# 第7章 化工过程的热力学分析

**本章内容**

☐ 7.1 熵流、熵产与熵平衡

☐ 7.2 理想功与损耗功

☐ 7.3 有效能

☐ 7.4 典型化工过程热力学分析

# 7.1 熵流、熵产和熵平衡

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

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

$\begin{cases} 吸热 "+" & 系统与外界 \\ & 换热造成系 \\ 放热 "–" & 统熵的变化。 \end{cases}$

$s_\mathbf{g}$——熵产，非负

$\begin{cases} 不可逆 "+" & 系统进行不可逆过程 \\ & 造成系统熵的增加 \\ 可逆 "0" & \end{cases}$

## 7.1 熵流、熵产和熵平衡

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 → 热迁移 质迁移 造成的 热 质 熵流

$$\sum \delta m_i s_i \qquad \delta W \qquad \sum \delta m_j s_j \qquad S \qquad \tau$$

$$\sum \frac{\delta Q_l}{T_{rl}} \qquad S + dS \qquad \tau + d\tau$$
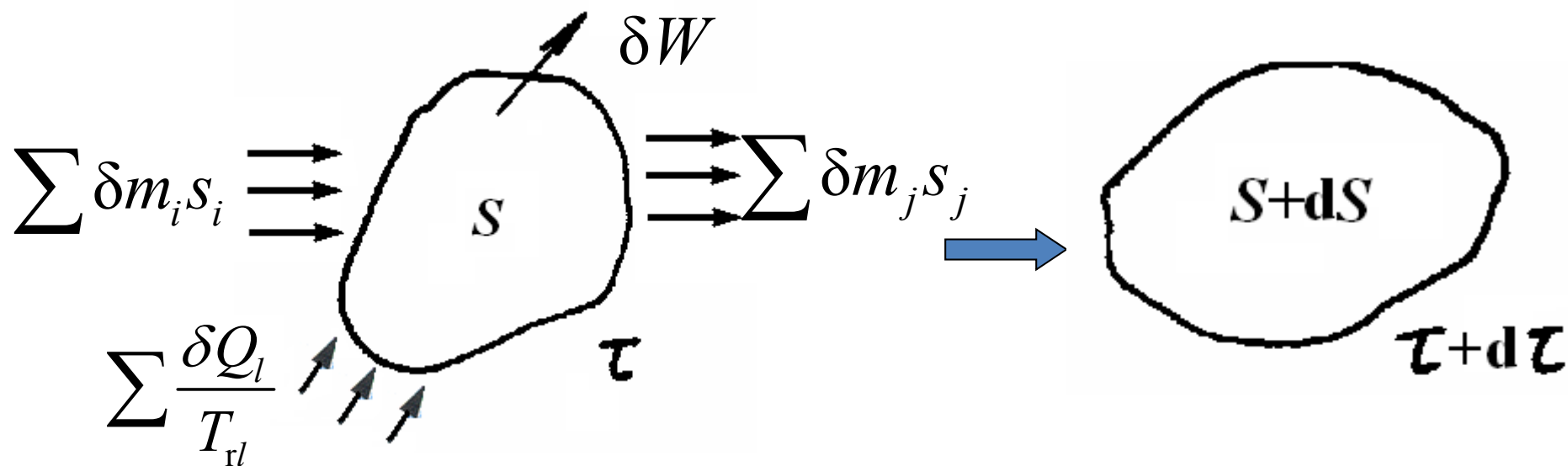
流入 $\quad \sum \delta m_i s_i + \sum \dfrac{\delta Q_l}{T_{r,l}}$ 	流出 $\quad \sum \delta m_j s_j$

熵产 $\quad \delta S_{\mathrm{g}}$ 	熵增 $\quad \mathrm{d}S$

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

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

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：

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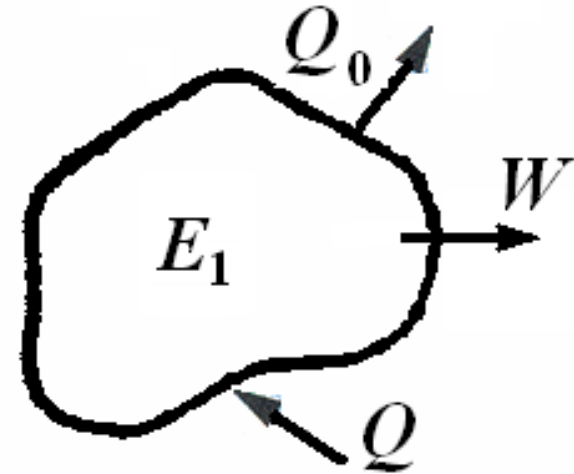
闭口系：

