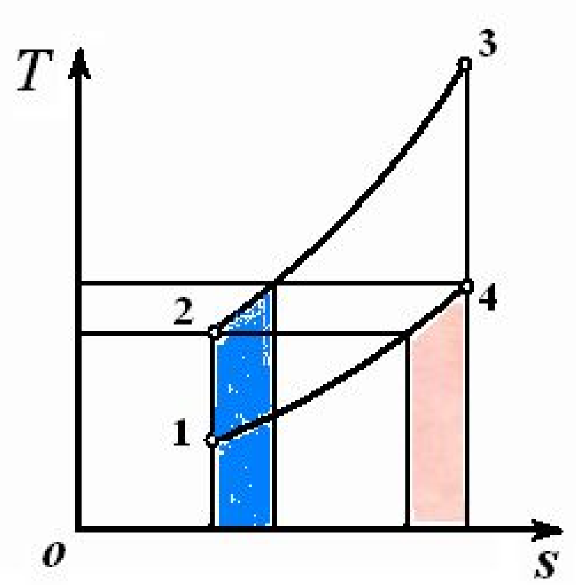
$$q_2 = \text{面积}1mn2 = T_{\mathrm{L}}\Delta s_{12}$$

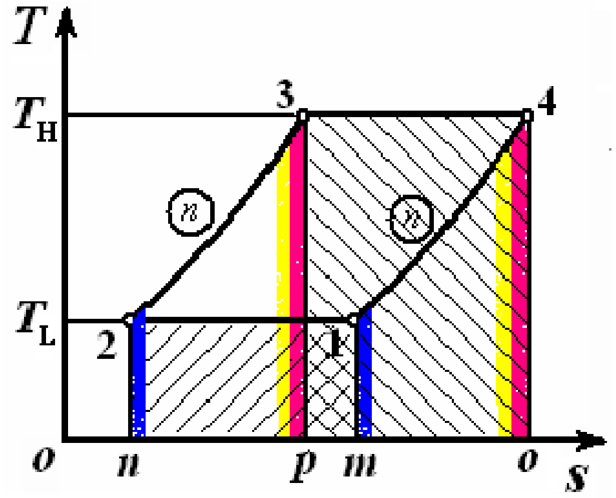
$$q_1 = \text{面积}34op3 = T_{\mathrm{H}}\Delta s_{34}$$

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

$$= 1 - \frac{T_{\mathrm{L}}\Delta s_{12}}{T_{\mathrm{H}}\Delta s_{34}} = 1 - \frac{T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{H}}}$$

$$= \eta_{\mathrm{c}}$$





四、卡诺定理

定理1：在相同温度的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切可逆循环，其热效率都相等，与可逆循环的种类无关，与采用哪种工质也无关。

定理2：在同为温度T_1的热源和同为温度T_2的冷源间工作的一切不可逆循环，其热效率必小于可逆循环热效率。

理论意义：

1）提高热机效率的途径：可逆、提高T_1，降低T_2;

2）提高热机效率的极限。

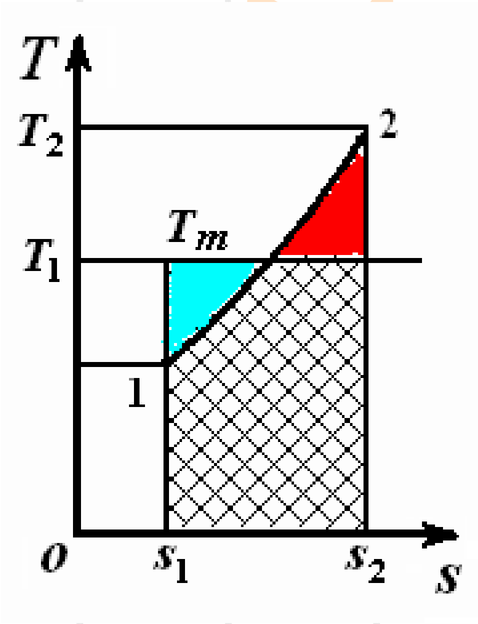
例A440155

五、多热源可逆循环

1. 平均吸（放）热温度

$$q = \int_1^2 T\mathrm{d}s = T_\mathrm{m}\left(s_2 - s_1\right)$$

$$T_\mathrm{m} = \frac{\int_1^2 T\mathrm{d}s}{s_2 - s_1}$$



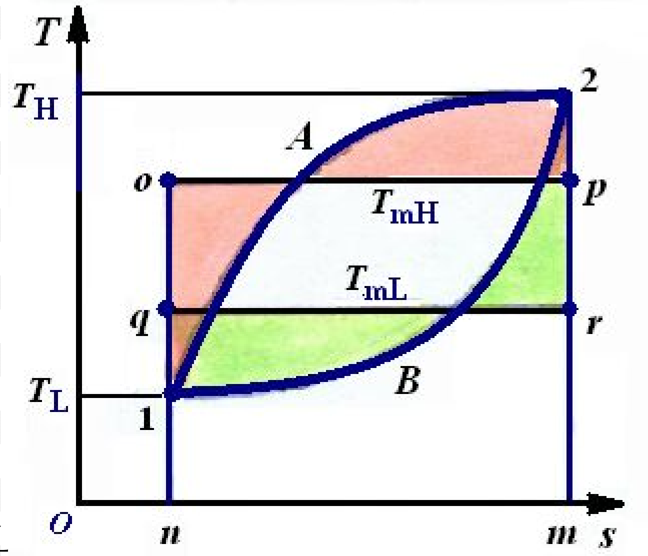
注意：1）T_m 仅在可逆过程中有意义

2) $T_\mathrm{m} \neq \dfrac{T_1 + T_2}{2}$

2. 多热源可逆循环

$$\eta_\mathrm{t} = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{\text{面积}1B2mn1}{\text{面积}1A2mn1}$$

$$= 1 - \frac{\text{面积}qrmnq}{\text{面积}opmno} = 1 - \frac{T_\mathrm{mL}}{T_\mathrm{mH}} < 1 - \frac{T_\mathrm{L}}{T_\mathrm{H}}$$



循环热效率归纳:

$$\eta_t = \frac{w_{net}}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$ 适用于一切工质，任意循环

$$= 1 - \frac{T_{m放}}{T_{m吸}}$$ 适用于多热源可逆循环，任意工质

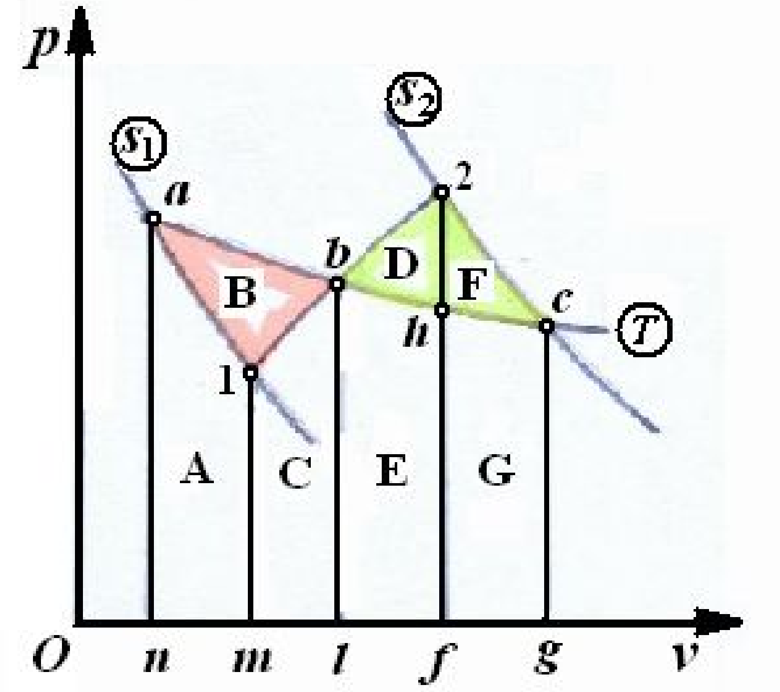
$$= 1 - \frac{T_L}{T_H}$$ 适用于卡诺循环，概括性卡诺循环,任意工质

讨论：热效率

5–3 熵和热力学第二定律的数学表达式

一、熵是状态参数

1. 证明： 任意可逆过程可用一组初、终态相同的由可逆绝热及等温过程组成的过程替代。



如图，1-2可用1-*a*，*a*-*b*-*c*及*c*-2代替。需证明： 1-*a*及1-*a*-*b*-*c*-2的功和热量分别相等。

令面积 $B = D + F$

$$w_{1-2} = C + E + D$$

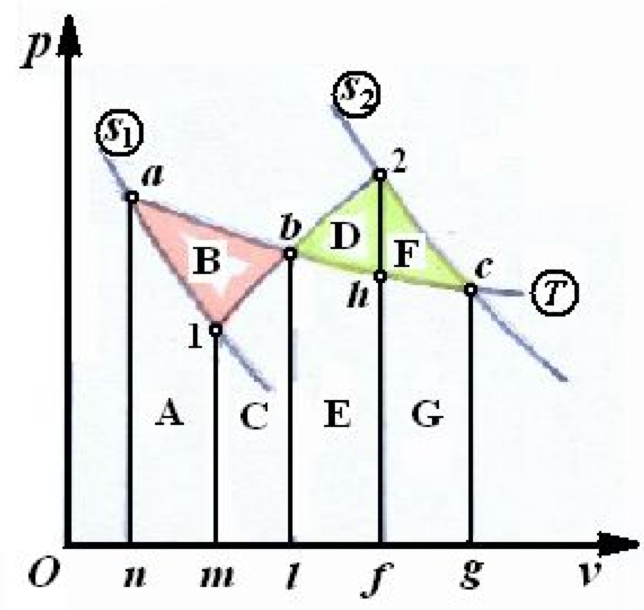
$$w_{1-a} = -A \quad w_{a-c} = B + A + C + E + G \quad w_{c-2} = -F - G$$

$$
\begin{aligned}
w_{1-a-c-2} &= w_{1-a} + w_{a-c} + w_{c-2} \\
&= -A + (B + A + C + E + G) - (F + G) \\
&= B + C + E - F = D + F + C + E - F \\
&= D + C + E = w_{1-2}
\end{aligned}
$$

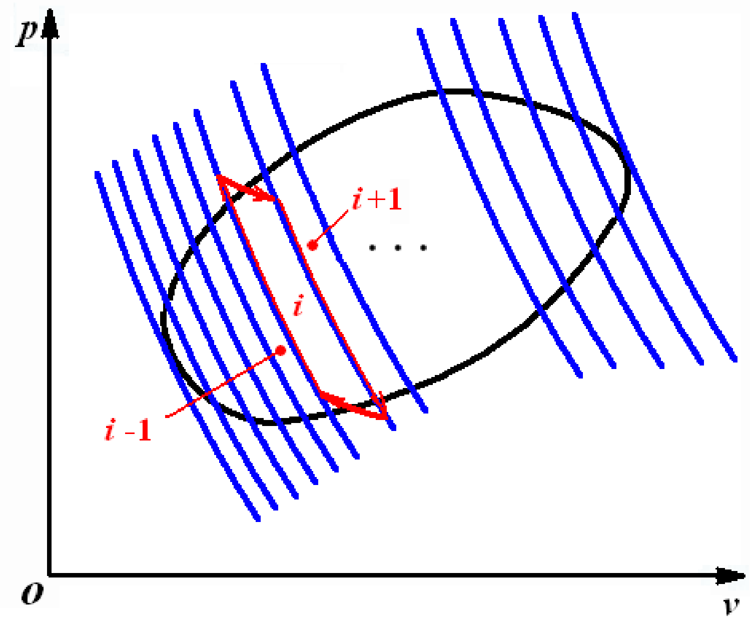
又 $\quad \Delta u_{12} = \Delta u_{1ac2}$

