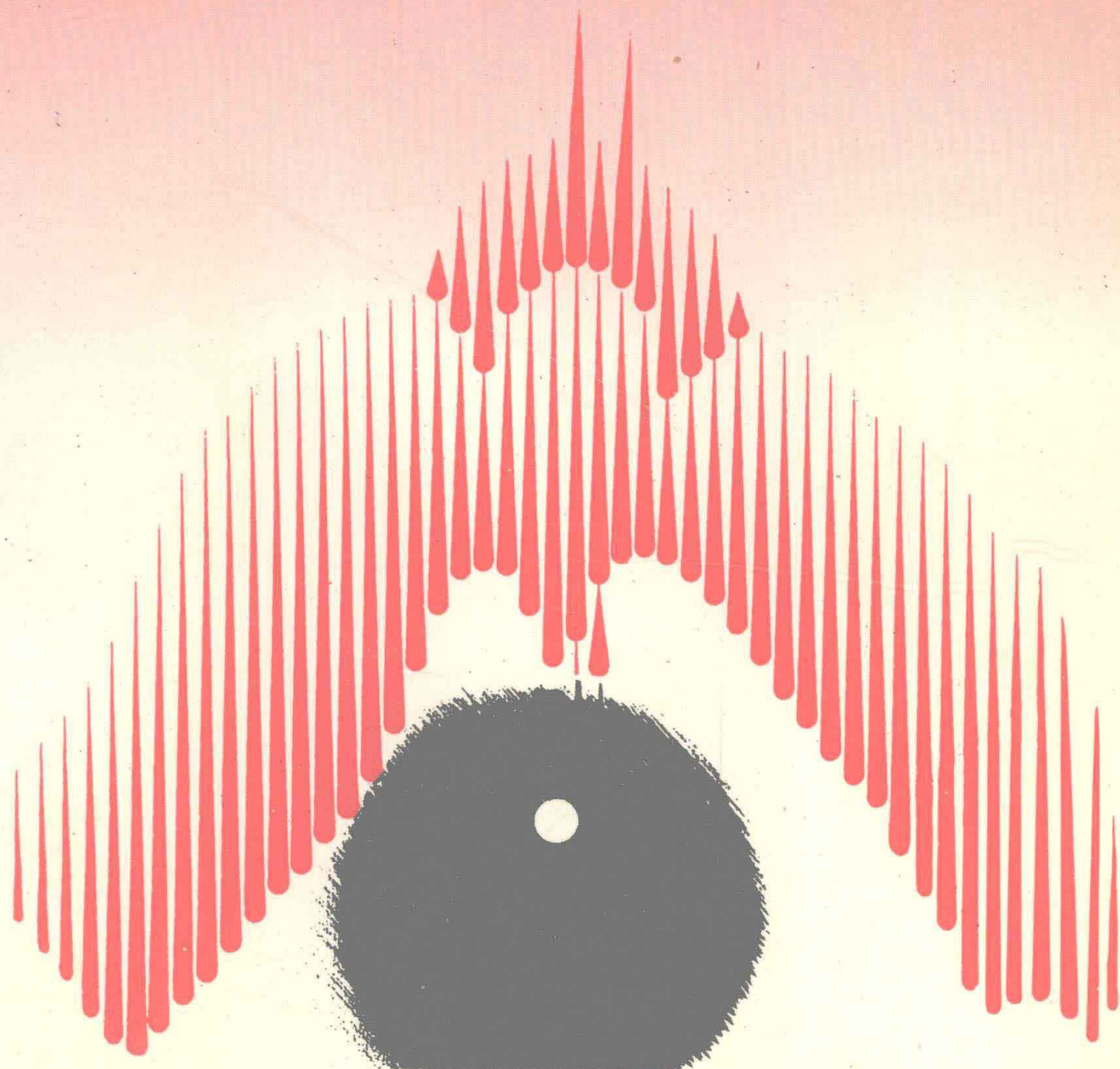


工业锅炉的 燃烧与节能

郭春子 编



中国物价出版社

工业锅炉的 燃烧与节能

郭春子 编

赠
潘际奎先生敬请赐教

学 部 郭 97.11.8

中国物价出版社

工业锅炉的燃烧与节能

郭春子编

*

中国物价出版社出版发行

新华书店 经销

江西师范大学印刷厂印刷

787×1092 毫米 16 开 24.625 印张 590 千字

1996 年 8 月第 1 版 1996 年 8 月第 1 次印刷

印数:1—5000 册

ISBN7—80070—644—3/TB·22

定价:35.00 元

序

能源、环境与国家经济发展是当今国际社会普遍关注的重大问题。我国经济能否在下个世纪保持高速增长,很大程度上取决于我国如何合理利用有限能源及对环境的保护。长期以来,我国单位产值能耗大大高于发达国家水平,资源利用效率仅为 29%。以煤炭为主的能源消费结构,产生了严重的温室、酸雨等环境危害,同时又是企业成本上升,效益低下,整个经济运行质量不高的重要原因之一。国家对改变这种状况所采取的政策就是,重点改造那些量大面广、效率低下的主要耗能设备,提高能源利用效率和技术档次,提高从业人员的专业水平、管理知识和操作技能。这是合理利用能源,保护环境的有效途径之一。