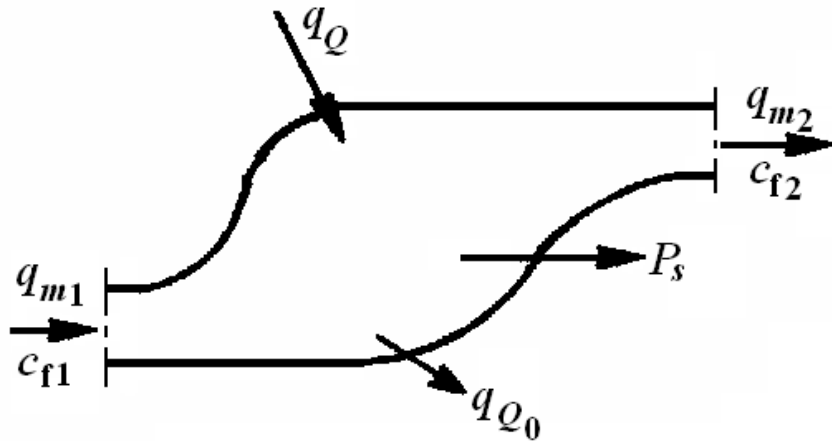$$\delta m_i = 0 \qquad \delta m_j = 0$$

$$\Delta s = s_f + s_g$$

闭口绝热系：

$$q = 0 \qquad \Delta s = s_g \geq 0 \qquad \begin{cases} \text{可逆 "="} \\ \text{不可逆 ">"} \end{cases}$$

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

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：

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

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

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

绝热稳流开系：

$$s_{\text{f}} = 0$$

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

例：**150℃饱和蒸汽从变为150℃饱和水. 环境温度$T_{sur}$=20℃，进出口流量$m_{in}$=$m_{out}$=100kg/s. 计算$\Delta S_g$=?**

−$m_1$ $S_1$ → | condenser | −$m_2$ $S_2$ →

Q

T
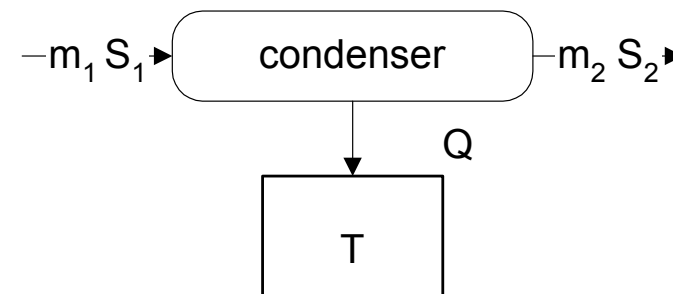
解: 质量平衡式为:    $m_1 = m_2$

由水蒸气表可知：

$H_{m1} = 2746.5 \text{ kJ/kg} = 2746500 \text{ J/kg}, H_{m2} = 632200 \text{ J/kg}$

$S_{m1}$=6837.9  J/(kg·K),  $S_{m2}$=1841.8  J/(kg·K)

热平衡式为:

$$\sum_1^2 m_i H_{mi} + \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = m_2 H_{m2} - m_1 H_{m1} = 100 \times (632200 - 2746500) = -2.1143 \times 10^8 \text{ J/s}$$

熵平衡式为:    $$\sum_i m_i S_{mi} + \sum_i \frac{\mathrm{d}(Q_{R,i}/T_i)}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}(\Delta S_g)}{\mathrm{d}t} = 0$$

re

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta S_g)}{\mathrm{d}t} = -\sum_i m_i S_{mi} - \sum_i \frac{\mathrm{d}(Q_{R,i}/T_i)}{\mathrm{d}t}$$

$$= -(100 \times 6837.9 - 100 \times 1841.8) - \frac{-2.1143 \times 10^8}{293.15}$$

$$= 221624.86 \ \mathrm{J/(K \cdot s)} = 221.62 \ k\mathrm{J/(K \cdot s)}$$
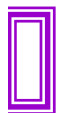
$\because \ \Delta S_g > 0$ 因此，为不可逆过程

如果假设某热机在**150**℃和**20**℃之间运行, 则可回收的热功为:

$$W = Q(1 - \frac{T_L}{T_H}) = -2.1143 \times 10^8 \times (1 - \frac{293}{423}) = -6.50 \times 10^7 \, J$$

例：工质为空气, 进口**1**的状态为(T$_1$=500K, P$_1$=0.1MPa,m$_1$=10kg/s);进口**2**的

状态为( T$_2$=300K, P$_2$=0.1MPa,m$_2$=5kg/s), 经绝热混合过程, 求$\Delta S_g$ = ?