所以 $\quad q_{12} = \Delta u_{12} + w_{1-2} = q_{1-a-c-2}$

$$
= \Delta u_{1ac2} + w_{1-a-c-2}
$$



2. 熵参数的导出



$$\eta_{t,i} = 1 - \frac{T_{L,i}}{T_{H,i}} = 1 - \frac{\delta q_{2i}}{\delta q_{1i}}$$

$$\frac{\delta q_{2i}}{T_{L,i}} = \frac{\delta q_{1i}}{T_{H,i}}$$

$$\frac{\delta q_{1i}}{T_{H,i}} - \frac{\delta q_{2i}}{T_{L,i}} = 0 \quad \Rightarrow \sum \frac{\delta q_i}{T_{r,i}} = 0$$

$$\Rightarrow \Sigma \frac{q}{T_r} = 0$$

令分割循环的可逆绝热线→无穷大，且任意两线间距离→0

则

$$\oint \frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}} = 0 \quad \rightarrow \oint \frac{\delta q}{T} = 0$$

令 $\mathrm{d}s = \left.\frac{\delta q}{T}\right|_R$ ⟶ s是状态参数

讨论:

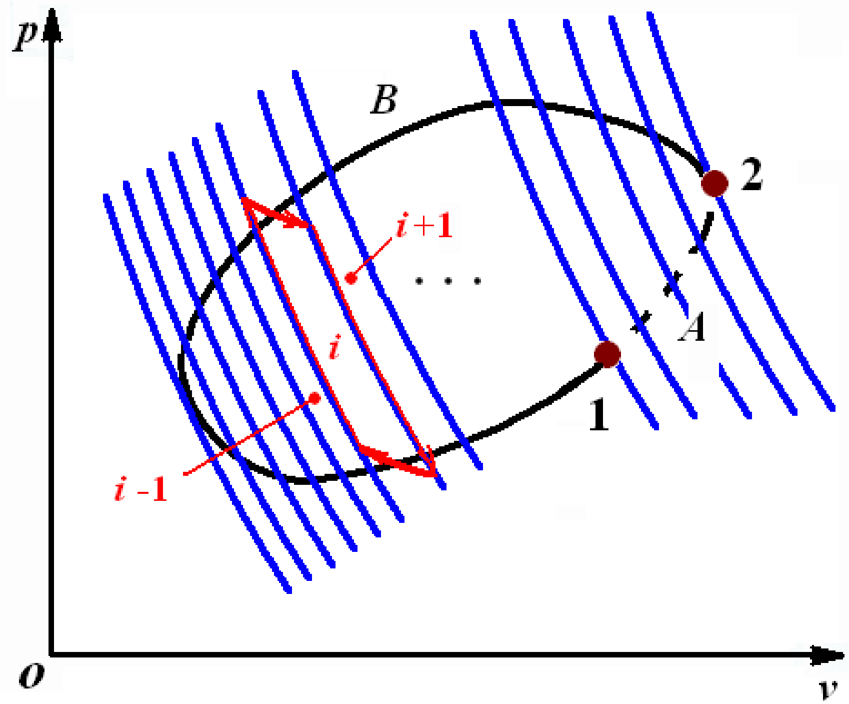
1）因证明中仅利用卡诺循环，故与工质性质无关;

2）因s是状态参数，故$\Delta s_{12}=s_2-s_1$与过程无关;

3）克劳修斯积分等式，$\oint \frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}} = 0$ （T_{r}–热源温度）

二、克劳修斯积分不等式

用一组等熵线分割循环 $\begin{cases} \text{可逆小循环} \\ \text{不可逆小循环} \end{cases}$



可逆小循环部分: $\sum \dfrac{q}{T_r} = 0$

不可逆小循环部分:

$$1 - \frac{q_{2,i}}{q_{1,i}} < 1 - \frac{T_{L,i}}{T_{H,i}}$$

$$\frac{q_{2,i}}{q_{1,i}} > \frac{T_{L,i}}{T_{H,i}} \Rightarrow \frac{q_{1,i}}{T_{H,i}} - \frac{q_{2,i}}{T_{L,i}} < 0$$

$$\Rightarrow \sum \frac{q}{T_r} < 0$$

可逆部分+不可逆部分

$$\sum \frac{q}{T_{\mathrm{r}}} < 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}} < 0$$ 克劳修斯不等式

结合克氏等式，有

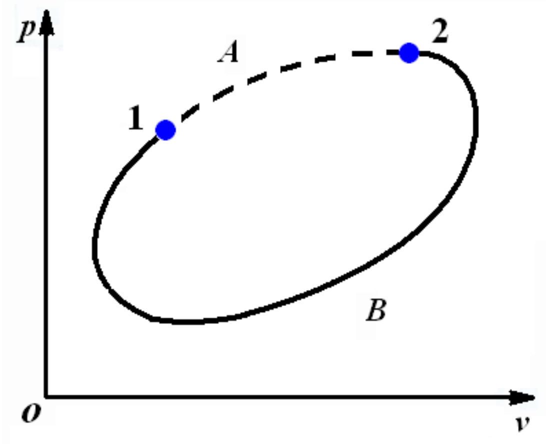
$$\Rightarrow \oint \frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}} \le 0 \begin{cases} \text{可逆“=”} \\ \text{不可逆“<”} \end{cases}$$

注意：1）T_{r}是热源温度;

2）工质循环，故 q 的符号以工质考虑。

例A443233

三、热力学第二定律的数学表达式



$$\oint \frac{\delta q}{T_r} < 0 \Rightarrow \int_{1A2} \frac{\delta q}{T_r} + \int_{2B1} \frac{\delta q}{T_r} < 0$$

$$\Rightarrow \int_{1A2} \frac{\delta q}{T_r} < -\int_{2B1} \frac{\delta q}{T_r} \Rightarrow \int_{1A2} \frac{\delta q}{T_r} < \int_{1B2} \frac{\delta q}{T_r}$$

$$\Rightarrow \int_{1A2} \frac{\delta q}{T_r} < \int_{1B2} \frac{\delta q}{T}\Big|_R = s_2 - s_1$$

$$\Delta s_{12} = \int_1^2 \mathrm{d}s > \int_1^2 \frac{\delta q}{T_r} \quad \Longrightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{d}s > \dfrac{\delta q}{T_r} \\ 0 > \oint \dfrac{\delta q}{T_r} \end{array} \right.$$

所以
$$\left\{\begin{array}{l} s_2 - s_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta q}{T_r} \\ ds \geq \frac{\delta q}{T_r} \\ \oint \frac{\delta q}{T_r} \leq 0 \end{array}\right\}$$

可逆“=”
不可逆，不等号

第二定律数学表达式

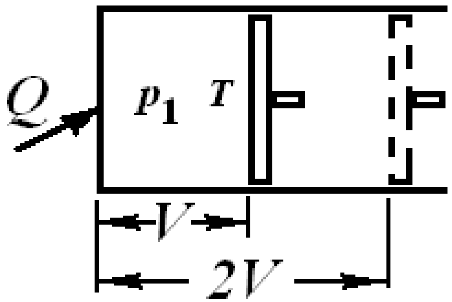
讨论：1) 违反上述任一表达式就可导出违反第二定律;

2）热力学第二定律数学表达式给出了热过程的方向判据。

3) $s_2 - s_1 > \int_1^2 \frac{\delta q}{T_r}$ 并不意味着$\Delta s_{12,R} > \Delta s_{12,IR}$ 因为:

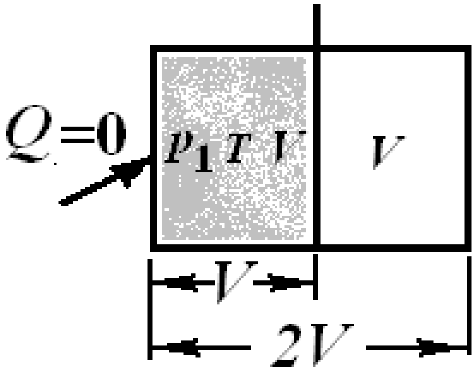
a) $\int_1^2 \frac{\delta q}{T_r} \neq \Delta s_{12}$

b)若热源相同，则说明 $\delta q_R > \delta q_{IR}$ 或热源相同，热量相同，但终态不同，经不可逆达终态s_2'>s_2（可逆达终态），如:



$$\Delta s = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R_g \ln \frac{v_2}{v_1} = R_g \ln 2$$

$$q = T\Delta s > 0$$



$$\Delta s = R_g \ln 2$$

q=0

3）由克氏不等式

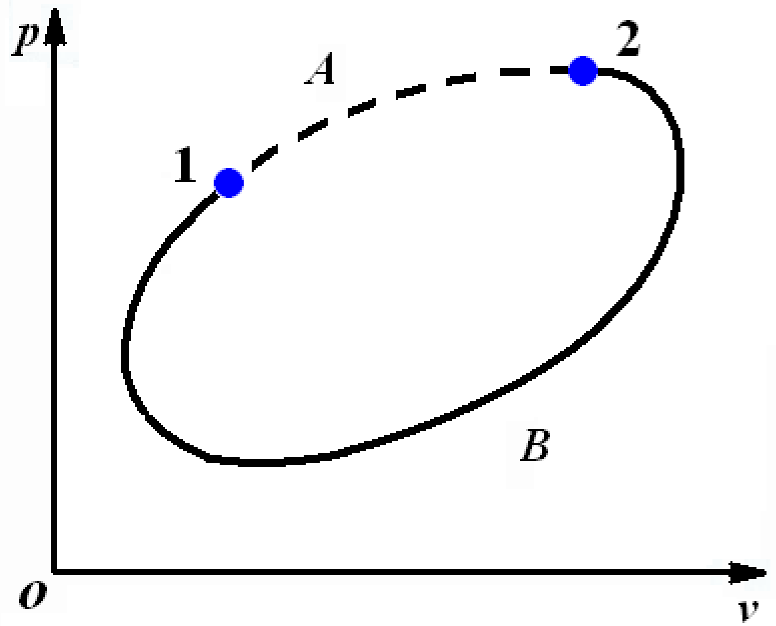
$$\int_{1A2}\frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}}\bigg|_{IR}+\int_{2B1}\frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}}\bigg|_{R}<0$$

$$\Rightarrow -\int_{2A1}\frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}}\bigg|_{IR}+\int_{2B1}\frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}}\bigg|_{R}<0$$

$$\Rightarrow \int_{2B1}\frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}}\bigg|_{R}<\int_{2A1}\frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}}\bigg|_{IR}$$

$$\Rightarrow s_1-s_2<\int_{2A1}\frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}}\bigg|_{IR}$$