工业锅炉是进行能量转换的主要设备。全国现有 40 万台工业和生活用锅炉,其耗煤量约占全国原煤总产量的 30%,在能源利用设备中占有举足轻重的地位。但是,我国工业锅炉平均热效率只有 68%,整体利用水平与发达国家相比低 20 个百分点左右,其中有一半是急需改造的老旧高耗能设备,设备安全性差,运行效率在 50% 以下。要提高锅炉利用水平,就要大量采用新技术、新工艺,提高锅炉的自动化程度和环保治理技术,进行升级换代。这对节约能源、保护环境有着极其重要的意义和巨大的经济效益。

本书作者是长期从事锅炉及节能技术的研究人员,有较深的理论基础和实际经验。书中着重论述了燃料燃烧、热能传递和锅炉燃烧过程的基本理论,较全面地介绍了近年来国内外有代表性的锅炉节能技术和一般性节能理论,对从事锅炉及有关方面的人员有借鉴作用。

陈洁青 5/3-96

前 言

目前,我国工业锅炉(包括生活锅炉)有40多万台,80多万蒸吨,量大,分布面广,其煤耗量约占全国原煤总产量的30%,在能源利用设备中占有重要地位。

我国工业锅炉及供热系统与国外发达国家相比差距很大,国外工业锅炉热效率90%左右,我国则为60~70%,国外供热系统热损失低于25%,我国则在50以上。由此可知,我国工业锅炉能源浪费很大,是节能工作应抓住的重点。

只有在理论上,认识和把握燃料燃烧产生热、实现热量传递和能量转换的规律,才能在具体实践中避免盲目性,增强主动性和自觉性。

就有关工业锅炉节能而论,不仅要改造低效锅炉,还要在加强管理和提高操作人员素质的同时,尽可能采用多种新技术对整个供热系统进行改造。现在锅炉的运用,离不开机电设备,其使用效率和节电问题,必须引起足够的重视。水在锅炉中能转变成蒸汽而作为二次能源使用,人们的生产和生活离不开它,合理、节约用水、回收废水的问题,是节能工作的组成部分,不容忽视。只有全面地从各个环节上都采取节能措施,才能最大限度地挖掘潜力,以发挥更大效益。

据有关资料介绍,目前,我国节能技术改造项目所得的实际效益往往要超过节能效益。因为,改造后不单是节约了能源,还在诸如提高产品质量,减少环境污染,减少设备和运输费用等方面得到了效益,因此,在一定意义上说,节能技术改造项目的单位投资即使与开发相同,其投资实际效益要比开发项目好得多。

节能技术改造不是权宜之计,从长远观点看,此工作应该深入持久地开展下去。节能技术改造不仅节约了能源,而且是技术进步的一个重要组成部分,能源单耗水平直接反映了技术进步的程度。我国现代化建设不能光有高速度,更重要的是要有高效益。能耗降不下来,效益就难以上去。有些经济发达国家能源问题并不严重,仍花大量的精力和资金搞节能,其目的就是要提高技术水平和经济效益。况且,我国大部分企业的工艺设备和技术水平很低,能耗很高,节能技术改造工作更是刻不容缓。

该书的编写工作得到了国家经济贸易委员会和各级领导的关怀,国家经贸委副主任陈清泰同志亲自为本书撰写了序,还得到了铁道部节约能源办公室、上海铁路局节约能源办公室和江西省能源研究会的支持,本书经杜安远高级工程师和沈治平高级工程师审阅,并提出了宝贵意见,在此,向上述领导和专家表示敬意和感谢!同时,还要感谢黄相农高级工程师和沙志强工程师在编写工作中的支持和帮助。

书列参考文献为本书提供了丰富的资料,在此,对这些文献作者们表示衷心谢意。

本书从我国国情出发,采取理论联系实际的方法,强调整能技术既具有先进性,更着重实用性,主要供从事能源管理、研究和教学人员参考。

愿本书在节能工作中起到抛砖引玉的作用。

由于时间仓促,加之本人知识水平和实践经验有限,尤其是近几年来,我国节能工作成果很多,很难都准确无误地反映出来,书中谬误,疏漏之处在所难免,敬请各位读者批评指正,不胜感谢。

