

# Engineering Thermodynamics Cheatsheet

anonymous

2023 fall

## 1 注意事项

**可能的限制条件：**简单可压缩系；准静态过程；可逆过程；忽略动位能变化，无其它形式功，绝热；理想气体；比热容为常数；忽略泵功

**作图：**可逆过程用实线，不可逆过程用虚线。

“迅速”暗示过程可视为绝热。

准静态过程才能用过程方程及相关结论。

解答题分析前注意说明以什么为分析对象，以什么为孤立系统。

将焓、热关系转换为温度关系时注意强调比热容为定值。

功一定要注意区分正负！

\*下文中热力学循环图中斜直线不代表线性关系，只表示变化趋势。只有水平或竖直直线表示不变量。

## 2 基本概念

**简单可压缩系统：**与外界只有热量及准静态容积变化功（膨胀功或压缩功）交换的可压缩系统。

**准静态过程：**造成系统状态改变的不平衡势差无限小，以致该系统在任意时刻均无限接近平衡态的过程为准静态过程。

**可逆过程：**不存在耗散效应的准静态过程为可逆过程。

不能说绝热过程就是等熵过程，必须是可逆绝热过程才是等熵过程。

## 3 热力学第一定律

### 3.1 储存能

**内能：**储存于系统内部的能量。内能是状态参数，可表示为 $u = f(T, v)$ ，其中 $T$ 是温度， $v$ 是比容。

**外部储存能：**包括宏观动能和重力位能。

**系统的总储存能：**总储存能为内能、动能和位能之和，即 $E = U + E_k + E_p$ 。比总能量为 $e = u + e_k + e_p = u + \frac{c^2}{2} + gz$

### 3.2 闭口系统能量方程

**热力学第一定律：**设进入系统的热量为 $Q$ ，系统对外做功为 $W$ ，系统内能变化为 $\Delta U$ ，则 $Q = \Delta U + W$ 。这是热力学第一定律的一个基本表达式，称为闭口系统能量方程。

**准静态条件下热力学第一定律的两个解析式：** $\delta q = du + p dv$ ;  $\delta q = dh - v dp$

### 3.3 开口系统能量方程

**开口系统能量方程：** $\delta Q = dE_{c,v} + (h + \frac{c^2}{2} + gz)_{out} \delta m_{out} - (h + \frac{c^2}{2} + gz)_{in} \delta m_{in} + \delta W_{net}$

**轴功：**热力设备与外界交换的机械功，常记为 $W_s$ 。

**技术功：**工程技术上可利用的能量，常记为 $W_t$ ， $W_t = \frac{1}{2} m \Delta c^2 + mg \Delta z + W_s$ 。

**准静态条件下的技术功：** $w_t = - \int v dp$

**膨胀功：**与压缩功同属容积变化功。准静态过程中容积变化功为 $W = \int p dV$

**推进功：**又叫流动功，是工质在流动中向前方传递的功，只有在流动时才出现。 $w_{in} = p_{in}v_{in}$ ； $w_{out} = p_{out}v_{out}$

**稳定流动能量方程：** $q = \Delta h + \frac{1}{2}\Delta c^2 + g\Delta z + w_s$ ； $q = \Delta h + w_t$

**稳定流动过程中几种功的关系：** $w_{expansion} = \Delta(pv) + w_t$ ； $w_t = \frac{1}{2}\Delta c^2 + g\Delta z + w_s$

### 3.4 热力设备

**稳定流动能量方程：** $q = \Delta h + \frac{1}{2}\Delta c^2 + g\Delta z + w_s$

**热交换器：**工质流经换热器时，通过管壁与另一种流体交换热量。此时 $w_s = 0$ ， $g\Delta z = 0$ ， $\frac{1}{2}\Delta c^2 = 0$ 。根据稳定流动能量方程， $q = h_2 - h_1$

**动力机械：**利用工质膨胀获得机械功的热力设备，如燃气涡轮、汽轮机等。此时 $g\Delta z = 0$ ， $\frac{1}{2}\Delta c^2 = 0$ 。工质流经动力机械的过程很短，可视为 $q = 0$ 。根据稳定流动能量方程， $w_s = h_1 - h_2$ 。即动力机械对外输出的轴功是靠工质的焓降得来。

**压缩机械：**外界对工质做功以压缩工质的热力设备，如压气机等。此时 $g\Delta z = 0$ ， $\frac{1}{2}\Delta c^2 = 0$ 。工质流经动力机械的过程很短，可视为 $q = 0$ 。根据稳定流动能量方程， $-w_s = h_2 - h_1$ 。即工质在压缩机械中被压缩时外界所做的轴功等于工质的焓增。