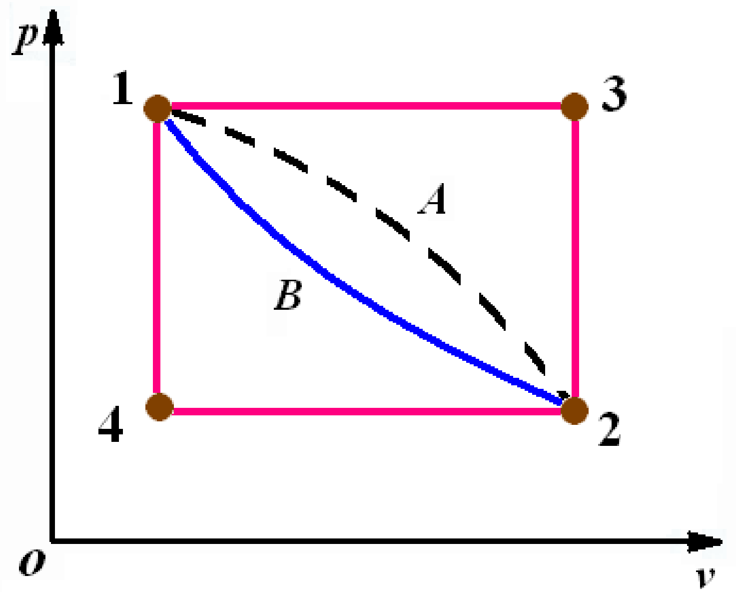
与第二定律表达式相反！？



四、不可逆过程熵差计算

$$\Delta s_{1A2} = \Delta s_{1B2} = \Delta s_{13} + \Delta s_{32}$$
$$= \Delta s_{14} + \Delta s_{42}$$

即设计一组或一个初、终态与不可逆过程相同的可逆过程，计算该组可逆过程的熵差即可。



5–4 熵方程与孤立系统熵增原理

一、熵方程

1. 熵流和熵产

$$\mathrm{d}s \geq \frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}} \Rightarrow \mathrm{d}s = \frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}} + \delta s_{\mathrm{g}} = \delta s_{\mathrm{f}} + \delta s_{\mathrm{g}} \Rightarrow \Delta s = s_{\mathrm{f}} + s_{\mathrm{g}}$$

其中

$$s_{\mathrm{f}} = \int_1^2 \frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}}$$

（热）熵流

吸热“+”

放热“–”

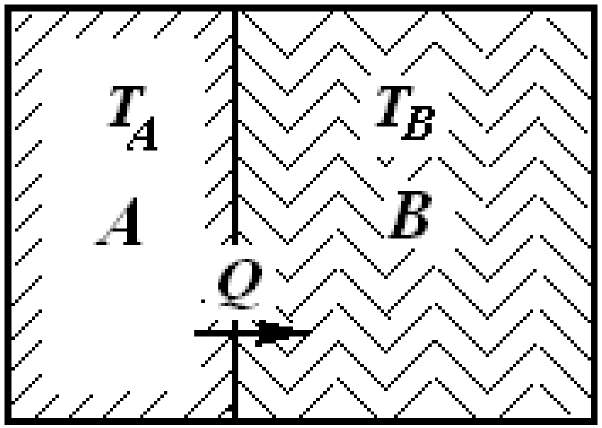
系统与外界换热造成系统熵的变化。

s_g—熵产，非负

$\begin{cases} \text{不可逆 “+”} \\ \text{可逆 “0”} \end{cases}$

系统进行不可逆过程造成系统熵的增加

例：



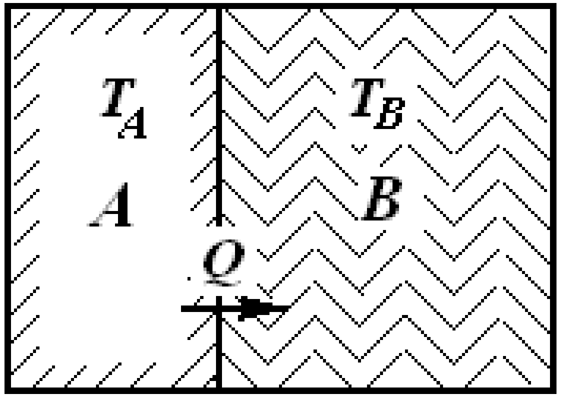
若$T_A = T_B$，可逆，取A为系统

$$\Delta S_A = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_A}\bigg|_R = -\frac{Q}{T_A}$$

$$S_f = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_r} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_B} = \frac{-Q}{T_B} = -\frac{Q}{T_A}$$

$$S_g = 0$$

取B为系统



$$\Delta S_B = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_B}\bigg|_R = \frac{Q}{T_B}$$

$$S_{\mathrm{f}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{\mathrm{r}}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_A} = \frac{Q}{T_A} = \frac{Q}{T_B}$$

$$S_{\mathrm{g}} = 0$$

若$T_A>T_B$，不可逆，取A为系统

$$\Delta S_A = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_A}\bigg|_R = -\frac{Q}{T_A}$$

$$S_{\mathrm{f}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{\mathrm{r}}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_B} = -\frac{Q}{T_B}$$

$$S_{\mathrm{g}} = \Delta S - S_{\mathrm{f}} = -\frac{Q}{T_A} - \left(-\frac{Q}{T_B}\right) = Q\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right) > 0$$

所以，单纯传热，若可逆，系统熵变等于熵流；若不可逆系统熵变大于熵流，差额部分由不可逆熵产提供。

例A4221441

例A4412553

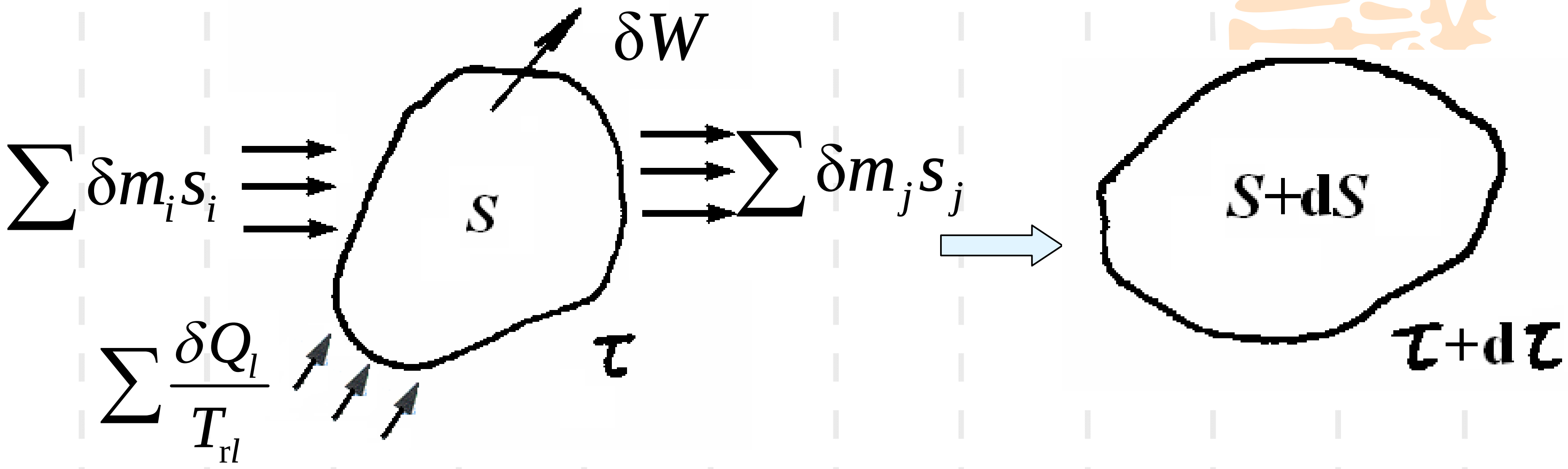
例A442265

2. 熵方程

考虑系统与外界发生质量交换，系统熵变除（热）熵流，熵产外，还应有质量迁移引起的质熵流，所以熵方程应为:

流入系统熵−流出系统熵+熵产=系统熵增

其中 流入、流出 $\Rightarrow$ 热迁移、质迁移 造成的 热、质 熵流



流入 $\sum \delta m_i s_i + \sum \frac{\delta Q_l}{T_{r,l}}$　　流出 $\sum \delta m_j s_j$

熵产 δS_g　　熵增 dS

$$\sum \delta m_i s_i - \sum \delta m_j s_j + \sum \frac{\delta Q_l}{T_{r,l}} + \delta S_g = dS$$

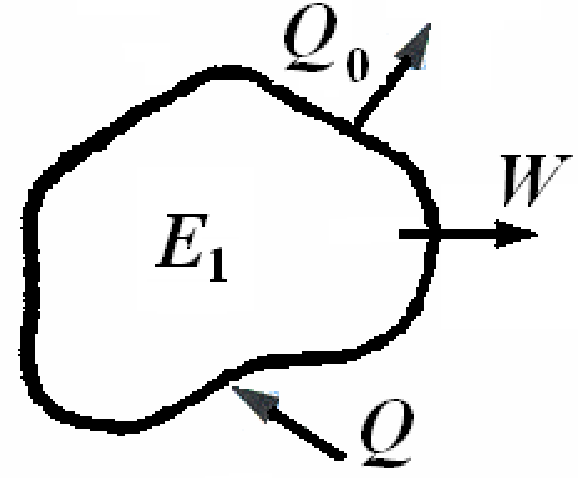
$$\Delta S = \sum \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} (s_i \delta m_i - s_j \delta m_j) + \sum S_{f,l} + S_g$$

熵方程核心：

熵可随热量和质量迁移而转移；可在不可逆过程中自发产生。由于一切实际过程不可逆，所以熵在能量转移过程中自发产生（熵产），因此熵是不守恒的，熵产是熵方程的核心。

闭口系熵方程：

$$\Delta S = \sum \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} (s_i \delta m_i - s_j \delta m_j) + \sum S_{\mathrm{f},l} + S_{\mathrm{g}}$$



闭口系：

$$\delta m_i = 0 \qquad \delta m_j = 0$$

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

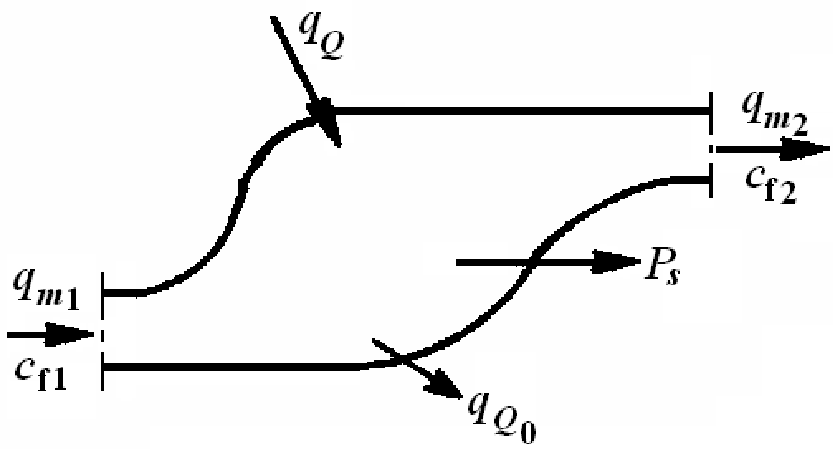
闭口绝热系：

$$q = 0 \qquad \Delta s = s_{\mathrm{g}} \geq 0$$

可逆"="
不可逆">"

$$\Delta S = \sum \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} (s_i \delta m_i - s_j \delta m_j) + \sum S_{f,l} + S_g$$

稳定流动开口系熵方程（仅考虑一股流出，一股流进）



稳流开系：

$$\delta m_1 = \delta m_2 = \delta m \qquad \mathrm{d}S_{CV} = 0$$

$$(s_1 - s_2)\delta m + \delta S_f + \delta S_g = 0$$

$$s_2 - s_1 = s_f + s_g$$

绝热稳流开系：

$$s_f = 0$$

$$s_2 - s_1 = s_g \geq 0$$

$$\Delta S_{CV} = 0$$

$$s_2 - s_1 \geq 0$$

矛盾？

例A140155 例A444277

二、孤立系统熵增原理

由熵方程 $\Delta S = \sum \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \left(s_i \delta m_i - s_j \delta m_j \right) + S_{\mathrm{f}} + S_{\mathrm{g}}$