m$_1$,T$_1$,P$_1$,H$_1$,S$_1$

mixer

m$_3$,T$_3$,P$_3$,H$_3$,S$_3$

m$_2$,T$_2$,P$_2$,H$_2$,S$_2$
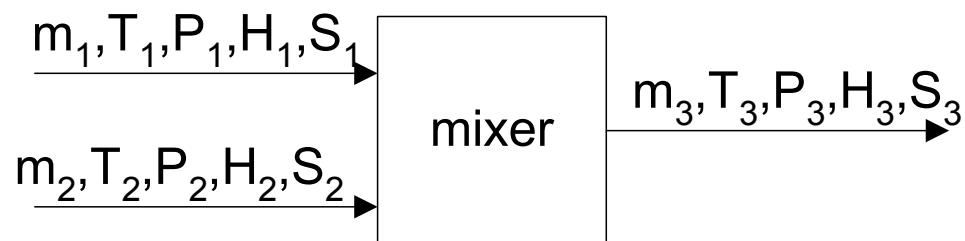
解: 对于理想气体

质量平衡式为: $m_3 = m_1 + m_2 = 15kg/s$

能量平衡式为: $Q = 0, W_s = 0$, 因此, $\sum_1^3 m_i H_{mi} = 0$    $m_1 H_{m1} + m_2 H_{m2} - m_3 H_{m3} = 0$

参考态为: $T_0$=300K, $p_0$=0.1MPa, H$_0$=0, S$_0$=0     $H_{mi} = C_{pm}(T_i - T_0)$

$H_{m1} = 1.01 \times (500 - 300) = 202\text{kJ/kg}$    $H_{m2} = 0, H_{m3} = 1.01 \times (T_3 - 300)$ kJ/kg

$10 \times 202 + 5 \times 0 - 15 \times 1.01 \times (T_3 - 300) = 0$          $T_3 = 433.33K$

熵平衡式为： $S_i = S_0 + \int_{T_0}^{T_i} \frac{C_p}{T} dT - nR \int_{p_0}^{p_i} \frac{dp}{p} = 0 + C_p \ln \frac{T_i}{T_0} - 0$

$$S_{m1} = 1.01 \times \ln \frac{500}{300} = 0.5159 \, kJ/(kg.K) \qquad S_{m2} = 0$$

$$S_{m3} = 1.01 \times \ln \frac{433.33}{300} = 0.3714 \, kJ/(kg.K)$$

**Steady adiabatic process**稳态绝热过程： $\sum_i m_i S_{mi} + \frac{d(\Delta S_g)}{dt} = 0$

$$10 \times 0.5159 + 5 \times 0 - 15 \times 0.3714 + \frac{d(\Delta S_g)}{dt} = 0$$

$$\therefore \frac{d(\Delta S_g)}{dt} = 0.412 \text{ kJ/(K·s)} \qquad 混合过程是不可逆过程！$$

# 7.2 理想功与损耗功

理想功

– 指体系的状态变化以完全可逆过程实现时，理论上可能产生的最大功或者必须消耗的最小功。

– 完全可逆是指：

(1)体系内所有的变化过程必须是可逆的.

(2)体系与温度为$T_0$的环境进行热交换是可逆的。

– 理想功是一个理论的极限值，是实际功的比较标准。

（1）**非流动过程**    $\Delta U = Q + W$

∵过程完全可逆，而且体系所处环境构成了一个温度为**T₀**的恒温热源。    $\therefore Q_R = T_0 \Delta S_{体系}$

可逆功    $W_R = \Delta U - T_0 \Delta S$         $W_{id} \neq W_R$

$P_0 \Delta V$ — 体系与大气交换的功，无法利用，需扣除。

$\therefore$ 理想功    $W_{id} = \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V$

（2）**稳定流动过程**

能量平衡方程    $\Delta H + g \Delta Z + \dfrac{\Delta u^2}{2} = Q + W_s$

$\because Q = T_0 \Delta S$  $\therefore$ 理想功    $W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S + g \Delta Z + \dfrac{\Delta u^2}{2}$

大多数情况    $g \Delta Z \approx 0; \quad \dfrac{\Delta u^2}{2} \approx 0$

理想功    $W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S$

环境的温度

例. 对于水(25℃, 0.1013MPa)→冰(0℃, 0.1013MPa)的过程, 求$W_{id}$=?.

$(\Delta h_{fus})_{273}$=334.7kJ/kg. a) $T_{su}$= 25℃, b) $T_{su}$= -25℃.

