第二章 习题1

P.61-62

2-2；2-3；2-7；2-9；2-10；2-12.

热　工　学

PYROLOGY

第二章　热一律和热二率

同济大学机械与能源工程学院
吴家正

目 录

2.1 热力学第一定律及其解析式

热力学第一定律的本质是能量守恒与转换定律。

2.1.1 热力学第一定律的表述和一般关系式

★热力学第一定律

热是能的一种，机械能变热能，或热能变机械能的时候，它们之间的比值是一定的。

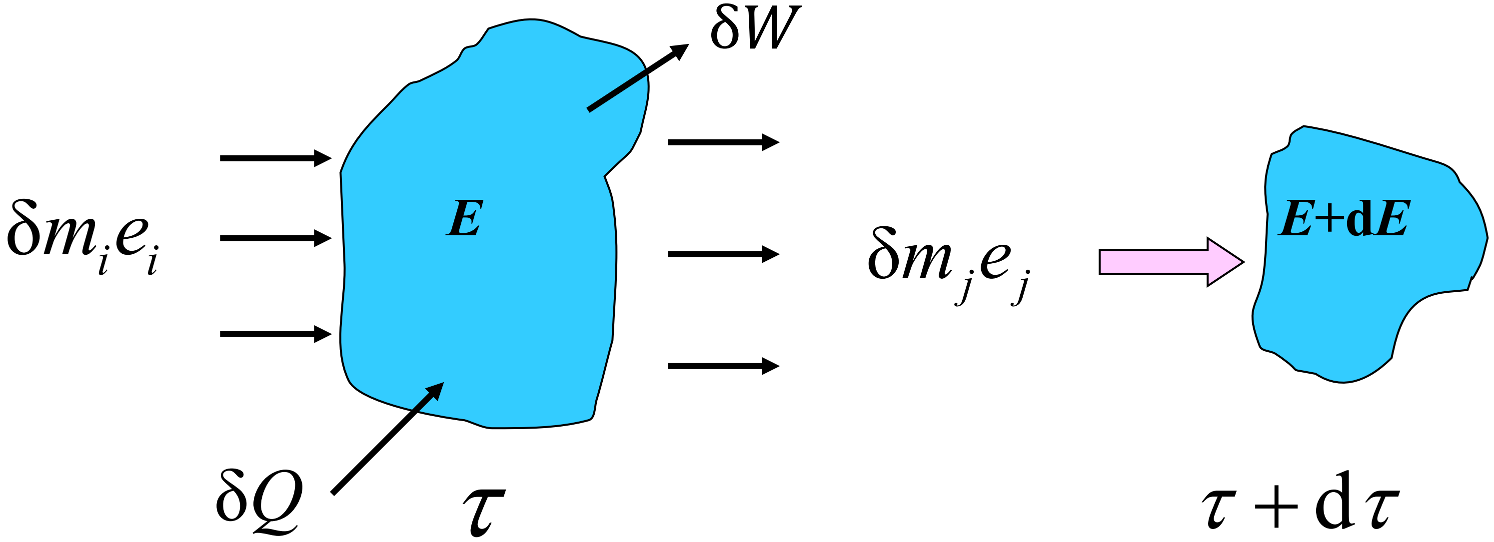
或：

热可以变为功，功也可以变为热；一定量的热消失时必定产生相应量的功；消耗一定量的功时，必出现与之相应量的热。

★ **热力学第一定律的解析式**

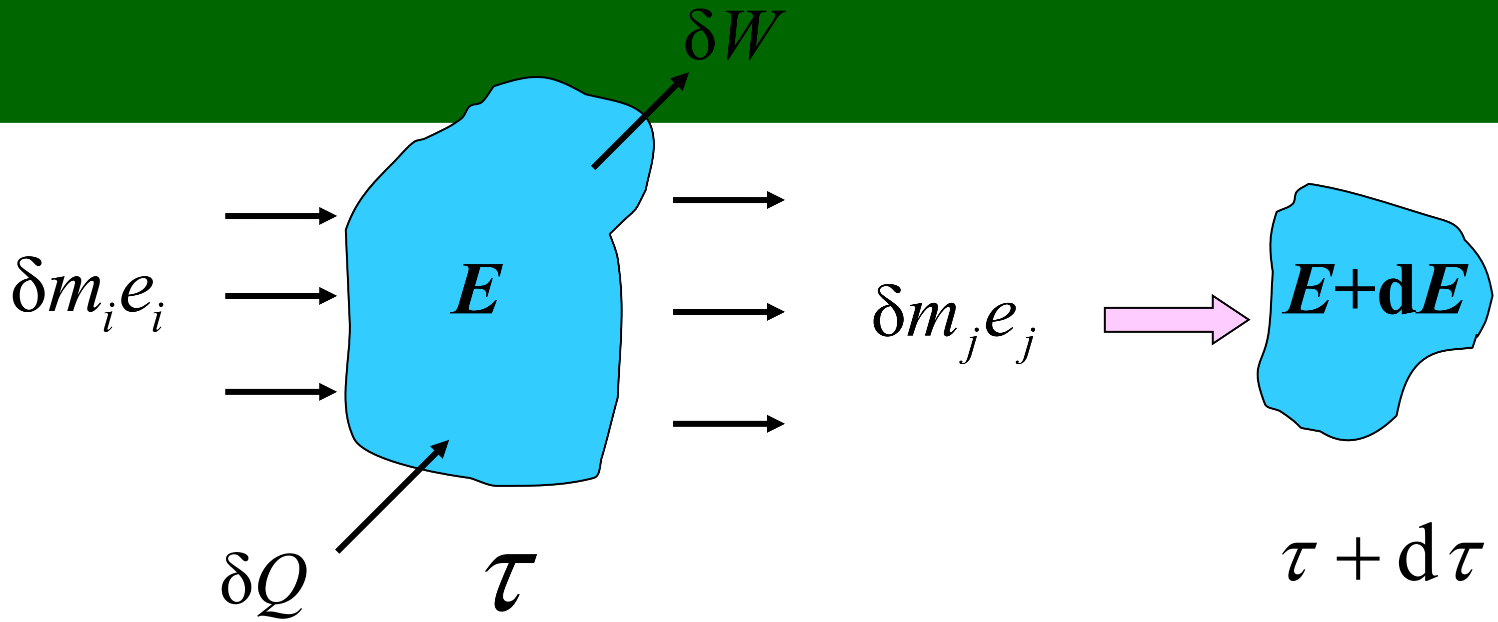
热力学第一定律可以理解为：

加入系统的能量总和 - 热力系统输出的能量总和= 热力系总储存能的增量



流入： $\delta Q+\sum \delta m_i e_i$ **流出：** $\delta W+\sum \delta m_j e_j$ **系统贮能的增量：** $\mathrm{d}E$

$$\mathrm{d}E=\delta Q+\sum \delta m_i e_i-\delta W-\sum \delta m_j e_j$$



$$\mathrm{d}E = \delta Q + \sum \delta m_i e_i - \delta W - \sum \delta m_j e_j$$

$$\delta Q = \mathrm{d}E + \left[\Sigma(e\delta m)_j - \Sigma(e\delta m)_i\right] + \delta W$$

或 $$Q = \Delta E + \int_{\tau_1}^{\tau_2}\left[\Sigma(e\delta m)_j - \Sigma(e\delta m)_i\right] + W$$

两边均除以$\mathrm{d}\tau$ $$\Phi = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\tau} + \left[\Sigma(eq_m)_j - \Sigma(eq_m)_i\right] + P$$

2.1.2 闭口系统能量方程

$$Q = \Delta E + \int_{\tau_1}^{\tau_2} \left[\Sigma\left(e_j \delta m_j\right) - \Sigma\left(e_i \delta m_i\right) \right] + W$$

闭口系， $\delta m_i = 0$ $\delta m_j = 0$

因为： $E = U + E_{\mathrm{k}} + E_{\mathrm{p}}$ $e = u + e_{\mathrm{k}} + e_{\mathrm{p}}$

忽略宏观动能E_{k}和位能E_{p}， $\Delta E = \Delta U$

$$Q = \Delta U + W \qquad \delta Q = \mathrm{d}U + \delta W$$

$$q = \Delta u + w \qquad \delta q = \mathrm{d}u + \delta w$$

第一定律第一解析式——热 → 功的基本表达式

讨论：

$$Q = \Delta U + W \qquad \delta Q = \mathrm{d}U + \delta W$$
$$q = \Delta u + w \qquad \delta q = \mathrm{d}u + \delta w$$

1）**对于可逆过程** $\delta Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$

2）**对于循环** $\oint \delta Q = \oint \mathrm{d}U + \oint \delta W \Rightarrow Q_{\mathrm{net}} = W_{\mathrm{net}}$