因为是孤立系 $\delta m_i = 0$ $\delta m_j = 0$ $\delta Q_l = 0$ $S_{\mathrm{f}} = 0$

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{iso}} = \delta S_{\mathrm{g}} \geq 0 \begin{cases} \text{可逆取“=”} \\ \text{不可逆取“>”} \end{cases}$$

孤立系统熵增原理:

孤立系内一切过程均使孤立系统熵增加，其极限——一切过程均可逆时系统熵保持不变。

讨论:

1）孤立系统熵增原理$\Delta S_{iso}=S_g \geqslant 0$，可作为第二定律的又一数学表达式，而且是更基本的一种表达式；

2）孤立系统的熵增原理可推广到闭口绝热系；

3）一切实际过程都不可逆，所以可根据熵增原理判别过程进行的方向；

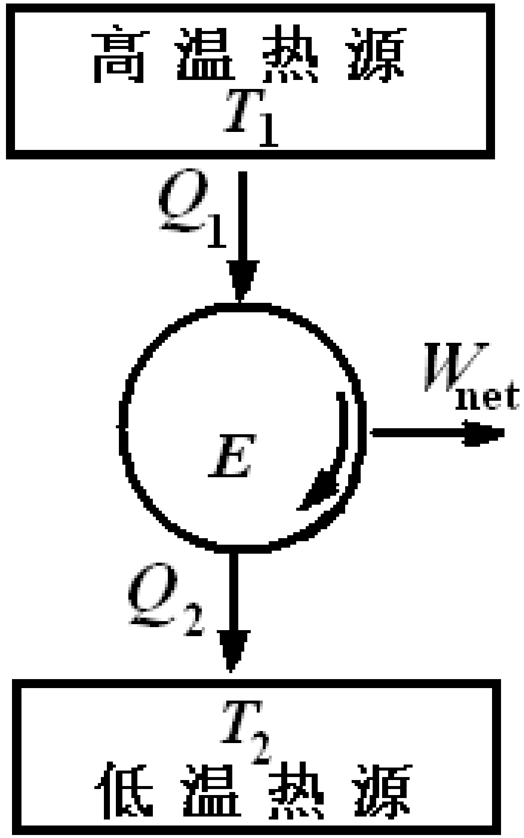
4）孤立系统中一切过程均不改变其总内部储能，即任意过程中能量守恒。但各种不可逆过程均可造成机械能损失，而任何不可逆过程均是$\Delta S_{iso}>0$，所以熵可反映某种物质的共同属性。例

a) 热能 $\longrightarrow$ 机械能

热源：失q_1 $\qquad \Delta s_{热} = -\dfrac{q_1}{T_n}$

冷源：得q_2 $\qquad \Delta s_{冷} = \dfrac{q_2}{T_L}$

热机：输出w_{net} $\qquad \Delta s = 0$



$$\Delta s_{iso} = -\frac{q_1}{T_H} + \frac{q_2}{T_L} + 0$$

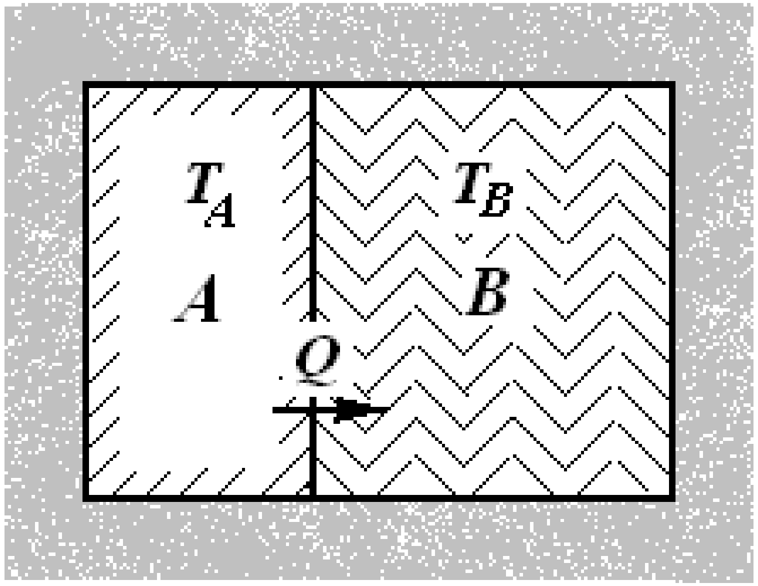
$$= -\frac{q_1}{T_H} + \frac{q_2}{T_L} \geq 0 \quad \begin{cases} R\ “=” \\ IR\ “>” \end{cases}$$

$$\eta_{t,R} > \eta_{t,IR} \xrightarrow{\text{同样}q_1} w_{net,R} > w_{net,IR}$$

不可逆使孤立系熵增大造成后果是机械能（功）减少

b) 高温 $\xrightarrow{\text{热量}}$ 低温

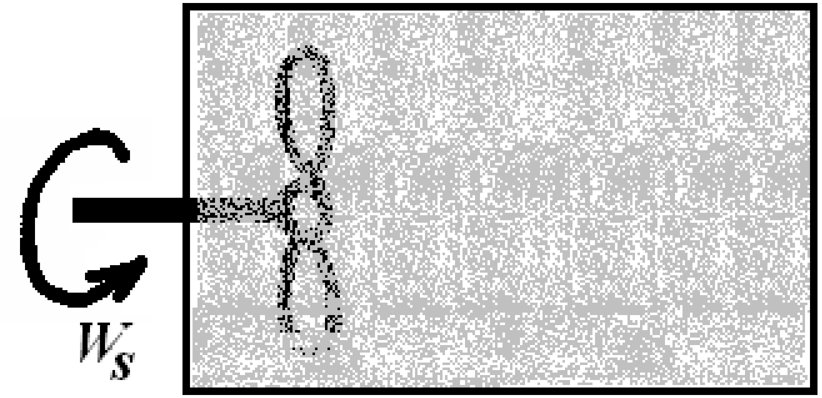
$$\left.\begin{aligned} A:\text{失}q \qquad & \Delta s_A = -\frac{q}{T_A} \\ B:\text{得}q \qquad & \Delta s_B = \frac{q}{T_B} \end{aligned}\right\}$$



$$\Delta s_{\text{iso}} = q\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right) \geq 0 \quad \begin{cases} \boldsymbol{R} \text{ “=”} \\ \boldsymbol{IR} \text{ “>”} \end{cases}$$

若不可逆，$T_A > T_B$，以A为热源B为冷源，利用热机可使一部分热能转变成机械能，所以孤立系熵增大这里也意味着机械能损失。

c) 机械功（或电能）转化为热能



输入$W_s \rightarrow Q$（$=W_s$），气体由T_1上升到T_2，$v_1=v_2$。

工质熵变

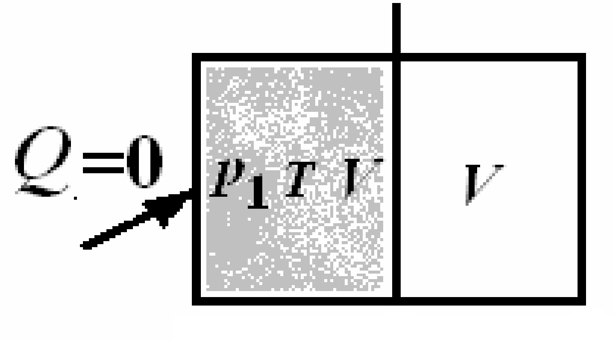
$$\Delta S_{\text{工质}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}\bigg|_R = mc_V \ln\frac{T_2}{T_1} > 0$$

外界　$\Delta S_{外}=0$

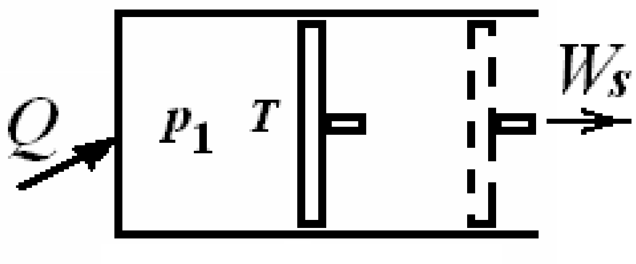
$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{工质}} + \Delta S_{\text{外}} = \Delta S_{\text{工质}} > 0$$

由于热能不可能100%转变成机械能而不留任何影响，故这里$\Delta S_{iso}>0$还是意味机械能损失。

d) 有压差的膨胀（如自由膨胀）



$$\left.\begin{aligned}\Delta s &= R_g \ln\frac{v_2}{v_1} > 0\\ \Delta s_{外界} &= 0\end{aligned}\right\}\quad \begin{aligned}\Delta s_{iso} &= \Delta s > 0\\ W &= 0\end{aligned}$$



$$\left.\begin{aligned}Q &= R_g T_0 \ln\frac{v_2}{v_1}\\ \Delta s &= R_g \ln\frac{v_2}{v_1}\\ \Delta s_{外界} &= \frac{-Q}{T_0} = -R_g \ln\frac{v_2}{v_1}\end{aligned}\right\}\quad \begin{aligned}\Delta s_{iso} &= 0\\ W &= Q\end{aligned}$$

→ *孤立系熵增意味机械能损失*

例A340133　　例A440233

5–5　系统的作功能力（火用　）及熵产与作功能力损失

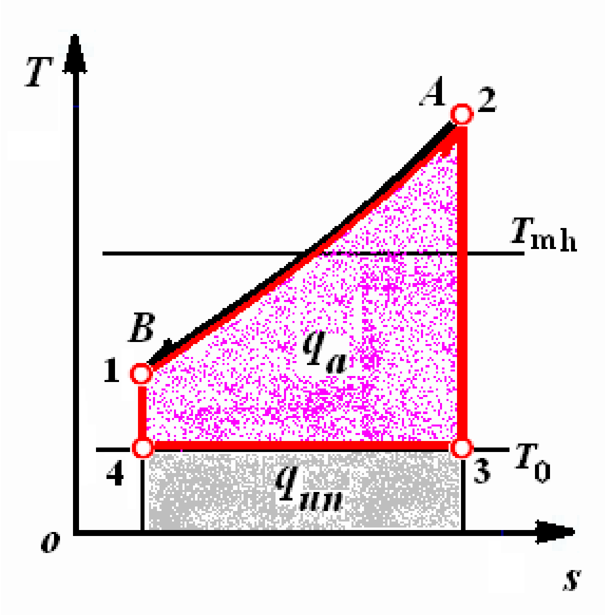
系统与外界有不平衡存在，即具备作功能力，作功能力也可称为有效能，可用能等。

一. 热源热量的可用能

热源传出的热量中理论上可转化为最大有用功的热量。

$$q_{\mathrm{a}} = \left(1 - \frac{T_0}{T_{\mathrm{mh}}}\right) q_1$$

$$q_{\mathrm{un}} = q_1 - q_{\mathrm{a}} = \frac{T_0}{T_{\mathrm{mh}}} q_1 = T_0 \frac{q_1}{T_{\mathrm{mh}}} = T_0 \Delta s_{12}$$



因T_0基本恒定，故$q_{\mathrm{un}} \propto \Delta s_{12}$

$$q_{\mathrm{a}} = q_1 - T_0 \Delta s_{12}$$

讨论:

1）q_a是环境条件下热源传出热量中可转化为功的最高分额份额，称为热量火用 ；

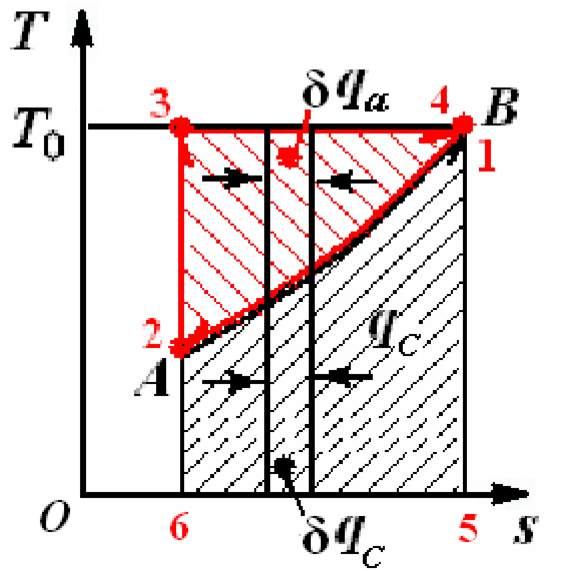
2）q_{un}是理想状况下热量中仍不能转变为功的部分，是热能的一种属性，环境条件和热源确定后不能消除减少，称为热量火用 ；

3）与环境有温差的热源传出的热量具备作功能力，但循环中排向低温热源的热量未必是废热，而环境介质中的内热能全部是废热。

4）q_a与热源放热过程特征有关，因此q_a从严格意义上讲不是状态参数。

二、冷量的作功能力

冷量——低于环境温度传递的热量。



$$\delta q_a = \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)\delta q$$

$$= \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)(\delta q_c + \delta q_a)$$

整理 $$\delta q_a = \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\delta q_c$$

$$q_a = \int_1^2 \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\delta q_c = T_0 \int_1^2 \frac{\delta q_c}{T} - q_c$$

$$q_a = T_0 \Delta s_{12} - q_c$$

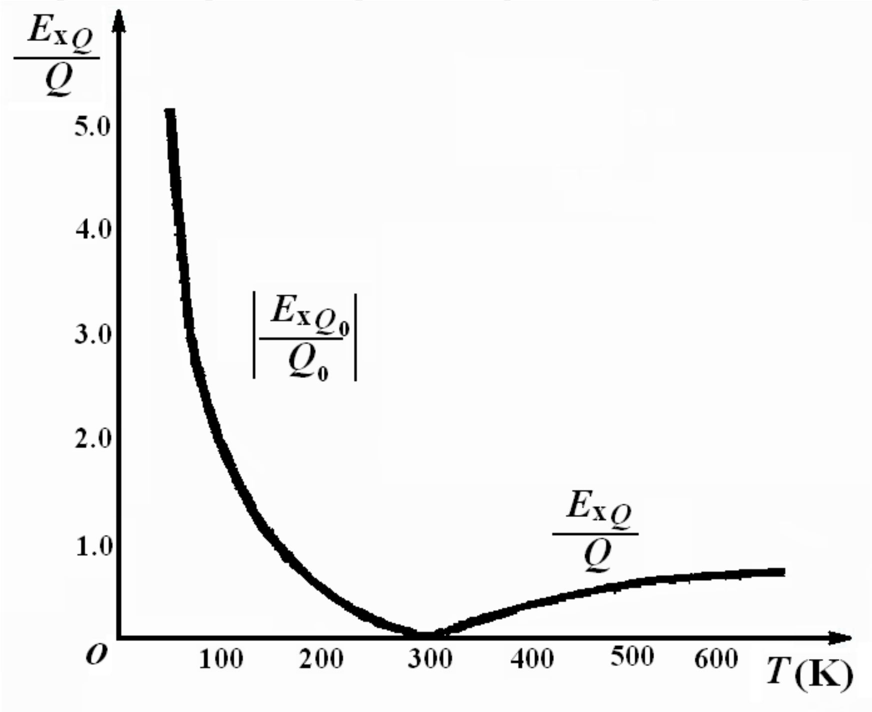
讨论:

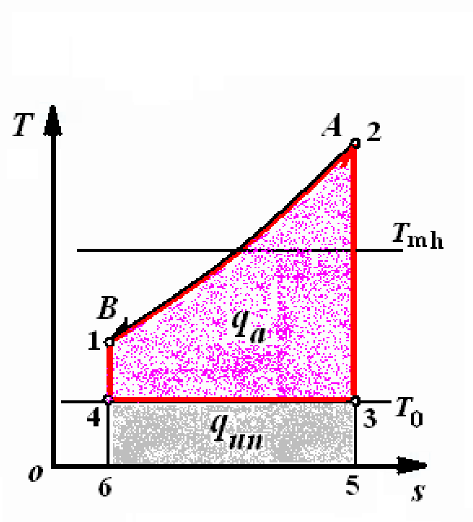
$$\begin{cases} q_a = q_1 - T_0 \Delta s_{12} & \text{——热量可用能} \\ q_a = T_0 \Delta s_{12} - q_c & \text{——冷量可用能} \end{cases}$$

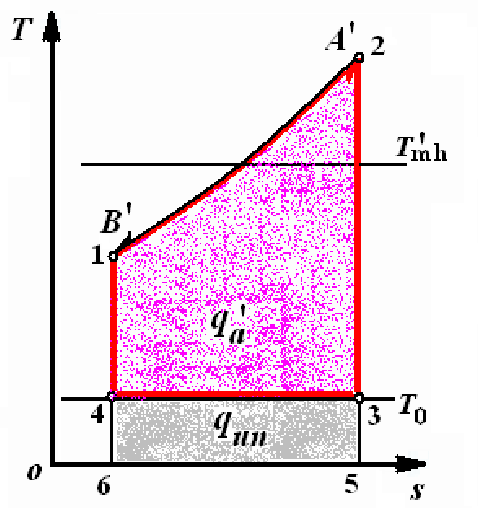
1）热量的可用能和冷量的可用能计算式差一负号。

2）物体吸热，热量中可用能使物体作功能力增大;
但物体吸冷，使物体的作功能力下降，即
"热流与热量可用能同向；冷量与可用能反向。"

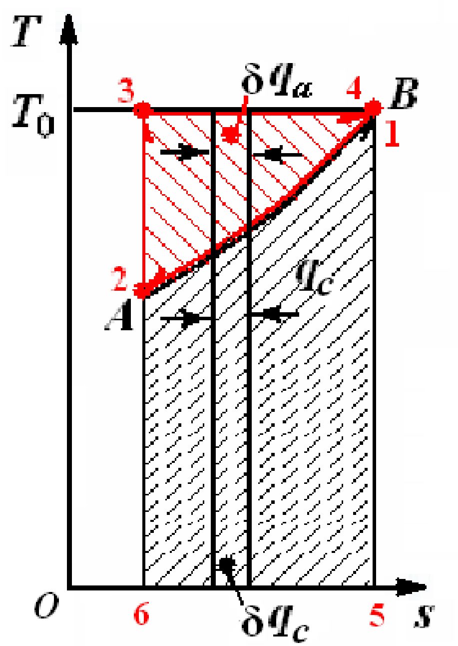
3）热（冷）量可用能与T的关系。

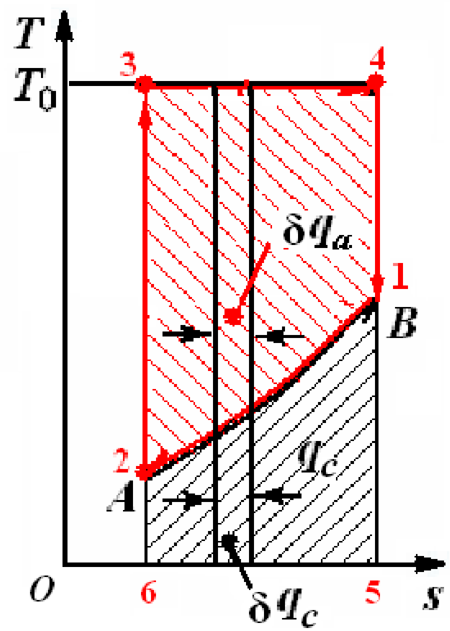






$$\frac{E_{x,Q}}{Q}=\frac{\text{面积12341}}{\text{面积12561}}\le 1$$

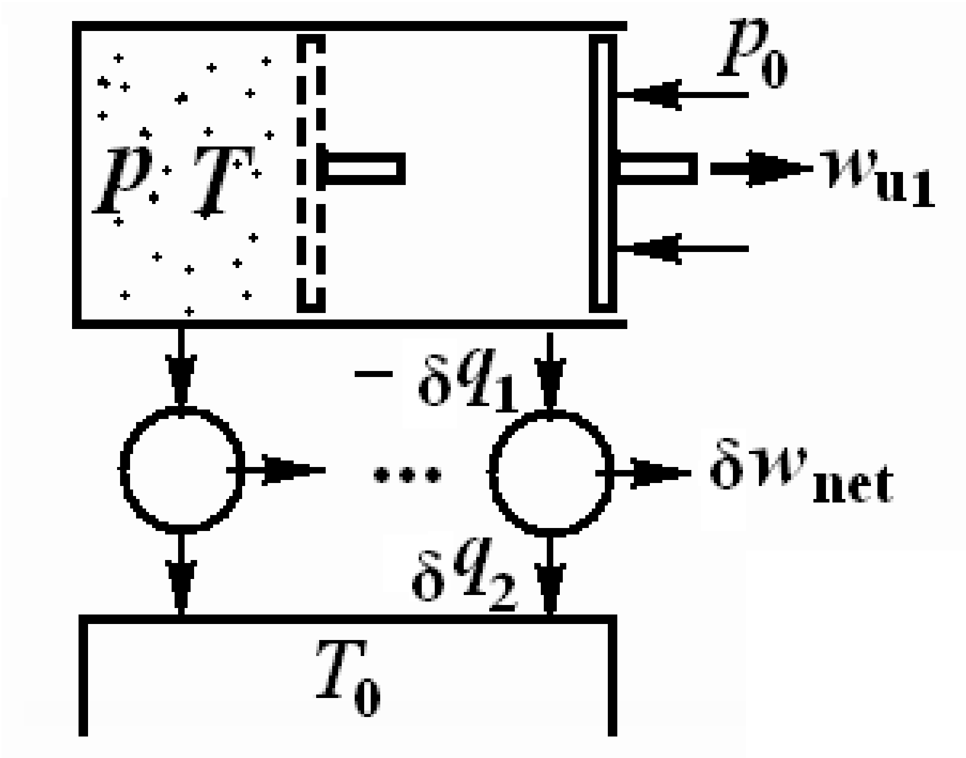


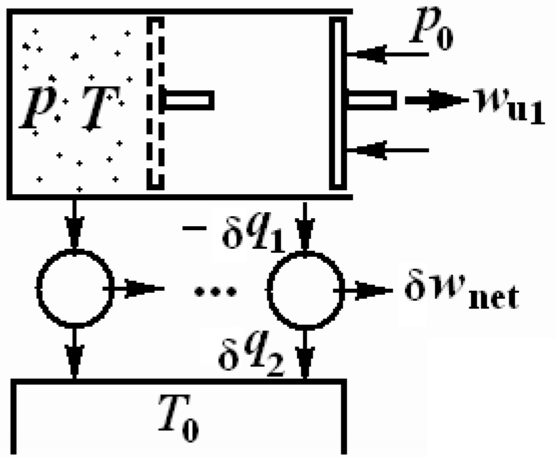


$$\frac{E_{x,Q_c}}{Q_c}=\frac{\text{面积12341}}{\text{面积12651}}>,=,<1$$

三、定质量物系的作功能力

工质的作功能力——工质因其状态不同于环境而具备的作功能力。通常是指系统只与环境交换热量可逆过渡到与环境平衡状态作出的最大理论有用功。





气体从初态（p，T）→（p_0，T_0）

据 $q = \Delta u + w$ $\quad \delta w = \delta q - \mathrm{d}u$

$$\delta w_{u,1} = \delta q - \mathrm{d}u - p_0 \mathrm{d}v$$

微卡诺机

$$\delta w_{net} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)(-\delta q) = T_0 \frac{\delta q}{T} - \delta q$$