解：上述过程只有热量传递 $\quad W_{id} = \Delta H - T_{su}\Delta S$

若忽略压力的影响, 由蒸汽表可得:

$h_1$=104.89kJ·kg$^{-1}$ $\quad$ $s_1$=0.3674kJ·kg$^{-1}$·K$^{-1}$

$h_2$= $\Delta h_{fus}$= -334.7kJ·kg$^{-1}$

$$s_2 = \frac{(\Delta h_{fus})_{273}}{273} = \frac{-334.7}{273} = \text{-1.2260kJ g}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = -334.7 - 104.89 = -439.95\,\text{kJ/kg}$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = -1.2260 - 0.3674 = -1.5934\text{kJ/(kg·K)},$$

a) $T_{su}$= 25℃: $\quad W_{id} = -439.95 - 298 \times (-1.5934) = 34.88\,kJ/kg$

b) $T_{su}$= -25℃: $\quad W_{id} = -439.95 - 248 \times (-1.5934) = -44.78\,kJ/kg$

损耗功——体系在给定状态变化过程中该过程实际功$W_{ac}$与所计算的理想功$W_{id}$的差值：

$$W_L = W_{ac} - W_{id}$$

$$W_{ac} = \Delta H - Q$$

$$W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S_{体系}$$

$$W_L = T_0 \Delta S_{体系} - Q$$

$$\Delta S_{环境} = -Q / T_0$$

$$W_L = T_0 \Delta S_{体系} + T_0 \Delta S_{环境}$$

$$= T_0 \Delta S_{总}$$

$\because \Delta S_{总} \geq 0$ 　　不可逆 $> 0$

　　　　　　　　可逆 $= 0$

$\therefore W_L = T_0 \Delta S_{总} \geq 0$

损耗功：与1）环境温度$T_0$；2）总熵变有关
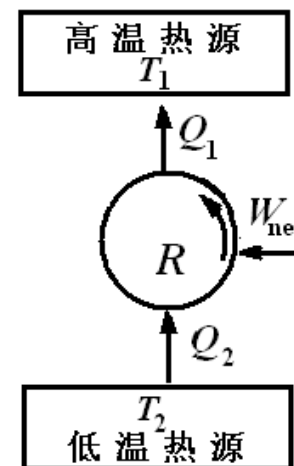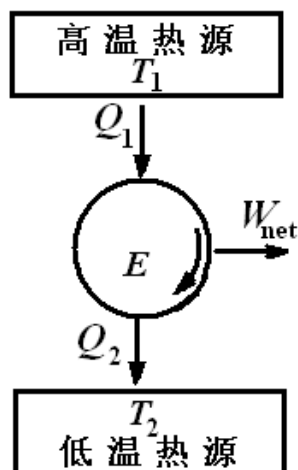
　　过程的不可逆性越大，$\triangle S_{总}$越大，$W_L$就越大，因此应尽可能降低过程的不可逆性。

实际过程的能量利用情况可通过热力学效率 $\eta$ 加以评定.

$$\eta_{产生功} = \frac{W_{ac}}{W_{id}}$$



$$\eta_{消耗功} = \frac{W_{id}}{W_{ac}}$$

例：过热蒸汽(1.57MPa, 484℃)经透平后的乏汽压力为0.0687MPa, 透平的等熵效率为85%, 蒸汽的热损失为7.12kJ/1kg. 环境温度$T_{su}$=20℃. 试求$W_{id}$, $W_{L}$, $\eta_{a}$.

解：由水蒸气表可得，$h_1 = 3428kJ/kg,\ s_1 = 7.488kJ/(kg\cdot K)$

若透平中发生的是等熵过程, 则：$s_2' = s_1 = 7.488kJ/(kg\cdot K),\ P_2 = 0.0687MPa$

故有：$h_2^{'} = 2659kJ/kg \qquad w_R = h_2^{'} - h_1 = 2659 - 3428 = -769kJ/kg$

$w_S = (-769) \times 0.85 = -653.7\ kJ/kg$

$h_2 = h_1 + q + w_S = 3428 - 7.12 - 653.7 = 2767\ kJ/kg$

$s_2 = 7.76\ kJ/(kg.K)$

$W_{id} = \Delta H - T_{su}\Delta S = (2767 - 3428) - 293(7.76 - 7.488) = -740.7kJ/kg$

$W_L = W_S - W_{id} = -653.7 - (-740.7) = 87kJ/kg$

$\eta_a = \dfrac{W_S}{W_{id}} = 1 - \dfrac{W_L}{W_{id}} = (1 - \dfrac{87}{740.7}) = 0.8825 \quad \left(\eta_a = \dfrac{W_S}{W_{id}} = \dfrac{-653.7}{-740.7} = 0.8825\right)$