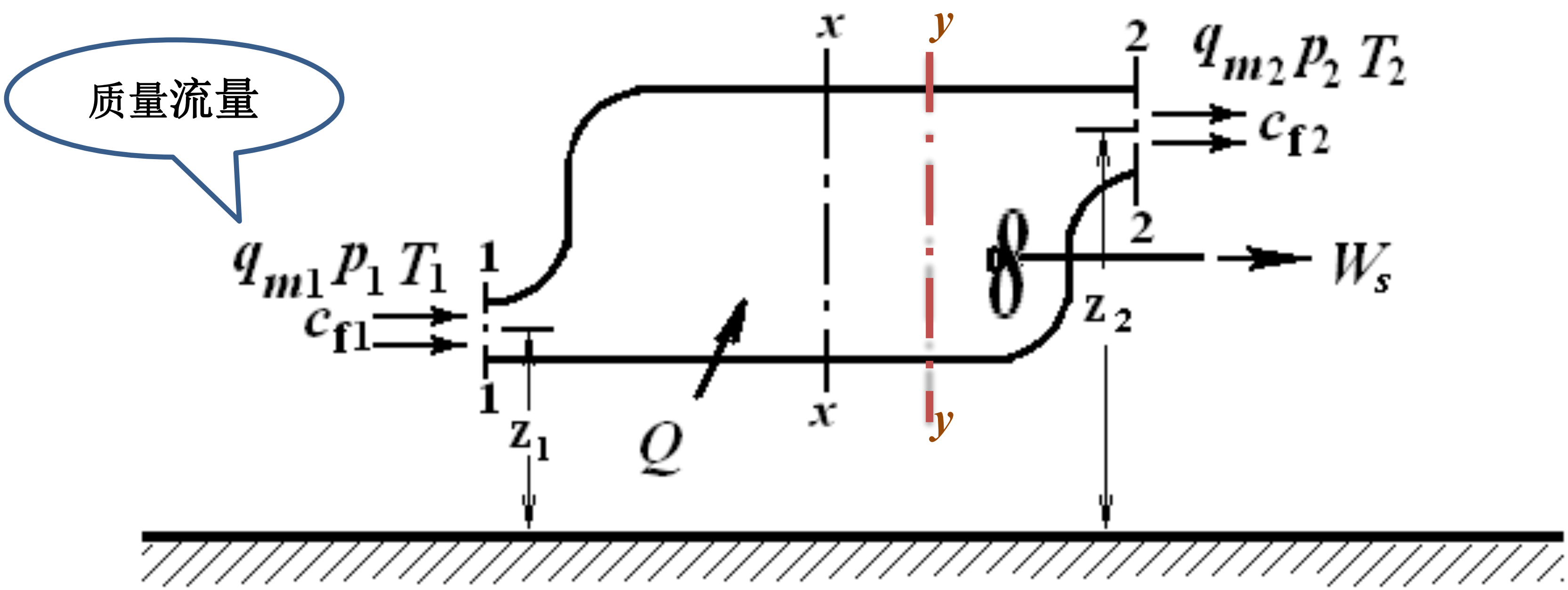
3）**对于定量工质吸热与升温关系，还取决于W的“+”、“–”、数值大小。**

2.2.1 稳定流动特征

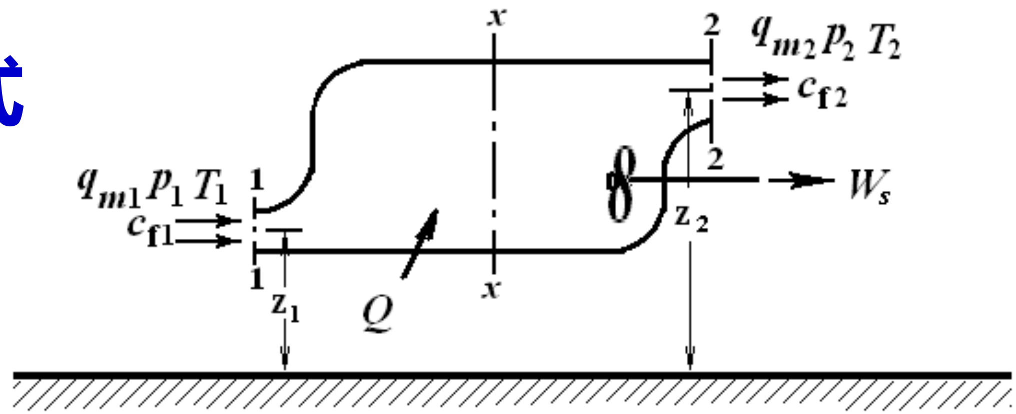
1）**各截面上参数不随时间变化。**

2）$\Delta E_{CV}=0$，$\Delta S_{CV}=0$，$\Delta m_{CV}=0\cdots$

注意：区分各截面间参数可不同。



2.2.2 稳定流动能量方程式



流入系统的能量

$$q_Q + q_{m1}\left(u_1 + p_1 v_1 + \frac{c_{f1}^2}{2} + gz_1\right)$$

－ **流出系统的能量** $P_s + q_{m2}\left(u_2 + p_2 v_2 + \frac{1}{2}c_{f2}^2 + gz_2\right)$

＝ **系统内部储能增量** ΔE_{CV}

考虑到稳流特征： $\Delta E_{CV}=0$ $q_{m1}=q_{m2}=q_m$； **及** $h=u+pv$

$$q_Q = q_m\left(h_2 - h_1\right) + q_m\left(\frac{c_{\mathrm{f}2}^2}{2} - \frac{c_{\mathrm{f}1}^2}{2}\right) + q_m g\left(z_2 - z_1\right) + P_{\mathrm{S}} \qquad (A)$$

$$q = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\left(c_{\mathrm{f}2}^2 - c_{\mathrm{f}1}^2\right) + g\left(z_2 - z_1\right) + w_{\mathrm{s}} \qquad (B)$$

讨论：

1）改写式（B）为式下式（C），讨论物理意义：

输出轴功

$$q - \Delta u = w_{\mathrm{s}} + \left(p_2 v_2 - p_1 v_1\right) + \left\{\frac{1}{2}\left(c_{\mathrm{f}2}^2 - c_{\mathrm{f}1}^2\right) + g\left(z_2 - z_1\right)\right\} \text{（C）}$$

流动功

W,热能转变成功的部分

机械能增量

2）技术功— 技术上可资利用的功 w_t

$$w_t = w_s + \frac{1}{2}\Delta c_f^2 + g\Delta z$$

由式（C）

$$q - \Delta u = w_s + \left(p_2 v_2 - p_1 v_1\right) + \frac{1}{2}\left(c_{f2}^2 - c_{f1}^2\right) + g\left(z_2 - z_1\right)$$

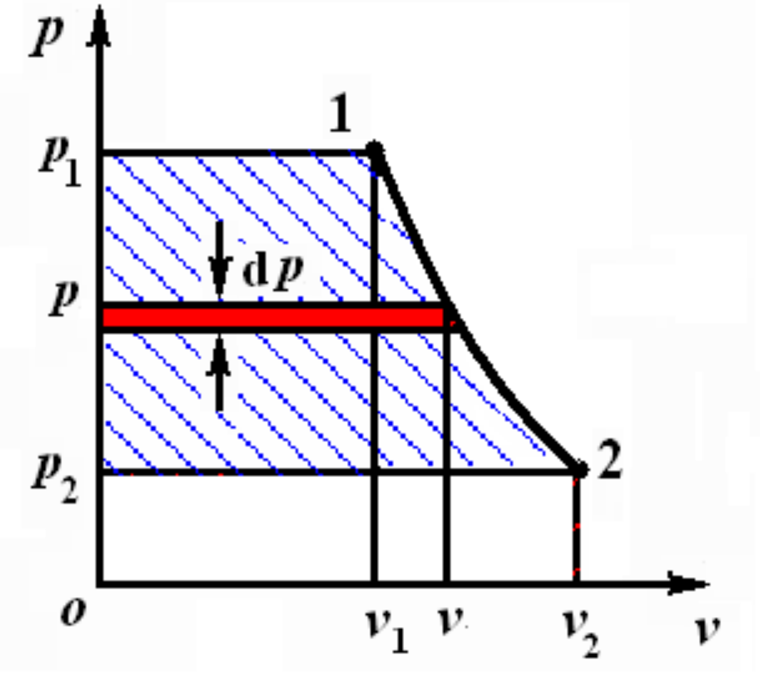
$$q - \Delta u = w_t + p_2 v_2 - p_1 v_1 \quad (D)$$

$$w_t = w - p_2 v_2 + p_1 v_1$$

$$\delta w_t = \delta w - d\left(pv\right)$$

可逆过程

$$\delta w_t = p dv - d\left(pv\right) = -v dp$$



3) 热力学第一定律第二解析式

$$w_{\mathrm{t}}=w_{\mathrm{s}}+\frac{1}{2}\Delta c_{\mathrm{f}}^{2}+g\Delta z$$

$$\boxed{q=h_2-h_1+\frac{1}{2}\left(c_{\mathrm{f}2}^{2}-c_{\mathrm{f}1}^{2}\right)+g\left(z_2-z_1\right)+w_s \qquad (B)}$$

