



第六章 流动系统的热力学原理及应用

§ 6-1 引言

本章重点介绍稳定流动过程及其热力学原理

1 理论基础

热力学第一定律和热力学第二定律

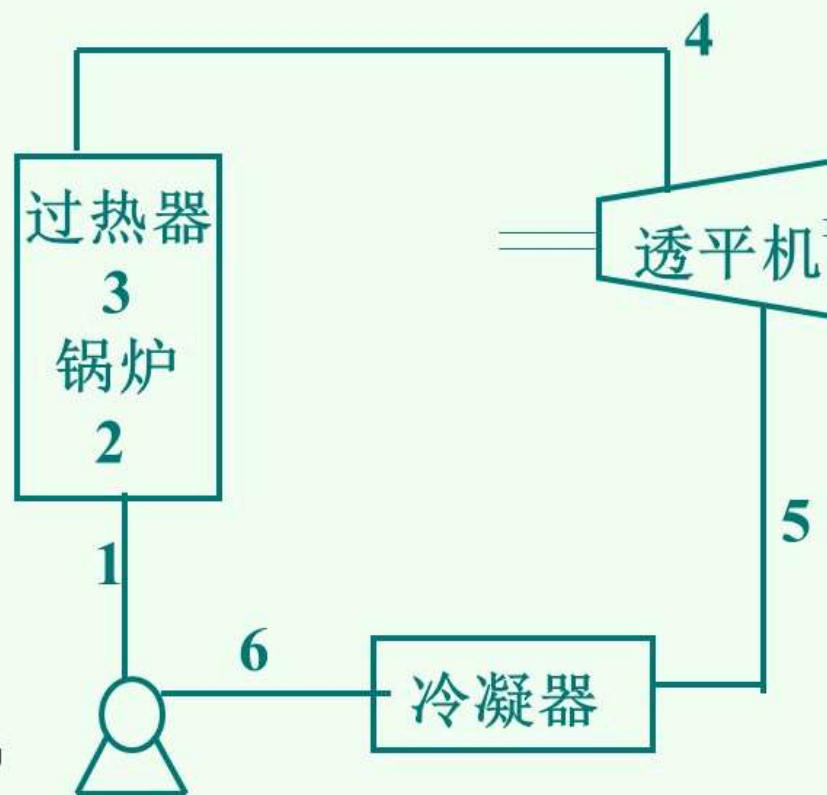
化学工程与工艺





2 任务

对化工过程进行**热力学分析**，如对能量转化、传递、使用和损失情况进行分析，**揭示能量消耗的大小、原因和部位**，为改进工艺过程，提高能量利用率**指出方向和方法**。



蒸气动力装置示意图

化学工程与工艺





❖ 3 能量的级别

❖ 1) 低级能量

理论上不能完全转化为功的能量，如热能、热力学内能、焓等

❖ 2) 高级能量

理论上完全可以转化为功的能量，如机械能、电能、风能等

❖ 3) 能量的贬值

化学工程与工艺





- ❖ 4 本章的主要内容
 - ❖ 1) 流动系统的热力学关系式
 - ❖ 2) 过程的热力学分析
 - ❖ 3) 动力循环过程的热力学计算
 - ❖ 4) 制冷与热泵的分析
 - ❖ 5) 化工过程的能源高效利用

化学工程与工艺





§ 6-2 热力学第一定律

1 封闭系统的热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

热和功是过程函数，本质不同且与过程传递方式有关，可以相互转化或传递，但能量的数量是守恒的

化学工程与工艺





2 稳定流动系统的热力学第一定律

稳定流动状态：流体流动途径中所有各点的状况都不随时间而变化，即所有质量和能量的流率均为常数，系统中没有物料和能量的积累。

化学工程与工艺





稳定流动系统的热力学第一定律表达式为：

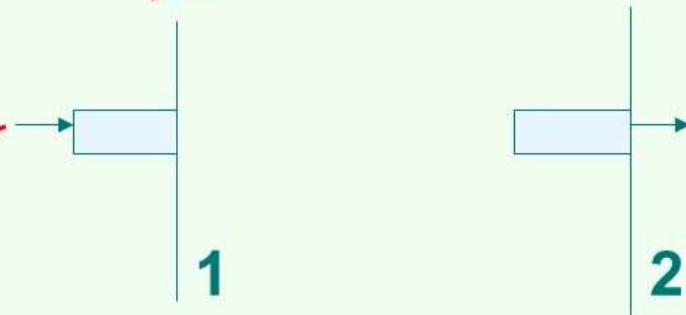
$$\Delta U + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z = Q + W$$

