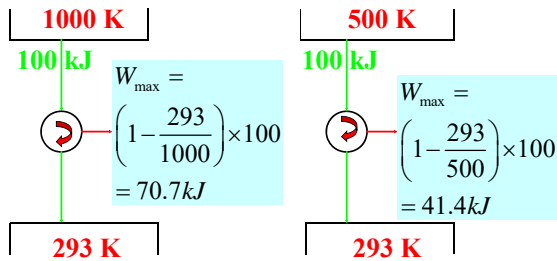


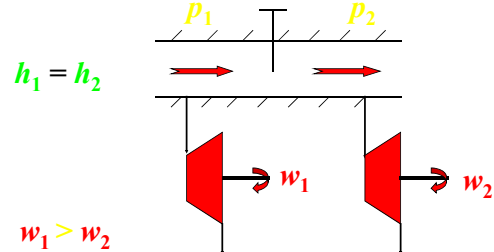
哪个参数才能正确评价能的价值？

热量：



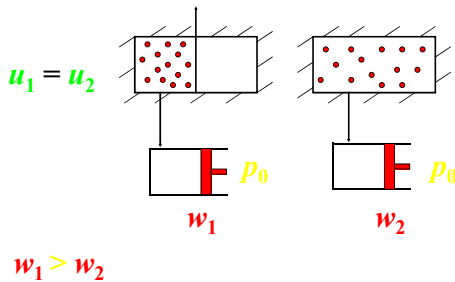
哪个参数才能正确评价能的价值？

焓：



哪个参数才能正确评价能的价值？

内能：



第2篇 能量系统的㊦分析方法

19世纪50年代，克劳修斯在前人研究的基础上，概括而又确切地阐述了热力学的两个基本定律。但由热力学第二定律建立起来的能质概念，长期以来却缺乏理论上的认识，迟迟地未能为工程技术界所接受。直到20世纪50年代，㊦的概念被正式确立，参数㊦获得国际确认，才结束了这种不合理状况，能量的品质概念才为越来越多的人所接受，并开始走向工程应用。

火用的概念是进行㊦值计算和工程㊦分析的理论基础，它不仅完善、丰富了工程热力学的理论，而且对现代能源应用科学产生了深远的影响。

Ex与An

Ex的定义

Ex作功能力

当系统由一任意状态可逆地变化到与给定环境相平衡的状态时，理论上可以无限转换为任何其它能量形式的那部分能量，称为Ex

功

100%相互转换

能量中除了 Ex 的部分，就是 An

三种不同品质的能量

1、可无限转换的能量 (Ex)

理论上可以完全转换为功的能量 — 高级能量

如：机械能、电能、水能、风能

2、不能转换的能量 (An)

理论上不能转换为功的能量

如：环境（大气、海洋）

3、可有限转换的能量 (Ex+An)

理论上不能完全转换为功的能量 — 低级能量

如：热能、焓、内能

第6章 物理熵

6.1 能量和熵

卡诺热机的热效率为

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

当以周围环境为低温热源时，卡诺机的热效率为

$$\eta_c = 1 - \frac{T_0}{T}$$

根据卡诺循环和卡诺定理，引出了热熵和热熵的概念

$$E_{x,Q} = Q(1 - \frac{T_0}{T}) \quad A_{n,Q} = Q \frac{T_0}{T}$$

$$Q = E_{x,Q} + A_{n,Q}$$

我们把在周围环境条件下任一形式的能量中理论上能够转变为有用功的那部分能量称为该能量的熵(exergy)或有效能(available energy)，能量中不能够转变为有用功的那部分能量称为该能量的熵(anergy) 或无效能(unavailable energy)

$$\text{能量} = \text{熵} + \text{熵}$$

引用熵的概念，可以将热力学第一定律表述为：“在任何能量的转换过程中熵和熵的总和保持不变”。

可以将热力学第二定律表述为：“每种能量都是由熵和熵两部分所组成，不可能使熵转变为熵而不引起其它变化”。

对于确定的热力学系统，系统中能量的熵就是系统由该状态可逆地变化到与给定环境状态相平衡时所作的最大有用功。

为了确定不同形式、不同状态能量的作功能力，即确定能量的熵值，需要明确基准状态。

一般以环境状态为基准状态，在该状态下熵值为零。

系统中的能量 E 可分为熵和熵两部分：

$$E = E_x + A_n$$

同样，系统中单位质量的能量 e 可表示为

$$e = e_x + a_n$$

其中， e_x 为单位工质的熵，称为比熵(J/kg)； a_n 为单位工质的熵，称为比熵(J/kg)。

6.2 自然环境和环境状态

1、自然环境

周围自然环境当作一个具有不变压力 p_0 ，不变温度 T_0 和不变化学组成的庞大而静止的物系，即便在接受或放出热量和物质时，其压力、温度和化学组成仍保持不变。称 p_0 为环境压力，称 T_0 为环境温度。

2. 环境状态

任何一个系统与环境处于热力学平衡的状态称为环境状态。

热力学平衡包括热平衡、力平衡和化学平衡。当不涉及化学反应或扩散等系统时，系统可以与环境仅处于力平衡和热平衡，称为不完全热力学平衡。

当研究涉及化学反应系统，此时系统与环境的平衡状态不但涉及力平衡和热平衡，而且还涉及化学平衡，称为完全热力学平衡。

3、物理熵，化学熵

系统所具有的熵也会因基准状态选取不同而具有不同的值。当我们研究的系统是不涉及化学反应和扩散的简单可压缩系统时，常常选取不完全平衡环境状态作为基准状态，此时系统能量所具有的熵称为能量的物理熵。

当我们研究的系统涉及化学反应及扩散时，常取完全平衡状态作为基准状态，此时系统所具有的熵是物理熵和化学熵之和。

系统的能量的化学熵是系统在 p_0, T_0 条件下对于完全平衡环境状态因化学不平衡所具有的熵。

$$\text{对于完全平衡环境状态} \quad E_x = E_{x,ph} + E_{x,ch}$$

$$\text{对于不完全平衡环境状态} \quad E_x = E_{x,ph}$$

6.3 机械熵

1、机械熵

$$E_{x,m} = \frac{1}{2}mc^2 + mgz$$

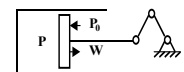


图 2-1-1

2、机械功熵

1)、体积变化功的熵

$$E_{x,w} = W - p_0(V_2 - V_1) \quad e_{x,w} = w - p_0(v_2 - v_1)$$

可逆

$$E_{x,w} = \int_1^2 p dV - p_0(V_2 - V_1) = \int_1^2 (p - p_0) dV \quad e_{x,w} = \int_1^2 (p - p_0) dv$$

$$A_{n,w} = p_0(V_2 - V_1) = \int_1^2 p_0 dV \quad a_{n,w} = p_0(v_2 - v_1) = \int_1^2 p_0 dv$$

2)、轴功和循环功的熵

$$E_{x,w_a} = W_{sh} \quad E_{x,w_0} = W_0$$

6.4 热量熵和冷量熵

1、热量熵及其在T-S图上的表示

$$E_{x,Q} = \int_1^2 \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) = \int_1^2 \eta_c \delta Q \quad A_{x,Q} = \int_1^2 \delta Q \frac{T_0}{T}$$

显然 $Q = E_{x,Q} + A_{x,Q}$

$$e_{x,Q} = \int_1^2 \delta q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$

$$a_{x,Q} = \int_1^2 \delta q \frac{T_0}{T}$$

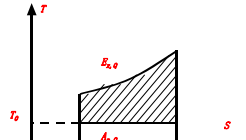
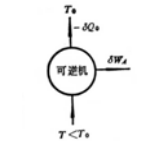


图 2-1-2

2、冷量熵

习惯上将 $T < T_0$ 系统传递的热量称为冷量，即冷量是系统在低于环境温度下通过边界所传递的热量。

因而，冷量熵也就是低于环境温度的热量熵。

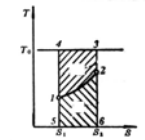


借可逆机计算冷量熵

$$E_{x,Q_L} = W_{A,max} = \int_1^2 \delta Q_L \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$

$$A_{x,Q_L} = Q_L - E_{x,Q_L} = T_0 \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} (S_2 - S_1) = Q_0$$

与热量熵不同，冷量熵流的方向和冷量流的方向是相反的。



冷量熵 E_{x,Q_L} 和 A_{x,Q_L} 在 T-S 图上的表示

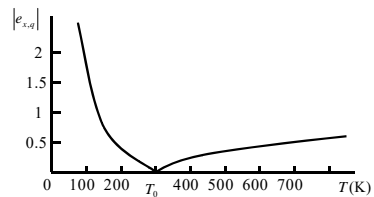
冷量熵也可以写成卡诺系数与该冷量的乘积，即

$$E_{x,Q_L} = \int_1^2 \eta_c \delta Q_L \quad \text{或} \quad e_{x,Q_L} = \int_1^2 \eta_c \delta q_L$$

或 $\delta E_{x,Q_L} = \eta_c \delta Q_L \quad \delta e_{x,Q_L} = \eta_c \delta q_L$

表2-1-1 不同温度 t 和 t_0 下卡诺系数的绝对值 $\left|1 - \frac{T_0}{T}\right|$

t_0 °C °C	0	-50	-100	-150	-200	-250
0	0	0.2241	0.5775	1.2180	2.7341	10.7991
20	0.0732	0.3137	0.6930	1.3804	3.0075	11.6631
40	0.1464	0.4033	0.8085	1.5428	3.2809	12.5270
60	0.2197	0.4929	0.9241	1.7052	3.5543	13.3909



冷量熵和温度 T 的关系

6.5 封闭系统的熵

1、封闭系统的熵 —— 热力学能（内能）熵

任一封闭系统从给定状态以可逆方式转变到环境状态，并只与环境交换热量时所作出的最大有用功称为给定状态下封闭系统的熵。

2、封闭系统熵的表达式

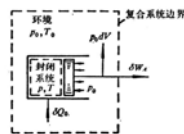
1). 物理模型

2). 推导

由第一定律 $\delta Q = dU + \delta W$

又 $\delta W = \delta W_A + p_0 dV$

故 $\delta Q = dU + \delta W_A + p_0 dV$



计算封闭系统熵的熵图

由第二定律

$$dS_{iso} = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q_0}{T_0} = dS + \frac{\delta Q_0}{T_0} = 0$$

$$\delta Q_0 = -T_0 dS \quad \delta Q = -\delta Q_0 = T_0 dS$$

故有 $T_0 dS = dU + \delta W_{A,max} + p_0 dV$

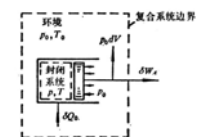
$$\delta W_{A,max} = -dU + T_0 dS - p_0 dV$$

$$E_{x,U} = W_{A,max} = (U - U_0) + p_0 (V - V_0) - T_0 (S - S_0)$$

$$e_{x,U} = (u - u_0) + p_0 (v - v_0) - T_0 (s - s_0)$$

$$A_{x,U} = U - E_{x,U} = U_0 - p_0 (V - V_0) + T_0 (S - S_0)$$

$$a_{x,U} = u_0 - p_0 (v - v_0) + T_0 (s - s_0)$$



计算封闭系统熵的熵图

当封闭系统只与环境交换热量时，从状态1可逆地转变到另一状态2所能作出的最大有用功，可由下式积分求得。

$$\begin{aligned}\delta w_{A,\max} &= -du + T_0 ds - p_0 dv \\ w_{A,\max} &= (u_1 - u_2) + p_0(v_1 - v_2) - T_0(s_1 - s_2) \\ &= [(u_1 - u_0) + p_0(v_1 - v_0) - T_0(s_1 - s_0)] \\ &\quad - [(u_2 - u_0) + p_0(v_2 - v_0) - T_0(s_2 - s_0)] \\ &= e_{x,u1} - e_{x,u2}\end{aligned}$$

在给定环境状态下，封闭系统从初态可逆转变到终态所能作出的最大有用功，只与初、终有关，与具体过程无关，并等于系统内能的减少。

例1 蒸汽贮于具有活塞的汽缸中，膨胀前蒸汽的状态为 $10 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 300°C ，容积为 0.015 m^3 ；膨胀后压力为 $1.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，汽缸容积为 0.075 m^3 。试计算：(1)初态和终态下蒸汽的内能火用；(2)从初态变到终态可能作出的最大有用功；(3)设膨胀过程向环境大气散热 1.0 kJ ，求实际的作功量。设当时环境大气的 $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$ 和 $t_0 = 20^\circ\text{C}$

分析：(1)由 $p_1, t_1, V_1, p_2, V_2, p_0, t_0$ 。查算得： $v_1, h_1, s_1, v_0, h_0, s_0, m, v_2, h_2, s_2$ 。计算 u_1, u_2 和 u_0 。

由 $e_{x,u} = (u - u_0) + p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0)$ 计算 $e_{x,u1}, E_{x,u1}$ 和 $e_{x,u2}, E_{x,u2}$ 。

(2) 蒸汽从初态膨胀到终态可能作出的最大有用功为

$$w_{A,\max} = e_{x,u1} - e_{x,u2} \quad W_{A,\max} = mw_{A,\max}$$

(3) 蒸汽在实际过程中的有用功为

$$w_A = w_{12} - p_0(v_2 - v_1) = q - (u_2 - u_1) - p_0(v_2 - v_1) \quad W_A = mW_A$$

3、封闭系统的火用的特点

1). 封闭系统在 $p-v$ 图上的表示

$$\begin{aligned}e_{x,u} &= w_{A,\max} = (w_A)_s + (w_A)_T = \int_1^m p dv + \int_m^0 p dv - \int_1^0 p_0 dv \\ v_d &= v_1, \int_d^1 p dv = 0, -\int_1^0 p_0 dv = \int_0^d p dv + \int_d^1 p dv \\ e_{x,u} &= \int_1^m p dv + \int_m^0 p dv + \int_0^d p dv + \int_d^1 p dv = \oint p dv\end{aligned}$$

图2-1-7 封闭系统在 $p-v$ 图上的表示

只要证明循环是顺时针方向，则封闭系统的火用(循环功)就具有正值，否则火用为负值。

$$\text{由 } ds = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv$$

$$\text{和 } \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = -1$$

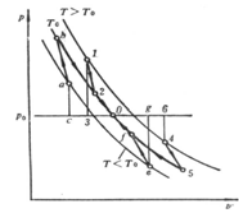
$$\text{可以证明: } \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$$

$$\text{且 } \gamma = c_p / c_v > 1$$

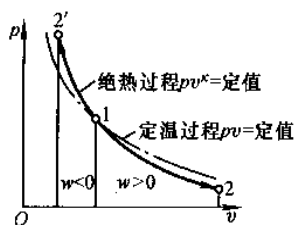
$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \text{ 比 } \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \text{ 陡}$$

$$\text{从而 } e_{x,u} > 0$$

因此，封闭系统的火用的最大特点是恒为正。而热量火用，冷量火用以及下面要涉及的焓火用都不具有这样的特点。



验证封闭系统火用恒为正值 $p-v$ 图



$$pv = \text{const.}$$

$$\left. \frac{dp}{dv} \right|_T = -\frac{p}{v}$$

$$pv^k = \text{const.}$$

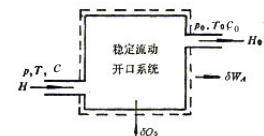
$$\left. \frac{dp}{dv} \right|_s = -k \frac{p}{v}$$