$$\begin{aligned}
\delta w_u &= \delta w_{u,1} + \delta w_{net} \\
&= \delta q - \mathrm{d}u - p_0 \mathrm{d}v + T_0 \frac{\delta q}{T} - \delta q \\
&= -\mathrm{d}u + T_0 \mathrm{d}s - p_0 \mathrm{d}v
\end{aligned}$$

$$w_{u,\max} = u - u_0 - T_0(s - s_0) + p_0(v - v_0)$$

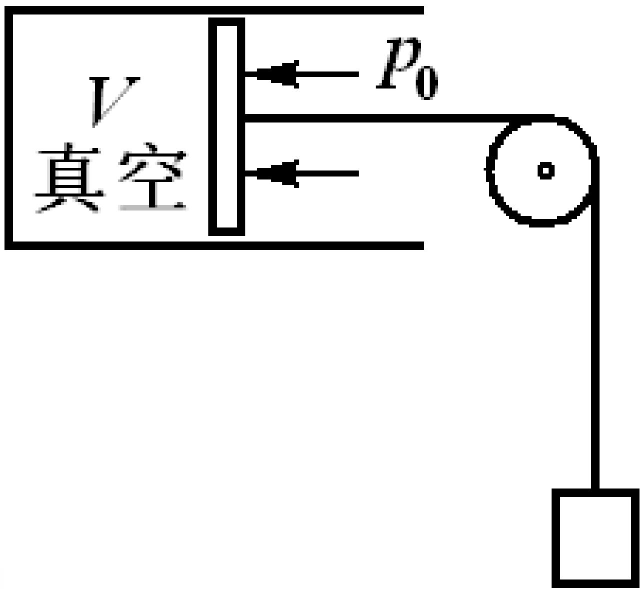
讨论:

1）相对于p_0，T_0，$w_{u,max}$是状态参数，称之为热力学能 火用，用$E_{x,U}$（$e_{x,U}$）表示。

2）从状态1→状态2，闭口系的最大有用功。

$$w_{u,max,1-2} = e_{x,U_1} - e_{x,U_2} = u_1 - u_2 - T_0(s_1 - s_2) + p_0(v_1 - v_2)$$

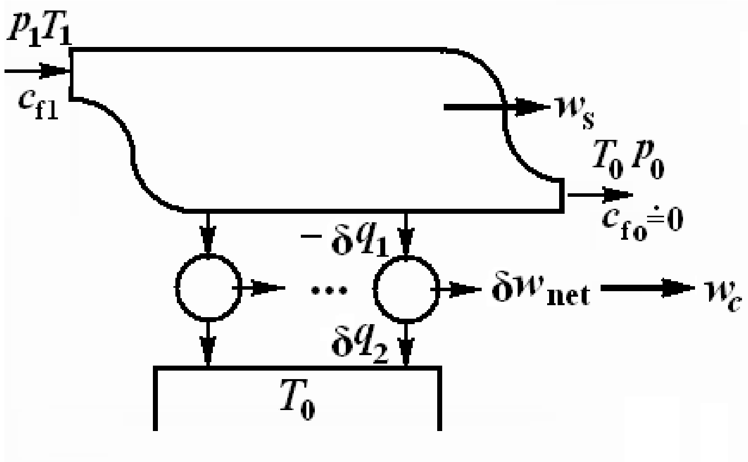
3）$p<p_0,T<T_0$时物系的作功能力



如：真空系统作功能力$=p_0V$

4）因为是最大有用功，所以必须一切过程可逆；最终向环境排热。

四、稳流工质的作功能力



$$q = \Delta h + w_t$$

$$w_s = q - \Delta h = q - (h_0 - h_1)$$

$$w_c = \sum \delta w_{c,net} = \sum \left[\left(1 - \frac{T_0}{T} \right) (-\delta q_i) \right]$$

$$= \int_1^0 \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) (-\delta q_i) = -q + T_0 (s_0 - s_1)$$

$$w_{u,max} = w_s + w_c = q - (h_0 - h_1) - q + T_0 (s_0 - s_1)$$

$$w_{u,max} = h_1 - h_0 - T_0 (s_1 - s_2)$$

讨论:

1）对于 p_0、T_0，$w_{u,max}$仅取决于状态，称之为焓火用，用$E_{x,H}$（$e_{x,H}$）表示。

2）从状态1→2，稳流工质可作出的最大有用功

$$w_{u,max,1-2}=e_{x,H_1}-e_{x,H_2}=h_1-h_2-T_0\left(s_2-s_1\right)$$

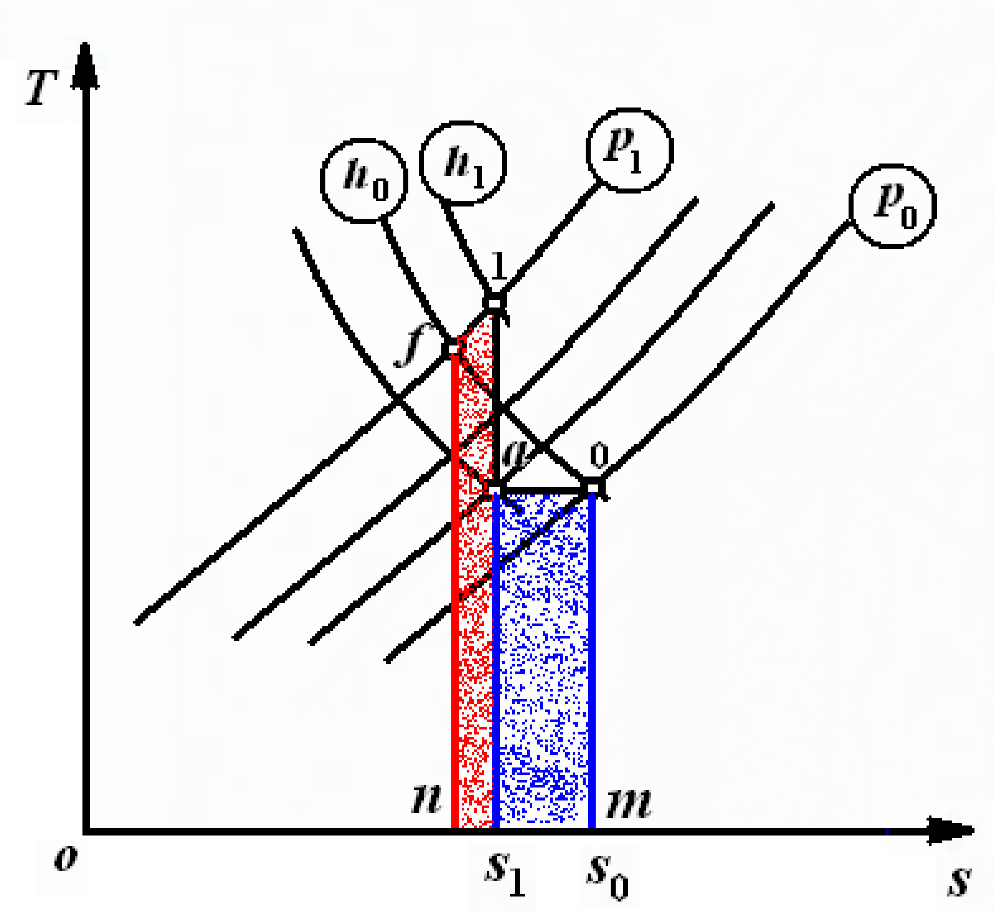
3）若考虑动能，则称之为物流火用，用E_x（e_x）表示

$$w_{u,max}=e_x=h_1-h_0-T_0\left(s_1-s_0\right)+\frac{1}{2}c_{f1}^2$$

4）焓火用　在*T-s*图上表示

$$e_{x,H}=h_1-h_0-T_0\left(s_1-s_0\right)=q_{p,f-1}+T_0\left(s_0-s_1\right)$$

$$=\text{面积}1aomnf1$$



*5）㶲火用　在h-s图上表示

$$\delta q = T\mathrm{d}s = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p$$

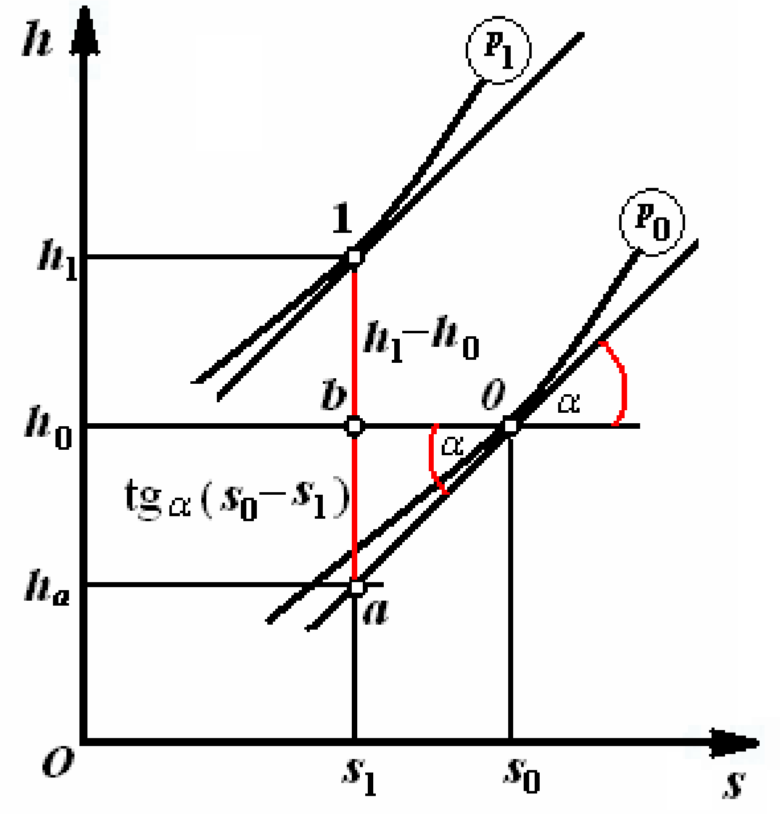
$$\mathrm{d}h = T\mathrm{d}s + v\mathrm{d}p$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T$$