**喷管：**令工质压力下降、速度增加的机械。通常，工质位能变化可忽略，即 $g\Delta z = 0$ 。由于管内流动，不对外做轴功， $w_s = 0$ 。工质流经动力机械的过程很短，可视为 $q = 0$ 。根据稳定流动能量方程， $\frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) = h_1 - h_2$ 。即工质动能增量等于焓降。

## 4 理想气体的性质与过程

### 4.1 理想气体状态方程

**理想气体状态方程：** $pv = RT$ ； $pV = mRT = nR_mT$

$R_m$ 是摩尔气体常数，又称为通用气体常数，与气体种类无关。 $R_m = 8.3143\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

$R$ 是气体常数，随气体种类而异。 $R$ 与通用气体常数 $R_m$ 的关系为 $R_m = M \cdot R$ 。对于空气， $R = 287.1\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

空气摩尔质量：28.9656g/mol。

### 4.2 比热容

**比热容：**系统单位物质温度升高1K所需的热量称为比热容。比定容热容记为 $c_v$ ，比定压热容记为 $c_p$ 。

$$c_v = \frac{\delta q_v}{dT}；c_p = \frac{\delta q_p}{dT}；c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v；c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$$

**比热容关系：** $c_p - c_v = R$ （迈耶方程）。比定压热容与比定容热容的比值称为比热比，记为 $k$ 。

$$k = \frac{c_p}{c_v}；c_p = \frac{k}{k-1}R；c_v = \frac{1}{k-1}R$$

**摩尔热容：** $C_{V,m} = \frac{i}{2}R_m$ ； $C_{p,m} = \frac{i+2}{2}R_m$ 。其中 $i$ 为气体分子运动自由度。

单原子气体 $i = 3$ ，双原子气体 $i = 5$ 。适当考虑振动并参照实验数据情况下，多原子气体 $i = 7$ 。

### 4.3 理想气体的熵

根据 $ds = \frac{\delta q_{rev}}{T}$ 及 $\delta q = du + pdv = dh - vdp$ ，得出 $ds = \frac{du}{T} + p\frac{dv}{T} = \frac{dh}{T} - v\frac{dp}{T}$ 。

结合 $du = c_v dT$ ， $dh = c_p dT$ ， $pv = RT$ ，得 $ds = c_v \frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v} = c_p \frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p} = c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v}$ ；

$$\Delta s = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = c_v \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{v_2}{v_1}$$

### 4.4 绝热过程

绝热过程中 $ds = 0$ ，即 $c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v} = 0$ ，由此得出绝热过程方程： $p \cdot v^k = C$ 。

由过程方程可得出： $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}$ ； $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$ 。进一步可推出：

**内能：** $\Delta u = c_v(T_2 - T_1)$ ；**焓：** $\Delta h = c_p(T_2 - T_1)$ 。

**膨胀功：** $w = -\Delta u = c_v(T_1 - T_2) = \frac{R}{k-1}(T_1 - T_2) = \frac{1}{k-1}(p_1v_1 - p_2v_2) = \frac{1}{k-1}RT_1 \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right)$

技术功:  $w_t = -\Delta h = c_p(T_1 - T_2) = \frac{kR}{k-1}(T_1 - T_2) = \frac{k}{k-1}(p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{k}{k-1}RT_1 \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right)$

注意到  $w_t = kw$ , 即绝热过程的技术功是膨胀功的  $k$  倍。

## 4.5 多变过程

多变过程方程:  $pv^n = C$ 。其中  $n$  为多变指数。

$n = 0$  时为定压过程,  $n = 1$  时为定温过程,  $n = k$  时为等熵过程,  $n = \pm\infty$  时为定容过程。

根据过程方程及状态方程  $pv = RT$ , 可得  $\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^n$ ;  $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$

膨胀功:  $w = \int p dv = \frac{R}{n-1}(T_1 - T_2) = \frac{1}{n-1}(p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{1}{n-1}RT_1 \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right)$ ;  $n=1$  时,  $w = p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1}$

技术功:  $w_t = -\int v dp = \frac{nR}{n-1}(T_1 - T_2) = \frac{n}{n-1}(p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{n}{n-1}RT_1 \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right)$ ;  $n=1$  时,  $w_t = p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1}$

热量:  $q = \Delta u + w = c_v(T_2 - T_1) + \frac{R}{n-1}(T_1 - T_2) = (c_v - \frac{R}{n-1})(T_2 - T_1) = \frac{n-k}{n-1}c_v(T_2 - T_1) = c_n(T_2 - T_1)$ 。