6.6 稳定流动系统的火用

稳定物流从任一给定状态流经开口系统以可逆方式转变到环境状态，并且只与环境交换热量时所能作出的最大有用功定义为稳定流动系统的火用或稳定物流的火用。

1、稳定流动系统火用的计算式

1). 物理模型



计算稳定流动系统火用的物理模型图

2). 稳定流动系统的计算式

$$\delta Q = dH + \frac{1}{2} mdc^2 + mgdz + \delta W_A$$

$$\delta Q = -\delta Q_0 = T_0 dS$$

$$T_0 dS = dH + \frac{1}{2} mdc^2 + mgdz + \delta W_{A,m}$$

$$\delta W_{A,max} = -dH + T_0 dS - \frac{1}{2} mdc^2 - mgdz$$

$$E_{x,H} = W_{A,max} = H - H_0 - T_0(S - S_0) + \frac{1}{2} mc^2 + mgz$$

$$e_{x,H} = h - h_0 - T_0(s - s_0) + \frac{1}{2} c^2 + gz$$

$$A_{x,H} = H_0 + T_0(S - S_0) \quad a_{x,H} = h_0 + T_0(s - s_0)$$

$$E_{x,H} = H - H_0 - T_0(S - S_0) \quad e_{x,H} = h - h_0 - T_0(s - s_0)$$

计算稳定流动系统的图

西安交通大学 热与流体研究中心

2、稳流工质所作的最大有用功

在除环境外没有与其它热源交换热量的条件下，稳定物流从状态1以可逆方式变化到状态2所能作出的最大有用功

$$\delta W_{A,max} = -dH + T_0 dS - \frac{1}{2} mdc^2 + mgdz$$

$$(W_{A12})_{max} = E_{x,H_1} - E_{x,H_2}$$

$$= (H_1 - H_2) - T_0(S_1 - S_2) + \frac{1}{2} m(c_1^2 - c_2^2) + mg(z_1 - z_2)$$

$$(w_{A12})_{max} = (h_1 - h_2) - T_0(s_1 - s_2) + \frac{1}{2} (c_1^2 - c_2^2) + g(z_1 - z_2)$$

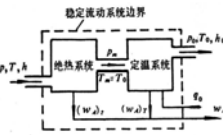
当不计或忽略进出口动能差，位能差时，有

$$(w_{A12})_{max} = (h_1 - h_2) - T_0(s_1 - s_2)$$

西安交通大学 热与流体研究中心

3、推导稳流焓的其它途径

1).



计算稳定流动系统的图

$$(w_A)_s = h - h_m$$

$$(w_A)_T = T_0(s_0 - s_m) - (h_0 - h_m)$$

$$w_{A,max} = (w_A)_s + (w_A)_T = h - h_0 - T_0(s - s_0) = e_{x,h}$$

当计及宏观动力和位能时，只需要上式右边增加动能和位能即可。

西安交通大学 热与流体研究中心

稳定物流在上的表示

2).

$$\delta W_{A,d} = \delta Q - dH$$

$$\delta Q_0 + \delta W_{A,b} = \delta Q$$

$$\frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q_0}{T_0} = 0$$

可得：

$$\delta W_{A,b} = \delta Q - T_0 \frac{\delta Q}{T} = \delta Q - T_0 dS$$

$$\delta W_{A,max} = \delta W_{A,d} - \delta W_{A,b} = -dH + T_0 dS$$

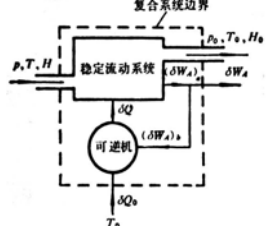
即

$$W_{A,max} = H - H_0 - T_0(S - S_0) = E_{x,H}$$

$$w_{A,max} = h - h_0 - T_0(s - s_0) = e_{x,h}$$

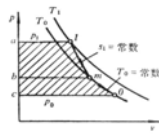
计算稳定物流的图

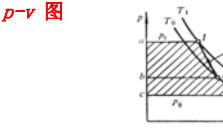
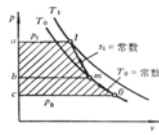
西安交通大学 热与流体研究中心



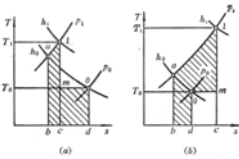
4、稳流焓的图示

1). $p-v$ 图



稳定物流在上的表示

2). $T-s$ 图



稳定物流在上的表示

西安交通大学 热与流体研究中心

3. $h-s$ 图

$$e_{x,H} = h - h_0 - T_0(s - s_0)$$

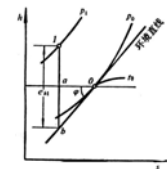
$$\tan \varphi = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_{p_0} = T_0$$

线段 $lb =$ 线段 $la +$ 线段 ab

$=$ 线段 $la +$ 线段 $0a \times \tan \varphi$

线段 $lb = h_1 - h_0 + T_0(s_0 - s_1)$

$$= h_1 - h_0 - T_0(s_1 - s_0) = e_{x,H1}$$



稳定物流在上的表示

西安交通大学 热与流体研究中心

例2 设有一空气绝热透平，空气的初状态为 $6 \times 10^5 \text{Pa}$ 、 200°C 和宏观速度为 160m/s ；出口状态为 10^5Pa 、 40°C 和 80m/s 。试求：(1) 空气在进口和出口状态下的焓火用；(2) 透平的实际输出功；(3) 透平能够作出的最大有用功。取比热容为 $c_p = 1.01 \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ，环境大气状态为 10^5Pa 和 17°C 。

解 (1)
$$e_{x,H1} = h_1 - h_0 - T_0(s_1 - s_0) = c_p(T_1 - T_0) - T_0 \left(c_p \ln \frac{T_1}{T_0} - R_g \ln \frac{p_1}{p_0} \right)$$
$$= 1.01 \times (473 - 290) - 290 \times \left(1.01 \times \ln \frac{473}{290} - \frac{8.314}{29} \times \ln \frac{6}{1} \right)$$
$$= 190.3 \text{kJ/kg}$$

同理可得 $e_{x,H2} = 0.87 \text{kJ/kg}$

(2)
$$w_A = h_1 - h_2 + \frac{1}{2}(c_1^2 - c_2^2)$$
$$= 1.01 \times (473 - 313) + \frac{1}{2} \times (160^2 - 80^2) \times 10^{-3} = 171.2 \text{kJ/kg}$$

(3)
$$w_{A,\max} = e_{x,H1} - e_{x,H2} + \frac{1}{2}(c_1^2 - c_2^2)$$
$$= 190.3 - 0.87 + \frac{1}{2} \times (160^2 - 80^2) \times 10^{-3} = 199 \text{kJ/kg}$$

6.7 理想气体的焓火用

$$e_{x,H} = h - h_0 - T_0(s - s_0)$$

对于理想气体
$$h - h_0 = \int_{T_0}^T c_p dT \quad s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p dT}{T} - R_g \ln \frac{p}{p_0}$$

故
$$e_{x,H} = \int_{T_0}^T c_p dT + T_0 \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} - R_g T_0 \ln \frac{p}{p_0}$$

1、温度焓和压力焓

$$e_{x,H} = e_{x,H}(T) + e_{x,H}(p)$$

$$e_{x,H}(T) = \int_{T_0}^T c_p dT + T_0 \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} = \int_{T_0}^T \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) c_p dT$$

$$e_{x,H}(p) = -R_g T_0 \ln \frac{p}{p_0} = R_g T_0 \ln \frac{p_0}{p}$$

2、温度焓与压力焓之应用

$$\Delta e_{x,H} = \Delta e_{x,H}(T) + \Delta e_{x,H}(p)$$

$$\Delta e_{x,H}(p) = R_g T_0 \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \Delta e_{x,H}(T) = \int_{T_1}^{T_2} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) c_p dT$$

1). 定压过程

$$\Delta e_{x,H}(p) = 0 \quad c_p dT = \delta q_p$$

$$\Delta e_{x,H} = \Delta e_{x,H}(T) = \int_{T_1}^{T_2} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) c_p dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \delta q_p = e_{x,Q}$$

在任意气体的定压过程中 $q_p = \Delta h$ ，从而有

$$\Delta e_{x,H} = h_2 - h_1 - T_0(s_2 - s_1) = q_p - T_0(s_2 - s_1) = e_{x,Q}$$

2. 定温或初、终态温度相同的过程

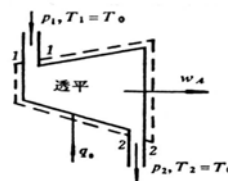
$$\Delta e_{x,H}(T) = 0$$

故
$$\Delta e_{x,H} = \Delta e_{x,H}(p) = R_g T_0 \ln \frac{p_2}{p_1}$$

由第一定律

$$w_A = q_0 = R_g T_0 \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$|\Delta e_{x,H}(p)| = R_g T_0 \ln \frac{p_1}{p_2}$$



理想气体在透平中定温膨胀

3). 利用 s_0^T 建立理想气体热力性质表

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} - R_g \ln \frac{p}{p_0}$$

温度焓的概念 $s_0^T = \int_0^T c_p \frac{dT}{T} = f(T)$

$$s_2 - s_1 = s_0^T - s_0^T - R_g \ln \frac{p_2}{p_1} = \int_0^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - \int_0^{T_1} c_p \frac{dT}{T} - R_g \ln \frac{p_2}{p_1}$$
$$= \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - R_g \ln \frac{p_2}{p_1}$$

定熵过程
$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{R_g} \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} = \frac{1}{R_g} \left(\int_0^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - \int_0^{T_1} c_p \frac{dT}{T} \right)$$
$$= \frac{1}{R_g} (s_0^T - s_0^T)$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{1}{R_g} \int_0^T c_p \frac{dT}{T} = \frac{1}{R_g} s_0^T \quad p_R = \frac{p}{p_0} = e^{\frac{s_0^T}{R_g}} = \varphi(T)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{p_2/p_0}{p_1/p_0} = \frac{p_{R2}}{p_{R1}}$$

例3 设有一空气绝热透平，空气的初状态为 $6 \times 10^5 \text{Pa}$ 、 200°C 和宏观速度为 160m/s ；出口状态为 10^5Pa 、 40°C 和 80m/s 。试用气体热力性质表计算空气透平作定熵膨胀时：(1) 透平出口空气温度；(2) 温度火用、压力火用和焓火用的变化；(3) 透平所作有用功。

解 从文献[4]附表8查得： $p_R = 6.909$ ， $s_0^T = 7.163 \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ， $h_1 = 475.4 \text{kJ/kg}$ 。

(1)
$$p_{R2} = p_R \frac{p_1}{p_2} = 6.909 \times \frac{1}{6} = 1.152$$

查算得： $t_2 = 11.5^\circ\text{C}$ ， $h_2 = 284.76 \text{kJ/kg}$ ， $s_0^T = 6.6494 \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$

$$\Delta e_x(T) = h_2 - h_1 - T_0(s_0^T - s_0^T) = \dots = -41.74 \text{kJ/kg}$$

$$\Delta e_x(p) = R_g \ln \frac{p_2}{p_1} = -148.97 \text{kJ/kg}$$

$$\Delta e_{x,H} = \Delta e_x(T) + \Delta e_x(p) = -190.71 \text{kJ/kg}$$

$$\Delta e_x = \Delta e_{x,H} + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) = 190.71 + \frac{1}{2} \times (80^2 - 160^2) = -200.31 \text{kJ/kg}$$

(3)
$$w_A = h_1 - h_2 + \frac{1}{2}(c_1^2 - c_2^2) = \dots = 200.3 \text{kJ/kg}$$

6.8 焓熵图和焓焓图

1、焓熵图

环境温度对焓值的修正线

$$T_0' : e'_x = h - h_0' - T_0'(s - s_0')$$

$$T_0 : e_x = h - h_0 - T_0(s - s_0)$$

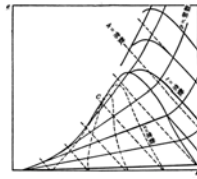
$$\delta e_x = e'_x - e_x = s(T_0 - T_0') + h_0 - h_0' - T_0 s_0 + T_0 s_0' = s(T_0 - T_0') + B$$

对于水蒸气，在不同环境温度下焓值的修正公式为

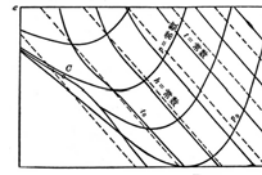
$$\delta e_{x10} = 10s - 0.76 \quad \delta e_{x20} = 20s - 3.00$$

$$\delta e_{x30} = 30s - 6.67 \quad \delta e_{x40} = 40s - 11.71$$

$$e_x = e'_x - \delta e_x$$



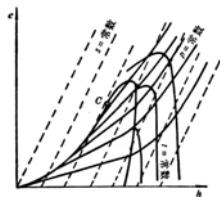
水蒸气焓熵图



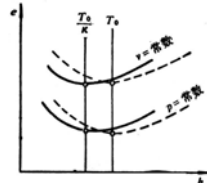
$T_c < T_a$ 的流体的焓焓图

上图为临界温度低于环境温度的物质的焓焓图。

2、焓焓图



水蒸气的焓焓图



理想气体的焓焓图

第7章 化学焓和燃料焓

7.1 化学焓与基准物体系

1、化学焓的概念

$$E_X = E_{X,ph} + E_{X,ch}$$

$$E_{X,ch} = E_{X,R} + E_{X,D}$$

2、完全平衡态——基准物的几种体系简介

一般基准物有如下特点与要求：

1. 每种元素都有相应的基准物，基准物体系包括研究物质中所有元素的基准物；
2. 基准物的焓值为零；
3. 各种基准物均是环境（大气，海洋，地表等）中可能存在的物质，且在不耗功条件下，由环境不断供应；
4. 不能从基准物的任何结合中获得有用功，即各种基准物之间不会自发进行化学反应并作出有用功；
5. 当有两种以上的物质可取基准物时，应优先选取自然界中相对丰富和经济的物质，即以价廉易得者为宜。

