

## 经典内容、常教常新——以温-熵图为例

吴强, 侯文华\*

南京大学化学化工学院, 南京 210023

**摘要:** 在热力学可逆循环过程中, 用温-熵图( $T-S$ 图)表示系统的温度与熵的变化关系, 能同时显示出系统所吸的热与所做的功, 从而可以方便地计算得到该循环的热功转换效率。本文总结了 $T-S$ 图在多个经典热功转换循环过程中的应用, 还介绍了近期报道的、利用电势的温度效应或浓差效应构建热力学循环, 从低品位热能中获取能量的几个新型能量转换过程以及 $T-S$ 图在其中的指导作用, 可加深师生对 $T-S$ 图的理解和认识, 并拓展其应用范围。

**关键词:** 温-熵图; 热功转换效率; 热力学循环; 新能源利用

**中图分类号:** G64; O6

## Teaching Classical Contents Newly: Taking Temperature-Entropy Diagram as an Example

Qiang Wu, Wenhua Hou \*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China.

**Abstract:** In the reversible thermodynamic cycles, the relationship between temperature and entropy of the system can be expressed by the temperature-entropy diagram ( $T-S$  diagram), which can simultaneously visualize the heat absorbed from the surroundings and the work done by the system, and thus the ideal heat-to-work conversion efficiency can be theoretically calculated accordingly. This article summarizes the application of  $T-S$  diagram in the several classical thermodynamic cycles for heat-to-work conversion, and also introduces the recent advances in the new energy-harvesting processes from the low-grade heat sources based on the temperature and/or concentration effects of electrode potential under the direction of  $T-S$  diagram. The purpose of this article is to deepen people's understanding and also to broaden the application range of  $T-S$  diagram.

**Key Words:** Temperature-entropy diagram; Heat-to-work conversion efficiency; Thermodynamic cycles; New energy utilization

早在20世纪80年代前期, 北京大学的唐有祺院士就提出了“常讲常新”的思想, 它对推动我国的教学改革起了非常好的作用。后来, 北京大学的韩德刚、高执棣和高盘良三位教授在此基础上, 又进一步将唐先生的思想概括为“常教常新, 常教常精”的原则, 并认为它是教学工作需要遵循的规律, 内涵极为广泛, 对教学的各个环节都适用<sup>[1]</sup>。这一原则充分肯定了教学是富有创造性的劳动, 明确指出了教学改革前进的方向, 激励教师高标准、严要求, 不断向更高峰攀登。上述“新而精”原则中的“新”主要指将新的学术思想、内容、方法及应用等及时纳入教学, 以适应科学技术发展的需要, 而“精”则是在融会贯通教学内容的基础上, 挑选出最基本的内容、方法及典型应用。在

基础课层次上, 重要的未必基本, 但基本的一定重要。

当今世界的发展仍高度依赖于煤、石油和天然气等化石能源。燃烧化石燃料产生的热能可以直接驱动发动机做功, 也可以先转换为电能再驱动机器运转, 其能量转换效率受卡诺定理的限制。近年来, 化石燃料的大量使用已导致严重的能源和环境问题, 清洁可再生能源的开发利用成为可持续发展的必然选择<sup>[2]</sup>。除了太阳能和风能等可再生能源的大规模转化利用之外, 从遍布自然界的机械功和低品位废热等资源中获取能量也是一种重要的补充<sup>[3,4]</sup>。

$T$ - $S$ 图是物理化学课程中的经典热力学内容, 可视化表示热力学可逆过程中系统的温度与熵的变化关系; 将 $T$ - $S$ 图应用于热力学可逆循环, 可以同时显示系统所吸的热和所做的功, 从而方便地计算出该循环过程的热功转换效率<sup>[5,6]</sup>。遵循“常教常新”的原则, 本文总结了 $T$ - $S$ 图在几种经典热功转换循环过程中的应用, 同时着重介绍了近期前沿研究报道的、利用电池的电动势对环境(如温度、电解质浓度等)的依赖性构建热力学循环系统, 从低品位热能中获取能量的几个新型能量转换过程以及 $T$ - $S$ 图在其中的指导作用, 旨在加深广大师生对 $T$ - $S$ 图的理解和认识, 拓展视野, 积极运用物理化学基本知识和原理解决实际问题。