编 者

1996 年 3 月

目 录

第一篇 燃烧化学及传热学基础

第一章 化学热力学

第一节	热力学定律	(2)
第二节	状态方程	(3)
第三节	质量守恒	(3)
第四节	热力学第一定律;能量守恒	(4)
第五节	热力学第二定律	(6)
第六节	平衡准则	(12)
第七节	原子成分的守恒	(13)
第八节	反应物分数表示方法	(14)
第九节	标准生成热	(17)
第十节	热化学定律	(19)
第十一节	键能和生成热	(19)
第十二节	反应热	(20)
第十三节	绝热火焰温度的计算	(23)
第十四节	平衡常数	(23)
第十五节	逸度和活度	(34)
第十六节	碳氢化合物燃烧中的复杂的分解反应	(35)
第十七节	克劳修斯—克拉珀龙公式;相平衡	(37)

第二章 化学动力学

第一节	化学反应速率及其影响因素	(41)
第二节	各种级的单步化学反应	(46)
第三节	串联反应	(49)
第四节	竞争性反应	(49)
第五节	逆反应	(50)
第六节	链反应	(52)
第七节	链分支爆炸	(56)
第八节	爆炸极限	(57)
第九节	求解复杂化学动力学问题的现代方法	(60)

第三章 传热学

第一节	稳定导热	(62)
第二节	对流换热	(74)
第三节	辐射换热	(89)

第四节	复合传热	(95)
第五节	不稳定导热	(99)

第二篇 工业锅炉的燃烧

第四章 工业锅炉概述

第一节	综述	(103)
第二节	锅炉的技术经济指标	(106)

第五章 燃料

第一节	综述	(109)
第二节	锅炉使用的燃料	(112)
第三节	煤的分析	(118)
第四节	煤的着火及燃烧特性	(126)
第五节	煤的分类	(130)
第六节	液体和气体燃料	(135)

第六章 锅炉燃烧过程的基本原理

第一节	燃烧设备概述	(139)
第二节	燃料燃烧的主要过程及化学反应速度	(143)
第三节	火床燃烧特性	(154)
第四节	火室燃烧特性	(161)

第七章 燃烧计算

第一节	锅炉燃烧计算概述	(171)
第二节	燃烧计算	(172)
第三节	不完全燃烧方程式	(182)
第四节	过量空气系数的确定	(184)
第五节	气体燃料的燃烧计算	(187)

第八章 锅炉的热平衡与热损失

第一节	锅炉的热平衡	(192)
第二节	锅炉的热损失	(194)

第三篇 节能技术

第九章 锅炉改造

第一节	概述	(199)
第二节	手烧炉	(201)
第三节	链条炉	(205)
第四节	沸腾炉	(211)
第五节	循环流化床锅炉	(218)

第十章 余热利用问题

第一节	概述	(224)
第二节	换热器	(226)

第十一章 热管及其换热器、热轮

第一节	热管.....	(232)
第二节	关于热管换热器.....	(234)
第三节	热管换热器的安装.....	(235)
第四节	热管换热器的维护.....	(238)
第五节	积灰及其主要对策.....	(238)
第六节	主要保护措施.....	(243)
第七节	热轮.....	(246)
第十二章 燃料的制备技术		
第一节	煤油混合燃料.....	(249)
第二节	水煤浆燃料.....	(254)
第三节	乳化燃料.....	(258)
第四节	动力配煤.....	(262)
第五节	成型燃料.....	(267)
第十三章 节能材料		
第一节	保温隔热及其材料.....	(269)
第二节	其他节能材料.....	(280)
第十四章 热能的高效利用问题		
第一节	完善设备,节约用汽	(283)
第二节	集中供热.....	(287)
第三节	热电联供.....	(289)
第十五章 调速节能技术		
第一节	调速节能技术的基础理论.....	(293)
第二节	风机水泵调速运行.....	(301)
第三节	工业锅炉上风机及给水泵调速技术的应用.....	(310)
第十六章 节电技术改造		
第一节	采用磁性槽楔或槽泥.....	(313)
第二节	采用节能风扇.....	(317)
第三节	定子线圈重绕.....	(321)
第四节	综合技术改造.....	(323)
第十七章 工业锅炉微型计算机控制		
第一节	概述.....	(328)
第二节	锅炉给水调节系统.....	(332)
第三节	过热蒸汽汽温调节系统.....	(334)
第四节	锅炉燃烧调节系统.....	(336)
第十八章 节约用水		
第一节	节约用水的重要性.....	(349)
第二节	节约用水的技术途径.....	(350)
附录		
附录 1	单位换算表	(355)
附录 2	各种不同材料的容重、导热系数、比热和导温系数	(356)