## 7.3 有效能

- **1、㶲( $E_x$) ——做功的本领。 Exergy**
- **中文别称：有效能、可用能，**

  **英文别称：Available Energy, Availability、**

  **Utilizable Energy**

**定义：任何形式在一定状态下的㶲$E_x$是该体系由所处的状态(P，T)以完全可逆的方式变换为与环境处于平衡的状态($P_0$，$T_0$)时所作出的最大有用功（即理想功）。**

- **2、 㶲 ——不能转变为有用功的那部分能量。**

## 7.3 有效能

**注意定义中：**

（1）由于是理想功，因此过程**完全可逆**。

（2）**基准态**：体系与环境处于平衡的状态$(P_0，T_0)$被称为**基准态或寂态、热力学死态**，**基准态下的$E_x$为0**。

（3）**$E_x$**是一种热力学性质，但它与内能、熵和焓不同，除与始终态有关，还与选定的**平衡态有关**。

（4）**平衡**：热平衡，力平衡，化学平衡，相平衡

（5）能量是用数量来衡量的；㶲是用质量来衡量的
（能级Ω）

- 能级Ω=㶲/总能量

- 高级能级Ω=1（电能、机械能）；低级能级
  Ω=0~1；僵化Ω=0（海水、大气）

- 总能量= 㶲 + 㶲

  Exergy  Axergy

（6）能量仅包含热力学第一定律，㶲而包含了热力
学第一、二定律。

## • 1、稳定流动体系的㶲 **Ex**

稳流系统 $W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S$ (5-41)

$$= (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1)$$

体系由$(P, T) \to (P_0, T_0)$时

$\therefore \quad E_x = -W_{id} = (H - H_0) - T_0(S - S_0)$

- 稳定流动体系的有效能（㶲）$\mathbf{E_x}$

$$E_x = T_0(S_0 - S) - (H_0 - H)$$

比较：

理想功 $W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S$

$$= (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1)$$

- **1.理想功与有效能的区别**

- （1）终态不相同，理想功的终态不确定，而有效能的终态为环境状态；

- （2）研究对象不同，理想功是对两个状态而言，可正可负，而有效能是对某一状态而言，与环境有关，只为正值。

- **2）理想功与有效能的联系**
  当体系从状态**1**到状态**2**时，此过程有效能的变化正好是此过程的理想功。

- 对状态**1** $E_{x1} = T_0(S_0 - S_1) - (H_0 - H_1)$
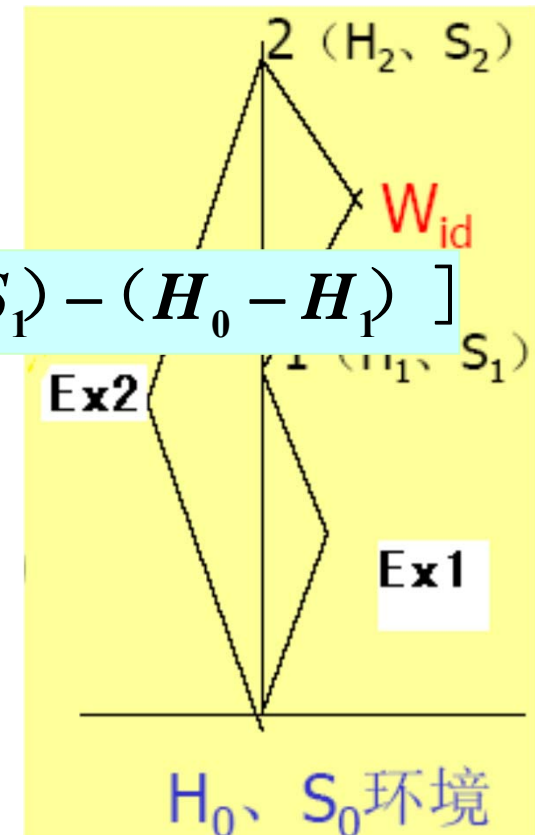
- 对状态**2** $E_{x2} = T_0(S_0 - S_2) - (H_0 - H_2)$

- 有效能变化为

$$\Delta E_{x1\rightarrow2} = T_0(S_0 - S_2) - (H_0 - H_2) - [T_0(S_0 - S_1) - (H_0 - H_1)]$$

$$= T_0(S_1 - S_2) - (H_1 - H_2)$$

$$= (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) = \Delta H - T_0\Delta S$$

$$= W_{id}$$

可效能的计算

㶲
{
1、物理㶲：
- 浓度、组成不变，$T$，$P \rightarrow$ $T_0$，$P_0$引起的㶲变化。
{
  热㶲$E_{xQ}$
  压力㶲$E_{xP}$
}

2、化学㶲：
- $T_0$，$P_0 \rightarrow T_0$，$P_0$，但浓度、组成变化引起的㶲变化。
{
  扩散：浓度变化
  化学反应：组成变化
}