$$q=\Delta h+w_{\mathrm{t}}$$

$$\delta q=\mathrm{d}h+\delta w_{\mathrm{t}}$$

可逆

$$q=\Delta h-\int_1^2 v\mathrm{d}p$$

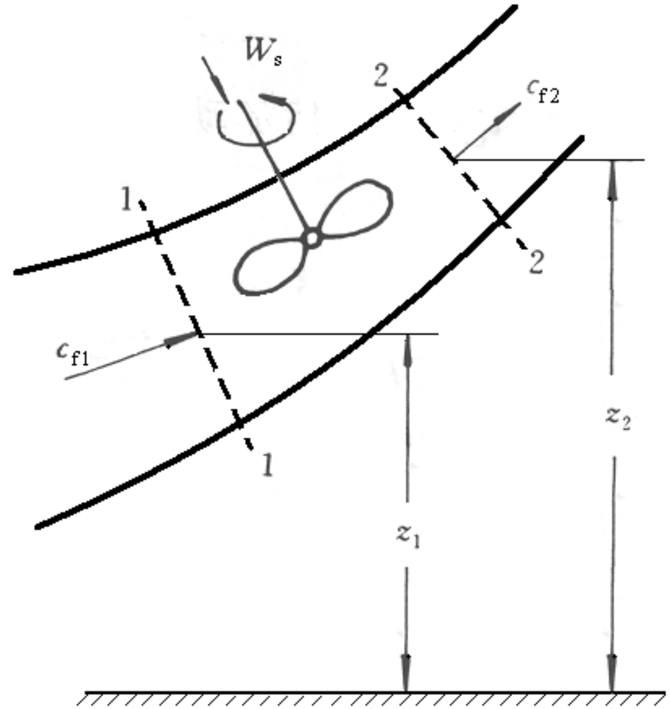
$$\delta q=\mathrm{d}h-v\mathrm{d}p$$

$$q = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_{f2}^2 - c_{f1}^2) + g(z_2 - z_1) + w_s \quad \text{(B)}$$

2.2.3 稳定流动能量方程式应用

1) 流体管内绝热流动（伯努利方程）

流体在通道中一维稳定绝热流动，截取的控制体积列能量方程



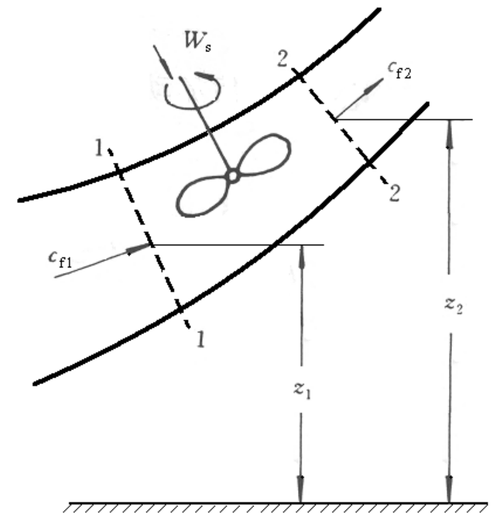
因绝热 $q=0$ 据

$$\Delta h + \frac{1}{2}\Delta c_f^2 + g\Delta z + w_s = 0$$

$$q = \Delta h - \int_1^2 v\mathrm{d}p \longrightarrow \Delta h = \int_1^2 v\mathrm{d}p$$

若流体不可压缩 $\int_1^2 v\mathrm{d}p = v(p_2 - p_1) = \frac{1}{\rho}(p_2 - p_1)$

$$q = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_{f2}^2 - c_{f1}^2) + g(z_2 - z_1) + w_s \quad \text{(B)}$$



代入得

$$\frac{p_1}{\rho} + \frac{c_{f,1}^2}{2} + gz_1 - \underset{0}{w_s} = \frac{p_2}{\rho} + \frac{c_{f,2}^2}{2} + gz_2$$

进口截面流体总能量加上输入的轴功等于流出截面的总能量

当输入外功=0 $$\frac{p_1}{\rho} + \frac{c_{f,1}^2}{2} + gz_1 = \frac{p_2}{\rho} + \frac{c_{f,2}^2}{2} + gz_2$$ **理想流体伯努利方程**

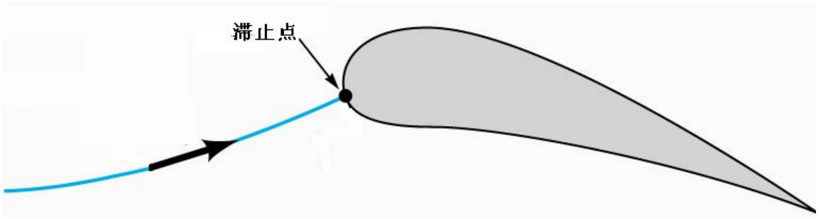
如果液体静止 $c_{f,1} = c_{f,2} = 0$

$$\frac{p_1}{\rho} + \frac{c_{f,1}^2}{2} + gz_1 = \frac{p_2}{\rho} + \frac{c_{f,2}^2}{2} + gz_2 \;\rightarrow\; \frac{p_1}{\rho} + gz_1 = \frac{p_2}{\rho} + gz_2$$

流体静力学方程

$$q = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_{f2}^2 - c_{f1}^2) + g(z_2 - z_1) + w_s \quad \text{(B)}$$

2） 绝热滞止



流体在不作功的绝热流动过程中，因受到某种物体的阻碍而流速降低为零的过程称为绝热滞止过程。

$$\Delta h + \frac{1}{2}\Delta c_f^2 + g\Delta z + w_s = 0$$

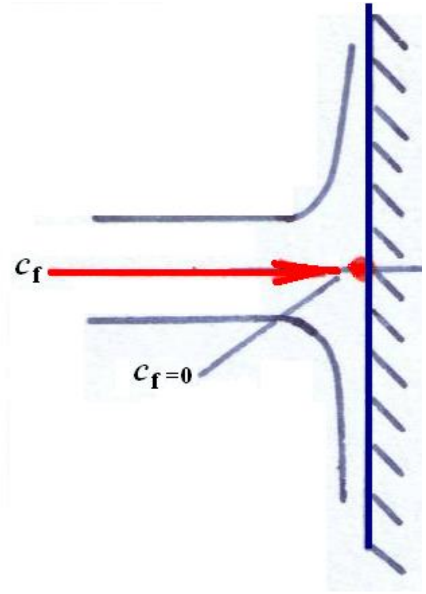
对于气体工质，忽略位能且不作功

$$h_2 + \frac{1}{2}c_{f2}^2 = h_1 + \frac{1}{2}c_{f1}^2$$

$$c_{f2} \to 0 \quad h_2 \to h_{max}$$

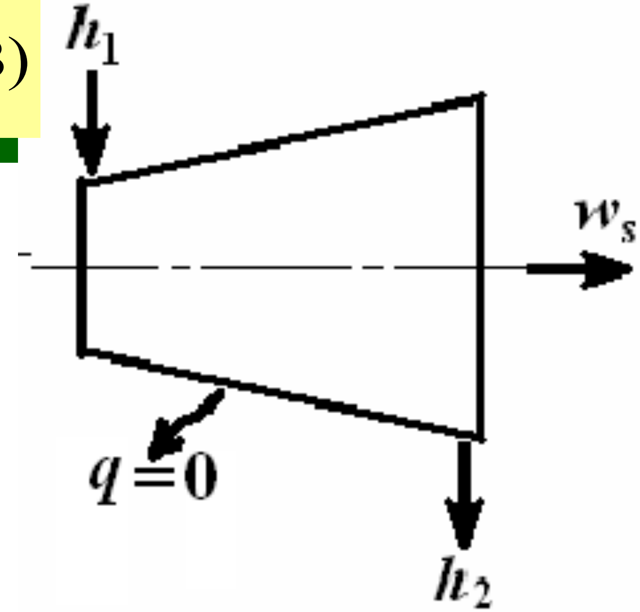
$$h_{max} = h_1 + \frac{1}{2}c_{f1}^2 = h_0$$

滞止（总）焓



绝热滞止

$$q = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_{f2}^2 - c_{f1}^2) + g(z_2 - z_1) + w_s \quad \text{(B)}$$



3）蒸汽轮机、燃气轮机

流进系统： $u_1 + p_1 v_1 = h_1$

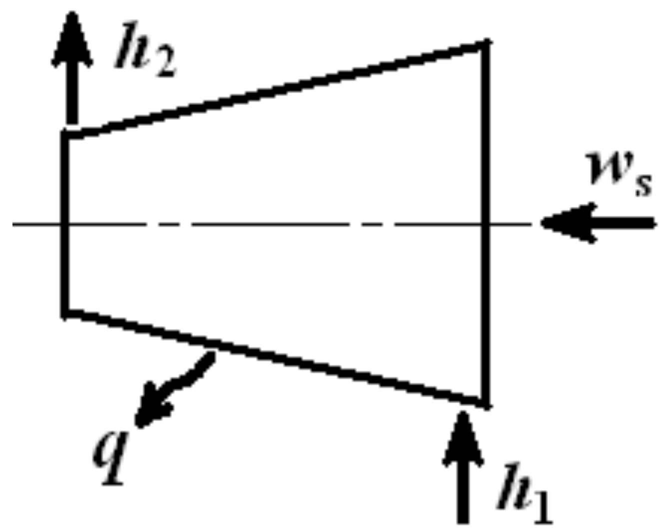
流出系统： $u_2 + p_2 v_2 = h_2 \,, w_s$

内部储能增量：0； $q=0$**；忽略进出口动能和位能**

$$h_1 - h_2 = w_s = w_t$$

参见P43例题2-2。

4) 压气机，水泵类



流入 $h_1 \,, \left(\dfrac{c_{f1}^2}{2} + g z_1\right), w_s$

流出 $h_2 \,, \left(\dfrac{c_{f2}^2}{2} + g z_2\right), q$

内部储能增量：0； 忽略进出口动能和位能

$$w_C = -w_t = h_2 - h_1 - q$$

$$q = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_{f2}^2 - c_{f1}^2) + g(z_2 - z_1) + w_s \quad \text{(B)}$$