7.1.1 龟山—吉田体系（模型）

- (1) 环境温度 $T_0 = 298.15\text{K}$ ，环境压力 $1\text{atm} = 0.101325\text{MPa}$ 。
- (2) 空气含有的各元素以空气相应的组成气体为基准物，以饱和湿空气的摩尔成分为基准物的成分，如表2-4-1所示，如：C以 CO_2 为基准物其摩尔成分为0.0003。
- (3) 其它元素，则以含该元素最稳定的纯物质为基准物，如H，以液相 H_2O 为基准物；Ca以 CaCO_3 为基准物等。

1atm、298.15K下环境空气（饱和湿空气）的组成及纯组分的扩散焓

组分	N_2	O_2	H_2O	CO_2	Ar	He	Ne
摩尔成分	0.7560	0.2034	0.0312	0.0003	0.0091	0.0000052	0.000018
分压力 atm	0.7560	0.2034	0.0312	0.0003	0.0091	0.0000052	0.000018
10^6Pa	0.7660	0.2061	0.0316	0.0003	0.0092	0.0000052	0.000018
扩散焓, kJ/mol	0.6917	3.9528	8.5853*	20.108	11.677	30.160	27.082

*为理想气体 H_2O 的值，液态水的扩散焓用为零。

7.1.2 Szargut体系（模型）

- (1) 环境温度，压力同龟山—吉田模型；
- (2) 无论是空气含有的各元素，还是其它元素，其对应的基准物都取自天然物质；
- (3) 基准物的成分（浓度）采用它用在自然界中的平均成分（浓度）。

除龟山—吉田和Szargut体系外，还有Sassmem体系和Riekert体系等。

7.2 化学反应的最大有用功及其计算

7.2.1、化学反应的最大有用功

$$Q = \Delta H + W_A$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + \Delta S_g = \frac{Q}{T} + \Delta S_{iso} \quad Q = T\Delta S - T\Delta S_{iso}$$

$$W_A = -(\Delta H - T\Delta S) - T\Delta S_{iso} \quad W_{A,max} = -(\Delta H - T\Delta S)$$

定温 $W_{A,max} = -[\Delta H - \Delta(TS)] = -[(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)]$

$$= -(G_2 - G_1) = -\Delta G$$

7.2.2、化学标准状态和标准生成自由焓

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T_s \Delta S_f^0$$

7.3 气体的扩散

1、气体的扩散

把 p_0, T_0 下的气体可逆定温地转变到其在环境空气中的分压力 p_i^0 时所作出的最大有用功称为该气体的扩散。

2、气体扩散的计算

$$E_{X,D} = W_{A,max} = -\Delta G = -(\Delta H - T_0 \Delta S)$$

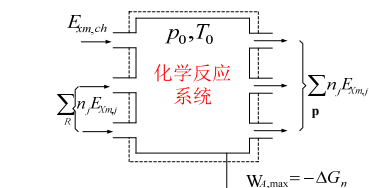
$$\Delta H = c_p \Delta T = 0$$

$$\text{故 } E_{X,D} = T_0 \Delta S = -mR_g T_0 \ln \frac{p_i^0}{p_0}$$

$$e_{x,D} = -R_g T_0 \ln \frac{p_i^0}{p_0} = -R_g T_0 \ln x_i^0$$

$$E_{xm,D} = -R T_0 \ln \frac{p_i^0}{p_0} = -R T_0 \ln x_i^0$$

7.4 化学反应的计算模型



$$E_{xm, ch} + \sum n_j E_{xm, j} = W_{A, max} + \sum n_j E_{X, j}$$

$$E_{xm, ch} = W_{A, max} + \sum n_j (E_{X, j})_n - \sum n_j (E_{X, j})_n$$

$$= -\Delta G + \sum n_j (E_{X, j})_n - \sum n_j (E_{X, j})_n$$

7.5 燃料的化学

1、定义

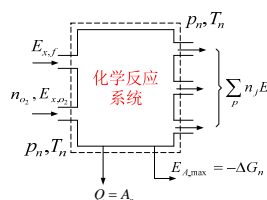
p_0, T_0 下的燃料与氧气一起稳定流经化学反应系统时，以可逆方式转变到完全平衡的环境状态所能作出的最大有用功称为燃料的化学，简称燃料，用 $E_{X,f}$ 表示。

2、热力学模型与燃料的计算

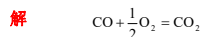
$$E_{X,f} + n_{O_2} E_{X,O_2} = W_{A, max} + \sum n_j E_{X, j}$$

$$(E_{X, f})_n = -\Delta G_n + \sum n_j (E_{X, j})_n - n_{O_2} (E_{X, O_2})_n$$

$$= -(\Delta H_n - T_n \Delta S_n) + \sum n_j (E_{X, j})_n - n_{O_2} (E_{X, O_2})_n$$



例1 计算1摩尔CO氧化反应的标准生成自由焓变化。



由附表2查得标准生成自由焓：

$$(\Delta G_f^0)_{CO} = -137.4 \text{ kJ/mol}; (\Delta G_f^0)_{O_2} = 0; (\Delta G_f^0)_{CO_2} = -394.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_n = (\Delta G_f^0)_{CO_2} - \left[(\Delta G_f^0)_{CO} + \frac{1}{2} (\Delta G_f^0)_{O_2} \right] = -394.6 - (-137.4) = -257.2 \text{ kJ/mol}$$

或由同一表查得：标准生成焓分别为：

$$(\Delta H_f^0)_{CO} = -110.6 \text{ kJ/mol}; (\Delta H_f^0)_{CO_2} = -393.8 \text{ kJ/mol}; (\Delta H_f^0)_{O_2} = 0$$

标准绝对熵分别为：

$$S_{CO}^0 = 198 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}; S_{CO_2}^0 = 213.8 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}; S_{O_2}^0 = 205.2 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\text{则: } \Delta H_n = (\Delta H_f^0)_{CO_2} - \left[(\Delta H_f^0)_{CO} + \frac{1}{2} (\Delta H_f^0)_{O_2} \right] = -393.6 - (-110.6) = -283 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_n = S_{CO_2}^0 - \left(S_{CO}^0 + \frac{1}{2} S_{O_2}^0 \right) = 213.8 - (198 + 0.5 \times 205.2) = -86.8 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G_n = (\Delta H_n - T_n \Delta S_n) = [-283 - 298.15 \times (-0.0868)] = -257.1 \text{ kJ/mol}$$

例2 计算CO燃料的标准化学

解：由例题1知， $\Delta G_n = -257.1 \text{ kJ/mol}$ ，

而查表知，氧的扩散 $E_{X,O_2} = 3.95 \text{ kJ/mol}$ ，

CO_2 的扩散 $E_{X,CO_2} = 20.1 \text{ kJ/mol}$

于是，CO燃料的标准化学为：

$$(E_{X,CO})_n = -\Delta G_n + n_{CO_2} (E_{X,CO_2})_n - n_2 (E_{X,O_2})_n$$

$$= -(257.1) + 20.1 + 0.5 \times 3.95$$

$$= 275.2 \text{ kJ/mol}$$

7.5.2、温度修正

当环境温度变化较大时，燃料化学焓由下式计算：

$$E_{x,f} = \sum_P n_j (E_{x,j}) - n_{O_2} (E_{x,O_2}) - \Delta G$$

式中 E_{x,O_2} 和 $E_{x,j}$ 为 p_0 、 T_0 下气体的扩散焓

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H_n - T_0 \Delta S_n$$

$$\text{或} \quad \Delta G = \Delta G_n - (T_0 - T_n) \Delta S_n$$

即认为反应焓和反应熵随环境温度变化不大，仍用标准状态数据，即有 $\Delta H = \Delta H_n$ ， $\Delta S = \Delta S_n$ 。在式中 ΔS_n 相当于环境温度改变1K时反应自由焓(吉布斯函数)的变化量。

7.5.3 一些近似公式介绍

$$E_{x,f} = Q_h$$

$$E_{x,f} = 0.95 Q_h$$

$$\text{对于液体燃料: } E_{x,f} = 0.975 Q_h$$

$$\text{对于固体燃料: } E_{x,f} = Q_h + r w(H_2O)$$

当燃料的元素分析值已知时，建议近似公式为：

$$\text{对于液体燃料: } E_{x,f} = Q_h \left(1.0038 + 0.1365 \frac{w(H)}{w(C)} + 0.0308 \frac{w(O)}{w(C)} + 0.0104 \frac{w(S)}{w(C)} \right)$$

$$\text{对于固体燃料: } E_{x,f} = Q_h \left(1.0064 + 0.1519 \frac{w(H)}{w(C)} + 0.0616 \frac{w(O)}{w(C)} + 0.0429 \frac{w(S)}{w(C)} \right)$$

式中， $w(C)$ 、 $w(H)$ 、 $w(O)$ 、 $w(S)$ 为燃料中碳、氢、氧、硫的质量成分。

7.6 元素和化合物的化学

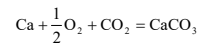
7.6.1 利用基准反应

所谓基准反应是这样一种反应：一种非基准物质（包括元素，单质和化合物）与一种或几种基准物在 p_0 、 T_0 下发生化学反应，而反应物生成物均为 p_0 、 T_0 下的纯物质（基准物），如表2-4-2为某些元素的基准反应和基准物的摩尔成分。

表2-4-2 一些元素的基准反应、基准物以及基准物的浓度

元素	基准反应	基准物	基准物浓度（摩尔分数）
C	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ (气)	CO_2 (气), O_2	0.0003, 0.2034
H ₂	$H_2 + O_2/2 \rightarrow H_2O$ (液)	O_2 , H_2O (液)	0.2034, 1
Fe	$Fe + 3O_2/4 \rightarrow Fe_2O_3/2$ (固)	O_2 , Fe_2O_3 (固)	0.2034, 1
Si	$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ (固)	O_2 , SiO_2 (固)	0.2034, 1
Ti	$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$ (固)	O_2 , TiO_2 (固)	0.2034, 1
Ca	$Ca + O_2/2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3$	O_2 , CO_2 , $CaCO_3$	0.2034, 0.0003, 1

例3 用下列基准反应求取Ca的化学焓



$$\text{解: } (E_{x, Ca})_n = (E_{x, CaCO_3})_n - \frac{1}{2} (E_{x, O_2})_n - (E_{x, CO_2})_n - \Delta G$$

由附表3中查得：

$$(\Delta G_f^0)_{CO_2} = -394.6 \text{ kJ/mol}, (\Delta G_f^0)_{CaCO_3} = -1129.51 \text{ kJ/mol}$$

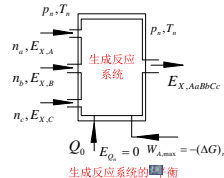
$$(E_{x, O_2})_n = 3.95 \text{ kJ/mol}, (E_{x, CO_2})_n = 20.11 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_n = (\Delta G_f^0)_{CaCO_3} - (\Delta G_f^0)_{CO_2} = -1129.51 + 394.6 = -734.91 \text{ kJ/mol}$$

$$(E_{x, Ca})_n = 0 - \frac{1}{2} \times 3.95 - 20.11 + 734.91 = 721.83 \text{ kJ/mol}$$

7.6.2 利用生成反应系统求取化合物的标准化学焓

模型如图所示。

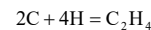


$$(E_{x, A_a B_b C_c})_n = n_a (E_{x, A})_n + n_b (E_{x, B})_n + n_c (E_{x, C})_n + (\Delta G_f^0)_{A_a B_b C_c}$$

式中 $(\Delta G_f^0)_{A_a B_b C_c}$ 是化合物 $A_a B_b C_c$ 的标准生成自由焓，可由表直接查取。

例4 试求 C_2H_4 的标准化学焓

解： C_2H_4 的生成反应方程式为：



$$\text{附表1: } (E_{x, C})_n = 410.81 \text{ kJ/mol}, (E_{x, H})_n = 117.69 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{附表2: } (\Delta G_f^0)_{C_2H_4} = 68.17 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} (E_{x, C_2H_4})_n &= 2(E_{x, C})_n + 4(E_{x, H})_n + (\Delta G_f^0)_{C_2H_4} \\ &= 2 \times 410.81 + 4 \times 117.69 + 68.17 \\ &= 1360.55 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

7.6.3 环境温度系数

设元素或化合物的化学 ϵ_i 随环境温度按直线变化, 即

$$(E_{X,i})_0 = \epsilon_i T_0 + \alpha_i$$

$$(E_{X,i})_n = (E_{X,i})_n + \epsilon_i (T_0 - T_n)$$

则
$$\epsilon_i = \frac{(E_{X,i})_0 - (E_{X,i})_n}{T_0 - T_n} = \frac{(E_{X,i})_n - (E_{X,i})_0}{25}$$

大气中所含元素、单质或化合物, O_2, N_2, CO_2 等

$$\epsilon_i = \frac{-RT_0 \ln(x_i^0)_0 + RT_n \ln(x_i^0)_n}{25}$$

$p_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 273.15 \text{ K}$ 下环境空气 (饱和湿空气) 的组成及其纯组分环境温度系数

组分	N_2	O_2	H_2O	CO_2	Ar	He	Ne
摩尔成分	0.7757	0.2086	0.00603	0.0003	0.0093	0.0000054	0.0000185
分压力 atm	0.7757	0.2086	0.0060	0.0003	0.0093	0.0000054	0.000018
10^5 Pa	0.7860	0.2114	0.0061	0.0003	0.0095	0.0000055	0.000019
扩散焓, kJ/mol	0.5768	3.5595	116.074*	184.221	10.6234	27.5458	24.6887
环境温度系数 J/mol·K	4.596	15.73	-120.5*	67.44	42.14	104.6	95.73

*为理想气体 H_2O 的值。液态水的值为零。

对于其它任意元素和化合物, 可以借助基准反应方程, 利用反应的 ΔG 平衡方程求之。如 $C + O_2 = CO_2$

$$(E_{X,C})_0 = (E_{X,CO_2})_0 - (E_{X,O_2})_0 - \Delta G_0$$

$$(E_{X,C})_n = (E_{X,CO_2})_n - (E_{X,O_2})_n - \Delta G_n$$

$$\epsilon_C = \frac{(E_{X,C})_0 - (E_{X,C})_n}{T_0 - T_n}$$

$$= \frac{(E_{X,CO_2})_0 - (E_{X,CO_2})_n}{T_0 - T_n} - \frac{(E_{X,O_2})_0 - (E_{X,O_2})_n}{T_0 - T_n} - \frac{\Delta G_0 - \Delta G_n}{T_0 - T_n}$$

$$= \epsilon_{CO_2} - \epsilon_{O_2} + \Delta S_n$$

式中, 反应熵: $\Delta S_n = -\frac{\Delta G_0 - \Delta G_n}{T_0 - T_n} = S_{CO_2}^0 - S_C^0 - S_{O_2}^0$

$$\frac{\Delta G_0 - \Delta G_n}{T_0 - T_n} = -\frac{(\Delta H_0 - T_0 \Delta S_0) - (\Delta H_n - T_n \Delta S_n)}{T_0 - T_n}$$

$$= -\frac{(\Delta H_0 - \Delta H_n) - T_0 \Delta S_0 + T_n \Delta S_n}{T_0 - T_n}$$

$$= \frac{\Delta G_0 - \Delta G_n}{T_0 - T_n} = \frac{(T_0 - T_n) \Delta S_n}{T_0 - T_n} = \Delta S_n$$