附录 3	常用隔热材料的导热系数	(359)
附录 4	干空气的物理参数($p=760mmHg=1.01\times 10^5Pa$)	(360)
附录 5	各种材料的黑度	(361)
附录 6	一次能源低位发热量	(361)
附录 7	几种气体的平均定压重量比热($KJ/kg^{\circ}C$)	(362)
附录 8	几种气体的平均定压容积比热($KJ/Nm^3^{\circ}C$)	(363)
附录 9	水和水蒸气的热力性质表	(364)
附录 10	在大气压下($p=1.01\times 10^5Pa$)下烟气的热物理性质	(368)
附录 11	锅炉中水、汽参数对吸热量分配的影响	(369)
附录 12	换热设备的 α 及 k 值的大致范围	(369)
附录 13	能源当量和等价值	(370)
参考文献		(371)

第一篇 燃烧化学及传热学基础

第一章 化学热力学

本章将扼要地介绍和讨论化学热力学的一些基本概念,及其在解决人们所关心的某个系统的初始和最终热力学状态的燃烧问题中的应用。

为了明确化学热力学的内容,首先要区分传热理论和热力学的研究范围。传热理论是研究在系统内部,或系统与环境之间由温度梯度产生的能量传递过程。而热力学则是研究处于平衡的系统,因此只有在偏离平衡很小时,才能应用于存在流动和不可逆反应的系统中。

还需指出,化学热力学的方法不是微观的方法,它只研究物质的宏观特性,而不考虑其详细的分子结构。分子运动论可以给出有关反应速率的数据,但化学热力学只能给出最终的平衡状态。

在定义“热力学平衡”时,有必要先讨论如下三种平衡:

(1)机械平衡——在系统内部,或在系统与环境之间没有不平衡的力存在,则出现机械平衡。

(2)热平衡——当系统内各部分的温度都相同,且等于环境的温度时,则存在热平衡。

(3)化学平衡——当系统的化学成分不会自发改变(无论多么缓慢)时,则存在化学平衡。

如果上述三种平衡都满足,则认为该系统处于“热力学平衡状态”。这种情况下,状态参数不随时间变化,分析起来比较简单。可以用宏观参数来描述这种完全平衡的状态。适于描述燃烧过程并且是独立的热力学参数有压力 P , 容积 V 和某一化学组分在确定的物态下的摩尔数 n_i 。

本章采用的方法是不可逆(非平衡)热力学的方法,而不是经典热力学的方法。我们要弄清两者的主要差别以及在燃烧问题中采用非平衡方法的理由。首先,经典热力学只能预计达到什么样的热力学平衡状态,但它不能确定过程发生时的速率有多大。当用经典热力学方法描述某一个过程时,必须把这个过程看成是由一连串热力学平衡状态组成,即过程进行的速率无穷缓慢。这样的过程必定是可逆的。发生可逆过程时,系统和周围环境二者都可返回到初始状态。因为过程进行得非常缓慢,系统自始至终处于平衡状态。但在实际问题中,我们必须分析由一连串不平衡状态组成的不可逆过程。为此,经典热力学的一些概念必须加以补充。

在研究非机械平衡或者非热平衡的系统时,通常将系统划分成大量的子系统,每一个子系统与原来系统相比尺寸无限小,但与分子结构相比又很大。假定每一个子系统的内部都处于局部平衡状态(但和它周围的子系统不一定平衡)。对这些子系统,可以应用平衡热力学和状态参数的概念。将这些子系统的状态组合在一起,就可以描述整个非平衡系统的特性。这种做法在流体力学和传热问题中应用得很成功,几乎无人提出异议。

描述非化学平衡系统时,方法稍有不同。我们假定系统处于机械平衡和热平衡状态,并且其在空间是均匀分布的。假定系统有一定的容积 V , 因为系统处于机械平衡和热平衡,它有一定的压力 P 。同时,因为系统是均匀的,它的成分可以用各化学组分(M_i)的摩尔数 n_i 确定。于是,一个由 N 种化学组分组成的系统的热力学状态完全可用 $P, V, n_1, n_2, \dots, n_N$ 的值确定。压

力 P 是内涵参数,而 V 和 $n_i(i=1,2,\dots,N)$ 是外延参数。

内涵参数和外延参数的定义如下:

内涵参数:当几个状态相同的系统相加时,内涵参数的数值不随系统大小的改变而变化。如密度、压力、温度、比内能、比焓、化学势等都是内涵参数。

外延参数:当几个状态相同的系统相加时,外延参数的数值与系统的大小成比例地增加。如容积、质量、总储能、总焓、吉布斯自由能等都是外延参数。两个外延参数相除可得到一个内涵参数。

第一节 热力学定律

讨论热力学定律时,往往根据系统通过边界是否有能量(热和功)及质量交换对系统进行分类。为此分成:

- (1)孤立系统:和周围环境既无能量又无质量交换。
- (2)封闭系统:和周围环境有能量交换,但没有质量交换。
- (3)开口系统:和周围环境既有能量交换,又有质量交换。

一、热力学零定律

$$T=T(P,V,n_i) \quad (1-1)$$

温度是一个内涵参数。热力学零定律指出,互相间处于平衡的所有系统,其温度值彼此相等。换句话说,如果有两个物体的温度分别同第三个物体相同,则它们的温度亦相同。若有热接触时,它们将彼此平衡。这一实验结果大家都很熟悉,似乎是理所当然的。虽然这一定律是继其他热力学定律之后提出的,但在逻辑上它应该排在其他定律之前。所以我们称它为零定律。这个定律表明了需要有一个测量温度的标准尺度。方程(1-1)称为状态方程。

二、热力学第一定律(能量守恒定律)

热力学第一定律表明,存在一个称之为储能的外延参数。它由内能 U 、动能 KE 和位能 PE 三部分组成。因此可写成

$$E=U+KE+PE \quad (1-2)$$

及
$$E=E(p,V,n_i) \quad (1-3)$$

对于封闭系统来说,函数 E 具有这样一种特性,即在一无限小的过程中,加进该系统(同周围环境无质量交换)的热量等于

$$\delta\hat{Q}=dE+\delta\hat{W} \quad (1-4)$$

这里,带脱字符 $\hat{}$ 的参数不是热力学状态参数, δ 表示一种不严格的微分,因为 $\hat{Q}$ 和 $\hat{W}$ 是与过程有关的函数。 $\delta\hat{W}$ 是系统所做的功,在热力学平衡系统中它等于 PdV 。

三、热力学第二定律

热力学第二定律指出,存在一个温度的绝对尺度(绝对温标)和一个称之为熵的外延参数

$$S=S(P,V,n_i) \quad (1-5)$$

于是,对于一个封闭系统的无限小的过程,有

$$Tds \geq \delta\hat{Q} \quad (1-6)$$

其中等号对应于可逆过程,不等号表示自发(不可逆)过程。

四、热力学第三定律

科学家们曾提出,温度为绝对零度时理想晶体的熵等于零,这就是热力学第三定律。可以

用它作为计算各种物质熵的基准或参照值。从统计的观点看,这意味着晶体是最有规则的一种结构。由此得出结论,在绝对零度下非理想晶体的物质结构仍有一定的随机性(如固溶体,或玻璃体),其熵为有限值。根据低温下化学反应的实验数据和在接近绝对零度时热容量的测量数据,可以证实热力学第三定律是成立的。

第二节 状态方程

一般来说,在一个已知物质的封闭系统中,若体积 V 和温度 T 给定,则系统在化学平衡时有一组确定的 n_i 值。于是

$$n_i^* = n_i^*(V, T) \quad (1-7)$$

其中 n_i^* 为化学平衡时的数值。因此,系统在平衡时的状态方程为

$$P = P(V, T, n_1^*, n_2^*, \dots, n_N^*) \quad (1-8)$$

由道尔顿的分压定律可知,热力平衡时完全气体混合物的压力为

$$P = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N n_i^* R_g T \quad (1-9)$$

将上式中的星号去掉,即为非化学平衡系统的压力。

$$P = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N n_i R_g T \quad (1-10)$$

第三节 质量守恒

封闭系统中的总质量不变。但是,如果处于非化学平衡状态,则各个组分的质量是变化的。任意一个单步化学反应都可以写成

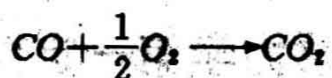
$$\sum_{i=1}^M \nu_i' M_i \rightarrow \sum_{i=1}^N \nu_i'' M_i \quad (1-11)$$

其中 ν_i' 是反应物中 i 组分的化学计量系数, ν_i'' 是生成物中 i 组分的化学计量系数, M_i 是 i 组分的化学分子式。若 i 组分不在反应物中出现,则 $\nu_i' = 0$, 若不在产物中出现,则 $\nu_i'' = 0$ 。但哪些物质作为反应物,哪些作为生成物,纯属一种选择。一旦选定以后,就要始终保持一致。