其中流体所做的功 $W = W_s - p_2V_2 + p_1V_1$

$$\Delta U + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z = Q + W = Q + W_s - (p_2V_2 - p_1V_1)$$

由 $H = U + pV$

$$\Rightarrow \Delta U = \Delta H - (p_2V_2 - p_1V_1)$$



化学工程与工艺





所以得
$$\Delta H + g\Delta z + \frac{1}{2}\Delta u^2 = Q + W_s$$

稳流过程热力学第一定律的表达式

微分形式：

$$dH + g dz + u du = \delta Q + \delta W_s$$

❖ 若忽略动能和势能变化，则有

$$\Delta H = Q + W_s$$

化学工程与工艺





例：p144 6-1

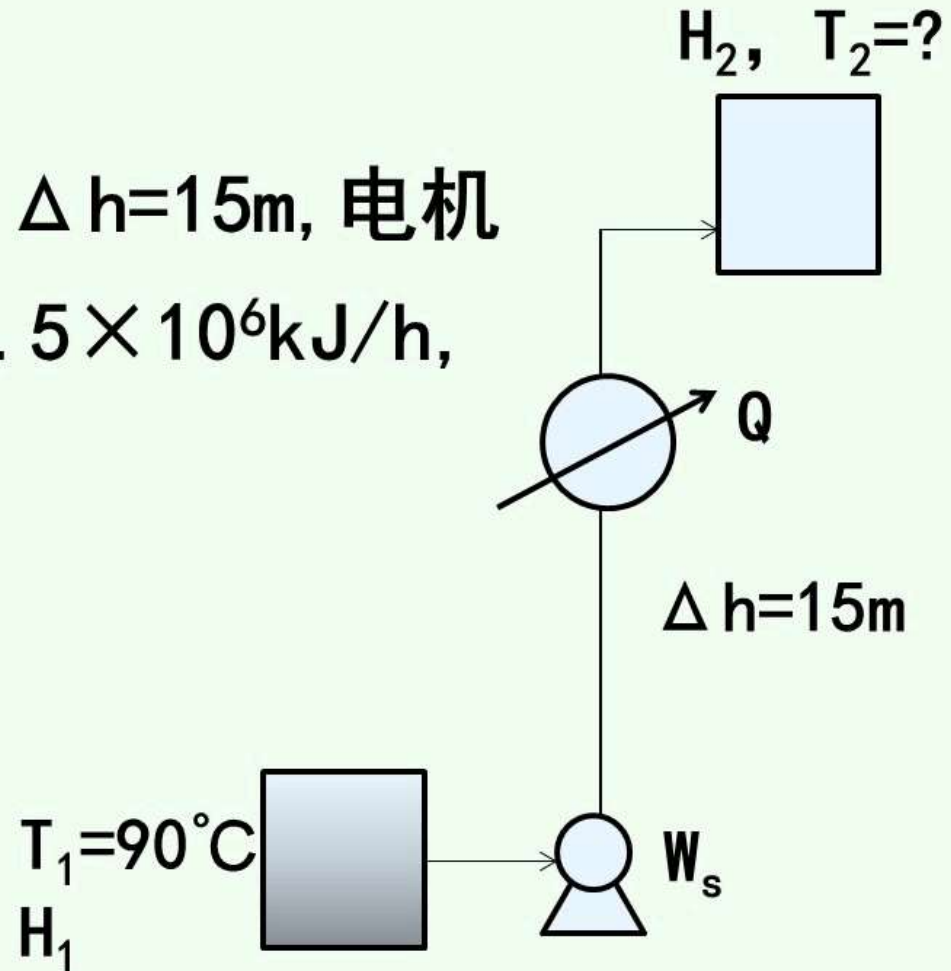
$T_1=90^\circ\text{C}$, $V=12\text{m}^3/\text{h}$, $\Delta h=15\text{m}$, 电机功率 1.5kW , 放热速率 $2.5 \times 10^6\text{kJ/h}$, $T_2=?$