其中  $c_n = \frac{n-k}{n-1}$ , 称为多变比热容。

分级压缩中间冷却: 最佳增压比:  $\beta = \sqrt[n]{\frac{p_2+1}{p_1}}$

## 5 热力学第二定律与熵

### 5.1 热力学第二定律的实质与表述

克劳修斯表述: 不可能将热从低温物体传至高温物体而不发生任何变化。

开尔文表述: 不可能从单一热源取热, 使之完全转变为有用功而不引起其他变化。

### 5.2 卡诺循环与卡诺定理

卡诺循环: 定温吸热, 绝热膨胀, 定温放热, 绝热压缩。卡诺循环热效率:  $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 。

卡诺定理: 在两个不同温度的恒温热源之间工作的所有热机中, 以可逆热机的效率为最高。

### 5.3 孤立系统熵增原理

克劳修斯不等式:  $\oint_{IR} \frac{\delta Q}{T_r} < 0$ 。克劳修斯等式:  $\oint_R \frac{\delta Q_{rev}}{T_r} = 0$ 。

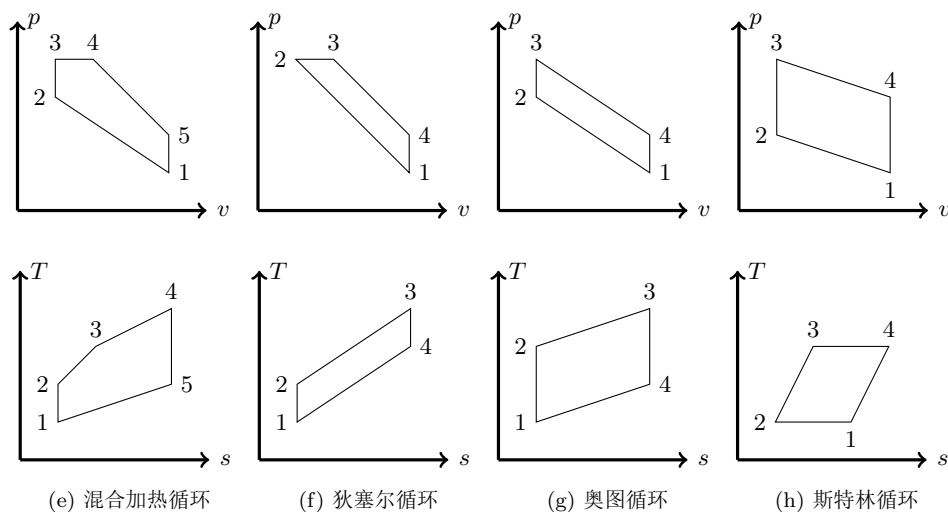
孤立系统做功能力损失:  $\Pi = T_0 \Delta S_{iso}$ 。  $T_0$  为环境温度。对任何不可逆系统均适用。

### 5.4 焓及其计算

热量焓:  $Q - T_0 \int dS$ ; 冷量焓:  $T_0 \Delta S - Q$

稳定流动工质的焓焓:  $e_x = (h - h_0) - T_0(s - s_0)$  (忽略动能); 内能焓:  $e_x = (u - u_0) + p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0)$

## 6 气体动力循环



### 6.1 混合加热循环

循环过程：定熵压缩，定容加热，定压加热，定熵膨胀，定容放热。

特性参数：压缩比  $\varepsilon = \frac{v_1}{v_2}$ ，定容增压比  $\lambda = \frac{p_3}{p_2}$ ，预胀比  $\rho = \frac{v_4}{v_3}$ 。

状态参数关系：  $p_2 v_2^k = p_1 v_1^k$ ,  $v_3 = v_2$ ,  $p_4 = p_3$ ,  $p_5 v_5^k = p_4 v_4^k$

各点温度：  $T_2 = T_1 \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} = T_1 \varepsilon^{k-1}$ ;  $T_3 = \frac{p_3}{p_2} T_2 = \lambda T_2$ ;  $T_4 = \frac{v_4}{v_3} T_3 = \rho T_3$ ;  $T_5 = \frac{p_5}{p_1} T_1$

吸热量：  $q_{in} = c_v(T_3 - T_2) + c_p(T_4 - T_3)$ ；放热量：  $q_{out} = c_v(T_5 - T_1)$

热效率：  $\eta_t = 1 - \frac{\lambda \rho^k - 1}{\varepsilon^{k-1}[(\lambda - 1) + k\lambda(\rho - 1)]}$