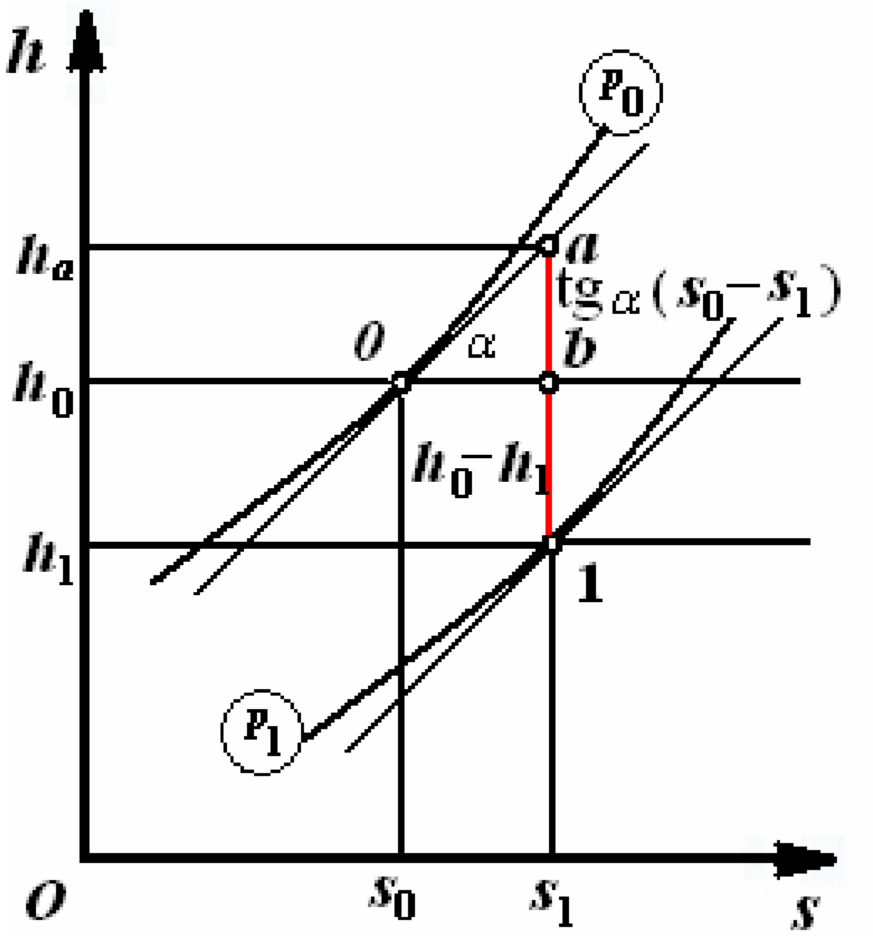
$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{p_0, T_0} = T_0 = \mathrm{tg}\alpha$$

$$\overline{ba} = \overline{ob}\mathrm{tg}\alpha = T_0\left(s_0 - s_1\right)$$

$$\overline{1a} = \overline{1b} + \overline{ba} = h_1 - h_0 - T_0\left(s_1 - s_0\right)$$

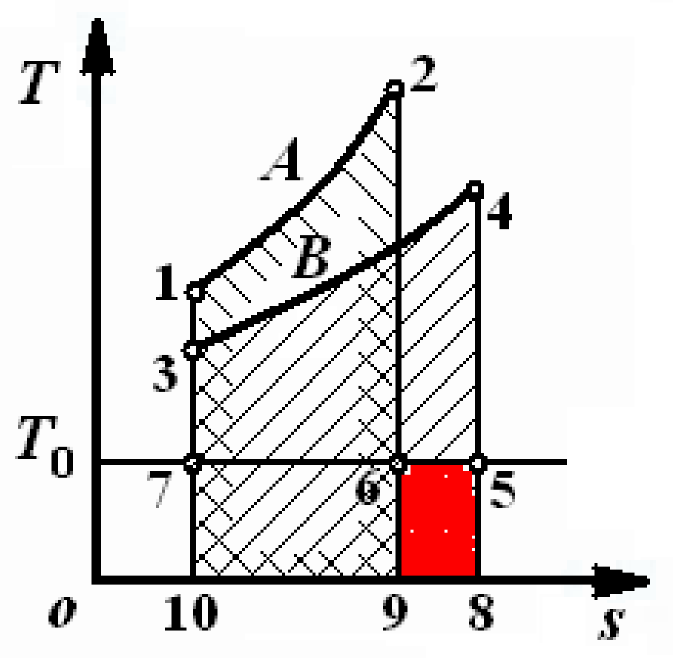


注：点 0 在点1左侧同样



五、熵产与系统作功能力（火用　　）损失

1.两个特例



据热力学第一定律：面积1211091
=面积348103

q_{Aa}=面积16721

q_{Aun}=面积691076=$T_0(s_1-s_2)$

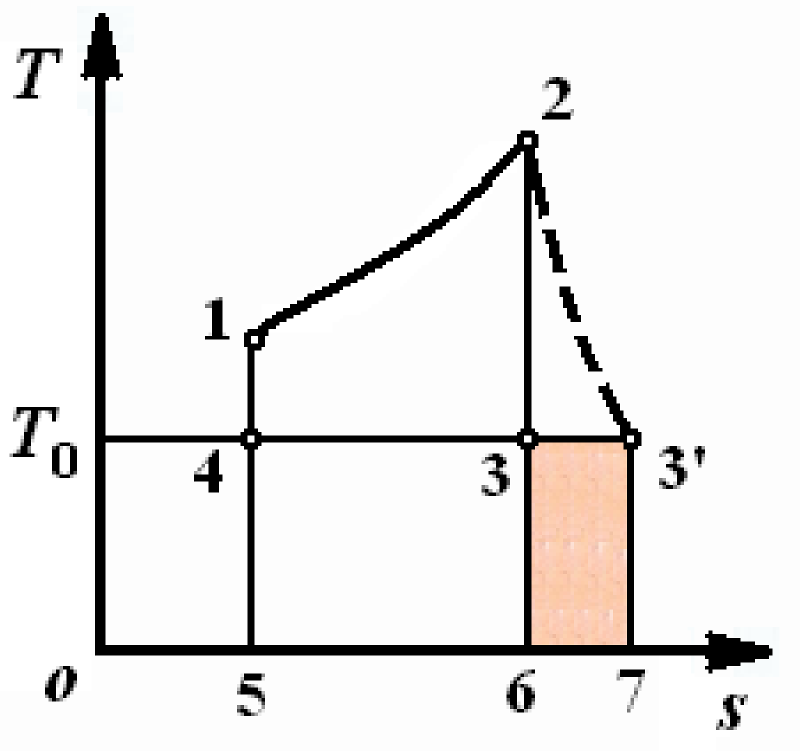
q_{Ba}=面积45734

q_{Bun}=面积581075=$T_0(s_4-s_3)$

$$I=q_{Aa}-q_{Ba}=\left(q_A-q_{Aun}\right)-\left(q_B-q_{Bun}\right)$$

$$=q_{Bun}-q_{Aun}=T_0\left(\Delta s_{34}-\Delta s_{21}\right)$$

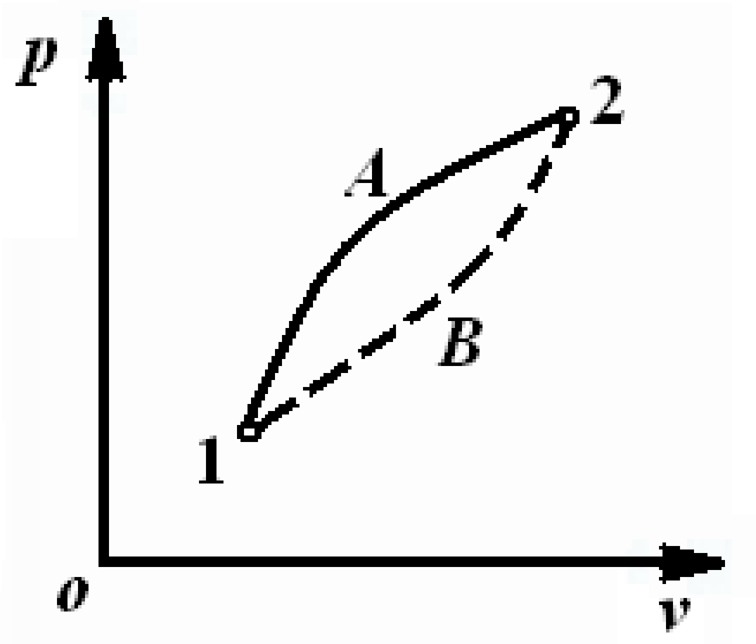
$$=T_0\Delta s_{\text{iso}}=T_0 s_{\text{g}}$$



循环123′41比循环12341少输出的净功即为不可逆绝热膨胀过程2-3′造成的作功能力损失。

$$I = T_0 \Delta s_{23'} = T_0 \Delta s_{\text{iso}} = T_0 s_{\text{g}}$$

2.闭口系作功能力（火用 ）损失



可逆微元过程中

$$\delta w_{u,\max} = -\mathrm{d}u - p_0\mathrm{d}v + T_0\mathrm{d}s$$

不可逆微元过程中

$$\delta w_u' = \delta q - \mathrm{d}u - p_0\mathrm{d}v$$

$$\delta I = \delta w_{u,\max} - \delta w_u'$$

$$= T_0\mathrm{d}s - \delta q$$

$$= T_0\left(\mathrm{d}s - \frac{\delta q}{T_0}\right)$$

$$= T_0\left(\mathrm{d}s - \delta s_{\mathrm{f}}\right) = T_0\delta s_{\mathrm{g}}$$

$$I = T_0 s_{\mathrm{g}}$$

3.稳流开系作功能力（火用 ）损失

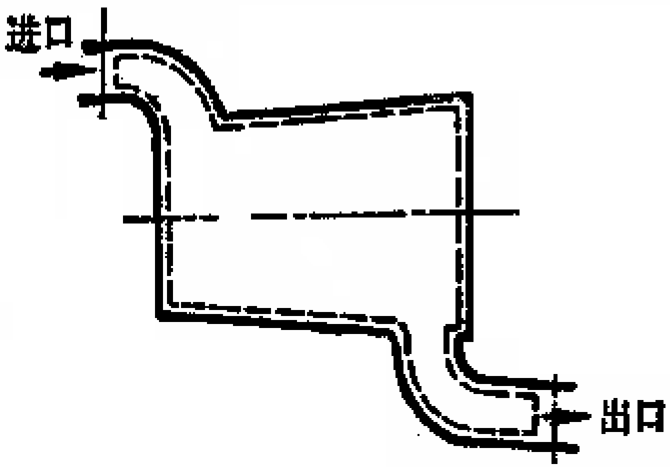
微元可逆过程： $\delta w_{\mathrm{u,max}} = -\mathrm{d}h + T_0 \mathrm{d}s$

微元不可逆过程： $\delta w_{\mathrm{u}}' = \delta q - \mathrm{d}h \qquad \left(q = \Delta h + w_{\mathrm{t}}\right)$

$$\delta I = \delta w_{\mathrm{u,max}} - \delta w_{\mathrm{u}}'$$

$$= T_0 \mathrm{d}s - \delta q = T_0 \left(\mathrm{d}s - \frac{\delta q}{T_0} \right)$$

$$= T_0 \left(\mathrm{d}s - \delta s_{\mathrm{f}} \right) = T_0 \delta s_{\mathrm{g}}$$

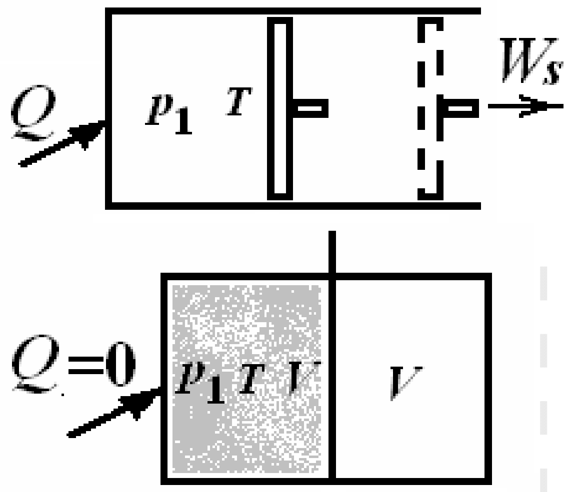


$$I = T_0 s_{\mathrm{g}}$$

归纳：

$$\boxed{I = T_0 S_{\mathrm{g}} = T_0 \Delta S_{\mathrm{iso}}}$$

注意： $I \neq W_{los}$



可逆等温 $w = R_g T_1 \ln \frac{v_2}{v_1}$

不可逆绝热 $\begin{cases} w' = 0 \\ s_g = \Delta s = R_g \ln \frac{v_2}{v_1} \end{cases}$

$$I = T_0 R_g \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$w_{los} = w - w' \neq I$$