方程(1-11)表明,若在化学反应中生成了 $\nu_i'' - \nu_i'$ 摩尔的 M_i 组分,则必然有 $\nu_j' - \nu_j''$ 摩尔的 M_j 组分消失(注意 $i \neq j$)。

此方程表示了每种组分摩尔数变化之间的关系。

例 1.1



令 $M_1 = \text{CO}$, $M_2 = \text{O}_2$, $M_3 = \text{CO}_2$

则 $\nu_1' = 1$, $\nu_1'' = 0$

$$\nu_2' = \frac{1}{2}, \nu_2'' = 0$$

$$\nu_3' = 0, \nu_3'' = 1$$

$$\text{当} \begin{cases} \nu_3' - \nu_3'' = 1 \text{ 摩尔 } \text{CO}_2 \text{ 生成, } \Delta n_3 = 1 \\ \nu_1' - \nu_1'' = 1 \text{ 摩尔 } \text{CO} \text{ 消失, } \Delta n_1 = -1 \\ \nu_2' - \nu_2'' = \frac{1}{2} \text{ 摩尔 } \text{O}_2 \text{ 消失, } \Delta n_2 = -\frac{1}{2} \end{cases}$$

则

$$\frac{\Delta n_1}{\nu_1' - \nu_1''} = \frac{\Delta n_2}{\nu_2' - \nu_2''} = \frac{\Delta n_3}{\nu_3' - \nu_3''}$$

为简单起见,可以引进一个无量纲的单步反应的进度变量 ϵ , 于是在微小的变化中有

$$dn_i = (\nu_i'' - \nu_i') d\epsilon, i = 1, 2, \dots, N \quad (1-12)$$

如果用 $n_{i,r}$ 表示各种组分在 $\epsilon = 0$ 的同一初始状态或参考状态时的摩尔数, 对上述方程进行积分, 可得

$$n_i - n_{i,r} = (\nu_i'' - \nu_i') \epsilon, i = 1, 2, \dots, N \quad (1-13)$$

从方程(1-13)可知, 在发生单步化学反应的封闭系统中, 热力状态方程中的 n_i 可以用 $n_{i,r}$ 和反应进度 ϵ 代替。如果在某一参考状态下系统的成分已知, 则它的化学热力学状态可以用公式

$$P = P(V, T, \epsilon) \quad (1-14)$$

表示, 这里的变量 ϵ 可以看作是一个状态参数。当 V 和 T 给定时, 化学平衡对应于一组确定的 n_i 平衡值, 即 n_i^* , 因而对应于一个确定的 ϵ 值即 ϵ^* 。

如果 m_i 是第 i 种组分的质量, W_i 是该组分的分子量, 则从方程(1-12)可得

$$dm_i = (\nu_i'' - \nu_i') W_i d\epsilon, i = 1, 2, \dots, N \quad (1-15)$$

因为封闭系统的总质量不变

$$M = \sum_{i=1}^N m_i = \text{constant} \quad (1-16)$$

所以, 我们有

$$\sum_{i=1}^N dm_i = 0 \quad (1-17)$$

将式(1-15)代入式(1-17), 则得

$$\sum_{i=1}^N [(\nu_i'' - \nu_i') W_i] d\epsilon = 0 \quad (1-18)$$

如果反应进度的变化不等于零(即 $d\epsilon \neq 0$), 则

$$\sum_{i=1}^N (\nu_i'' - \nu_i') W_i = 0 \quad (1-19)$$

这个式子就是化学计量方程。如果方程(1-12)对时间取微分, 我们得

$$\frac{dn_i}{dt} = (\nu_i'' - \nu_i') \frac{d\epsilon}{dt} \quad (1-20)$$

这是反应速率方程。

第四节 热力学第一定律: 能量守恒

热力学第一定律指出, 系统在做循环变化时, 热量的循环积分与功的循环积分成正比, 即

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \quad (1-21)$$

其中, $\oint \delta Q$ 是传热的循环积分, 或者说是循环中净传入系统的热量。而 $\oint \delta W$ 是功的循环积分,

或循环中系统所做的净功。热力学第一定律还表明能量 E 是系统的状态函数,这一定律将函数 E 的变化与从环境进入系统的能量联系了起来。

下面证明 E 是热力状态参数。方程(1-21)中,热和功的循环积分可以用在路径 a 和 b 见图 1-1 上的积分表示,即我们有

$$\int_{1a}^{2a} \delta Q + \int_{2b}^{1b} \delta Q = \int_{1a}^{2a} \delta W + \int_{2b}^{1b} \delta W \quad (1-22a)$$