忽略动能变化

$$\Delta H + g\Delta z = Q + W_s$$

$$\Delta H = Q + W_s - g\Delta z$$

$$\Delta H = H_2 - H_1$$



化学工程与工艺





❖ 解：水为研究对象，查水性质表，90℃水
密度965.3kg/m³

❖ 则水的质量流率为965.3 × 12 = 11583.6kg/h

$$\text{放热量为 } Q = -\frac{2.5 \times 10^6}{11583.6} = -215.8 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{得到轴功 } W_s = \frac{1.5 \times 3600}{11583.6} = 0.466 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{势能为 } g\Delta z = 9.8 \times 15 \times 10^{-3} = 0.147 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$





❖ 应用稳流系统热力学第一定律得

$$\begin{aligned}\Delta H &= Q + W_s - g\Delta z \\ &= -215.8 + 0.466 - 0.147 = -215.48 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= H_2 - H_1\end{aligned}$$

查表 $H_1 = 376.92 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$H_2 = \Delta H + H_1 = -215.48 + 376.92 = 161.44 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

查表 $T_2 = 38.5^\circ \text{C}$

P176 三（3），如何计算热损失

化学工程与工艺





❖ § 6-3 热力学第二定律和熵平衡

❖ 1 热力学第二定律

❖ 1) Clausius说法：热不可能自动从低温物体传给高温物体

❖ 2) Kelvin说法：不可能从单一热源吸热使之完全变为有用的功而不引起其它变化。

❖ 实质：自发过程都是不可逆的

化学工程与工艺





❖ 2 熵及熵增原理

❖ 2.1) 可逆热温商

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

积分得熵变

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

化学工程与工艺





- 2.2) 熵的微观物理意义

系统混乱程度大小的度量

- ❖ 可逆的等温过程 $\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$ 或 $Q_{rev} = T \Delta S$