例 5 试求碳元素化学 ϵ_C 的环境温度系数及 $t_0 = 0^\circ \text{C}$ 时碳元素的化学 ϵ_C 。已知 $t_n = 25^\circ \text{C}$ 时, $(E_{X,C})_n = 410.81 \text{ kJ/mol}$ 。

解、由表 7-3 得: $\epsilon_{CO_2} = 67.44 \times 10^{-3} \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$, $\epsilon_{O_2} = 15.73 \times 10^{-3} \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$

$$S_{CO_2}^0 = 213.8 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}, S_{O_2}^0 = 205.2 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}, S_C^0 = 5.698 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

于是: $\Delta S_n = 213.8 - 205.2 - 5.698 = 2.902 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$

$$\epsilon_C = \epsilon_{CO_2} - \epsilon_{O_2} + \Delta S_n = 67.44 \times 10^{-3} - 15.73 \times 10^{-3} + 2.90 \times 10$$

$$= 54.61 \times 10^{-3} \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$$

$t_0 = 0^\circ \text{C}$ 时碳元素的化学 ϵ_C 为

$$(E_{X,C})_{0^\circ \text{C}} = (E_{X,C})_n + (T_0 - T_n) \epsilon_C$$

$$= 410.81 + 0.05461 \times (0 - 25)$$

$$= 409.4 \text{ kJ/mol}$$

与 $(E_{X,C})_n$ 相比, 差 1.37 kJ/mol , 或 $1.37/410.81 = 0.33\%$

例 6 试求 C_2H_4 化学 $\epsilon_{C_2H_4}$ 的环境温度系数, 并求 $t_0 = 10^\circ \text{C}$ 时, C_2H_4 的化学 $\epsilon_{C_2H_4}$ 。已知 $(E_{X,C_2H_4})_n = (E_{X,f})_{C_2H_4} = 1360.6 \text{ kJ/mol}$ 。

解 C_2H_4 的生成反应为: $2C + 2H_2 = C_2H_4$

已知: $\epsilon_C = 54.61 \times 10^{-3} \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$, $\epsilon_{H_2} = 15.73 \times 10^{-3} \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$,
 $S_{C_2H_4}^0 = 219.6 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, $S_C^0 = 5.698 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, $S_{H_2}^0 = 130.67 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$

于是: $\Delta S_n = S_{C_2H_4}^0 - 2S_C^0 - 2S_{H_2}^0 = 219.6 - 2 \times 5.698 - 2 \times 130.67 = -53.14 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$

C_2H_4 化学 $\epsilon_{C_2H_4}$ 的环境温度系数为:

$$\epsilon_{C_2H_4} = 2\epsilon_C + 2\epsilon_{H_2} - \Delta S_n = 2 \times (54.61 - 171.1) \times 10^{-3} + 53.14 \times 10^{-3}$$

$$= -179.8 \times 10^{-3} \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$$

$t_0 = 10^\circ \text{C}$ 时, C_2H_4 的化学 $\epsilon_{C_2H_4}$ 为:

$$(E_{X,C_2H_4})_{10} = (E_{X,C_2H_4})_n + (T_0 - T_n) \epsilon_{C_2H_4}$$

$$= 1360.6 + (10 - 25) \times (-179.8 \times 10^{-3})$$

$$= 1360.6 + 2.70 = 1363.3 \text{ kJ/mol}$$

与 $(E_{X,C_2H_4})_n$ 相比, 差 2.70 kJ/mol , 或 $2.70/1360.6 = 0.198\%$ 。

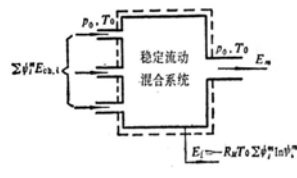
7.7 混合气体的 ΔG

7.7.1 混合气体的 ΔG

$$E_{X,chl} = \sum x_i^m E_{X,chl} + E_{X,L}$$

式中 $x_i^m = p_i^m / p_0$

$$E_{X,L} = RT_0 \sum x_i^m \ln x_i^m$$



混合系统的 ΔG 平衡

$$E_{X,m} = E_{X,phm} + E_{X,chl}$$

$$= (H - H_0)_m - T_0 (S - S_0)_m + E_{X,chl}$$

$$= \sum x_i^m [(H - H_0)_i - T_0 (S - S_0)_i] + \sum x_i^m E_{X,chl} + RT_0 \sum x_i^m \ln x_i^m$$

$$E_{X,m} = \sum x_i^m E_{X,i} + RT_0 \sum x_i^m \ln x_i^m$$

7.7.2 可燃混合气体燃料的 ΔG

可燃混合气体是几种可燃纯气体, 如 H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 等, 和一些不可燃气体, CO_2 , N_2 , O_2 等的混合物。

例 7 设城市煤气的组成为 $x_{CO} = 0.10$, $x_{H_2} = 0.45$, $x_{CH_4} = 0.35$, $x_{C_2H_4} = 0.04$, $x_{CO_2} = 0.02$, $x_{O_2} = 0.02$, $x_{N_2} = 0.02$ 。试求在 p_0 、 T_0 下煤气燃料的标准化学 ΔG 。(设 $p_0 = 1 \text{ atm} = 1.0132 \times 10^5 \text{ Pa}$, $t_0 = 25^\circ \text{C}$)

解:
$$E_{X,chl} = \sum x_i^m E_{X,chl} + RT_0 \sum x_i^m \ln x_i^m$$

$$= (0.10 \times 275.5 + 0.45 \times 235.4 + 0.35 \times 830.7 + 0.04 \times 1360.6$$

$$+ 0.02 \times 20.1 + 0.02 \times 3.95 + 0.02 \times 0.69) + 8.314 \times (273 + 25)$$

$$\times 10^{-3} \times (0.10 \times \ln 0.1 + 0.45 \times \ln 0.45 + 0.35 \times \ln 0.35$$

$$+ 0.04 \times \ln 0.04 + 3 \times 0.02 \times \ln 0.02)$$

$$= 479.14 + (-3.27) = 475.87 \text{ kJ/mol}$$

7.8 燃气的 熵

1、燃气

燃料在适量空气下完全燃烧时的燃气，由 CO_2 ， H_2 ， O_2 ， H_2O 和 N_2 等组成

2、燃气的 熵

$$E_{X,m} = E_{X,phm} + E_{X,shm}$$

$$E_{X,shm} = \sum x_i^m E_{X,Di} + RT_0 \sum x_i^m \ln x_i^m \quad E_{X,Di} = -RT_0 \ln x_i^0$$

式中， $x_i^0 = x_i \frac{p_0 - p_i(T_0)}{p_0}$ ， $x_{\text{H}_2\text{O}}^0 = p_s / p_0$

$$E_{X,phm} = -RT_0 \sum x_i^m \ln x_i^0 + RT_0 \sum x_i^m \ln x_i^m$$

$$\text{由 } x_i^m = \frac{p_i^m}{p_0} \text{ 和 } x_i^0 = \frac{p_i^0}{p_0} \quad E_{X,shm} = RT_0 \sum x_i^m \ln \frac{p_i^m}{p_i^0}$$

$$E_{X,phm} = (H - H_0)_m - T_0(S - S_0)_m$$

$$E_{X,m} = E_{X,phm} + E_{X,shm} = (H - H_0)_m - T_0(S - S_0)_m + RT_0 \sum x_i^m \ln \frac{x_i^m}{x_i^0} \\ = \sum x_i^m [(H - H_0)_i - T_0(S - S_0)_i] + RT_0 \sum x_i^m \ln \frac{p_i^m}{p_i^0}$$

例8 已知燃气的摩尔成分或容积成分为 $x_{\text{CO}_2}=0.104$ ， $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.0992$ ， $x_{\text{O}_2}=0.0518$ ， $x_{\text{N}_2}=0.745$ 。设当时环境大气的 $p_0=10^5 \text{ Pa}$ ， $t_0=15^\circ\text{C}$ ，试求 p_0 、 T_0 下燃气的 熵。

解： $t_0=15^\circ\text{C}$ 时，水蒸气的饱和压力 $p_s=0.01704 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

$$x_{\text{N}_2}^0 = x_{\text{N}_2} \frac{p_0 - p_s}{p_0} = 0.745 \times \frac{1 - 0.01704}{1} = 0.7323$$

同理， $x_{\text{O}_2}^0 = 0.2064$ ， $x_{\text{Ar}}^0 = 0.0092$ ， $x_{\text{CO}_2}^0 = 0.0003$ ， $x_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.0170$

$$E_{X,shm} = R_M T_0 \sum x_i^m \ln \frac{x_i^m}{x_i^0} = 8.314 \times (273 + 15) \\ \times \left(0.104 \times \ln \frac{0.104}{0.0003} + 0.0992 \times \ln \frac{0.0992}{0.0170} + 0.0518 \times \ln \frac{0.0518}{0.2064} \right. \\ \left. + 0.745 \times \ln \frac{0.745}{0.7323} \right) = 1651.4 \text{ kJ/kmol}$$

7.9 湿空气的 熵

1、定义

任意压力 p ，温度 T ，相对湿度为 ϕ 的湿空气，可逆地变化到规定环境状态（ p_0 、 T_0 和 ϕ_0 ）所能作出的最大有用功，称之为该状态（ p 、 T 和 ϕ ）所具有的 熵。

2、湿空气 熵 的计算

$$E_{X,shm} = \sum x_i^m E_{X,Di} + RT_0 \sum x_i^m \ln x_i^m$$

$$x_v^0 = \frac{\phi_0 p_s(T_0)}{p_0} \quad x_a^0 = 1 - x_v^0$$

$$x_v = \frac{\phi p_s(T)}{p_0} \quad x_a = 1 - x_v$$

$$E_{X,shm} = RT_0 \left[x_v \ln \frac{x_v}{x_v^0} + (1 - x_v) \ln \frac{1 - x_v}{1 - x_v^0} \right]$$

$$E_{X,m} = E_{X,phm} + E_{X,shm} = x_v [(H - H_0)_v - T_0(S - S_0)_v] + (1 - x_v) [(H - H_0)_a - T_0(S - S_0)_a] + RT_0 \left[x_v \ln \frac{x_v}{x_v^0} + (1 - x_v) \ln \frac{1 - x_v}{1 - x_v^0} \right]$$

例 9：设当地当时环境湿空气的温度为 15°C ，相对湿度为 40%。试求温度为 60°C 和相对湿度为 50% 的实际湿空气的 熵。环境压力 $p_0 = 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，干空气的摩尔比热容 $c_{p,a} = 29.09 \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)}$ ，水蒸气的摩尔比热容 $c_{p,v} = 33.64 \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)}$ 。

解 设 $t_0=15^\circ\text{C}$ ， $\phi_0=0.40$ ， $t=60^\circ\text{C}$ ， $\phi=0.50$ 。

由水蒸气表查得： $p_s(15^\circ\text{C})=0.01704 \times 10^5 \text{ Pa}$ ， $p_s(60^\circ\text{C})=0.19919 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

$$x_v^0 = \phi_0 p_s(15^\circ\text{C}) / p_0 = \frac{0.4 \times 0.01704}{1.0132} = 0.00673 \quad ; \quad x_v = \phi p_s(60^\circ\text{C}) / p_0 = \frac{0.5 \times 0.1992}{1.0132} = 0.0983$$

$$E_{X,m} = x_v \left[C_{p,v}(T - T_0) - T_0 \left(C_{p,v} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \right) \right] \\ + (1 - x_v) \left[C_{p,a}(T - T_0) - T_0 \left(C_{p,a} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \right) \right] + RT_0 \left[x_v \ln \frac{x_v}{x_v^0} + (1 - x_v) \ln \frac{1 - x_v}{1 - x_v^0} \right] \\ = 0.0983 \times \left[33.64 \times (60 - 15) - (273 + 15) \times 33.64 \times \ln \frac{273 + 60}{273 + 15} \right] \\ + (1 - 0.0983) \times \left[29.09 \times (60 - 15) - 288 \times 29.09 \times \ln \frac{273 + 60}{273 + 15} \right] \\ + 8.314 \times 288 \times \left[0.0983 \times \ln \frac{0.0983}{0.00673} + (1 - 0.0983) \times \ln \frac{1 - 0.0983}{1 - 0.00673} \right] \\ = 516.51 \text{ J/mol}$$

第8章 熵损失和 熵 平衡方程式

8.1 不可逆过程和 熵 损失

1、热力学第二定律的实质

可将 熵 转变为 熵 是不可能的”作为热力学第二定律的表述。

2、 熵 与不可逆过程

$$\text{能量} = \text{熵} + \text{熵}$$

可逆过程： 能量（恒量）= 熵（恒量）+ 熵（恒量）

不可逆过程： 能量（恒量）= 熵 + 熵 ↑

8.2 熵平衡方程与 熵 损失

能量： 入 - 出 = 增量

熵： （入 + 产） - 出 = 增量

熵： 流入系统的 熵 - （流出系统的 熵 + 熵 损失） = 系统 熵 的增量

入 - （出 + 熵 损失） = 增量

8.3 几种典型的不可逆 熵 损失

8.3.1、有限温差传热过程

$$|\delta Q_H| = \delta Q_L = \delta Q$$

$$|\delta E_{X,Q_H}| = \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right)$$

$$\delta E_{X,Q_L} = \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_L} \right)$$

有限温差下的传热系统

$$\delta E_{X,L} = |\delta E_{X,Q_H}| - \delta E_{X,Q_L} = T_0 \delta Q \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right) > 0$$

熵法：

$$\Delta S_g = dS_{\text{iso}} = \delta Q \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right)$$

$$dI = T_0 dS_g = T_0 \delta Q \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right)$$

8.3.2 有摩擦耗散的熵损失

$$\delta E_{X,L} = \delta W_A - \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) = \delta Q \frac{T_0}{T} = \delta W_A \frac{T_0}{T} > 0$$

8.3.3 绝热节流过程引起的熵损失

$$\Delta S_{ad} = S_2 - S_1 > 0$$

$$I = T_0 \Delta S_g = T_0 \Delta S_{ad} = T_0 (S_2 - S_1)$$

$$E_{X,L} = E_{X,H_1} - E_{X,H_2} = H_1 - H_2 - T_0 (S_1 - S_2)$$

由 $H_1 - H_2 = 0$

$$E_{X,L} = T_0 (S_2 - S_1) = I$$

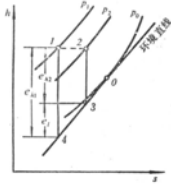
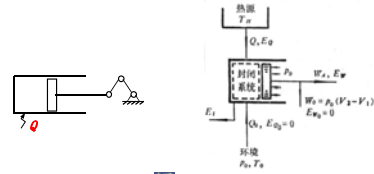