### 6.2 其它循环

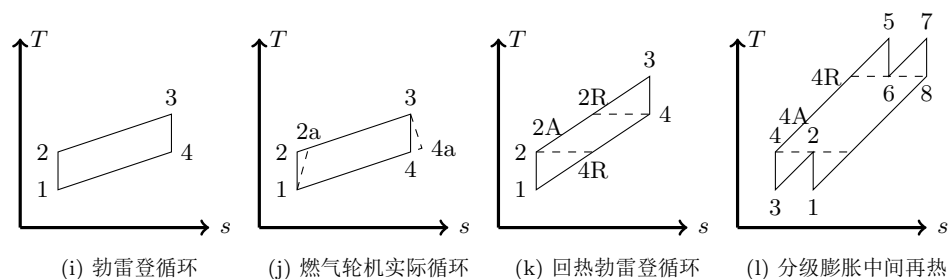
定压加热循环（狄塞尔循环）：定熵压缩，定压加热，定熵膨胀，定容放热。相当于  $\lambda = 1$ ，2与3重合。

定容加热循环（奥图循环）：定熵压缩，定容加热，定熵膨胀，定容放热。相当于  $\rho = 1$ ，3与4重合。

斯特林循环：定温压缩，定容吸热，定温膨胀，定容放热。斯特林循环是概括性卡诺循环， $\eta_t = 1 - \frac{T_L}{T_H}$ 。

斯特林循环不是通过气缸内燃烧取得能量，而是通过气缸外高温热源取得能量，有利于减少污染，利用新能源。

### 6.3 勃雷登循环



循环过程：定熵压缩（压气机），定压吸热，定熵膨胀（燃气轮机），定压放热。

特性参数：循环增压比  $\pi = \frac{p_2}{p_1}$ ；循环增压比  $\tau = \frac{T_3}{T_1}$ 。

状态参数关系：  $p_1 = p_4$ ,  $p_3 = p_2$ ,  $\frac{T_4}{T_3} = \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{p_4}{p_3} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}}$

热效率：  $\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_p(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - 1/\pi^{\frac{k-1}{k}}$

压气机做功:  $w_c = \frac{k}{k-1}RT_1 \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]$ ; 燃气轮机做功:  $w_T = \frac{k}{k-1}RT_3 \left[ 1 - \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]$   
 循环净功:  $w_{net} = (h_3 - h_4) - (h_2 - h_1) = c_p T_1 \left( \frac{T_3}{T_1} - \frac{T_4}{T_3} \frac{T_3}{T_1} - \frac{T_2}{T_1} + 1 \right) = c_p T_1 \left( \tau - \tau \pi^{\frac{1-k}{k}} - \pi^{\frac{k-1}{k}} + 1 \right)$ 。  
 最佳增压比:  $\pi_{opt} = \tau^{\frac{k}{2(k-1)}} = \left( \frac{T_3}{T_1} \right)^{\frac{k}{2(k-1)}}$ 。最大循环净功:  $w_{net,max} = c_p T_1 (\sqrt{\tau} - 1)^2$

## 6.4 燃气轮机装置的实际循环

压气机绝热效率:  $\eta_c = \frac{h_2 - h_1}{h_{2a} - h_1}$ ; 燃气轮机相对内效率:  $\eta_{oi} = \frac{h_3 - h_{4a}}{h_3 - h_4}$ 。  
 实际循环吸热量:  $q'_{in} = h_3 - h_{2a} = h_3 - h_1 - \frac{h_2 - h_1}{\eta_c}$   
 实际循环净功:  $w'_{net} = (h_3 - h_{4a}) - (h_{2a} - h_1) = \eta_{oi}(h_3 - h_4) - \frac{h_2 - h_1}{\eta_c}$   
 实际循环热效率:  $\eta'_t = \frac{w'_{net}}{q'_{in}} = \left( \eta_{oi}(T_3 - T_4) - \frac{T_2 - T_1}{\eta_c} \right) / \left( T_3 - T_1 - \frac{T_2 - T_1}{\eta_c} \right) = \left( \frac{\tau}{\pi^{\frac{k-1}{k}}} \eta_{oi} - \frac{1}{\eta_c} \right) / \left( \frac{\tau - 1}{\pi^{\frac{k-1}{k}} - 1} - \frac{1}{\eta_c} \right)$   
 最佳增压比:  $\pi_{opt} = (\eta_c \cdot \eta_{oi} \cdot \tau)^{\frac{k}{2(k-1)}}$

## 6.5 采用回热的勃雷登循环

回热度:  $\sigma = \frac{h_{2A} - h_2}{h_{2R} - h_2} = \frac{T_{2A} - T_2}{T_4 - T_2}$ 。易知  $T_{2A} = T_2 + \sigma(T_4 - T_2)$ 。  
 吸热量:  $q_{in} = h_3 - h_{2R}$ ; 放热量:  $q_{out} = h_{4R} - h_1$   
 条件: 燃气轮机排气温度  $T_4$  高于压气机出口气温  $T_2$ 。好处: 平均吸热温度上升, 平均放热温度下降, 循环效率提高。