3、功的㶲即是功
4、动能、位能对㶲的贡献可忽略
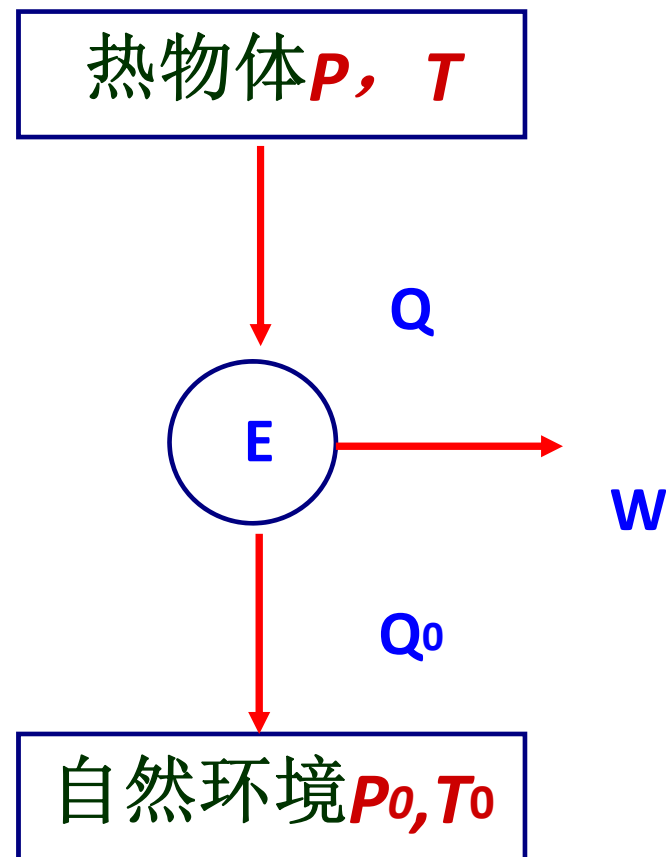}

## 1）热㶲$E_{xQ}$

**A.** 温度为**T**的恒温热源

按卡诺循环所转化的最大功计算

$$E_{xQ} = W_{Carnot} = (1 - \frac{T_0}{T}) \ Q$$

可见温度**T**越接近**T₀**，㶲越小。

**B.** 热量传递为变温过程

$$E_{xQ} = T_0(S_0 - S) - (H_0 - H)$$

$$= T_0 \int_T^{T_0} \frac{C_P}{T} dT - \int_T^{T_0} C_P dT = \int_{T_0}^{T} (1 - \frac{T_0}{T}) \ C_P dT$$

热物体*P，T*

Q

E

W

Q₀

自然环境*P0,T0*

- **2）压力㶲$E_{XP}$**

等温过程   $\Delta H = \int_{P}^{P_0}[V - T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP$        $\Delta S = \int_{P}^{P_0}[-\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP$

$\therefore E_{xp} = T_0(S_0 - S) - (H_0 - H) = T_0\int_{P}^{P_0}[-\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP - \int_{P}^{P_0}[V - T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP$
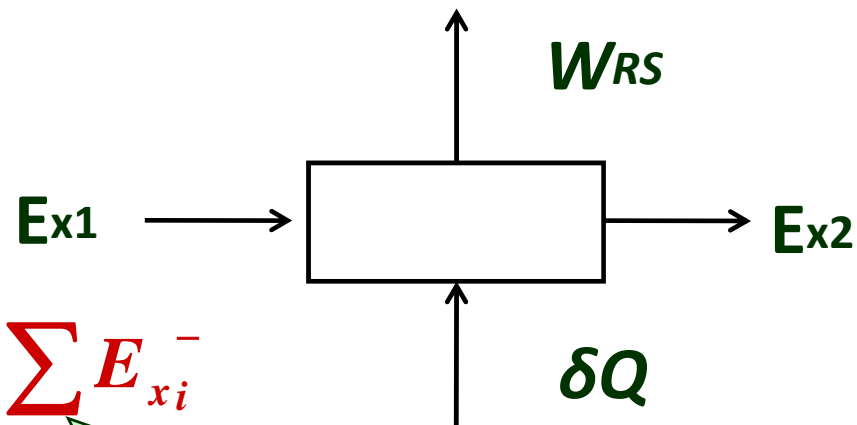
$$= \int_{P_0}^{P}[V - (T - T_0)\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP$$

对于理想气体$V = RT / P$；  $E_{xp} = RT_0 \ln\dfrac{P}{P_0}$

# 1、㶲衡算

## ① 可逆过程

$$E_{x1} + E_{xQ} = E_{x2} + E_{xW}$$

$$\sum E_{xi}^+ = \sum E_{xi}^-$$

进入过程或设备的火用总和

离开过程或设备的火用总和

## ②不可逆过程：

一切不可逆过程伴随着㶲的损失

$$\sum E_{xi}^+ > \sum E_{xi}^-$$

$$\therefore \sum E_{xi}^+ - \sum E_{xi}^- = \sum E_L$$

其中 $\sum E_L$ —火用的损失

$$E_L = T_0 \, \Delta S_t$$

**2、㶲效率**

总㶲效率 $\qquad \eta_{E_X}$

注意 热效率$\eta_Q = \dfrac{Q_T - Q_L}{Q_T}$
区别

$Q_T$ — 总能量

$Q_L$ — 能量损失

$$\eta_{E_X} = \frac{\sum E_x^{-}}{\sum E_x^{+}} \qquad \because \sum E_{xi}^{+} - \sum E_{xi}^{-} = \sum E_L$$