图2-2-2 绝热节流的熵损失

8.4 闭口系统的熵平衡方程与熵损失

8.4.1 热力学模型与熵平衡方程式



封闭系统的熵平衡

$$Q = \Delta U + W$$

或

$$E_{X,Q} - (E_{X,W} + E_{X,L}) = \Delta E_{X,U}$$

$$E_{X,Q} = E_{X,W} + (E_{X,U_2} - E_{X,U_1}) + E_{X,L}$$

$$E_{X,L} = E_{X,Q} + (E_{X,U_1} - E_{X,U_2}) - E_W = E_{X,Q} - \Delta E_{X,U} - W_A$$

$$E_{X,Q} = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right) \delta Q \quad E_{X,W} = W_A = W - p_0 (V_2 - V_1)$$

$$W_A = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right) \delta Q + E_{X,U_1} - E_{X,U_2} - E_{X,L}$$

$$W_{A,max} = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right) \delta Q + E_{X,U_1} - E_{X,U_2}$$

$$W_A = W_{A,max} - E_{X,L} \quad E_{X,L} = W_{A,max} - W_A$$

$$W = (Q + Q_0) - \Delta U \quad W = W_A + p_0 \Delta V = W_A + p_0 (V_2 - V_1)$$

$$E_{X,L} = \int_1^2 \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right) + (U_1 - U_2) + p_0 (V_1 - V_2) - T_0 (S_1 - S_2) - [(Q + Q_0) - \Delta U - p_0 (V_2 - V_1)] = T_0 (S_2 - S_1) - \int_1^2 \delta Q \frac{T_0}{T_H} - Q_0$$

8.4.2 与熵法所得结论比较

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_g = \Delta S_H + \Delta S_{sy} + \Delta S_0$$

$$\Delta S_H = - \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_H}$$

$$\Delta S_{sy} = S_2 - S_1$$

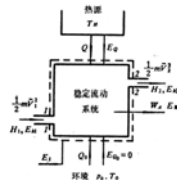
$$I = E_{X,L} = T_0 \Delta S_g = T_0 [(S_2 - S_1) + \Delta S_H + \Delta S_0]$$

$$= T_0 (S_2 - S_1) - \int_1^2 \delta Q \frac{T_0}{T_H} - T_0 \Delta S_0$$

$$= T_0 (S_2 - S_1) - \int_1^2 \delta Q \frac{T_0}{T_H} - Q_0$$

8.5 稳定流动系统的熵平衡方程与熵损失

8.5.1 热力学模型与熵平衡方程式



稳定流动系统的熵平衡

$$(E_{X,Q} + E_{X,H_1} + \frac{1}{2} m c_1^2 + m g z_1) -$$

$$(E_{X,H_2} + \frac{1}{2} m c_2^2 + m g z_2 + W_A) - E_{X,L} = 0$$

$$W_A = E_{X,Q} - \Delta E_{X,H} - \frac{1}{2} m \Delta c^2 - m g \Delta z - E_{X,L}$$

$$E_{X,Q} = \int_1^2 \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right)$$

$$W_A = \int_1^2 \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right) - \Delta H + T_0 \Delta S - \frac{1}{2} m \Delta c^2 - m g \Delta z - E_{X,L}$$

$$W_{A,max} = \int_1^2 \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right) - \Delta H + T_0 \Delta S - \frac{1}{2} m \Delta c^2 - m g \Delta z$$

$$W_A = W_{A,max} - E_{X,L} \quad E_{X,L} = W_{A,max} - W_A$$

$$W_A = W_{sh} = (Q + Q_0) - \Delta H - \frac{1}{2} m \Delta c^2 - m g \Delta z$$

$$E_{X,L} = \int_1^2 \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right) - \Delta H + T_0 (S_2 - S_1) - \frac{1}{2} m \Delta c^2 - m g \Delta z$$

$$- [(Q + Q_0) - \Delta H - \frac{1}{2} m \Delta c^2 - m g \Delta z]$$

$$= T_0 (S_2 - S_1) - T_0 \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_H} - Q_0$$

8.5.2与熵法所得结论比较

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_g = \Delta S_H + \Delta S + \Delta S_0$$

$$\Delta S_H = - \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_H}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

$$I = E_{x,L} = T_0(S_2 - S_1) - T_0 \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_H} - T_0 \Delta S_0$$

对工程上常见的稳定流动绝热系统

$$Q_0 = 0, \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_H} = 0,$$

$$\text{则 } E_{x,L} = T_0(S_2 - S_1)$$

值得注意的是在式中的 $W_{A,\text{max}}$ ，当系统为耗功系统时，如叶轮式压气机，则应为 $W_{A,\text{min}}$ 。

例1 $35 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 435°C 的蒸汽以 $40,000 \text{ kg/h}$ 的流量流入透平。流经透平时在 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 180°C 下抽出 7480 kg/h 的蒸汽，其余蒸汽在 $0.05 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和干度为 0.82 的状态流出透平。试求：(1)三股蒸汽的熵值；(2)透平可能输出的最大有用功率；(3)透平实际输出的功率；(4)透平因过程不可逆引起的熵损失。环境状态为 10^5 Pa 和 20°C 。计算中不计蒸汽的动能和位能变化。

解 由蒸汽性质表查得蒸汽的参数为

$$p_1 = 35 \times 10^5 \text{ Pa}, t_1 = 435^\circ\text{C}, h_1 = 3304.1 \text{ kJ/kg}, s_1 = 6.9599 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)};$$

$$p_2 = 5 \times 10^5 \text{ Pa}, t_2 = 180^\circ\text{C}, h_2 = 2811.4 \text{ kJ/kg}, s_2 = 6.9647 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)};$$

$$p_3 = 0.05 \times 10^5 \text{ Pa}, t_3 = 32.9^\circ\text{C}, h_3 = 2125.3 \text{ kJ/kg}, s_3 = 6.9705 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)},$$

$$x_2 = 0.82;$$

$$p_0 = 10^5 \text{ Pa}, t_0 = 20^\circ\text{C}, h_0 = 84.0 \text{ kJ/kg}, s_0 = 0.2963 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)};$$

$$h_0 - T_0 s_0 = 84 - (273 + 20) \times 0.2963 = -2.8159 \text{ kJ/kg}$$

(1) 蒸汽的熵值：

$$e_{s1} = h_1 - h_0 - T_0(s_1 - s_0) = h_1 - T_0 s_1 + 2.8159$$

$$= 3304.1 - 293 \times 6.9599 + 2.8 = 1267.7 \text{ kJ/kg}$$

$$E_{s1} = m_1 e_{s1} = 40000 \times 1267.7 = 50.707 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

$$e_{s2} = h_2 - T_0 s_2 - (h_0 - T_0 s_0) = 2811.4 - 293 \times 6.9647 + 2.8 = 773.6 \text{ kJ/kg}$$

$$E_{s2} = m_2 e_{s2} = 7480 \times 773.6 = 5.786 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

$$e_{s3} = h_3 - T_0 s_3 - (h_0 - T_0 s_0) = 2125.3 - 293 \times 6.9705 + 2.8 = 85.76 \text{ kJ/kg}$$

$$E_{s3} = m_3 e_{s3} = (40000 - 7480) \times 85.76 = 2.789 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

(2) 透平可能输出的最大有用功可由可逆条件下的熵平衡方程式求得：

$$W_{A,\text{max}} = E_{s1} - E_{s2} - E_{s3} = 50.707 \times 10^6 - 5.786 \times 10^6 - 2.789 \times 10^6$$

$$= 42.132 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

(3) 透平实际输出的功可由透平的能量方程式求得：

$$W_A = m_1 h_1 - m_2 h_2 - m_3 h_3 = 40000 \times 3304.1 - 7480 \times 2811.4$$

$$- (40000 - 7480) \times 2125.3 = 42.02 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

(4) 不可逆熵损失可由透平熵平衡方程式求得，它也是最大有用功的损失：

$$E_{s,L} = E_{s1} - E_{s2} - E_{s3} - W_A = W_{A,\text{max}} - W_A$$

$$= 42.132 \times 10^6 - 42.02 \times 10^6 = 11.2 \times 10^4 \text{ kJ/h}$$

不可逆熵损失也可以用熵参数求得：

$$E_{s,L} = T_0(m_3 s_3 + m_2 s_2 - m_1 s_1)$$

$$= 293 \times [(40000 - 7480) \times 6.9705 + 7480 \times 6.9647 - 40000 \times 6.9599]$$

$$= 11.5 \times 10^4 \text{ kJ/h}$$

8.6 循环系统的熵平衡方程式与熵损失分析

对整个装置的循环系统，由于工质完成循环，作为状态参数熵没有变化，根据熵平衡方程的一般关系式，则有

$$E_{x,Q} - (E_{x,W} + E_{x,L}) = 0$$

$$E_{x,Q} = \oint \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta Q$$

$$E_{x,W} = \oint \delta W_A$$

$$\oint \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta Q = \oint \delta W_A + E_{x,L}$$

8.6.1 动力循环

$$\int_H \delta Q_H \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right) - \int_L \delta Q_L \left(1 - \frac{T_0}{T_L}\right) - W_{0A} = E_{x,L}$$

$$W_{0A,\text{max}} = \int_H \delta Q_H \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right) - \int_L \delta Q_L \left(1 - \frac{T_0}{T_L}\right)$$

$$W_{0A} = W_{0A,\text{max}} - E_{x,L}$$

当低温热源为环境时， $T_L = T_0$ 则

$$W_{0A} = \int_H \delta Q_H \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right) - E_{x,L}$$

$$W_{0A,\text{max}} = \int_H \delta Q_H \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right)$$

$$Q_H = W_{0A} + Q_L = W_{0A} + Q_0$$

$$E_{x,L} = Q_0 - T_0 \int_H \frac{\delta Q_H}{T_H} = Q_0 - A_{x,Q}$$

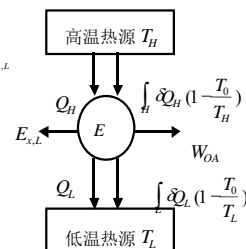


图 2-2-7

8.6.2 制冷循环

$$W_{0A} + E_{X,Q_H} - E_{X,Q_L} = E_{X,L}$$

$$W_{0A} = \left[\int_L \delta Q_L \left(1 - \frac{T_0}{T_L} \right) - \int_H \delta Q_H \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right) \right] + E_{X,L}$$

$$W_{0A, \min} = \left[\int_L \delta Q_L \left(1 - \frac{T_0}{T_L} \right) - \int_H \delta Q_H \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right) \right]$$

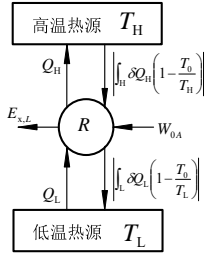
$$W_{0A} = W_{0A, \min} + E_{X,L}$$

$$T_H = T_0 \text{ 时 } W_{0A} = \left[\int_L \delta Q_L \left(1 - \frac{T_0}{T_L} \right) \right] + E_{X,L}$$

$$W_{0A} = - \int_L \delta Q_L \left(1 - \frac{T_0}{T_L} \right) + E_{X,L}$$

$$\text{将循环的能量方程 } Q_H = Q_0 = W_{0A} + Q_L$$

$$\text{代入上式得 } E_{X,L} = Q_0 - T_0 \int \frac{\delta Q_L}{T_L} = Q_0 - A_{Q_L}$$



8.7 换热器的熵损失

$$\text{不可逆的传热过程 } \delta E_{X,L} = T_0 \delta Q \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right) = T_0 \delta Q \frac{T_H - T_L}{T_H T_L}$$

8.7.1 换热器的熵平衡方程与熵损失

$$(E_{X,H_1} + E_{X,H_2}) - (E_{X,H_2} + E_{X,H_2}) = E_{X,L}$$

$$E_{X,L} = (E_{X,H_1} - E_{X,H_2}) + (E_{X,H_2} - E_{X,H_2})$$

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

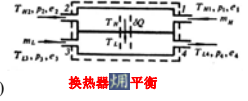
$$\text{由 } H_1 - H_2 = H_1 - H_2$$

$$\text{代入上式得 } E_{X,L} = T_0[(S_2 - S_1) + (S_2 - S_2)]$$

$$\text{熵法: } \Delta S_g = \Delta S_{ad} = S_{out} - S_{in} = (S_2 + S_2) - (S_1 + S_2)$$

$$= (S_2 - S_1) + (S_2 - S_2)$$

$$I = E_{X,L} = T_0 \Delta S_g = T_0[(S_2 - S_1) + (S_2 - S_2)]$$



8.7.2 热交换过程的 $\eta_c - Q$ 图

$$E_{X,H_1} - E_{X,H_2} = \int_1^2 \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right) = \int_1^2 \eta_{c,H} \delta Q = \int_1^2 \eta_{c,H} \delta Q$$