## 1 经典热力学循环中的 $T$ - $S$ 图

$T$ - $S$ 图是以 $T$ 为纵坐标、 $S$ 为横坐标表示热力学过程的图, 又称温-熵图。 $T$ - $S$ 图能可视化地表示热力学可逆过程中温度与熵的变化关系,  $T$ - $S$ 曲线下方的面积即为该过程中传递的热量。例如, 系统从状态A到状态B, 在 $T$ - $S$ 图上由曲线AB表示(见图1(a))。根据热力学第二定律的基本公式:

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad (1)$$

则系统在此可逆过程中所吸收的热量为:

$$Q_R = \int TdS \quad (2)$$

即 $T$ - $S$ 图中曲线AB下方的面积等于系统在这一过程中的热效应。

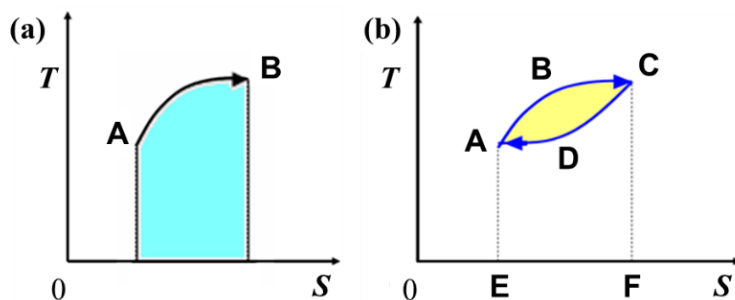


图1 用 $T$ - $S$ 图表示热力学过程<sup>[5]</sup>

(a) 可逆过程; (b) 可逆循环

如果该过程是循环过程, 则 $T$ - $S$ 图还能表示出该循环过程中系统所做的功, 进而计算出该循环过程中的热功转换效率。例如, 对于一个任意的可逆循环过程ABCDA(见图1(b)), ABC段是吸热过程, 所吸收的热可用曲线ABC下方的面积表示; CDA段是放热过程, 所放出的热量可由曲线CDA下的面积表示; 该过程所做的功, 则由闭合曲线ABCDA所围的面积表示。闭合曲线ABCDA所围面积与曲线ABC下的面积之比就是循环的热功转换效率<sup>[5]</sup>, 即

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{S_{\text{ABCDA}}}{S_{\text{ABC}}} \quad (3)$$

$T$ - $S$ 图具有以下两个优点: (1) 既能显示系统所做的功, 又能显示系统所吸取或释放的热量( $p$ - $V$

图通常只能显示所做的功); (2) 既可用于等温过程, 也可用于变温过程来计算系统可逆过程的热效应; 而根据热容计算热效应不适用于等温过程(如相变)。

在热力学发展和发动机研发进程中, 人们曾提出了几种经典的热力学循环过程。下面介绍这些循环过程的 $T-S$ 图, 并籍此计算其中的热功转换效率。

### 1.1 卡诺循环

卡诺循环(Carnot cycle)是由法国工程师N. L. S. Carnot于1824年设计的理想循环过程<sup>[5-7]</sup>。图2显示了用 $p-V$ 图和 $T-S$ 图表示的卡诺循环过程(以理想气体为工作介质)。如图2(a)所示, 系统从始态出发, 经历等温可逆膨胀(A→B)、绝热可逆膨胀(B→C)、等温可逆压缩(C→D)、绝热可逆压缩(D→A)四步, 回到始态。结合热力学第一定律, 可以计算出每一步变化的 $W$ 、 $\Delta U$ 和 $Q$ 。其中, 曲线AB下方的面积即为系统从高温热源所吸的热 $Q_h$ , 曲线CD下方的面积即为系统向低温热源释放的热 $Q_c$ , 四条曲线包围的面积即为整个卡诺循环过程中系统所做的功( $W$ )。该过程的热功转换效率为:

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{S_{ABCD}}{S_{ABba}} \quad (4)$$

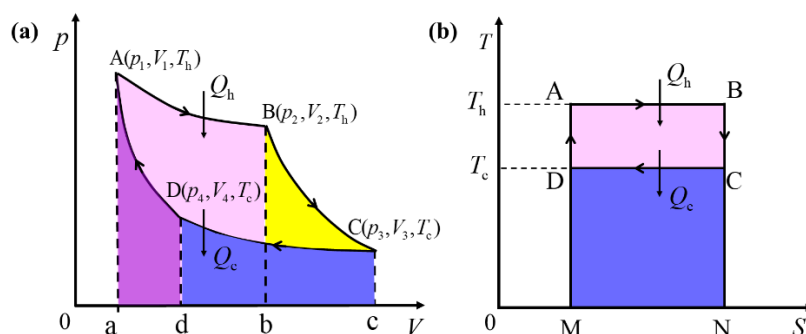


图2 卡诺循环示意图

(a) 用 $p-V$ 图表示; (b) 用 $T-S$ 图表示

如图2(b)所示, 在 $T-S$ 图中, 卡诺循环可表示为由两条等温线(AB、CD)和两条等熵线(BC、DA)组成的矩形。矩形ABCD的面积即为在 $T_h$ 和 $T_c$ 两个热源之间工作的卡诺热机所做的功, 矩形ABNM的面积即为热机从高温热源 $T_h$ 中吸收的热 $Q_h$ 。因此, 热功转换效率为矩形ABCD的面积与矩形ABNM的面积之比, 进而可根据几何关系表示为

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{S_{ABCD}}{S_{ABNM}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad (5)$$

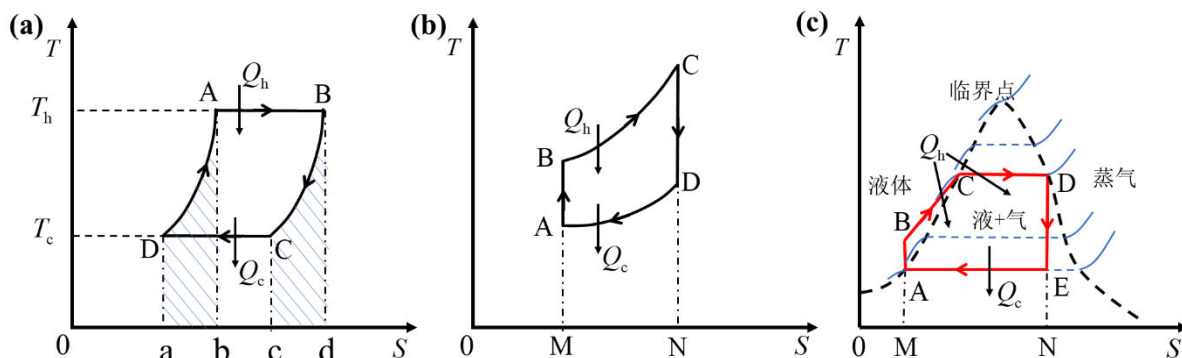
显然, 根据 $T-S$ 图来计算卡诺循环的热功转换效率更为方便。基于卡诺循环的热功转换效率代表了热机的最高效率。

