

工程热力学 Cheat sheet

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 ΔU ，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: $\oint_R \frac{\delta Q_{rev}}{T_r} = 0$ 。

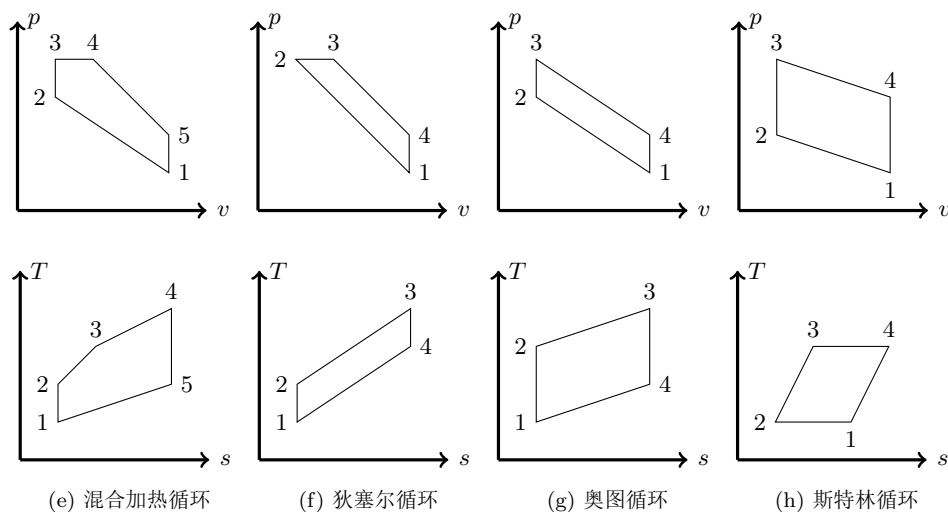
孤立系统做功能力损失: $\Pi = T_0 \Delta S_{iso}$ 。 T_0 为环境温度。对任何不可逆系统均适用。

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

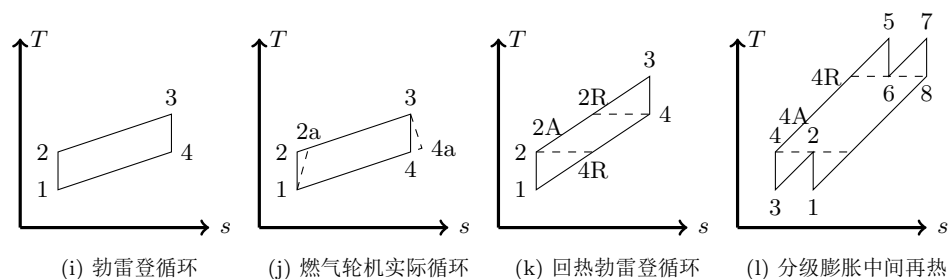
定压加热循环（狄塞尔循环）：定熵压缩，定压加热，定熵膨胀，定容放热。相当于 $\lambda = 1$ ，2与3重合。

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。

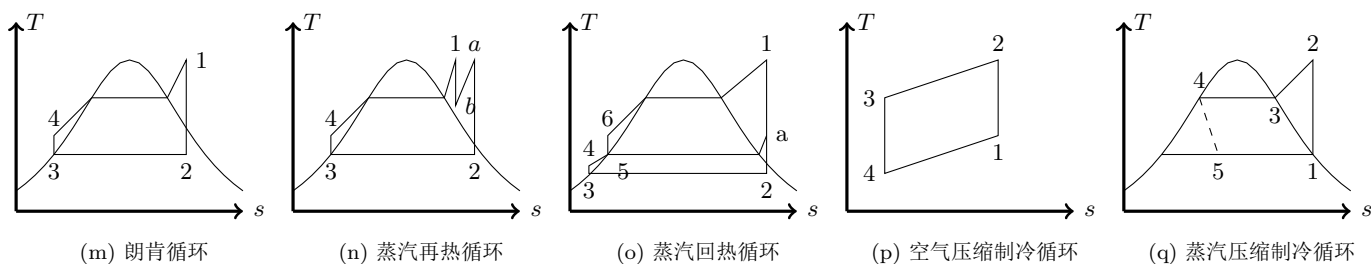
状态参数确定原则: 对于简单可压缩工质, 只需要两个独立状态参数就可确定出此状态下所有其它参数。饱和水、干饱和蒸汽是单相物质, 只需要一个状态参数即可确定其它参数。

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 αkg 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 αkg 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° 。

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° 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, ΔS_{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° 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: $S = \int_0^T c_v \frac{dT}{T}$ 。