$$= 1 - \frac{\sum E_L}{\sum E_x^{+}} \begin{cases} \end{cases}$$

1、过程完全可逆 $\quad \sum E_L = 0,$ 则 $\eta_{E_X} = 1$

2、过程完全不可逆 $\sum E_L = 1,$ 则 $\eta_{E_X} = 0$

3、过程部分可逆,则$0 < \eta_{E_X} < 1$

$\eta_{E_X}$ 越大，火用利用越大，不可逆性越小

friction----pressure drop----energy consumption

$$dH = TdS + VdP$$

The 1$^{st}$ law:　　$dH = Q + W_s$　　$Q = 0, W_s = 0, then, \Delta H = 0$

$$TdS = -VdP, \quad \Delta S_{sys} = \int_{P_1}^{P_2} -\frac{V}{T} dp \qquad \Delta S_g = \Delta S_t = \Delta S_{sys}$$

$$W_L = T_{su} \Delta S_g = -T_{su} \int_{P_1}^{P_2} \frac{V}{T} dp \qquad \text{Fluid flow in conduit, } \Delta T\downarrow$$

$$W_L = -\frac{T_{su}}{T} V(P_2 - P_1) = \frac{T_{su}}{T} V(P_1 - P_2) \qquad \Delta P \propto u^2, \quad W_L \propto u^2$$

u↓,d↑.　Optimum design.  The pressure drop mitigation research.
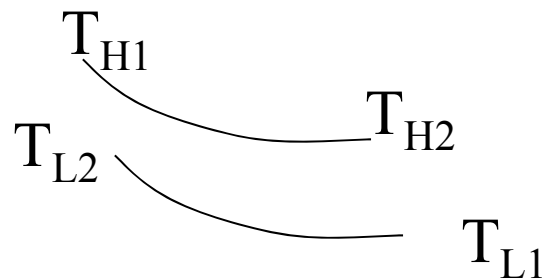
**传热过程**     $W_L$: a). $\Delta T$     b). Heat losses

For heat transfer： $\left|Q_H\right| = \left|Q_L\right|$

$$Q_H\left(1 - \frac{T_{su}}{T_H}\right) = W_{idH}; \qquad Q_L\left(1 - \frac{T_{su}}{T_L}\right) = W_{idL}$$

$$\boxed{\begin{aligned} W_L &= W_S - W_{id} \\ &= -(W_{idH} + W_{idL}) \end{aligned}}$$

$$W_L = -\left\{Q_H\left(1 - \frac{T_{su}}{T_H}\right) + Q_L\left(1 - \frac{T_{su}}{T_L}\right)\right\} = |Q|\left(\frac{T_{su}}{T_L} - \frac{T_{su}}{T_H}\right) = |Q|\frac{T_{su}}{T_H T_L}(T_H - T_L)$$

The thermodynamic mean temperature difference is used when temperatures of the fluids change.

$T_{H1}$

$T_{L2}$      $T_{H2}$

       $T_{L1}$

$$T_H = T_{Hm} = \frac{T_{H2} - T_{H1}}{\ln\left(T_{H2}/T_{H1}\right)}$$

$$T_L = T_{Lm} = \frac{T_{L2} - T_{L1}}{\ln\left(T_{L2}/T_{L1}\right)}$$

例. 对于某换热器, $m_H$=150kg/h, $T_{H1}$=150℃, $T_{H2}$=35℃; $T_{L1}$= 25℃, $T_{L2}$= 110℃,

$C_{PH}$=4.35 kJ/(kg.K), $C_{PL}$=4.69kJ/(kg.K), 忽略热损失, $T_{su}$=298K, $W_L$=? $\eta_a$=?