### 6.5.1 分级膨胀中间再热

压气机耗功:  $w_c = (h_4 - h_3) + (h_2 - h_1)$ ; 燃气轮机做功:  $w_T = (h_5 - h_6) + (h_7 - h_8)$   
 吸热量:  $q_{in} = (h_5 - h_{4A}) + (h_7 - h_6)$ ; 循环热效率:  $\eta_t = \frac{w_T - w_c}{q_{in}}$   
 状态参数关系:  $\pi = \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_4}{p_3}$ ;  $T_4 = T_2 = T_1 \pi^{\frac{k-1}{k}}$ ;  $T_6 = T_8 = T_5 \pi^{-\frac{k-1}{k}}$ ;  $T_{4A} = T_4 + \sigma(T_{4R} - T_4)$

# 7 水蒸气的性质与过程

**饱和线:** 单相区与两相共存区的分界线称为饱和线。液相区与液-气共存区的分界线称为饱和液体线; 气相区与液-气共存区的分界线称为饱和气线; 固相区与固-液共存区的分界线称为饱和固体线。水的饱和液体线称为饱和水线(下界线), 水的饱和气线称为干饱和气线(上界线), 饱和水线和干饱和气线的交界点是水的临界点。

**临界点:** 饱和液体线与饱和气线相交的点称为临界点。临界状态的压力和温度是液相与气相能够平衡共存的最高值。

**三相线:** 表征固、液、气相共存。其上的点拥有相同的压力与温度, 比容因各物质比例不同而不同。

**饱和状态:** 汽化与凝结的分子数处于动态平衡, 空间中蒸汽的分子数维持不变。饱和温度与饱和压力一一对应。

**水的五态:** 过冷水, 饱和水, 湿蒸汽, 干饱和蒸汽, 过热蒸汽。饱和水与过冷水温度之差为过冷度, 过热蒸汽与干饱和蒸汽温度之差为过热度。

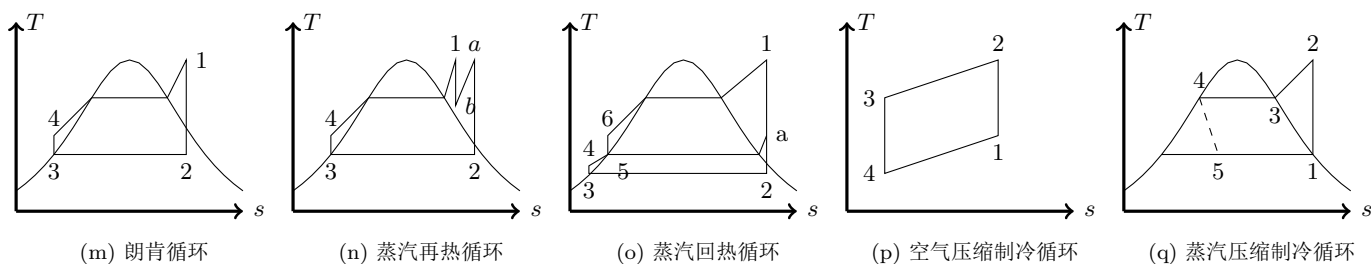
**状态参数确定原则:** 对于简单可压缩工质, 只需要两个独立状态参数就可确定出此状态下所有其它参数。饱和水、干饱和蒸汽是单相物质, 只需要一个状态参数即可确定其它参数。

**干度:** 单位质量湿蒸汽中所含干饱和蒸汽的质量。  $x = \frac{m_v}{m_t + m_v}$ ;  $h = xh'' + (1-x)h'$ ;  $s = xs'' + (1-x)s'$ ;  $v = xv'' + (1-x)v'$   
 通常规定水三相点的液态水为基准点, 以该状态下的液相水的内能和熵为零点。工程上认为该点焓取零也足够准确。

**焓熵图:** 定压线群: 湿蒸汽区斜率为常数, 过热区斜率随温度升高而增大; 定温线群: 湿蒸汽区定温线与定压线重合, 过热蒸汽区变平坦, 最终趋于水平; 定容线: 斜率大于定压线的斜率。

**一点二线三区五态:** 一点: 临界点; 二线: 饱和水线(下界线)、干饱和气线(上界线); 三区: 未饱和水区、湿蒸汽区、过热蒸汽区; 五态: 过冷水, 饱和水, 湿蒸汽, 干饱和蒸汽, 过热蒸汽。

## 8 蒸汽动力循环



### 8.1 朗肯循环

循环过程：定熵膨胀（汽轮机），可逆定压放热（冷凝器），定熵压缩（水泵），可逆定压吸热（锅炉）。

状态参数：  $s_2 = s_1$ ;  $h_3 = h'_2$ ;  $p_3 = p_2$ ;  $s_3 = s'_2$ ;  $s_4 = s_3$ ;  $p_4 = p_1$ ;