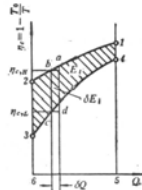
$$= \eta_c - Q \text{ 图上面积 } 12651 \text{ 表示。}$$

$$\text{同理 } E_{X,H_2} - E_{X,H_3} = \int_3^4 \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_L} \right) = \int_3^4 \eta_{c,L} \delta Q$$

$$= \eta_c - Q \text{ 图上面积 } 43654$$

$$E_{X,L} = (E_{X,H_2} - E_{X,H_1}) - (E_{X,H_2} - E_{X,H_3})$$

$$= \eta_c - Q \text{ 图上面积 } 12341$$



传热过程的 $\eta_c - Q$ 图

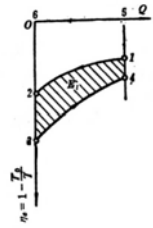
同理可得低温传热过程的 $\eta_c - Q$ 图：

$$E_{X,L} = (E_{X,3} - E_{X,4}) - (E_{X,2} - E_{X,1})$$

$$= \int_3^4 \eta_{c,L} \delta Q - \int_1^2 \eta_{c,H} \delta Q$$

$$= \text{面积 } 43654 - \text{面积 } 12651$$

$$= \text{面积 } 12341$$



低温传热过程的 $\eta_c - Q$ 图

8.8 混合过程的熵损失

8.8.1 熵平衡方程与熵损失

$$E_{X,H_A} + E_{X,H_B} + E_{X,H_C} - E_{X,H_M} = E_{X,L}$$

$$(H_A + H_B + H_C) - T_0(S_A + S_B + S_C) - (H_M - T_0 S_M) = E_{X,L}$$

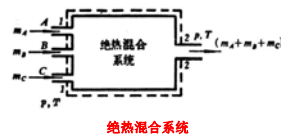
$$E_{X,L} = [(H_A + H_B + H_C) - H_M] - T_0[(S_A + S_B + S_C) - S_M]$$

$$H_A + H_B + H_C = H_M$$

$$E_{X,L} = T_0[S_M - (S_A + S_B + S_C)]$$

$$\text{熵法: } \Delta S_g = \Delta S_{ad} = S_{out} - S_{in} = S_M - (S_A + S_B + S_C)$$

$$I = E_{X,L} = T_0 \Delta S_g = T_0[S_M - (S_A + S_B + S_C)]$$



绝热混合系统

8.8.2 理想气体等压等温的混合过程

$$p_1 = p_2 = p \quad T_1 = T_2 = T$$

$$\Delta S = \sum m_i \left(\int_1^2 c_{p,i} \frac{dT}{T} - R_{g,i} \ln \frac{p_i}{p} \right) = -\sum m_i R_{g,i} \ln \frac{p_i}{p}$$

$$x_i = \frac{p_i}{p} \text{ 和 } R_{g,i} = R_{eq} \frac{x_i}{w_i}$$

$$\Delta S_g = -\sum m_i R_{g,i} \ln x_i = -\sum m_i R_{eq} \frac{x_i}{w_i} \ln x_i = -R_{eq} \sum m_i \frac{x_i}{w_i} \ln x_i$$

$$\Delta S_g = -\sum w_i R_{eq} \ln x_i = -R_{eq} \sum x_i \ln x_i$$

$$E_{X,L} = T_0 \Delta S_g = -T_0 \sum m_i R_{g,i} \ln x_i = -T_0 R_{eq} \sum m_i \frac{x_i}{w_i} \ln x_i$$

$$e_{x,L} = T_0 \Delta S_g = -T_0 \sum w_i R_{eq} \ln x_i = -T_0 R_{eq} \sum x_i \ln x_i$$

8.11 几个问题的讨论

8.11.1 关于真空系统的熵损

例2-2-3 一刚性隔板将刚性绝热容器分为两部分A、B，如图2-2-14所示。A中为氮气 N_2 ，压力 $p_1 = 200\text{kPa}$ ，温度 $T_0 = 300\text{K}$ ，B为真空且 $V_A = V_B$ 。抽去隔板后，A侧氮气自由达到新的平衡态。求抽去隔板后的温度及不可逆过程的熵损失。（设环境温度 $T_1 = 300\text{K}$ ）

解 熵法：取A+B构成空间为系统，显然是封闭系统。

$$q = \Delta u + w \quad q = 0 \quad w = 0 \quad \Delta u = 0$$

$$\Delta u = \int_1^2 c_v dT \quad dT = 0 \quad T_2 = T_1$$

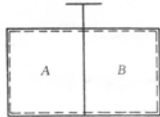
由 $pV = mR_g T$

$$V_1 = V_A = V_B, \quad V_2 = V_A + V_B = 2V_1$$

$$p_1 V_1 = m R_g T_1 \quad p_2 V_2 = m R_g T_2 \quad p_2 / p_1 = 1/2 = 0.5$$

$$\Delta s_g = \Delta s_{\text{ad}} = s_2 - s_1 = -R_g \ln \frac{p_2}{p_1} = 0.297 \ln 0.5 = 0.206 \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$I = e_{x,L} = T_0 \Delta s_g = T_0 (s_2 - s_1) = 300 \times 0.206 = 61.8 \text{kJ}/\text{kg}$$



熵法： $e_{x,L} = e_{x,u_1} - e_{x,u_2} = T_0 (s_1 - s_2) - p_0 (v_1 - v_2)$

$$= (u_1 - u_2) + p_0 (v_1 - v_2) - T_0 (s_1 - s_2)$$

$$E_{x,v} = |W| = p_0 (V_2 - V_1) = p_0 V$$

$$E_{x,L} = (E_{x,u_1} + E_{x,v}) - E_{x,u_2}$$

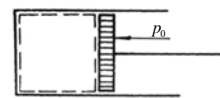
$$= E_{x,u_1} - E_{x,u_2} + E_{x,v}$$

$$= T_0 (s_2 - s_1) - p_0 (V_2 - V_1) + p_0 V_B$$

$$V_B = V_A = V_2 - V_1, \text{ 故有}$$

$$E_{x,L} = T_0 (s_2 - s_1)$$

$$e_{x,L} = T_0 (s_2 - s_1)$$



8.11.2 关于熵损的计算

热熵法 $E_{x,Q} = \int_1^2 \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$ 温度 T 取何值？

例一叶轮式压气机，将 $p_1 = 0.1\text{MPa}$ ， $t_1 = 57^\circ\text{C}$ 的氮气 (N_2) 压缩至 $p_2 = 0.6\text{MPa}$ ， $t_2 = t_1$ 。消耗轴功 (有用功) $w_{sh} = -200\text{kJ}/\text{kg}$ ，并放热给 $T_L = 37^\circ\text{C}$ 的冷源。设环境温度 $t_0 = 27^\circ\text{C}$ ，求火用损失 $e_{x,L}$ 。

解 1. 熵法

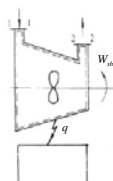
$$q = \Delta h + w_{sh} = c_p \Delta T + w_{sh} = w_{sh} = -200\text{kJ}/\text{kg}$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = -R_g \ln \frac{p_2}{p_1} = 0.297 \ln \frac{6}{1} = 0.532 \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$\Delta s_L = \frac{q}{T_L} = \frac{200}{37 + 273} = 0.645 \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$\Delta s_g = \Delta s_{\text{iso}} = \Delta s + \Delta s_L = -0.532 + 0.645 = 0.113 \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$e_{x,L} = i = T_0 \Delta s_g = 300 \times 0.113 = 33.94 \text{kJ}/\text{kg}$$



2. 熵法

$$(e_{x,h_1} + w_A) - (e_{x,h_2} + e_{x,q} + e_{x,L}) = 0$$

$$e_{x,L} = e_{x,h_1} - e_{x,h_2} + w_A - e_{x,q} = (h_1 - h_2) - T_0 (s_1 - s_2) + w_A - q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$

由于 $h_1 - h_2 = c_p \Delta T$ ，取 $t = 57^\circ\text{C}$ ，则

$$e_{x,L} = T_0 (s_1 - s_2) + w_A - q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$

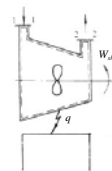
$$= 300 \times (-0.532) + 200 - 200 \times \left(1 - \frac{300}{273 + 57}\right) = 22.2 \text{kJ}/\text{kg}$$

与熵法结论不符。显然问题在于 t 的取值。

若取 $t = 37^\circ\text{C}$ ，则

$$e_{x,L} = 300 \times (-0.532) + 200 - 200 \times \left(1 - \frac{300}{273 + 37}\right) = 33.94 \text{kJ}/\text{kg}$$

与熵法相符。



第9章 效率和熵损损失系数

9.1 效率的一般定义

熵效率 $\eta_{ex} = \frac{E_{x,gain}}{E_{x,pay}}$

$$E_{x,L} = E_{x,pay} - E_{x,gain}$$

$$\eta_{ex} = \frac{E_{x,pay} - E_{x,L}}{E_{x,pay}} = 1 - \frac{E_{x,L}}{E_{x,pay}} = 1 - \xi$$

式中 $\xi = \frac{E_{x,L}}{E_{x,pay}}$ 称为熵损损失系数。

$$\eta_{ex} \leq 100\%$$

$$\xi \geq 0$$

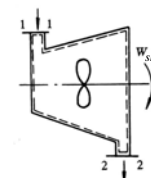
9.2 效率的不同形式

$$\eta_{ex} = \frac{w_A}{e_{x,h_1} - e_{x,h_2}} \quad \eta_{ex} = \frac{w_A + e_{x,h_2}}{e_{x,h_1}}$$

9.2.1 建立效率公式的原则

熵效率公式的建立必须遵循以下原则

1. 在熵效率公式的分子、分母中必须包括所有进出系统的火用；
2. 任意一项熵只能出现一次，某项熵不能同时既作为代价又作为收益；
3. 进入系统的熵在熵效率公式的分子上为负，分母上为正，即进入系统的熵在分子上为负收益，在分母上的为正代价；
4. 输出系统的熵在熵效率公式的分子上为正，分母上为负；
5. 熵效率之值必有 $\xi > 0$ ， $\eta_{ex} \leq 100\%$



9.2.2 建立效率公式的模型和效率的形式

$$E_{X,A}^+ + E_{X,B}^+ + E_{X,C}^+ = E_{X,A}^- + E_{X,B}^- + E_{X,C}^- + E_{X,L}$$

$$E_{X_i} = E_{X,B_i} + \frac{1}{2} m_i c_i^2 + m_i g z_i + E_{X,Q_i} + E_{X,W_i}$$

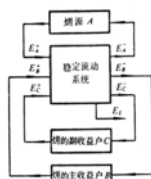
$$E_{X,A}^+ - E_{X,A}^- = (E_{X,B}^- - E_{X,B}^+) + (E_{X,C}^- - E_{X,C}^+) + E_{X,L}$$

$$(E_{X,A}^+ - E_{X,A}^-) - (E_{X,C}^- - E_{X,C}^+) = (E_{X,B}^- - E_{X,B}^+) + E_{X,L}$$

$$\eta_{ex}^I = \frac{E_{X,A}^- + E_{X,B}^- + E_{X,C}^-}{E_{X,A}^+ + E_{X,B}^+ + E_{X,C}^+}$$

$$\eta_{ex}^{II} = \frac{(E_{X,B}^- - E_{X,B}^+) + (E_{X,C}^- - E_{X,C}^+)}{E_{X,A}^+ - E_{X,A}^-}$$

$$\eta_{ex}^{III} = \frac{E_{X,B}^- - E_{X,B}^+}{(E_{X,A}^+ - E_{X,A}^-) - (E_{X,C}^- - E_{X,C}^+)}$$



稳定流动系统的能量平衡

9.3 常用热工设备或装置的效率

表9-1 常用热工设备或装置的耗费、收益和效率

	热工设备	耗费火用	收益火用	火用效率
1	锅炉	$m_f \times e_{df}$	$m_g (e_{g1} - e_{g2})$	$m_g (e_{g1} - e_{g2}) / (m_f \times e_{df})$
2	燃烧室	$m_f \times e_{df}$	$m_g e_{g2} - m_a e_{a2}$	$(m_g e_{g2} - m_a e_{a2}) / (m_f \times e_{df})$
3	透平	$m (e_{g1} - e_{g2})$	W_{sh}	$W_{sh} / [m (e_{g1} - e_{g2})]$
4	压缩机或泵	W_c	$m (e_{g1} - e_{g2})$	$m (e_{g1} - e_{g2}) / W_c$
5	节流阀	$m e_{g1}$	$m e_{g2}$	e_{g2} / e_{g1}
6	闭口热机动力循环	$\int \left(1 - \frac{T_b}{T}\right) \delta Q$	W_0	$W_0 / \int \left(1 - \frac{T_b}{T}\right) \delta Q$
7	燃气轮机装置	$m_f \times e_{df}$	W_0	$W_0 / (m_f \times e_{df})$
8	压缩式制冷机	W_c	$\left(1 - \frac{T_b}{T_L}\right) \frac{3}{2} Q_L$	$\left(1 - \frac{T_b}{T_L}\right) \frac{3}{2} Q_L / W_c$
9	吸收式制冷机	$\int \left(1 - \frac{T_b}{T}\right) \delta Q$	$\left(1 - \frac{T_b}{T_L}\right) \frac{3}{2} Q_L$	$\left(1 - \frac{T_b}{T_L}\right) \frac{3}{2} Q_L / \int \left(1 - \frac{T_b}{T}\right) \delta Q$
10	表面式换热器	$m_H (e_{g1} - e_{g2})$	$m_L (e_{g4} - e_{g3})$	$m_L (e_{g4} - e_{g3}) / [m_H (e_{g1} - e_{g2})]$

第10章 不可避免火用损失

常规的火用分析法只能指出热力过程或循环改进的潜力或可能性，而不能指出改进是否可行。这是因为常规的火用分析法的基础仍是以无驱动力的理想过程和理想循环作为分析基础的。事实上，实际热力过程和循环的进行均需要一定的驱动力，这些驱动力包括温差、压差和化学势差。

为了对实际热力过程和热力循环进行有实际意义的分析和指导，可以将火用损失 $E_{X,L}$ 划分为两部分：可避免的火用损失 $E_{X,L,A}$ 和不可避免的火用损失 $E_{X,L,N}$ 。

$$E_{X,L} = E_{X,L,A} + E_{X,L,N}$$

在可以避免的火用损失和不可避免的火用损失概念基础上，定义实用效率和实用火用损失系数分别如下：

$$\eta_{ex,A} = \frac{E_{x,gain}}{E_{x,pay} - E_{x,L,N}}$$

$$\xi_A = \frac{E_{x,L,A}}{E_{x,pay} - E_{x,L,N}}$$

10.2 动力循环的不可避免火用损失

10.2.1 内可逆卡诺循环的不可避免火用损失分析

理想热力循环：

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

有限时间热力学：

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

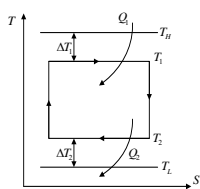
对外输出功率：

$$P = \frac{Q_1 - Q_2}{\tau} = \frac{Q_1 - Q_2}{\gamma(\tau_1 + \tau_2)}$$

传热方程有：

$$Q_1 = k_1 A_1 (T_H - T_1) \tau_1 = K_1 (T_H - T_1) \tau_1$$

$$Q_2 = k_2 A_2 (T_2 - T_L) \tau_2 = K_2 (T_2 - T_L) \tau_2$$



内可逆卡诺循环

火用损失为：

$$E_{X,L} = T_0 \Delta S_{iso} = T_0 \left[Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_H} \right) + Q_2 \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

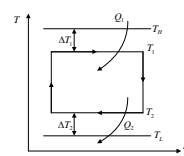
设： $x = T_H/T_1$, $y = T_0/T_2$, $\alpha = T_H/T_0$ 及 $\beta = K_1/K_2$

无因次火用损失为：

$$E_{X,L}^* = \frac{T_0 \Delta S_{iso}^*}{T_0 K_1} = \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{x} \right) \left(\frac{1}{x-1} + \frac{\beta}{1-y} \right)^{-1}$$

无因次输出功率为：

$$N = \frac{Q_1 - Q_2}{T_0 K_1} = \left(\frac{\alpha}{x} - \frac{1}{y} \right) \left(\frac{1}{x-1} + \frac{\beta}{1-y} \right)$$