例A4402551 例A4402552 例A944277

5–6 火用 平衡方程及火用 损失

一、火用 概念推广

机械能➡机械火用 用$E_{x,w}$（$e_{x,w}$）表示

热（冷）量的可用能➡热量火用 用$E_{x,Q}$（$e_{x,Q}$）表示

注意：严格地讲$E_{x,Q}$不是状态参数

$$\left.\begin{aligned} e_{x,\mathrm{U}} &= u - u_0 + p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0) \\ e_{x,\mathrm{H}} &= h - h_0 - T_0(s - s_0) \\ e_{x,\mathrm{Q}} &= q_1 - T_0(s_1 - s_2) \end{aligned}\right\}$$

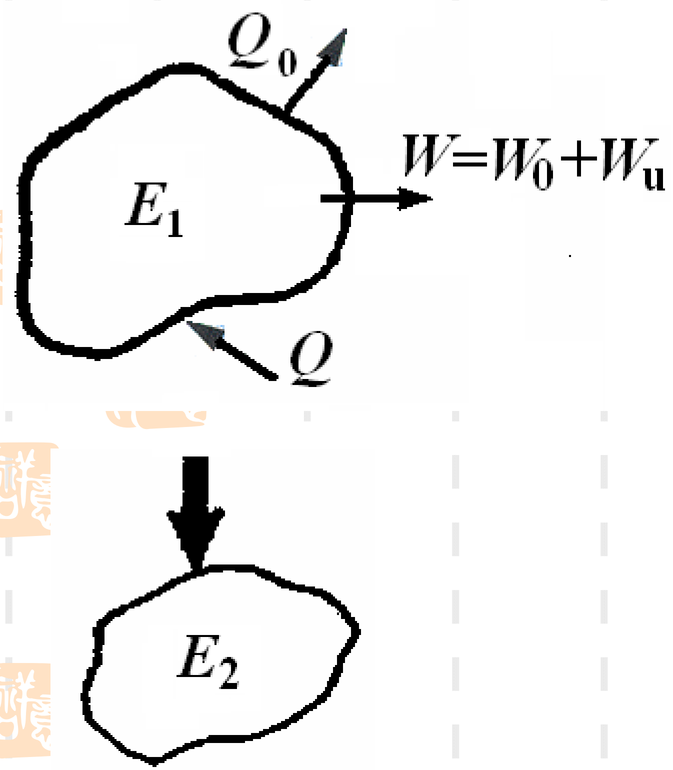
说明：物系热力学能和热能转换成机械能时均有一部分

—$T_0\Delta s$不可转化，这一不可转化部分与T_0及Δs相关。

二、 火用平衡方程

一切不可逆过程均造成作功能力即 火用损失，所以火用和熵一样不守恒，但与孤立系中熵在过程中只增不减相反，火用 在能量传递和转换过程中其总量只减不增，故

“流入系统各种火用 量之和—离开系统各种火用 量之和—各种不可逆过程造成火用 损失 = 系统火用 变化量“



1.闭口系

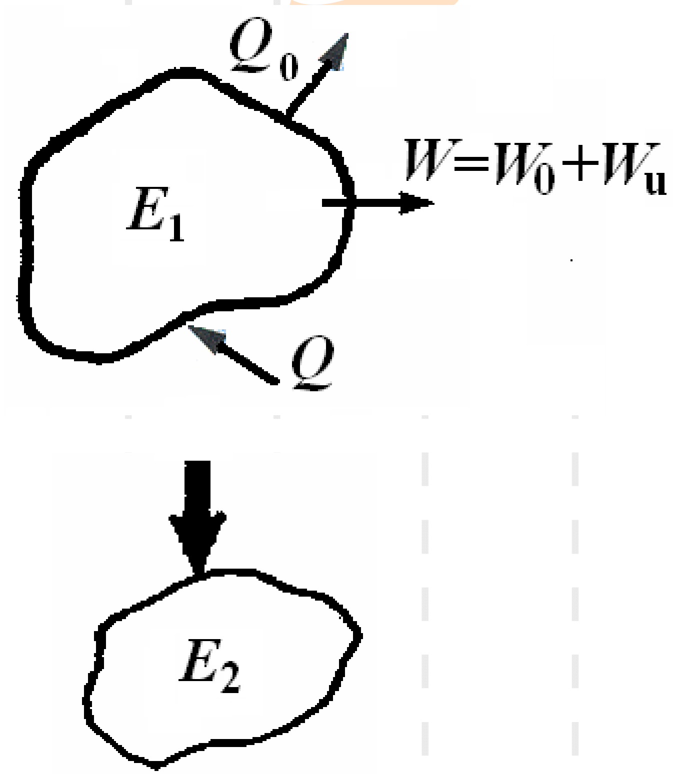
能量方程:

$$Q+Q_0=U_2-U_1+W$$
$$=U_2-U_1+W_U+p_0\left(V_2-V_1\right)$$

火用平衡方程

$$E_{x,Q}-W_u-E_{x,l}=E_{x,U_2}-E_{x,U_1}$$

$$E_{x,l}=E_{x,Q}-W_u-\Delta E_{x,U}$$



其中：$\boldsymbol{E_{x,l}}$ – 火用损失

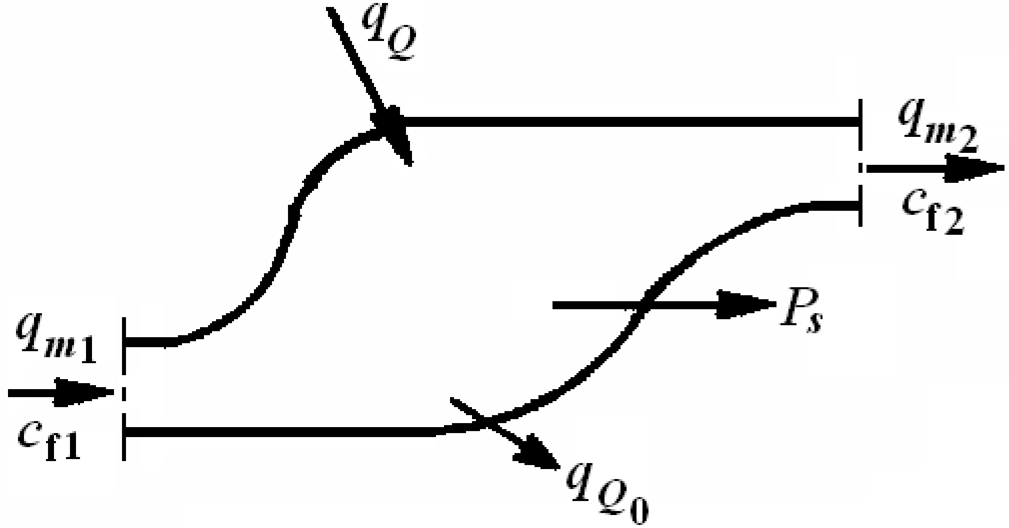
$$E_{x,l}=E_{x,Q}-W_u-\Delta E_{x,U}$$

$$=\left(1-\frac{T_0}{T_r}\right)Q-\left[W-p_0\left(V_2-V_1\right)\right]-\left[\left(U_2-U_1\right)-T_0\left(S_2-S_1\right)+p_0\left(V_2-V_1\right)\right]$$

$$=Q-W-\left(U_2-U_1\right)-T_0\frac{Q}{T_r}+T_0\left(S_2-S_1\right)=T_0\left[\left(S_2-S_1\right)-S_f\right]=T_0S_g$$

$$E_{x,l}=I=T_0S_g$$

2.稳流开系



能量方程： $$Q+Q_0=H_2-H_1+\frac{m}{2}c_{f2}^2-\frac{m}{2}c_{f1}^2+W_s$$

火用平衡方程： $$E_{x,Q}=E_{x,H_2}-E_{x,H_1}+\frac{m}{2}\left(c_{f2}^2-c_{f1}^2\right)+W_u+E_{x,l}$$

$$=E_{x2}-E_{x1}+W_u+E_{x,l}$$

$$E_{x,l}=E_{x1}-E_{x2}+E_{x,Q}-W_s$$

$$
\begin{aligned}
E_{x,l} &= H_1 - H_2 - T_0\left(S_1 - S_2\right) + \frac{m}{2}c_{f1}^2 - \frac{m}{2}c_{f2}^2 - W_s + \left(1 - \frac{T_0}{T_r}\right)Q \\
&= -\Delta H - T_0\left(S_1 - S_2\right) - W_t + Q - T_0\frac{Q}{T_r} = T_0\Delta S - T_0 S_f \\
&= T_0 S_g = I
\end{aligned}
$$

归纳：

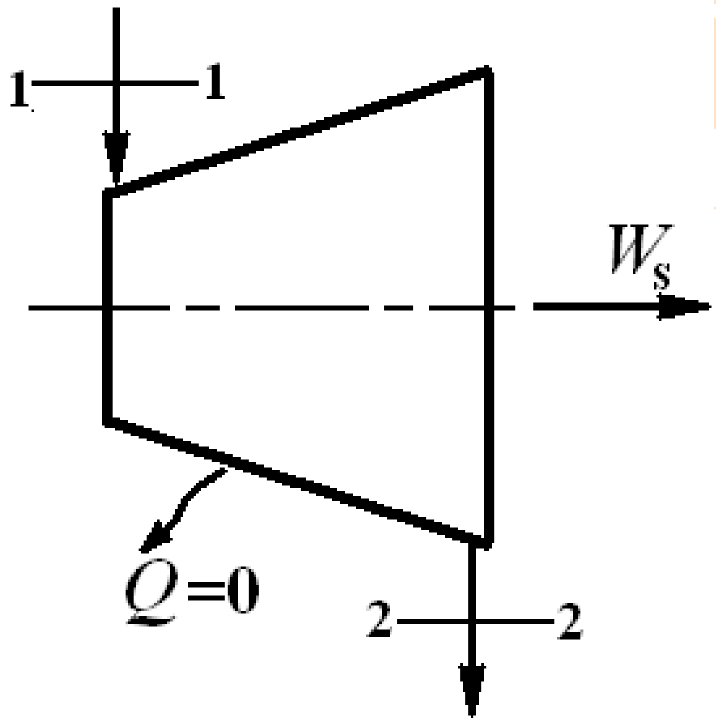
火用损失即作功能力损失，均可以T_0S_g（$=T_0\Delta S_{iso}$）计算。

孤立系： $\Delta E_{x,iso} + E_{x,l} = 0$，因火用 损大于等于零，

所以孤立系统内火用 只减不增。

三、火用　效率

$$\eta_{e_x} = \frac{E_{x收益}}{E_{x代价}}$$



$$\eta_{e_x} = \frac{W_s}{E_{x,1}}$$

或

$$\eta_{e_x} = \frac{W_s + E_{x,2}}{E_{x,1}}$$

$$\eta_{e_x} = \frac{W_s}{E_{x,1} - E_{x,2}}$$

例A440277　例A440299