5）换热器（锅炉、加热器等）

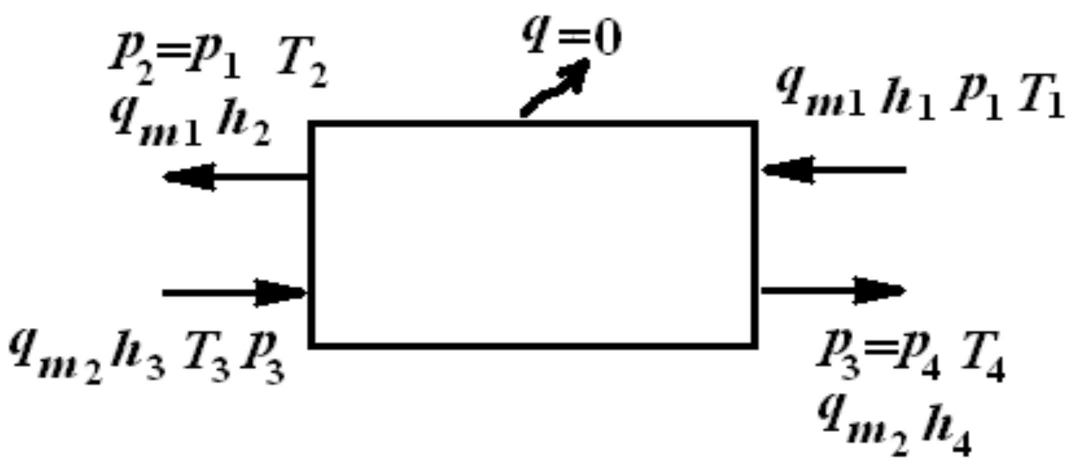
流入： $$q_{m_1}\left(h_1 + \frac{1}{2}c_{f1}^2 + gz_1\right) + q_{m_2}\left(h_3 + \frac{1}{2}c_{f3}^2 + gz_3\right)$$

流出： $$q_{m_1}\left(h_2 + \frac{1}{2}c_{f2}^2 + gz_2\right) + q_{m_2}\left(h_4 + \frac{1}{2}c_{f4}^2 + gz_4\right)$$

内部储存能增量：0；*q*=0

若忽略动能差、位能差

$$h_4 - h_3 = \frac{q_{m_1}}{q_{m_2}}(h_1 - h_2)$$



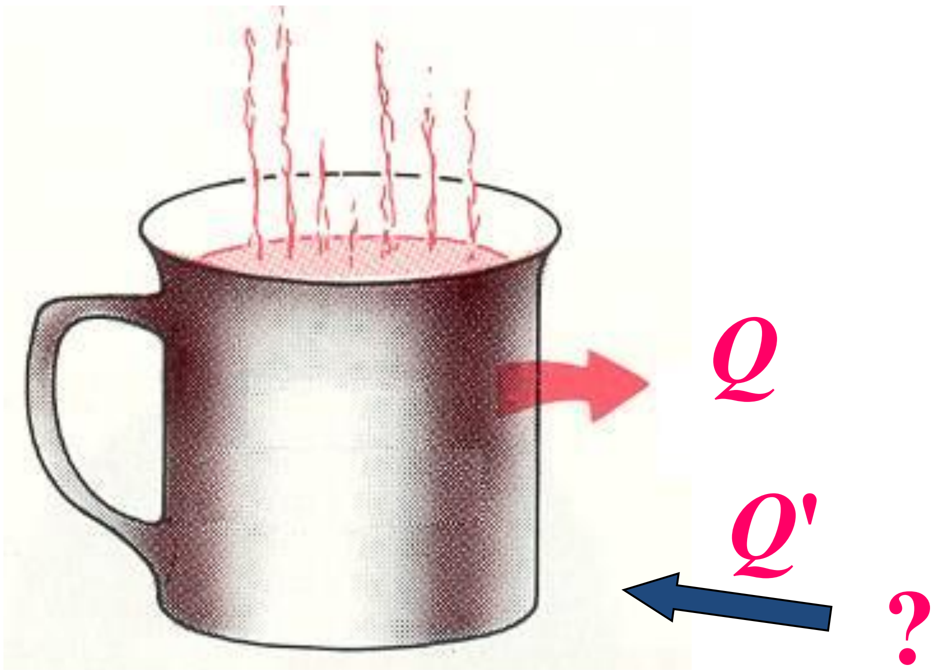
第二章 习题2

P.63

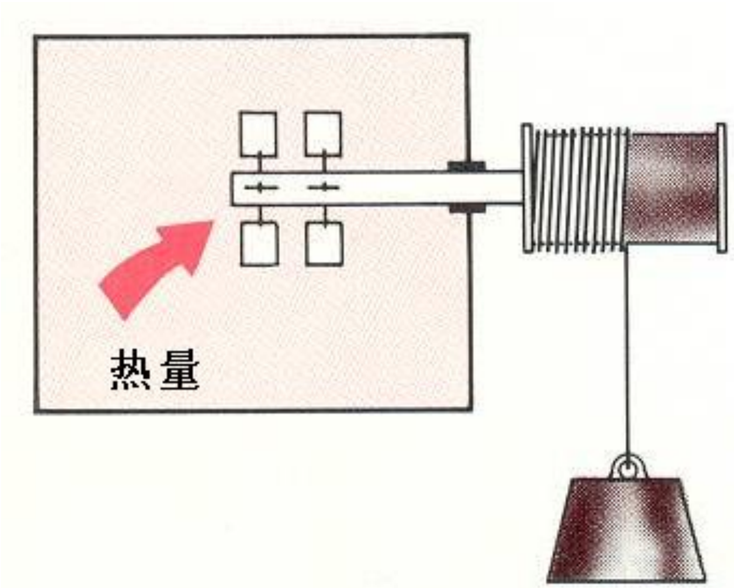
2-13；2-14；2-15；2-16；2-18.

2.3 热力学第二定律

2.3.1 自发过程的方向性

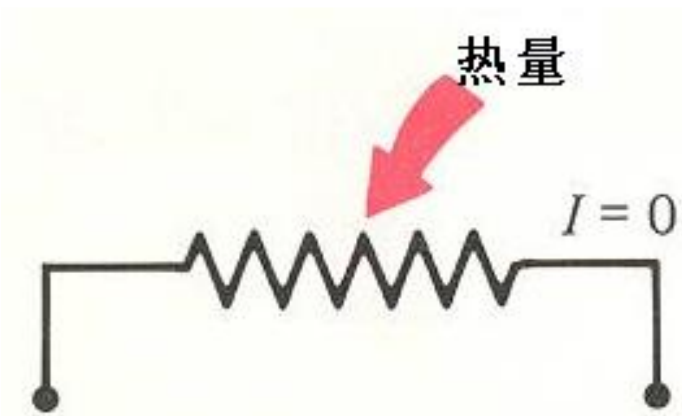


放出的热量存在于环境中。假如这些热量再返回，只要*Q*‘不大于*Q*，并不违反热力学第一定律，似乎杯中水能回到原先的温度，但实际上是不可能自发地发生的。



以水为系统：
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，不违反热力学第一定律。

现实告诉我们，这些过程的逆向进行是不可能自发进行的！



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，不违反热力学第一定律。

归纳：1）自发过程有**方向性**；

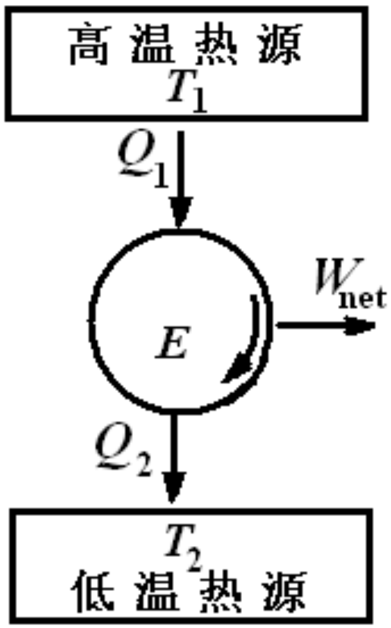
2）自发过程的反方向过程并非不可进行，而是要有**附加条件**；

3）并非所有不违反热力学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

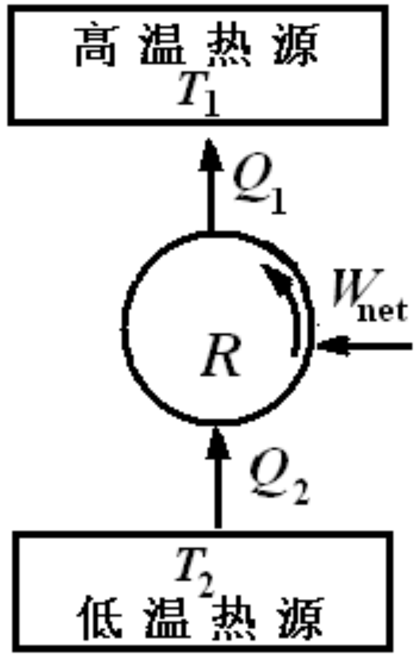
能质降低的过程可自发进行，反之需一定条件-----补偿过程，其总效果是总体能质降低。