- 可逆的绝热过程 $\Delta S = 0$ 常称为等熵过程

- 对封闭系统中进行的任何过程，都有

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \text{——热力学第二定律的数学表达式}$$

化学工程与工艺





❖ 2.3) 熵增原理

孤立系统, $\delta Q = 0$,

则 $dS_{\text{孤立}} \geq 0$ 或 $(\Delta S)_{\text{孤立}} \geq 0$

- 若将系统和环境看作一个大系统, 即为孤立系统, 总熵变 ΔS_t 等于封闭系统熵变 ΔS 和环境熵变 ΔS_0 之和。

$$\Delta S_t = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0$$

化学工程与工艺





- 自发进行的不可逆过程只能向着总熵增大的方向进行，最终趋向平衡态，即 $\Delta S_t = 0$ 达到了过程的终点。

熵增原理为判断过程进行的方向和限度提供了依据。

化学工程与工艺





❖ 3 封闭系统的熵平衡

- ❖ 热力学第一定律无法计算由于过程不可逆引起的能量贬值的损耗，通过熵平衡关系可以精确衡量过程的能量利用效率。

❖ 熵平衡方程
$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_g$$

积分式为
$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_g$$

化学工程与工艺





❖ dS_g —熵产生

❖ 不可逆过程中，有序能量耗散为无序热能，并被系统吸收而导致系统熵的增加。

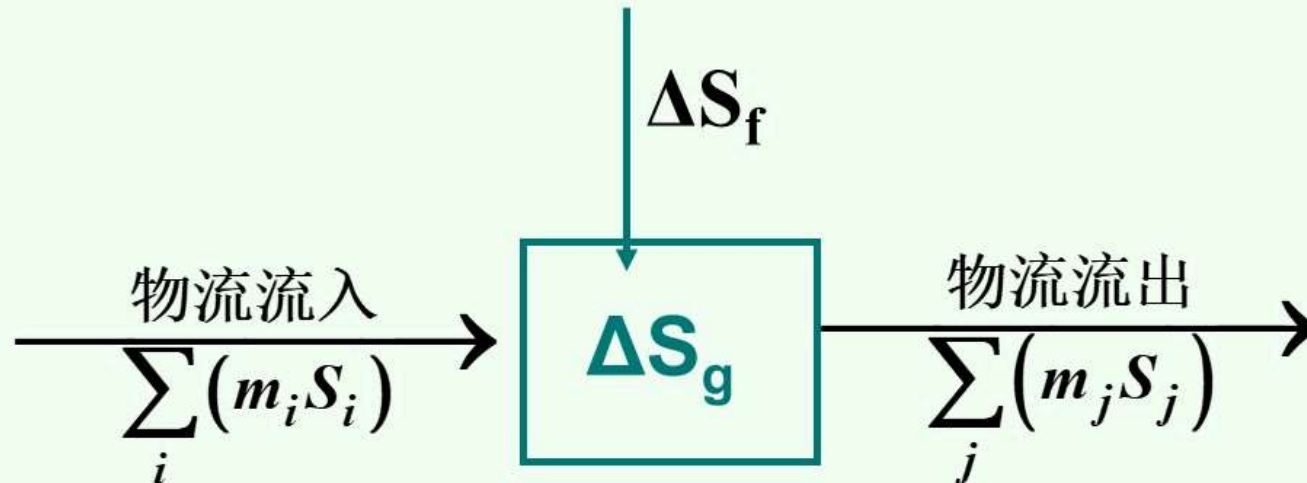
不是系统的性质，与系统的不可逆过程有关。可逆过程无熵产生

化学工程与工艺





❖ 4 稳定流动系统的熵平衡



敞开系统熵平衡简图

敞开系统的熵平衡方程式为：

$$\Delta S_{\delta t} = \Delta S_f + \Delta S_g + \sum_i (m_i S_i) - \sum_j (m_j S_j)$$

化学工程与工艺





ΔS_f 为熵流，伴随热量流动而产生的相应的熵变化。可正、可负、可零。规定流入体系为正，流出体系为负；

- ΔS_g 为熵产生，对可逆过程为0，不可逆过程总是大于0，不可能为负。

- 该式适用于任何热力学系统

化学工程与工艺





- ❖ 对于不同系统可进一步简化
- ❖ 对稳定流动系统

$$\Delta S_{\delta t} = 0$$

$$\Delta S_f + \Delta S_g + \sum_i (m_i S_i) - \sum_j (m_j S_j) = 0$$

$$\Delta S_g = \sum_j (m_j S_j) - \sum_i (m_i S_i) - \Delta S_f$$

化学工程与工艺





❖ 对绝热的稳流过程，若只有单股流体

$$\Delta S_{\delta t} = 0, \quad \Delta S_f = 0, \quad m_i = m_j = m$$

$$\Delta S_g = m(S_j - S_i)$$

❖ 对可逆绝热稳流过程

$$\Delta S_{\delta t} = 0, \quad \Delta S_f = 0, \quad \Delta S_g = 0$$

$$\sum_j (m_j S_j) = \sum_i (m_i S_i)$$

若为单股物流 $S_j = S_i$ 等熵过程

化学工程与工艺





- ❖ 练习6-1:
- ❖ 1 稳流过程热力学第一定律的表达式（不考虑动能和势能项）
- ❖ 2 熵流 ΔS_f 是伴随（ ）而产生的熵变化，可正、可（ ）、可（ ）。
- ❖ 3 熵产生 ΔS_g 与系统的（ ）过程有关，对（ ）过程为零，（ ）过程总是大于零，不可能为（ ）。
- ❖ 4 熵增原理为判断过程进行的（ ）提供了依据。
- ❖ 5 可逆绝热稳流过程是等（ ）过程
- ❖ 6 P175 —