现在我们考虑另一个循环,系统从状态 1 变化到状态 2 的过程 a 与过去一样,然后沿过程 c 返回到状态 1。则有

$$\int_{1a}^{2a} \delta Q + \int_{2c}^{1c} \delta Q = \int_{1a}^{2a} \delta W + \int_{2c}^{1c} \delta W \quad (1-22b)$$

从第一个方程减去第二个方程,然后重新整理可得

$$\int_{2b}^{1b} (\delta Q - \delta W) = \int_{2c}^{1c} (\delta Q - \delta W) \quad (1-23)$$

因为 b 和 c 代表状态 1 和 2 之间的任意过程,在 1 和 2 之间的所有过程中 $\delta Q - \delta W$ 的值都相同。因而 $\delta Q - \delta W$ 只与初始状态和终了状态有关,而与两个状态之间的路径无关。于是可以得出结论: $\delta Q - \delta W$ 是一个点函数,它是系统的真实微分。这个参数就是系统的能量,用符号 E 表示,我们有

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (1-24)$$

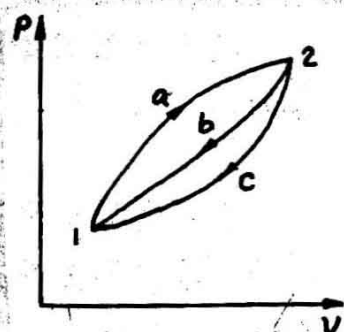


图 1-1 E 是热力学状态参数的证明

δW 是系统做的功,所以在 δW 前加一负号。

E 在物理上表示系统在给定状态下的总能量。该能量可以表现为多种形式,如热能、动能、位能(相对于某一选定的坐标系)、与分子运动和位置有关的能量、与原子结构有关的能量、化学能(例如在蓄电池中)、静电能(例如充电电容器中)等等。

在热力学研究中,通常把其中的宏观动能和位能单独分开,而把系统中所有其他形式的能量合在一起称为内能,并用符号 U 表示。因此有

$$E = \text{内能} + \text{动能} + \text{位能} \\ = U + KE + PE$$

其中

$$KE = \frac{1}{2} m |v|^2 \\ PE = \frac{mgz}{g_c} \quad (1-25)$$

从方程(1-24)和(1-25),可得到能量方程的微分形式:

$$\delta Q = dU + d\left(\frac{1}{2} m |v|^2\right) + d\left(\frac{mgz}{g_c}\right) + \delta W \quad (1-26)$$

假定 g 为常数,上述方程在状态 1 和状态 2 之间积分,得

$$\hat{Q}_2 = (U_2 - U_1) + \frac{m(|v_2|^2 - |v_1|^2)}{2g_c} + \frac{mg(z_2 - z_1)}{g_c} + \hat{W}_2 \quad (1-27)$$

其中内能 U 和动能、位能一样,都是外延参数,其值都与系统的质量有关。

功包括三部分:轴功 $\hat{W}$, 是系统对外界所做的功,使轴旋转,或者使重物提升。流动功是系统流动时,为克服流过质量流的边界上的压力所做的功。流动功的功率可以写为

$$P \frac{dV}{dt} = \frac{P}{\rho} \left(\rho \frac{dV}{dt} \right) = \frac{P}{\rho} \dot{m} \quad (1-28)$$

粘性功 $\dot{W}$, 是为克服流过质量流的边界上流体摩擦力所做的功。总功率可以写成

$$\frac{\delta \dot{W}}{\delta t} = \frac{\delta \dot{W}_s}{\delta t} + \frac{\delta \dot{W}_r}{\delta t} + \int \frac{P}{\rho} d\dot{m}_{out} - \int \frac{P}{\rho} d\dot{m}_{in} \quad (1-29)$$

对于一个发生无限小可逆过程的封闭系统, 在经典热力学(即平衡热力学)中通常把热力学第一定律写为

$$dU = \delta Q - PdV \quad (1-30)$$

式中, 我们假定了没有粘性功和轴功, 动能或位能也不变化。 δQ 表示系统从周围环境吸收的热量, PdV 表示系统所做的流动功。此外 P 和 U 是状态函数, 与 V 和 T 之间的函数关系用状态方程表示:

$$P = P(V, T), U = U(V, T) \quad (1-31)$$

能量守恒定律也可用于非化学平衡的系统, 唯一需要调整的是将状态函数 P 和 U 重新定义为:

$$P = P(V, T, n_1, n_2, \dots, n_N), U = U(V, T, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (1-32)$$