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

代价

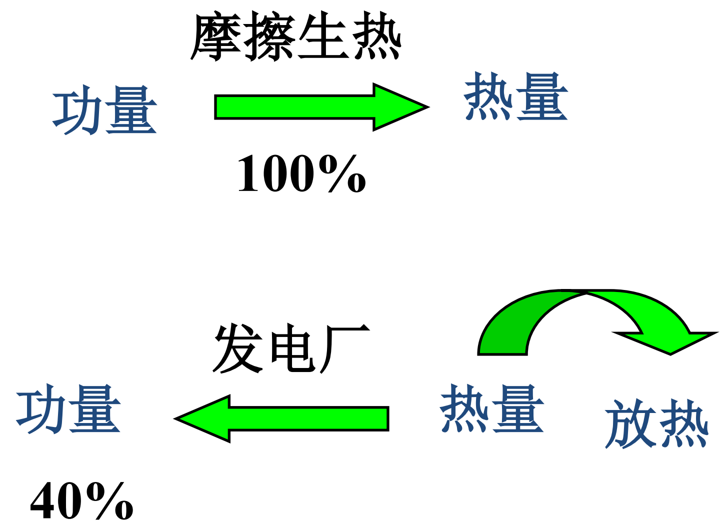
$$T_1 \xrightarrow{q_2} T_2$$



$$T_2 \xrightarrow{q_2} T_1$$

代价

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



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?

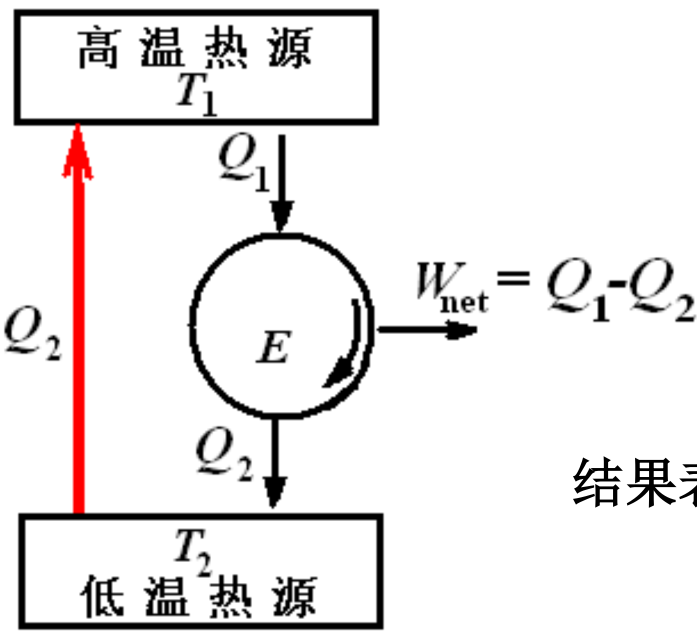
热力学第二定律

实质：研究热力过程的方向性及能质退化或贬值的客观规律

任务：研究热力过程的方向性、条件和限度

2.3.2 热力学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.热力学第二定律各种表述的等效性



假设热量可以从低温热源自发地流向高温热源

T_1 失去 $Q_1 - Q_2$

T_2 无得失

热机净输出功 $W_{net} = Q_1 - Q_2$

总效果：从单一热源吸热全部转变成功

结果表明违反第二种表述，而假设是违反第一种表述

既然 $\eta_t = 100\%$不可能

热机能达到的最高效率有多少?

法国工程师**卡诺 (S. Carnot)**,
1824年提出卡诺循环

要达到效率最高，必定是可逆过程；吸热、放热时没有损失（恒温过程）；作功过程没有热量损失（绝热过程）

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

2.3.3 卡诺循环

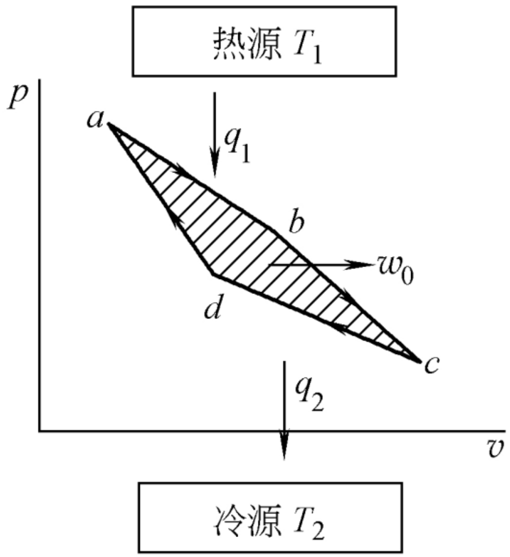
1) 卡诺循环

$a \xrightarrow{\text{可逆定温吸热}} b$

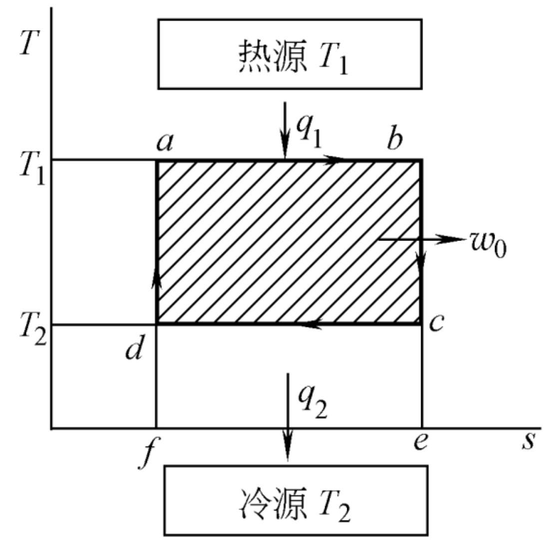
$b \xrightarrow{\text{可逆绝热膨胀}} c$

$c \xrightarrow{\text{可逆定温放热}} d$

$d \xrightarrow{\text{可逆绝热压缩}} a$



(a)



(b)

是工质在两个热源的可逆循环

2) 卡诺循环热效率

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

$$q_1(= q_{吸}) = q_{a-b} = T_1(s_b - s_a)$$

$$q_2(= q_{放}) = q_{c-d} = T_2(s_d - s_c)$$

$$q_{net} = q_1 - q_2 = (T_1 - T_2)\Delta s_{ab} = w_{net}$$

$$\eta_c = \frac{(T_1 - T_2)\Delta s_{ab}}{T_1 \Delta s_{ab}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

讨论：

1) $\eta_c = f(T_1, T_2) \quad T_1 \uparrow; T_2 \downarrow \Rightarrow \eta_c \uparrow$