汽轮机做功  $w_t = h_1 - h_2$ ; 水泵耗功  $w_p = h_4 - h_3 \approx v\Delta p$ ; 工质吸热量  $q_{in} = h_1 - h_4 \approx h_1 - h_3 = h_1 - h'_2$

循环热效率：  $\eta_{t,R} = \frac{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)}{h_1 - h_4}$ 。通常忽略泵功，此时  $\eta_{t,R} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_3}$

汽耗率：蒸汽动力装置输出1kWh功所消耗的蒸汽量。  $d = \frac{3600}{w_{net}} \text{kg/(kWh)}$

为何不采用热效率更高的卡诺循环？因为同温限卡诺循环吸热过程在气态进行，而气态物质实现定温过程非常困难。

### 8.2 蒸汽参数对热效率的影响

提高初压：提高热效率；降低出口干度，有危险；降低出口乏汽比容，减小设备尺寸，更经济。

提高初温：提高热效率；增大循环功量，降低汽耗率，更经济；增大乏汽干度，更安全；增大乏汽比容，设备尺寸变大，不经济；锅炉过热器和汽轮机高压端要使用昂贵金属材料，不经济。

降低乏汽压力：平均吸热温度略降低，平均放热温度明显下降，提高热效率；受环境因素制约。

### 8.3 蒸汽再热循环

为避免提高蒸汽初压与初温带来的副作用（见上），常采用蒸汽中间再热。

蒸汽在汽轮机中膨胀到某一压力时全部引出，到锅炉再热器中再次加热，然后全部回到汽轮机中继续膨胀做功。

功：  $w_{RH} = (h_1 - h_b) + (h_a - h_2)$ ；循环加热量：  $q_{in,RH} = (h_1 - h_4) + (h_a - h_b)$

### 8.4 回热循环

新蒸汽在汽轮机中膨胀到一定压力时，抽出  $\alpha \text{kg}$  蒸汽送入回热加热器，其余  $(1 - \alpha) \text{kg}$  蒸汽继续膨胀做功到乏汽压力，在冷凝器中冷却成冷凝水，然后经水泵进入回热加热器，被  $\alpha \text{kg}$  的抽汽加热成饱和水，然后经水泵加压，进入锅炉加热、汽化、过热成新蒸汽。

抽汽率  $\alpha = \frac{h'_a - h'_2}{h_a - h'_2}$ ;  $\alpha h_a + (1 - \alpha) h'_2 = h'_a$ （忽略泵功）

吸热量  $q_{in} = h_1 - h_5 = h_1 - h'_a = \alpha(h_1 - h_a) + (1 - \alpha)(h_1 - h'_2)$ ；放热量  $q_{out} = (1 - \alpha)(h_2 - h'_2) = (1 - \alpha)(h_2 - h'_3)$

循环功量  $w = (h_1 - h_a) + (1 - \alpha)(h_a - h_2)$

回热循环热效率大于同参数的朗肯循环效率。由于蒸汽抽出，回热循环的比功小于朗肯循环，汽耗率增大。

## 9 制冷及热泵循环

### 9.1 空气压缩制冷循环

循环过程：可逆绝热压缩（压缩机），可逆定压放热（冷却器），可逆绝热膨胀（膨胀机），可逆定压吸热（冷藏室）。

状态参数：  $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{T_3}{T_4}$

吸热量/制冷量 $q_{in} = c_p(T_1 - T_4)$ ；放热量 $q_{out} = c_p(T_2 - T_3)$ ；制冷系数 $\varepsilon = \frac{q_{in}}{q_{out} - q_{in}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = 1 / \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]$   
 热泵循环制热系数： $\varepsilon' = \frac{q_{out}}{w_{net}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$

## 9.2 蒸汽压缩制冷循环

循环过程：可逆绝热压缩（压缩机），可逆定压放热（冷凝器），不可逆绝热节流降压降温（节流阀），可逆定压吸热（蒸发器）。状态1为干饱和蒸汽。4-5为绝热节流过程，不可逆，只能用虚线示意，无确切的中间状态。图中面积不再表示制冷循环的耗功量。