当系统处于平衡时, n_i 简化成 $n_i^*(T, V)$, 状态方程(1-32)也简化成平衡关系式(1-31)。因此, 我们可以把热力学完全平衡看作是化学不平衡的一个特殊的极限情况。

在平衡热力学和非平衡热力学中, 焓都可以用公式:

$$H = U + PV \quad (1-33)$$

定义。对非化学平衡系统, H 用状态关系式

$$H = H(V, T, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (1-34)$$

或

$$H = H(V, T, \epsilon) \quad (1-35)$$

第五节 热力学第二定律

一、平衡热力学

热力学第二定律假定存在一个称为熵 S 的状态函数, 并定义了这个状态函数的基本性质。当封闭系统从热力学平衡状态 1 变到另一个平衡状态 2 时, 熵的变化为

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \quad (1-36)$$

式中下标 rev 表示 1 和 2 之间的过程是可逆过程。 δQ 是加入系统, 或从该系统传出的热量, 而 T 是相应的绝对温度。这里必须指出, 物质中熵的变化与路径无关, 从状态 1 无论是通过可逆过程, 还是不可逆过程到达状态 2 时, 熵的变化都相同。可以用方程(1-36)计算熵沿着可逆过程的变化, 但是求出以后, 这个变化量对这两个状态之间的所有过程都适用。我们还

注意到 T 起积分因子的作用, 它将非真实微分 δQ 转变成真实微分 $(\delta Q/T)_{rev}$ 。假如同一系统在相同的初始平衡状态 1 和终了平衡状态 2 之间发生一个不可逆的、或实际的过程, 我们有

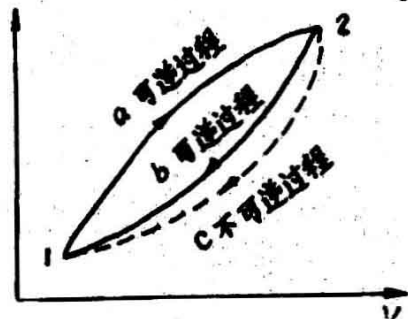


图 1-2 证明熵是物质性质的两个循环

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right) \quad (1-37)$$

其中 δQ 是在特定过程中加入该系统的热量。

不等式(1-37)可按下述方法推导:假定系统在状态 1 和 2 之间进行两个循环。其中一个循环由两个可逆过程 a 和 b 组成,而另一个循环由可逆过程 a 和不可逆过程 c 组成见图 1-2。对于可逆循环,我们有

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a}^{2a} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b}^{1b} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1-38)$$

对于由可逆过程 a 和不可逆过程 c 组成的循环,我们有

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a}^{2a} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2c}^{1c} \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (1-39)$$

这就是克劳修斯不等式。由第一个方程减去的第二个方程,得

$$\int_{2b}^{1b} \frac{\delta Q}{T} > \int_{2c}^{1c} \frac{\delta Q}{T} \quad (1-40)$$

因为熵是热力学状态参数,而 b 是可逆过程,

$$\int_{2b}^{1b} \frac{\delta Q}{T} = \int_{2b}^{1b} dS = \int_{2c}^{1c} dS \quad (1-41)$$

所以

$$\int_{2b}^{1b} dS > \int_{2c}^{1c} \frac{\delta Q}{T} \quad (1-42)$$

或者,一般地可以写成

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1-43)$$

在状态 1 和 2 之间积分,即可得到我们所要求证的结果。

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right) \quad (1-44)$$

在讨论的两种情况中,温度 T 都是提供热量 δQ 的热源的绝对温度。在可逆过程中,热源温度和系统温度相等,所以方程(1-36)中的 T 也是系统的温度。但是在经典热力学的范围内,不可逆过程中系统的温度是没有定义的。

二、非平衡热力学

任意封闭系统在经历了任意过程后,其熵的变化 dS 可以分成两个部分。

$$dS = d_e S + d_i S \quad (1-45)$$

其中 $d_e S$ 是由系统和周围环境相互作用(同系统加热,或从系统传出热量)引起的熵的变化。 $d_i S$ 是由系统内的过程(如化学反应,几股气体的等压混合等)引起的熵的变化。这两部分也可以分别看作是从环境流进系统的熵和系统内由不可逆过程产生的熵。

由内部过程引起的熵的变化 $d_i S$ 总是大于或等于零。

$$d_i S = 0 \text{ (可逆过程)} \quad (1-46)$$

$$d_i S > 0 \text{ (不可逆过程)} \quad (1-47)$$

对于经历了任意过程(不管是可逆过程,还是不可逆过程)的封闭系统, $d_e S$ 可用下式计算

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (1-48)$$

对于进行不可逆过程的封闭系统,对方程(1-45)进行积分,得