2) $T_1 \neq \infty; \; T_2 \neq 0 \qquad \eta_c < 1$

即 $w_{net} < q_1$ **循环净功小于吸热量，必有放热**q_2。

3) $T_1 = T_2 \quad \eta_c = 0 \quad \Rightarrow$ **第二类永动机不可能制成。**

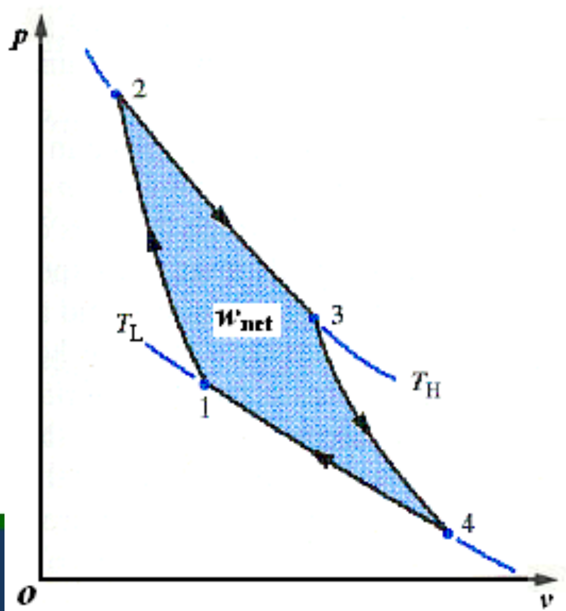
4）**实际循环不可能实现卡诺循环，原因：**

a.**一切过程不可逆；**

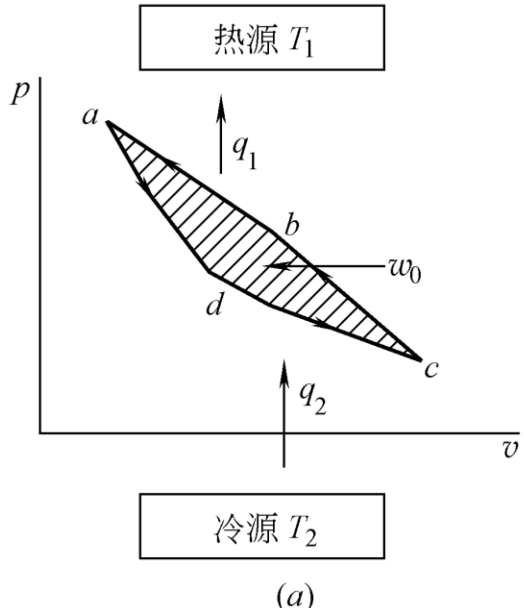
b.**气体实施等温吸热，等温放热困难；**

c.**气体卡诺循环**w_{net}**太小，若考虑摩擦，输出净功极微。**

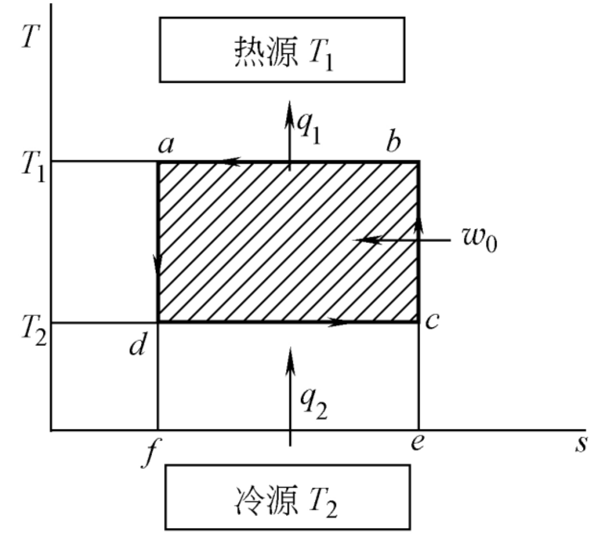
5）**卡诺循环指明了一切热机提高热效率的方向。**



3) 逆向卡诺循环



(a)



(b)

制冷系数:

$$\varepsilon_{1,c}=\frac{q_2}{w_0}=\frac{q_2}{q_1-q_2}=\frac{T_2}{T_1-T_2}$$

$$\varepsilon_{1,c}>=<1 \qquad \left(\begin{matrix} \boldsymbol{T_2}\uparrow \\ \boldsymbol{T_1-T_2}\downarrow \end{matrix}\right) \qquad \varepsilon_{1,c}\uparrow$$

供暖系数:

$$\varepsilon_{2,c}=\frac{q_1}{w_0}=\frac{q_1}{q_1-q_2}=\frac{T_1}{T_1-T_2}$$

$$\varepsilon_{2,c}>1 \qquad \left(\begin{matrix} \boldsymbol{T_1}\downarrow \\ \boldsymbol{T_R-T_0}\downarrow \end{matrix}\right) \qquad \varepsilon_{2,c}\uparrow$$

2.3.4 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，以可逆机的效率为最高。

推论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。

推论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2　**某项专利申请书上提出一种热机，从167 °C的热源接受热量，向7 °C冷源排热，热机每接受1 000 kJ热量，能发出0.12 kW·h 的电力。请判定专利局是否应受理其申请，为什么?**

解：　从申请是否违反自然界普遍规律着手

$$W_{net} = 0.12 \times 3600 = 432\ \text{kJ} < Q_1 = 1\ 000\ \text{kJ}$$

故不违反第一定律

根据卡诺定理，在同温限的两个恒温热源之间工作的热机，以可逆机效率最高

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{(273.15+7)\ \text{K}}{(273.15+167)\ \text{K}} = 0.364$$

$$\eta_c = \eta_{t,max} = \frac{W_{net,max}}{Q_1} \qquad W_{net,max} = \eta_c Q_1 = 0.364 \times 1\ 000\ \text{kJ} = 364\ \text{kJ} < W_{net} = 432\ \text{kJ}$$

违反卡诺定理，所以不可能

或

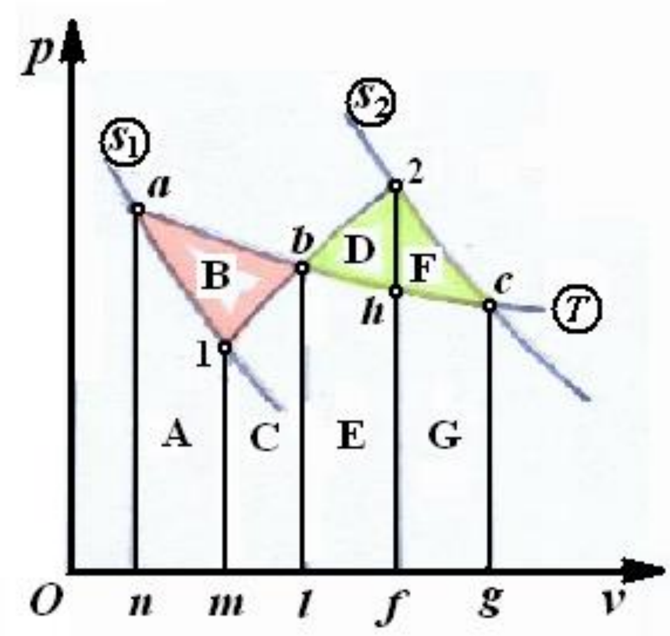
$$\eta_t = \frac{W_{net}}{Q_1} = \frac{432\ \text{kJ}}{1\ 000\ \text{kJ}} = 0.432 > \eta_c$$

违反卡诺定理，所以不可能

2.4.1 熵的导出

1）熵是状态参数的证明

▸可以证明，**任意可逆过程1~2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1-a-b-c-2来替代。**



如图，1-2可用1-*a*（定熵），*a-b-c*（等温）及*c*-2（定熵）代替。

需证明： 1-2及1-*a-b-c*-2的功和热量分别相等。

令面积 $B = D + F$ $\qquad w_{1-2} = C + E + D$

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

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

$$= B + C + E - F = D + F + C + E - F \quad = D + C + E = w_{1-2}$$

又 $\Delta u_{1-2} = \Delta u_{1-a-c-2}$

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

2.4 熵方程和孤立系统熵增原理

▸用一组等熵线分割任意可逆循环，由可逆绝热及等温过程组成的过程替代小循环中的任意过程，考察其热效率

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

考虑到q_2放热，符号为负：

$$\frac{\delta q_{1i}}{T_{H,i}} + \frac{\delta q_{2i}}{T_{L,i}} = 0$$

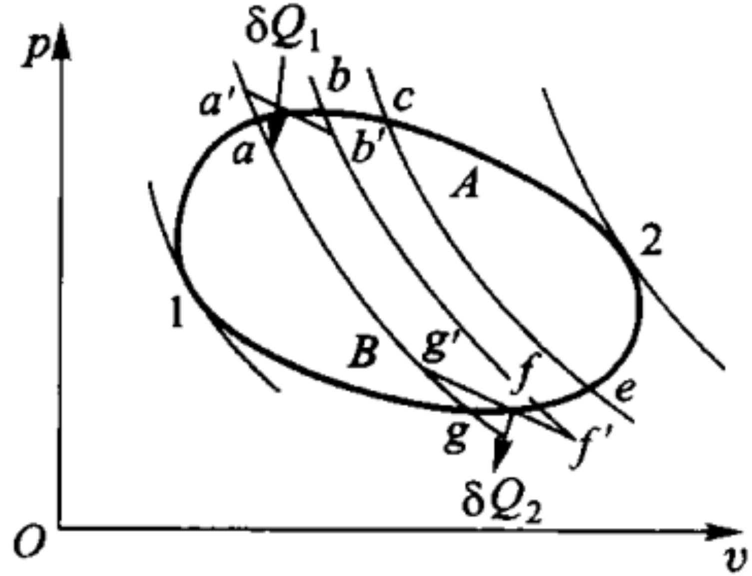


图 2－10 熵参数导出图

$$\frac{\delta q_{1i}}{T_{\mathrm{H},i}}+\frac{\delta q_{2i}}{T_{\mathrm{L},i}}=0 \qquad \frac{\delta q_{1i+1}}{T_{\mathrm{H},i+1}}+\frac{\delta q_{2i+1}}{T_{\mathrm{L},i+1}}=0 \quad \cdots\cdots$$

整个可逆循环 $\sum \frac{\delta q_{1i}}{T_{\mathrm{H},i}}+\sum \frac{\delta q_{2i}}{T_{\mathrm{L},i}}=0$