解: $m_H C_{Pm,H}(T_{H1} - T_{H2}) = m_L C_{Pm,L}(T_{L2} - T_{L1})$

$$m_L = m_H C_{Pm,H}(T_{H1} - T_{H2})/\left[C_{Pm,L}(T_{L2} - T_{L1})\right]$$
$$= 150 \times 4.35 \times (150 - 35)/\left[4.69 \times (110 - 25)\right] = 188.23 kg/h$$

$$W_{idL} = m_L(\Delta H_{mL} - T_{su}\Delta S_{mL})$$
$$= 188.23 \times [4.69 \times (110 - 25) - 298 \times 4.69\ln\frac{383}{298}] = 9021.7 kJ/h$$

$$W_{idH} = m_H(\Delta H_{mH} - T_{su}\Delta S_{mL})$$
$$= 150 \times [4.35 \times (35 - 150) - 298 \times 4.35\ln\frac{308}{423}] = -13345.5 kJ/h$$

$$W_L = W_s - W_{id} = -(W_{idH} + W_{idL}) = 13345.5 - 9021.7 = 4323.8 kJ/h$$

$$\eta_a = \frac{\left|W_{id,L}\right|}{\left|W_{id,H}\right|} = \frac{9021.7}{13345.5} = 0.6760$$

$$W_L = W_S - W_{id}$$

For ideal gases:

$$W_{id(mix)} = T_{su} R \sum_i n_i \ln y_i$$

$$\Delta G^{id} = RT \sum x_i \ln x_i$$

For ideal liquid solution:

$$W_{id(mix)} = T_{su} R \sum_i n_i \ln x_i$$

For non-ideal liquid solution:

$$W_{id(mix)} = \Delta H_m \left( 1 - \frac{T_{su}}{T} \right) n + T_{su} R \sum_i n_i \ln \gamma_i x_i$$

Mixing , spontaneous.

Separation , work required.

For ideal gases:

$$W_{id(sep)} = -T_{su}R\sum_i n_i \ln y_i$$

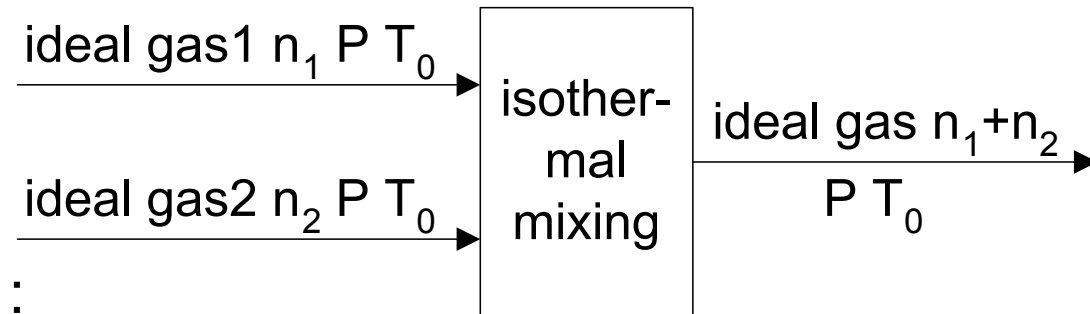For ideal liquid solution:

$$W_{id(sep)} = -T_{su}R\sum_i n_i \ln x_i$$

For non-ideal liquid solution:

$$-W_{id(sep)} = \Delta H_m\left(1-\frac{T_{su}}{T}\right)n + T_{su}R\sum_i n_i \ln \gamma_i x_i$$

Ex.

$W_L=?$ $W_{id}=?$



Solution: after mixing :

$$y_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad y_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\Delta S_g = \sum_j \left( m_j S_{mj} \right)_{out} - \sum_i \left( m_i S_{mi} \right)_{in} - \Delta S_f \qquad \Delta H = Q + W_S$$

$$Q = 0, \ \Delta S_f = 0 \ and \ W_S = 0$$

$$\Delta S_g = \sum_j \left( m_j S_{mj} \right)_{out} - \sum_i \left( m_i S_{mi} \right)_{in} = \left[ \left( S_{1out} - S_{1in} \right) + \left( S_{2out} - S_{2in} \right) \right]$$

$$= \Delta S_1 + \Delta S_2 = -n_1 R \ln \frac{y_1 P}{P} - n_2 R \ln \frac{y_2 P}{P} = -n_1 R \ln y_1 - n_2 R \ln y_2$$

For multi-stream mixing of gases:

$$\Delta S_g = -R \sum_i n_i \ln y_i$$

The lost work for the mixing of ideal gases :

$$W_L = -T_{su} R \sum_i n_i \ln y_i$$

$$W_L = W_S - W_{id} \Big|_{W_s=0} \Rightarrow \qquad W_{id} = -W_L = T_{su} R \sum_i n_i \ln y_i$$

Separation is the reverse process of mixing :

$$W_{id(sep)} = -T_{su} R \sum_i n_i \ln y_i$$

Ex.  25℃、0.10133MPa（1atm）air →pure O2+pureN2 isothermally, isobaricly.  $W_{id}$=?

Solution:

$$W_{id(sep)} = -T_{su} R(0.79 \ln 0.79 + 0.21 \ln 0.21)$$

$$= -(8.314)(298)(-0.5139) = 1273 \; kJ \cdot kmol^{-1}$$

# Home Work

6.48    6.49