吸热量 $q_{in} = h_1 - h_5 = h_1 - h_4$ ；放热量 $q_{out} = h_2 - h_4$ ；绝热节流过程性质： $h_4 = h_5$ ；焓效率： $\eta_{ex} = \varepsilon \left( \frac{T_0}{T_L} - 1 \right)$   
 $h_1$ 可由 $p_1$ 确定， $h_2$ 可由 $p_2$ 和 $s_2$ 确定( $s_2 = s_1$ )， $h_4$ 为 $p_2$ 下饱和液体的焓。1冷吨=3.86kW。

蒸汽压缩制冷循环的制冷系数低于同温限卡诺循环，但与空气压缩制冷循环相比，它减小了吸热、放热中的温差传热不可逆性，增加了单位质量的制冷量，因为这时吸热过程是依靠工质的气化吸热而非升温吸热，而通常气化潜热较大。

## 9.3 制冷剂

对制冷剂的热力学要求：标准大气压下饱和温度（沸点）要低，一般低于-10摄氏度；蒸发温度对应的饱和压力不应过低，最好稍高于大气压力，防止空气漏入系统；冷凝温度对应的饱和压力不宜过高，降低设备耐压密封要求；工作温度范围内汽化潜热要大，以便单位工质有较大制冷能力；临界温度应远高于环境温度，使循环不在临界点附近运行，而运行在具有较大汽化潜热的范围之内；凝固点要低，避免低温下凝固阻塞管路；饱和气比容要小，减小设备体积。此外，还要求传热性能良好，溶油性好，化学性质稳定，无腐蚀作用，不可燃，无毒，泄露易被检测，价廉，环保等。

# 10 热力学微分关系式及实际气体的性质

亥姆霍兹函数： $f = u - Ts$ ； $df = du - Tds - sdT = -sdT - pdV$ 。代表可逆定温条件下内能可以自由转变为功的那部分。

吉布斯函数： $g = h - Ts$ ； $dg = dh - Tds - sdT = -sdT + vdp$ 。代表可逆定温条件下焓可以自由转变为功的那部分。

吉布斯方程： $du = Tds - pdv$ ； $dh = Tds + vdp$ ； $df = -sdT - pdv$ ； $dg = -sdT + vdp$

全微分条件：当 $z = z(x, y)$ ，有 $dz = Mdx + Ndy$ ，此时应有 $\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$ ，即 $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$

循环关系式： $\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$  倒数式： $\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1$

链式： $\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_w \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_w \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_w = 1$  不同下标式： $\left( \frac{\partial x}{\partial w} \right)_z = \left( \frac{\partial x}{\partial w} \right)_y + \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_w \left( \frac{\partial y}{\partial w} \right)_z$

麦克斯韦关系： $\left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_s = - \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_v$ ； $\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left( \frac{\partial v}{\partial s} \right)_p$ ； $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T$ ； $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T$

偏导数关系： $\left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T$ ； $\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -p$ ； $\left( \frac{\partial h}{\partial s} \right)_p = T$ ； $\left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_s = v$ ； $\left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = -p$ ； $\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_v = -s$ ； $\left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v$ ； $\left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s$

弹性系数 $\alpha_v = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ ；定压热膨胀系数 $\alpha_p = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ ；定温压缩系数 $\beta_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ ；绝热压缩系数 $\beta_s = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$

热系数关系： $\alpha_p = \alpha_v \cdot \beta_T \cdot p$

第一ds方程： $ds = \frac{c_p}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$

第二ds方程： $ds = \frac{c_p}{T} dT - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$

第三ds方程： $ds = \left[ \frac{c_p}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp + \frac{c_p}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv$

第一du方程： $du = c_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv$

第二du方程： $du = \left[ c_p - p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dT - \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] dp$

第三du方程： $du = \left[ c_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp + \left[ c_p \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p - p \right] dv$

第一dh方程： $dh = \left[ c_v + v \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right] dv$

第二dh方程： $dh = c_p dT + \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp$

第三dh方程： $dh = c_p \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv + \left[ c_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + v \right] dp$

比热容与压力和比容的关系： $\left( \frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$ ； $\left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p$

$c_p$ 与 $c_v$ 的关系:  $c_p - c_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2 \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$

克拉贝龙方程:  $\left( \frac{dp}{dT} \right)_s = \frac{h'' - h'}{T_s(v'' - v')} = \frac{r}{T_s(v'' - v')}$ 。  $r$ 表示气化潜热。它提供了一种由测得的 $p, v, T$ 计算相变焓变 $h'' - h'$ 的途径。