内可逆卡诺循环

对于循环而言，不可避免的㊦损失是在一定输出功率条件下的最小㊦损失。为使内可逆卡诺循环的㊦损失最小，就必须使热源和工质间的传热温差 ΔT_1 和 ΔT_2 最小。

根据拉格朗日条件极值原理，引入常数 ζ ，可得在输出功率保持定值时求解无因次火用损失最小的优化目标函数为：

$$F(x, y) = \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{x} \right) \left(\frac{1}{x-1} + \frac{\beta}{1-y} \right)^{-1} + \zeta \left(\left(\frac{\alpha}{x} - \frac{1}{y} \right) \left(\frac{1}{x-1} + \frac{\beta}{1-y} \right) - N \right)$$

由 $\partial F / \partial x = 0, \partial F / \partial y = 0$ 得：

$$N \left(\frac{1+\sqrt{\beta}}{x-1} \right) \left(\frac{\alpha}{x} - \frac{1}{1-\sqrt{\beta}(x-1)} \right)^{-1} - 1 = 0$$

求解x和y

$$N \left(\frac{\beta+\sqrt{\beta}}{1-y} \right) \left(\frac{\alpha\sqrt{\beta}}{1-y+\sqrt{\beta}} - \frac{1}{y} \right)^{-1} - 1 = 0$$

不可避免㊦损失为：

$$E_{x,L,N} = T_0 \Delta S_{\text{iso,min}} = T_0 \left[Q_1 \left(\frac{1}{T_{1\text{max}}} - \frac{1}{T_H} \right) + Q_2 \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{2\text{min}}} \right) \right]$$

实际动力循环的不可避免㊦损失计算分析

常规㊦分析法和不可避免㊦损失分析法的计算结果比较

部件	常规㊦分析法		不可避免㊦损失分析法	
	㊦损失 kJ/kg	η_{ex}°	㊦损失 kJ/kg	η_{ex}°
锅炉	1103.1	57.1%	568.6	71.8%
冷凝器	89.3	1.22%	64.3	43.0%

设备	常规㊦分析法		不可避免㊦损失分析法			
	㊦损失 $E_{x,L}$ (kJ/kg)	占压缩功 W_C 的 %	不可避免㊦损失 $E_{x,L,N}$ (kJ/kg)	占压缩功 W_C 的 %	可避免㊦损失 $E_{x,L,A}$ (kJ/kg)	占压缩功 W_C 的 %
冷凝器	4.266	17.7	2.422	10.0	1.844	7.6
节流阀	4.469	18.5	3.325	13.7	1.144	4.7
蒸发器	3.611	14.9	2.684	11.1	0.927	3.8
㊦效率 η_{ex}	49.1%		75.4%			

10.4 换热器的可避免和不可避免的㊦损失

换热器的效率：
$$\eta = \frac{H_{L2} - H_{L1}}{H_{H1} - H_{H2}}$$

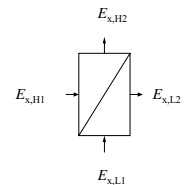
传热方程：
$$\Phi = kA(\bar{T}_H - \bar{T}_L)$$

换热器㊦损失减少的极限是多少？也就是说，对于换热器而言，“从技术上和经济上不可避免的㊦损失”是多少？从而提出不可避免㊦损失和可避免㊦损失的概念。

换热器的㊦损失：

换热器的㊦效率 η_{ex}

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{E_{x,L2} - E_{x,L1}}{E_{x,H1} - E_{x,H2}}$$



换热器的㊦损失：

$$E_{x,L} = (E_{x,H1} - E_{x,H2}) + (E_{x,L2} - E_{x,L1})$$

换热器示意图

引入温度㊦和压力㊦的概念，则换热器的㊦损失 $E_{x,L}$

$$E_{x,L} = E_{x,L}(T) + E_{x,L}(p)$$

最大的传热系数 k_{max} 所对应的最小温差 $\Delta \bar{T}_{\text{min}}$ ？

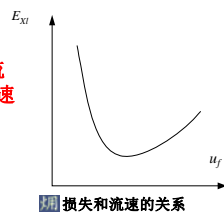
所产生的㊦损失即极限条件下换热器的不可避免㊦损失。

对于工程上最常用的管壳式换热器，如果忽略间壁的热阻和污垢热阻，则有：

$$k = (h_H^{-1} + h_L^{-1})^{-1}$$

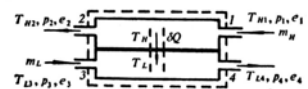
对于单相流体而言，增加流体流速是增加 h 的重要途径，然而增加流速势必造成摩擦引起的㊦损失增加。

如何获得最大的传热系数 k_{max} ？



㊦损失和流速的关系

k_{max} 应以流体在对流换热过程中由温差传热和流动摩擦引起的㊦损失最小为约束条件。



对流换热的温差传热引起的㊦损率为：

$$E_{x,L}(T) = T_0 \Delta S_{Q_s} = \Phi T_0 \left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_H} \right)$$

热流体流过 dx 管段发生的压力㊦损率为：

$$E_{x,L}(p) = q_{mH} \frac{T_0}{T_H} \left(\int_1^2 -v_H dp_H \right)$$

热流体的总㊦损率为：

$$E_{x,L,H} = \Phi T_0 \left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_H} \right) + q_{mH} \frac{T_0}{T_H} \left(\int_1^2 -v_H dp_H \right)$$

冷流体的总㊦损率为:

$$E_{x,L,L} = \Phi T_0 \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_W} \right) + q_{mL} \frac{T_0}{T_L} \left(\int_1^2 -v_L dp_L \right)$$

整个换热器的㊦损率为:

$$E_{x,L} = E_{x,L,H} + E_{x,L,L} = \Phi T_0 \left(\frac{1}{T_W} - \frac{1}{T_H} \right) + q_{mH} \frac{T_0}{T_H} \left(\int_1^2 -v_H dp_H \right) + \Phi T_0 \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_W} \right) + q_{mL} \frac{T_0}{T_L} \left(\int_1^2 -v_L dp_L \right)$$

常规㊦分析法和不可避免㊦损失分析法的计算结果比较

换热器	管侧				壳侧				总㊦损 W
	t_{L1} °C	t_{L2} °C	u_{fL} m/s	㊦损 W	t_{H1} °C	t_{H2} °C	u_{fH} m/s	㊦损 W	
常规㊦分析法	30	40	0.654	8837	140	40	0.1176	41739	50576
不可避免㊦损失分析法	30	35	1.31	5357	140	40	3.91	7496	12855

第12章 ㊦分析方法之应用

一、目的与任务

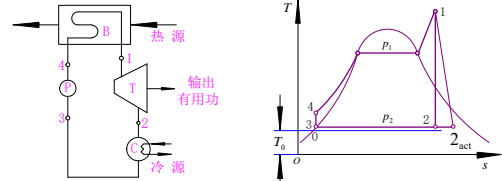
利用㊦分析计算,从而找出能量利用的薄弱环节和“瓶颈”,并对能量系统进行改造;或以㊦效率等为目标函数对能量系统进行优化设计。

二、方法与步骤

以循环为例进行说明:

- 1、循环各点状态参数(㊦参数)的计算(查算);
- 2、列出各设备的㊦平衡方程式,计算㊦损失和各设备㊦效率;
- 3、列出整个循环装置的㊦平衡方程,计算循环的㊦损失和㊦效率;
- 4、整个装置与设备的㊦分析、㊦效率比较,提出改进方法,确定最佳参数。

12.1 蒸汽动力装置循环的㊦分析

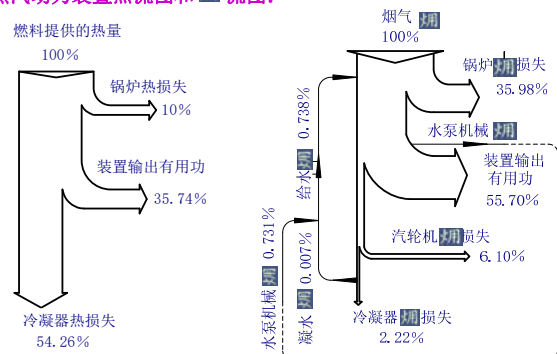


状态	1	2	2 _{act}	3	4	0
p/MPa	17	0.005	0.005	0.005	17	0.1
t/°C	550	32.88	32.88	32.88		25
v/(m³/kg)	0.021		23	0.0010053		0.0010031
h/(kJ/kg)	3426	1963.5	2109.8	137.22	154.78	104.87
s/[kJ/(kg·K)]	6.442	6.442	6.920	0.4761	0.4761	0.3664
e _x /(kJ/kg)	1510.6	48.10	51.96	0.16	17.22	0

计算结果及其比较:

项目 名称	数值/(kJ/kg)		相对百分率/%			
	㊦平衡法*		热平衡法		㊦平衡法	
	I	II	I	II	I	II
一、燃料提供的热量 q _i	3634.69	3634.69	3634.69		100	
烟气㊦ e _{x,g}	2332.62			64.16		
燃料化学㊦ e _{x,ch}		3634.69		100		
二、损失						
(1) 锅炉损失			363.47		10	
① 不可逆燃烧损失		1302.07		35.82		
② 不等温传热、散热排烟等损失	839.24	839.24		23.09		
(2) 汽轮机内部损失	142.34	142.34		3.92		
(3) 冷凝器损失	51.80	51.80	1972.08	5.43	54.26	
三、净输出有用功	1299.24	1299.24	1299.24	35.76	35.75	

蒸汽动力装置热流图和㊦流图:



火用分析举例： 蒸汽动力装置的热力学分析

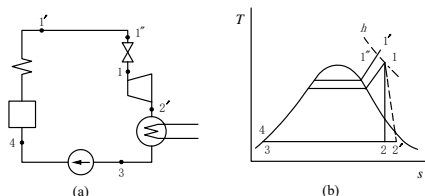
一切实际的热力设备都不可能达到完全的理想效果。因而，都不可避免地存在能量的损失和可用能的损失。为了查明这些损失以利改进装置，必须对装置的工作情况进行热力学分析。现以简单蒸汽动力循环为例，进行热力学两个定律的分析和计算，并对两种分析所得结果加以比较。

简单蒸汽动力装置的设备系统和工质流程如下图所示。设工质的状态参数为：

锅炉出口蒸汽状态 $1'$ ： $p_{1'} = 17\text{MPa}$ ， $t_{1'} = 560^\circ\text{C}$ ；

汽轮机进口蒸汽状态 1 ： $p_1 = 16.5\text{MPa}$ ， $t_1 = 550^\circ\text{C}$ ；

汽轮机出口蒸汽状态 $2'$ ： $p_{2'} = 0.004\text{MPa}$ 。



一、可逆朗肯循环的分析

如不考虑系统的散热损失和其他损失，则工质（蒸汽）在整个循环过程中，状态的变化可示于图1(b)中。1-2-3-4-1即是一般的朗肯循环运行模式。由所给参数，自水蒸汽图表可查得各状态点的焓值如下：

由 p_1, t_1 查得 $h_1 = 3432.6\text{kJ/kg}$ ；

由 $p_2 = p_{2'}$ ， $s_2 = s_1 = 6.4625\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$

查得 $h_2 = 1946.2\text{kJ/kg}$ ；

由 $p_3 = p_{2'}$ ，查得饱和水焓 $h_3 = 121.4\text{kJ/kg}$ ；

由 $p_4 = p_1$ ， $s_4 = s_3$ 查得： $h_4 = 139.1\text{kJ/kg}$ ；

汽轮机内水蒸汽定熵膨胀做功为：

$$w_T = h_1 - h_2 = 3432.6 - 1946.2 = 1486.4\text{kJ/kg}$$

水泵内定熵压缩过程消耗的功为

$$w_p = h_4 - h_3 = 139.1 - 121.4 = 17.7\text{kJ/kg}$$

可见水泵耗功与汽轮机作出的功相比甚小

（只有1%）。为了简化计算，本例中将泵的

耗功忽略不计，并取 $h_3 \approx h_4 = 121.4\text{kJ/kg}$ 。

工质在锅炉中吸热量为

$$q_1 = h_1 - h_4 = 3432.6 - 121.4 = 3311.2\text{kJ/kg}$$

冷凝器中工质对冷源的放热量为

$$q_2 = h_2 - h_3 = 1946.2 - 121.4 = 1824.8\text{kJ/kg}$$

循环热效率

$$\eta_i = \frac{w_T}{q_1} = \frac{1486.4}{3311.2} = 0.449$$

汽耗率

$$d = \frac{3600}{w_T} = \frac{3600}{1486.4} = 2.422\text{kg/(kW}\cdot\text{h)}$$

二、实际不可逆循环的分析

图1中 $1'-1''-1-2'-3-4-1'$ 所示的循环, 即是本例所分析的不可逆循环。其中, $1'-1$ 是管道散热过程, $1''-1'$ 是阀门节流过程, $1-2'$ 是工质在汽轮机内有摩擦的不可逆膨胀过程, 为了简化, 也忽略水泵的耗功。下面分别对之进行分析。

1. 热力学第一定律分析

热力学第一定律分析总是从设备能量衡算入手, 然后进行装置的能量衡算。本例中计算的各种能量都是对应于1kg蒸汽的数值。

(1) 锅炉的能量衡算

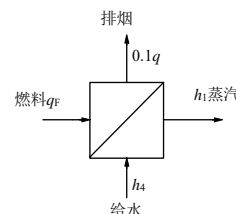
锅炉的热量收、支情况如图所示。由给定的蒸汽出口参数 (p_V, t_V), 在水蒸汽图表中查得 $h_V = 3455.1 \text{ kJ/kg}$ 。1kg 蒸汽在锅炉内的吸热量为:

$$q_V = h_V - h_4 = 3455.1 - 121.4 = 3333.7 \text{ kJ/kg}$$

q_V 只是产生1kg蒸汽时燃料所提供的热量 q_F 中的有效利用的部分。二者之比

$$\eta_B = \frac{q_V}{q_F} = \frac{h_V - h_4}{q_F}$$

即是锅炉设备的热效率。



η_B 的数值可以对运行的锅炉进行测试得到, 在设计计算也可以按锅炉进行制造厂家提供的数值选取。本例选取 $\eta_B = 90\%$ 。因此燃料供入的热量

$$q_F = \frac{q_V}{\eta_B} = \frac{3333.7}{0.9} = 3704.1 \text{ kJ/kg} \quad (\text{蒸汽})$$

锅炉中的能量损失 (排烟、散热等) 为

$$q_B = q_F - q_V = 3704.1 - 3333.7 = 370.4 \text{ kJ/kg} \quad (\text{蒸汽})$$

(2) 蒸汽管道的能量衡算

通常把工质在锅炉中吸收的热量作为供入蒸汽管道的能量。管道中的能量损失, 主要是管道表面对环境的散热损失 q_P , 其值等于管道入口蒸汽焓 h_V 与出口蒸汽焓 h_1 的差值, 即

$$q_P = h_V - h_1 = 3455.1 - 3432.6 = 22.5 \text{ kJ/kg}$$

管道热效率 η_P 按下式计算:

$$\eta_P = \frac{q_V - q_P}{q_V} = \frac{h_1 - h_4}{h_V - h_4} = \frac{3432.6 - 121.4}{3455.1 - 121.4} = 0.993$$