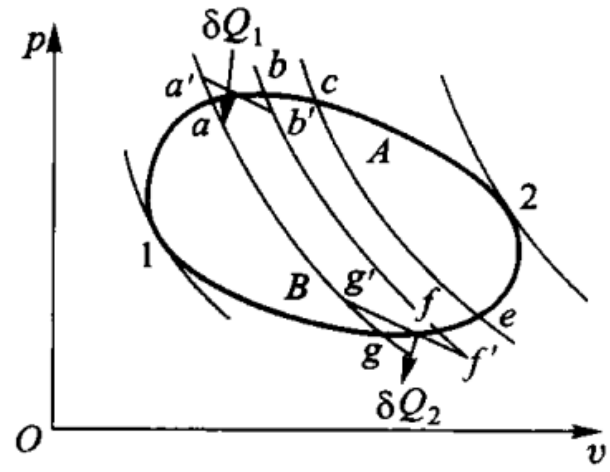
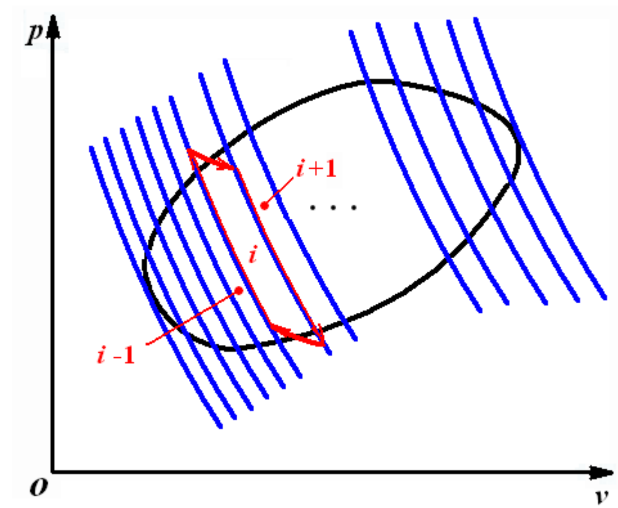


图 2－10　熵参数导出图

令分割循环的可逆绝热线→无穷大，即线间距离→0

$$\int_{1A2}\frac{\delta q_1}{T_{\mathrm{H}}}+\int_{2B1}\frac{\delta q_2}{T_{\mathrm{L}}}=0 \qquad \int_{1A2}\frac{\delta q}{T}+\int_{2B1}\frac{\delta q}{T}=0$$

$$\int_{1A2}\frac{\delta q}{T}=\int_{1B2}\frac{\delta q}{T} \quad \text{or} \quad \oint\frac{\delta q}{T_{\mathrm{r}}}=0 \xrightarrow{\text{可逆}} \oint\frac{\delta q}{T}\bigg|_R=0$$



令 $\mathrm{d}s=\frac{\delta q}{T}\Big|_R \longrightarrow$ 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；

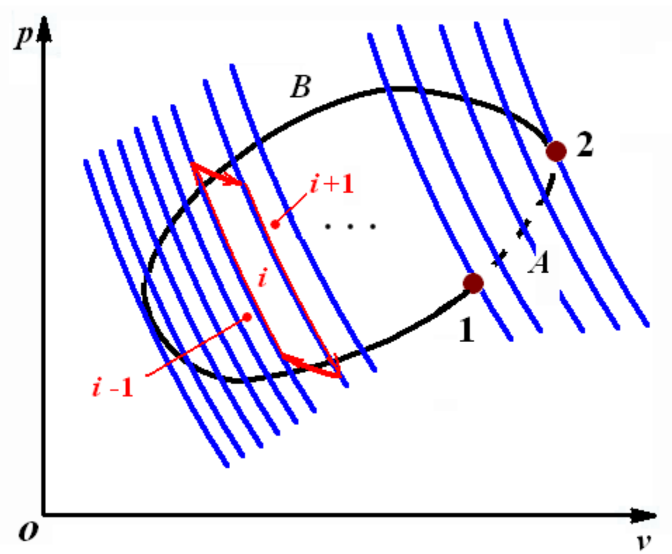
(3) 克劳修斯积分等式， $\oint\frac{\delta q}{T}=0$ （T–**热源温度**）

4. 克劳修斯积分不等式

$$\eta_t = 1 - \frac{\delta q_{2i}}{\delta q_{1i}} < \eta_c = 1 - \frac{T_{2i}}{T_{1i}}$$

用一组等熵线分割任意循环

- 可逆小循环 $\sum \frac{q}{T_r} = 0$
- 不可逆小循环 可导得不可逆循环： $\sum \frac{q}{T_r} < 0$



可逆部分+不可逆部分 $\sum \frac{q}{T_r} < 0$

$$\Rightarrow \oint \frac{\delta q}{T_r} < 0$$ 克劳修斯不等式

结合克劳修斯等式，有

$$\boxed{\Rightarrow \oint \frac{\delta q}{T_r} \le 0}$$

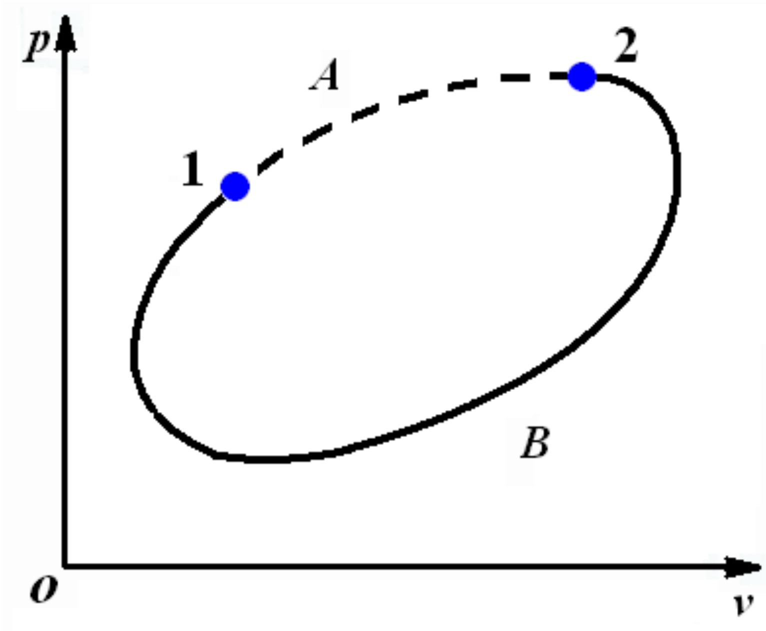
- 可逆 “=”
- 不可逆 “<”

注意：a. T_r是热源温度；

b.工质循环，故 q 的符号以工质考虑。

2.4.2 熵流和熵产

1.热力学第二定律的数学表达式



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

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

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

$$\Delta s_{12} = \int_1^2 \mathrm{d}s > \int_1^2 \frac{\delta q}{T_r} \Longrightarrow \begin{cases} \mathrm{d}s > \dfrac{\delta q}{T_r} \\ 0 > \oint \dfrac{\delta q}{T_r} \end{cases}$$

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

——热力学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 $\Delta s_{12,R} > \Delta s_{12,IR}$

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

2.熵流和熵产

相同过程中：可逆过程 $T\,\mathrm{d}s=\delta q=\mathrm{d}u+\delta w$；不可逆过程 $\delta q^{'}=\mathrm{d}u+\delta w^{'}$

$$\mathrm{d}s=\frac{\delta q}{T}=\frac{\mathrm{d}u+\delta w}{T};\quad \mathrm{d}u=\delta q'-\delta w^{'}$$

$$\Rightarrow\ \mathrm{d}s=\frac{\delta q^{'}}{T}+\frac{\delta w-\delta w^{'}}{T}\quad \Rightarrow\ \mathrm{d}s_{\mathrm{sys}}=\delta s_{\mathrm{f}}+\delta s_{\mathrm{g}}$$

热二律表达式之一

其中

$$\delta s_{\mathrm{f}}=\frac{\delta q^{'}}{T}$$

（热）熵流

- **吸热** “+”
- **放热** “–”
- **绝热** “0”

系统与外界换热造成系统熵的变化。

$$\delta s_{\mathrm{g}}=\frac{\delta w-\delta w^{'}}{T}$$

熵产，非负

- **不可逆** “+”
- **可逆** “0”

系统进行不可逆过程造成作功能力损失使系统熵的增加

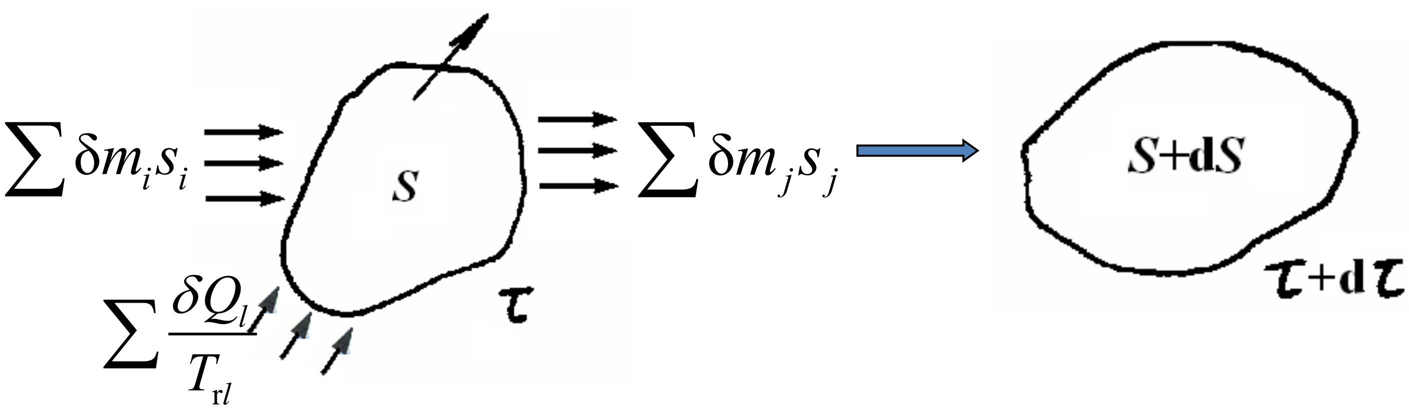
结论：熵产是过程不可逆性大小的度量。

2.4.3 熵方程和孤立系统熵增原理

1.熵方程及其核心

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



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

熵产 δS_{g} 熵增 $\mathrm{d}S$

$$\sum \delta m_i s_i - \sum \delta m_j s_j + \sum \frac{\delta Q_l}{T_{\mathrm{r},l}} + \delta S_{\mathrm{g}} = \mathrm{d}S$$