焦-汤系数:  $\mu_J = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$ 。用于度量绝热节流过程中流体温度变化。其它表示:  $\mu_J = - \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T / c_p$ ;  $\mu_J c_p = T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v$   
正的焦-汤系数表示绝热节流降压后流体温度将随之降低, 负的焦-汤系数象征温度将提高。理想气体的焦-汤系数为零。

压缩因子:  $Z = \frac{pv}{RT}$ 。理想气体 $Z = 1$ , 实际气体的 $Z$ 或大于1或小于1。

维里方程:  $Z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots$ ;  $Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$ 。

范德瓦耳状态方程:  $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$ ;  $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$

## 11 化学热力学基础

热力学第一定律:  $Q = U_P - U_R + W$ 。通常只考虑简单可压缩系统, 不涉及电磁功等其他形式功,  $W$ 为容积变化功, 对外做功为正。

化学反应热效应: 1kmol主要反应物或生成物所吸收或放出的热量称为反应热效应, 规定吸热时热效应为正。定压热效应记作 $Q_p$ , 定容热效应记作 $Q_v$ 。统一规定101.325kPa, 25摄氏度为热化学的标准状态, 此时的定压热效应为标准定压热效应, 记作 $Q_p^\circ$ 。

燃烧热值: 1kmol燃料完全燃烧时热效应的相反值。

标准生成焓: 规定任何单质在101.325kPa, 25摄氏度条件下焓值为0, 有关单质在该条件下通过化学反应生成1kmol化合物所吸收的热量称为该化合物的标准生成焓, 用 $h_f^\circ$ 表示。

理想气体反应热效应关系:  $Q_p - Q_v = (n_P - n_R)R_m T$ 。其中 $n_R$ 和 $n_P$ 分别为反应物和生成物的总摩尔数。

化学反应中的最大有用功: 稳定流动系统进行可逆定温反应时, 系统对外做的最大有用功等于系统吉布斯函数的减少。

$$W_{max} = \sum_R n_{in} G_{in} - \sum_P n_{out} G_{out}$$

物理焓: 系统经过可逆物理过程达到与环境的温度、压力相平衡的状态(物理死态)所能提供的最大有用功。

化学焓: 系统与环境之间由物理死态经可逆物理(扩散)或化学(反应)过程达到与环境化学平衡时能提供的最大有用功。

焓损失:  $\Pi = T_0 \Delta S_{iso}$ 。  $\Delta S_{iso} = (\sum_P n_{out} S_{m,out} - \sum_R n_{in} S_{m,in}) + \left( -\frac{Q}{T_0} \right)$

$T_0$ 为环境的热力学温度,  $\Delta S_{iso}$ 为反应系统与环境组成的孤立系统的熵增,  $Q$ 为开口系统向外放出的热量, 本身为负值。

一般情况下反应物的熵:  $S_m(T, p_i) = S_m(T, p_0) - R_m \ln \frac{p_i}{p_0}$

孤立系统平衡的熵判据:  $dS = 0$ .  $d^2 S < 0$ 。

定温定容反应系统的亥姆霍兹函数判据:  $dF = 0$ .  $d^2 F > 0$ 。

定温定压反应系统的吉布斯函数判据:  $dG = 0$ .  $d^2 G > 0$ 。

反应度:  $\varepsilon = \frac{n_{max} - n}{n_{max} - n_{min}}$ 。 离解度:  $\alpha = 1 - \varepsilon$ 。

吉布斯函数: 对于1kmol理想气体,  $G_m = G_m^\circ + R_m T \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$ 。  $G_m$ 是理想气体在 $(T, p)$ 状态下的千摩尔吉布斯函数;  $G_m^\circ$ 是该气体在 $(T, 101.325K)$ 状态下的千摩尔吉布斯函数, 只与温度有关。  $p_0$ 为标准压力101.325kPa。

化学反应等温方程式:  $dG_{T,p} = R_m T \left[ -\ln K_p + \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} (p_0)^{(a+b-c-d)} \right] d\varepsilon$ 。可用于判断化学反应的方向以及是否平衡。

化学平衡常数:  $\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{R_m T}$ ;  $K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} (p_0)^{(a+b-c-d)}$

范特霍夫方程:  $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ(T)}{R_m T^2}$ 。可用于证明温度变化对吸热、放热反应的化学平衡的影响。

平衡移动原理: 把平衡态的某一因素加以改变后, 将使平衡态向着削弱该因素影响的方向转移。

热力学第三定律: 开尔文温度趋近于0度时, 凝聚系统经过任何可逆等温过程, 熵的变化趋近于0, 即 $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$ ; 不可能靠有限的步骤使物体的温度达到绝对零度。

绝对熵:  $S = \int_0^T c_v \frac{dT}{T}$ 。