(3) 汽轮机的能量衡算

汽轮机的进口蒸汽焓为 h_1 , 出口蒸汽焓为 h_2' , 对外做功为 w_T' 。忽略表面散热损失, 则汽轮机的能量平衡方程式为

$$w_T' = h_1 - h_2'$$

考虑内摩擦时汽轮机作出的功 w_T' 与相应熵过程完成的功量 w_T 的比值称为汽轮机的相对内效率, 用 η_{ri} 表示, 即

$$\eta_{ri} = \frac{w_T'}{w_T} = \frac{h_1 - h_2'}{h_1 - h_2}$$

η_{ri} 的数值可由实验测定或由制造厂家提供,

一般在0.8~0.9之间。本例取 $\eta_{ri} = 0.85$,

则

$$\begin{aligned} w_T' &= h_1 - h_2' = \eta_{ri} (h_1 - h_2) \\ &= 0.85 \times (3432.6 - 1946.2) \\ &= 1263.4 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

汽轮机的实际出口焓

$$h_2' = h_1 - w_T' = 3432.6 - 1263.4 = 2169.2 \text{ kJ/kg}$$

(4) 冷凝器的能量衡算

冷凝器内工质对冷源的放热量 q_{con} 即循环的冷源损失。它可由工质进出冷凝器的焓差算出，即

$$q_{con} = h_{2'} - h_3 = 2169.2 - 121.4 = 2047.8 \text{ kJ/kg}$$

(5) 动力装置的能量衡算

供入装置的能量即燃料的发热量 q_F ，装置的有效利用能量为汽轮机完成的功量 w_T' ，装置的能量损失为 q_F 与 w_T' 的差值，即

$$\sum q_i = q_F - w_T' = 3704.1 - 1263.4 = 2440.7 \text{ kJ/kg}$$

装置的能量损失 $\sum q_i$ 亦为各设备能量损失之和：

$$\begin{aligned} \sum q_i &= q_B + q_P + q_{con} = 370.4 + 22.5 + 2047.8 \\ &= 2440.7 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

装置的能量利用率 η 为

$$\eta = \frac{w_T'}{q_F} = \frac{1263.4}{3704.1} = 0.341$$

蒸汽动力装置的热效率 η ，与可逆循环热效率 η_i 、汽轮机相对内效率 η_{ri} 、锅炉效率 η_B 、管道效率 η_P 有以下关系：

$$\eta = \eta_B \eta_P \eta_{ri} \eta_i$$

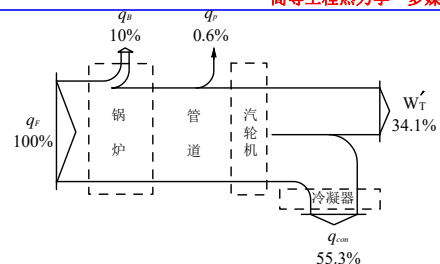
对于本例，有 $\eta = 0.9 \times 0.993 \times 0.85 \times 0.449 = 0.341$

各设备的能量损失占装置供入能量的份额分别为

锅炉 $\frac{q_B}{q_F} = \frac{370.4}{3704.1} = 0.100 = 10\%$

管道 $\frac{q_P}{q_F} = \frac{22.5}{3704.1} = 0.006 = 0.6\%$

冷凝器 $\frac{q_{con}}{q_F} = \frac{2047.8}{3704.1} = 0.553 = 55.3\%$



(6) 装置能流图：上述对简单蒸汽动力装置热力学第一定律分析的结果，可以形象地用能流图表示出来。上图表示了供入装置的能量 q_F （以它为100%），在各设备中的利用与损失的情况。

2. 热力学第二定律分析

热力学第二定律分析是在第一定律分析的基础上，对各设备和装置进行可用能计算，从而得出供入装置的可用能的有效利用与损失的情况。

在本例的计算中，取环境参数为

$$p_0 = 0.1 \text{ MPa} \quad T_0 = 283 \text{ K}$$

根据前面的计算，将循环各点的参数列于表1中。

表1 工质在各状态点的参数

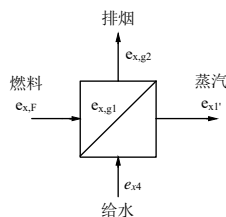
状态点	p , MPa	T , K	h , kJ/kg	s , kJ/(kg·K)	E_x , kJ/kg
0(环境)	0.1	283	42.1	0.1510	0
1'	17	833.15	3455.1	6.4770	1622.7
1	16.5	823.5	3432.6	6.4625	1604.3
2	0.004	302.13	1946.2	6.4625	118.0
2'	0.004	302.13	2169.3	7.2002	132.2
3(4)	0.004(17)	302.13	121.4	0.4224	2.5

(1) 锅炉的可用能计算

在锅炉中进行着燃料燃烧、烟气与蒸汽间的温差传热、排烟和散热等不可逆过程。流入和流出锅炉的各项可用能如图所示。 $e_{x,F}$ 是燃料供入的化学火用，它的数值与燃料的发热量 q_F 非常接近，本例取

$$e_{x,g1} = q_F = 3704.1 \text{ kJ/kg}$$

是烟气在最高温度时的火用。



按照火用的定义

$$e_{x,g1} = m [c_p (T_H - T_0) - T_0 (s_H - s_0)]$$

式中： $m[\text{kg/kg (蒸汽)}]$ 为对应于 1kg 蒸汽的烟汽质量； c_p 为烟气的定压比热容，为简化计算将 c_p 视为常数， T_H 为烟气的最高温度，本例取 $T_H = 2000\text{K}$ ； s_0 分别为烟气在 T_H 和 T_0 时的熵。炉内烟气压力可视为定值，故有

$$mc_p (T_H - T_0) = q_F$$

$$\text{及 } s_H - s_0 = c_p \ln \frac{T_H}{T_0}$$

由此可得

$$\begin{aligned} e_{x,g1} &= q_F \left(1 - \frac{T_0}{T_H - T_0}\right) \ln \frac{T_H}{T_0} \\ &= 3704.1 \times \left[1 - \frac{283}{2000 - 283} \times \ln \frac{2000}{283}\right] = 2510.3 \text{ kJ/kg (蒸汽)} \end{aligned}$$

$a_{l,B1}$ 为燃烧过程的可用能损失。显然它应等于

$$a_{l,B1} = e_{x,F} - e_{x,g1} = 3704.1 - 2510.3 = 1193.8 \text{ kJ/kg (蒸汽)}$$

$e_{x,g2}$ 是锅炉排烟和散热带出的可用能，并在这些过程中损失于环境，因而它也就是该过程损失的可用能 $a_{l,B2}$ 。

为计算简便，本例取排烟和散热的平均温度 $T_2 = 412\text{K}$ ，则

$$a_{l,B2} = e_{x,g2} = 0.1 q_F \left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) = 370.4 \times \left(1 - \frac{283}{412}\right) = 116.0 \text{ kJ/kg (蒸汽)}$$

烟气与水蒸气间的温差传热造成的可用能损失 $a_{l,B3}$ ，可按式计算：

$$a_{l,B3} = (e_{x,g1} - e_{x,g2}) - (e_{x1\prime} - e_{x4})$$

e_{x4} 和 $e_{x1\prime}$ 分别为锅炉给水和出口蒸汽的火用。代入数值得

$$a_{l,B3} = (2510.3 - 116.0) - (1622.7 - 2.5) = 774.1 \text{ kJ/kg (蒸汽)}$$

锅炉中可用能损失总量 $a_{i,B}$ 为

$$a_{i,B} = \sum a_{l,Bi} = 1193.8 + 116.0 + 774.1 = 2083.9 \text{ kJ/kg}$$

或 (蒸汽)

$$a_{i,B} = e_{x,F} - (e_{x1\prime} - e_{x4}) = 3704.1 - (1622.7 - 2.5)$$

$$= 2083.9 \text{ kJ/kg (蒸汽)}$$

对于整个锅炉而言，燃料的化学火用 $e_{x,F}$ 是供入的可用能，蒸汽的火用增量 ($e_{x1\prime} - e_{x4}$) 是其中的有效利用部分，故锅炉的可用能效率 $\eta_{ex,B}$ 为

$$\eta_{ex,B} = \frac{e_{x1\prime} - e_{x4}}{e_{x,F}} = \frac{1622.7 - 2.5}{3704.1} = 0.437$$

(2) 蒸汽管道的可用能计算

管道内的可用能损失 $a_{l,P}$ 等于流入与流出蒸汽的火用差，即

$$a_{l,P} = e_{x1\prime} - e_{x1} = 1622.7 - 1604.3 = 18.4 \text{ kJ/kg}$$

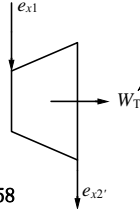
$a_{l,P}$ 是由管道内的摩阻、阀门节流以及散热等原因引起的。管道的火用效率按下式计算：

$$\eta_{ex,P} = \frac{e_{x1}}{e_{x1\prime}} = \frac{1604.3}{1622.7} = 0.989$$

(3) 汽轮机的可用能计算

汽轮机内工质经历绝热过程（如图）， $q_a = 0$ 。其可用能平衡方程式为

$$\eta_{ex,T} = \frac{w_T'}{e_{x1} - e_{x2'}} = \frac{1263.4}{1604.3 - 132.2} = 0.858$$



(4) 冷凝器的可用能计算

尽管在冷凝器中蒸汽对外放出大量的热，但因是排向环境， $q_a = 0$ ，故冷凝器中的可用能损失就等于工质的火用差，即

$$a_{l,con} = e_{x2'} - e_{x3} = 132.2 - 2.5 = 129.7 \text{ kJ/kg}$$

$a_{l,con}$ 是由于乏汽与环境间的温差传热所造成的可用能损失。

(5) 装置的可用能计算

供入装置的可用能为燃料的化学火用 $e_{x,F} = 3704.1 \text{ kJ/kg}$ （蒸汽）。装置有效利用的可用能为输出功量 $w_T' = 1263.1 \text{ kJ/kg}$ 。因此，装置可用能损失总量为

$$a_l = e_{x,F} - w_T' = 3704.1 - 1263.4 = 2440.7 \text{ kJ/kg}$$

$$a_l = \sum a_{l,i} = a_{l,B} + a_{l,p} + a_{l,T} + a_{l,con}$$

或 $2083.9 + 18.4 + 208.7 + 129.7 = 2440.7 \text{ kJ/kg}$

装置的可用能效率为

$$\eta_{ex} = \frac{w_T'}{e_{x,F}} = \frac{1263.4}{3704.1} = 0.341$$

各设备中可用能损失占燃料化学火用的份额为

$$\text{锅炉: } \frac{a_{l,B}}{e_{x,F}} = \frac{2083.9}{3704.1} = 0.563 = 56.3\%$$

其中：

$$\text{燃烧损失: } \frac{a_{l,B1}}{e_{x,F}} = \frac{1193.8}{3704.1} = 0.322 = 32.2\%$$

$$\text{排烟损失: } \frac{a_{l,B2}}{e_{x,F}} = \frac{116.0}{3704.1} = 0.032 = 3.2\%$$

$$\text{传热损失: } \frac{a_{l,B3}}{e_{x,F}} = \frac{774.1}{3704.1} = 0.209 = 20.9\%$$

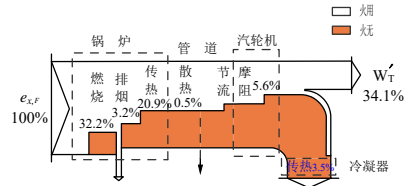
$$\text{管道: } \frac{a_{l,p}}{e_{x,F}} = \frac{18.4}{3704.1} = 0.005 = 0.5\%$$

$$\text{汽轮机: } \frac{a_{l,T}}{e_{x,F}} = \frac{208.7}{3704.1} = 0.056 = 5.6\%$$

$$\text{冷凝器: } \frac{a_{l,con}}{e_{x,F}} = \frac{129.7}{3704.1} = 0.035 = 3.5\%$$

(6) 装置火用—火无流图

上面以热力学第二定律分析的结果，可以用下图所示的火用—火无流图来表达。它形象地说明了供入的燃料火用（以它为100%）在各设备中的利用和损失的情况。



3. 热力学第一定律与第二定律分析结果的比较

为便于比较，将两种分析所得结果列于下表。

项目		第一定律分析		第二定律分析	
		能量kJ/kg	占供入的份额%	可用能kJ/kg	占供入的份额%
供入		3704.1	100	3704.1	100
输出功		1263.4	34.1	1263.4	34.1
损失	锅炉	370.4	10.0	2083.9	56.3
	管道	22.5	0.6	18.4	0.5
	汽轮机	0.0	0.0	208.7	5.6
	冷凝器	2047.8	55.3	129.7	3.5
	总计	2440.7	65.9	2440.7	65.9

从以上分析结果可以看出：

(1) 由于两种分析方法都以输出功量作为装置的有效利用部分，并且在本例中取燃料的供入能量和供入的可用能相等（ $e_{x,F} = q_F$ ），因而两种方法得出的装置效率和总损失量是相同的。

(2) 对于损失在各设备中的分布，两种分析方法得出完全不同的结果。这是由于在两种分析方法中“损失”的概念有着原则的区别。第一定律分析中的“能量损失”以能量散失到环境为标志，它不区分能量的品位。而第二定律分析中的“可用能损失”，则以过程的不可逆性为标志，它指的是在不可逆过程中可用能转变为火无的部分。至于产生的火无是在当时就排向环境，或者暂时仍包含在工质内，而通过后继设备再排向环境，则是无关紧要的。

在锅炉中，能量损失虽不多（只占供入热量的10%），但由于燃烧、传热过程的严重的不可逆性，可用能损失却很大（占供入可用能的56.3%）；在冷凝器中，工质对环境放出大量热量，能量损失很大（占供入热量55.3%），但它放出的热量品位很低，主要是在锅炉、汽轮机等设备中已转变成火无的能量，冷凝器自身造成的可用能损失却很小（仅占供入可用能的3.5%）。

(3) 由以上分析可见：热力学第一定律分析仅着眼于能的数量，在热功转换中只能表明能量转换的结果，而不能确切地说明能量损失的原因。而热力学第二定律分析除着眼于能的数量外，还着眼于能量的品位。它不仅表明能量转换的结果，还深刻地揭示出在动力装置中能量损失的确切部位、损失的数量和造成损失的原因，为评价装置的完善程度和制定改进措施提供了可靠的依据。但是，热力学第二定律分析是在第一定律分析的基础上进行的，所以在分析动力装置循环时，应该是两种方法并用。