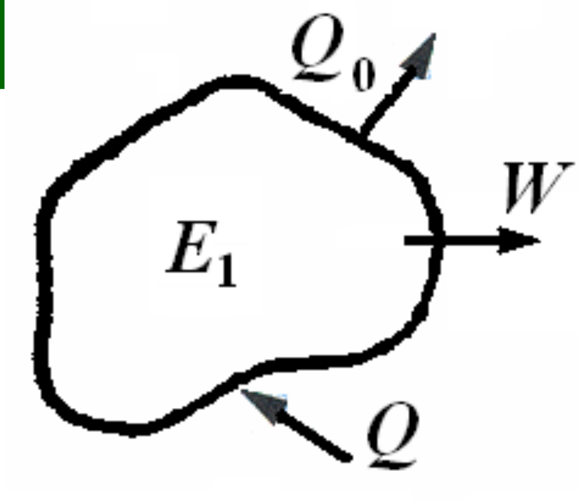
$$\Delta S = \sum \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} (s_i \delta m_i - s_j \delta m_j) + \sum S_{\mathrm{f},l} + S_{\mathrm{g}}$$

熵方程

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），因此熵不守恒，熵产是熵方程的核心。

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



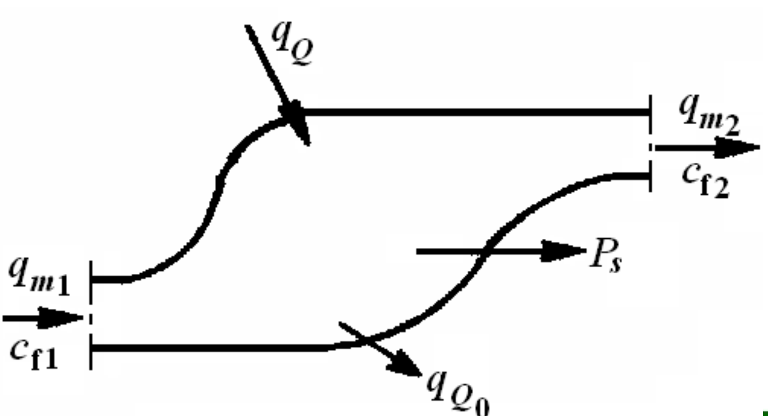
2.闭口系熵方程

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： $q=0 \qquad \Delta s=s_{\mathrm{g}}\geq 0$ $\begin{cases}\text{可逆“=”}\\ \text{不可逆“>”}\end{cases}$

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

$$(s_1-s_2)\delta m+\delta S_{\mathrm{f}}+\delta S_{\mathrm{g}}=0$$

$$s_2-s_1=s_{\mathrm{f}}+s_{\mathrm{g}}$$

绝热稳流开系： $s_{\mathrm{f}}=0$

$$s_2-s_1=s_{\mathrm{g}}\geq 0$$

4.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 $\delta m_i = 0 \quad \delta m_j = 0 \quad \delta Q_l = 0 \quad S_{\mathrm{f}} = 0$

$\boxed{\mathrm{d}S_{\mathrm{iso}} = \delta S_{\mathrm{g}} \geq 0}$ 可逆取“=”，不可逆取“>”

$\Delta S_{\mathrm{iso}} = \Delta S_{g} = \sum_{j} \Delta S_{\mathrm{sub},j}$

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$\Delta S_{iso}=S_g \geq 0$，可作为热力学第二定律 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；

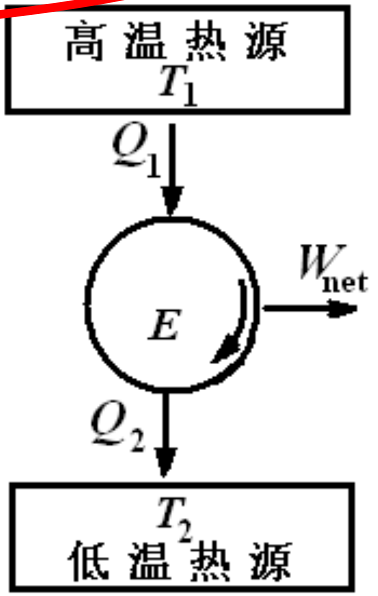
(3) 一切实际过程都不可逆，所以可根据熵增原理判别过程进行的方向；

(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4 **利用孤立系统熵增原理证明下述循环发动机是不可能制成的: 它从167 °C的热源吸热1000 kJ向7 °C的冷源放热568 kJ，输出循环净功432 kJ。**

证明:

取热机、热源、冷源组成闭口绝热系（注意：子系统中热源是失去热量，冷源是得到热量)



$$\Delta s_{热源} = -\frac{1\ 000\ \text{kJ}}{(273.15+167)\ \text{K}} = -2.272\ \text{kJ/K}$$

$$\Delta s_{冷源} = \frac{568\ \text{kJ}}{(273.15+7)\ \text{K}} = 2.027\ \text{kJ/K}$$

$$\Delta s_{热机} = 0$$

$$\Delta s_{iso} = -2.272\ \text{kJ/K} + 2.027\ \text{kJ/K} = -0.245\ \text{kJ/K} < 0$$

所以该热机是不可能制成的

例5 **某次测得 1 mol CO和 0.5 mol O_2在 $p_0 = 1$ atm，$t_0 = 25$ °C下定温定压反应生成1 mol CO_2时，向环境散热283 190 J，反应不作有用功。p_0，t_0 时CO，O_2，CO_2的摩尔熵分别为197.67 J/(mol·K)，205.167 J/(mol·K) 和213.82 J/(mol·K)，请问此次测试数据是否可靠?（环境温度t_0= 25 °C）**

解： 取CO，O2，CO2及环境介质为系统——孤立系

$$\mathrm{CO}+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}=\mathrm{CO_2}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = S_{\mathrm{CO_2}} - \left(S_{\mathrm{CO}} + \frac{1}{2} S_{\mathrm{O_2}} \right) + \Delta S_0$$

$$= 1\ \text{mol} \times 213.82\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)} - [1\ \text{mol} \times 197.67\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$+ 0.5\ \text{mol} \times 205.16\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)}] + \frac{283\ 190\ \text{J}}{(273+25)\ \text{K}} = 863.4\ \text{J/K} > 0$$

所以此测试并不违反第二定律

孤立系统熵增原理对化学反应系统也适用

例6 将0.5kg温度为1200°C的碳钢放入盛有4kg温度为20°C的水的绝热容器中，最后达到热平衡。试求此过程中不可逆引起的熵产。碳钢和水的比热容分别为 $c_{\mathrm{c}}=0.47\,\mathrm{kJ/(kg\cdot K)},\ c_{\mathrm{w}}=4.187\,\mathrm{kJ/(kg\cdot K)}$

解：首先求平衡温度t_{m} $Q_{\mathrm{c}}=m_{\mathrm{c}}c_{\mathrm{c}}(t_{\mathrm{c}}-t_{\mathrm{m}})$ $Q_w=m_wc_w(t_{\mathrm{m}}-t_w)$ $Q_c=Q_w$

$$t_{\mathrm{m}}=\frac{m_cc_ct_c+m_wc_wt_w}{m_cc_c+m_wc_w}=\frac{0.5\times0.47\times1200+4\times4.187\times20}{0.5\times0.47+4\times4.187}=36.3℃$$

水的熵变如何求? 一般情况下： $\Delta S=\int\frac{\delta Q}{T}\xrightarrow{T=const}\frac{1}{T}\int\delta Q=\frac{Q}{T}$

$$\Delta S_w=\int_{T_w}^{T_m}\frac{\delta Q}{T}\xrightarrow{T\neq const}\int_{T_w}^{T_m}\frac{m_wc_w\,\mathrm{d}T}{T}=m_wc_w\ln\frac{T_m}{T_w}=0.907\,\mathrm{kJ/K}$$

碳钢的熵变： $\Delta S_c=\int_{T_c}^{T_m}\frac{\delta Q}{T}=m_cc_c\ln\frac{T_m}{T_c}=-0.367\,\mathrm{kJ/K}$

水和碳钢构成的绝热系统的总熵增，即该过程的熵产：

$$\delta S_{\mathrm{g}}=\Delta S_{ad}=\Delta S_w+\Delta S_c=0.907-0.367=0.54\,\mathrm{kJ/K}>0$$