### 1.2 斯特林循环

斯特林循环(Stirling cycle)也称为“活塞式热气发动机理想循环”, 是由英国工程师R. Stirling于1816年提出的<sup>[8]</sup>。如图3(a)所示, 该循环由四个理想的热力学过程所组成, 即等温可逆膨胀(A→B)、等容可逆降温(B→C)、等温可逆压缩(C→D)和等容可逆升温(D→A)。两个等温过程分别对应从高温热源吸热和向低温热源放热, 而两个等容过程则是循环内部的回热, 即等容升温和等容降温两个过程的热量相等, 但符号相反, 即 $S_{DAba} = S_{BCcd}$ 。由 $T-S$ 图可知, 斯特林循环的热功转换效率为:

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{S_{ABCD}}{S_{ABdb}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad (6)$$

可见, 工作于同温热源( $T_h$ )和同温冷源( $T_c$ )之间的Stirling热机和Carnot热机的效率相等。


 图3 几种经典热力学循环过程的  $T-S$  图

(a) 斯特林循环; (b) 布雷顿循环; (c) 朗肯循环

### 1.3 布雷顿循环

布雷顿循环(Brayton cycle)是由美国工程师G. Brayton于1872年针对恒压热机提出的,有时也被称为焦耳循环<sup>[9]</sup>。布雷顿循环是一种广泛用于燃气轮机发动机和内燃机中的热力学循环,适用于大功率热功转换过程(诸如喷气式飞机、直升机等场景),其功率范围从数十千瓦到兆瓦级。如图3(b)所示,该循环由绝热可逆压缩(A→B)、等压可逆升温(B→C)、绝热可逆膨胀(C→D)和等压可逆降温(D→A)四个过程所组成。具体而言,在A→B过程中,绝热压缩气体使其温度和压力升高(压缩器中);在B→C过程中,燃料燃烧导致气体在恒压下升温(燃烧室中);在C→D过程中,气体绝热膨胀对外做功(气轮机中);在D→A过程中,气体恒压冷却释放热量(热交换器中)。

布雷顿循环的 $T-S$ 图示于图3(b)中,其热功转换效率为:

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{S_{ABCD}}{S_{BCNM}} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \quad (7)$$

式中 $T_A-T_D$ 分别是A-D状态对应的温度,满足 $\frac{T_B}{T_A} = \frac{T_C}{T_D}$ 。

### 1.4 奥托循环

奥托循环(Otto cycle)是由德国工程师N. A. Otto于1874年针对恒容内燃机提出的,又称四冲程循环(进气、压缩、做功、排气)<sup>[10]</sup>。基于这种循环而制造的煤气机和汽油机是最早的活塞式内燃机,现代的汽车、卡车等使用的内燃机中大都采用奥托循环,具有体积小、重量轻和功率大等特点。该循环由绝热可逆压缩(A→B)、等容可逆升温(B→C)、绝热可逆膨胀(C→D)和等容可逆降温(D→A)四个过程所组成,其 $T-S$ 图和 $\eta$ 的计算公式与布雷顿循环相同(参见图3(b)和式(7))。

### 1.5 朗肯循环

朗肯循环(Rankine cycle)是由英国科学家W. J. M. Rankine提出的<sup>[11]</sup>,其工作原理与布雷顿循环类似。朗肯循环是以水作为工作介质的一种循环过程,用于蒸气发电厂的热力学循环。理想的朗肯循环的 $T-S$ 图示于图3(c)中。其中,A→B:水(工作流体)的绝热压缩(在水泵中进行,水泵对系统做功 $W_{泵}$ ),其压力升到蒸发器(锅炉)的压力,温度也升高但尚未达到与锅炉压力相应的饱和温度;B→C:高压液态水在等压下受热升温变为饱和温度的水;C→D:锅炉中水受热变为干的饱和蒸气,不计工作介质压力变化即为等压等温过程;从B到D的过程通过燃烧煤、石油或天然气等化石燃料获得热量,即 $Q_h$ ;D→E:干的饱和蒸气膨胀对外做功(在气轮机中进行,系统对外做功 $W_{气轮机}$ ),可简化为绝热可逆膨胀过程;E→A:低温低压的蒸气冷凝为水释放热量(在冷凝器中进行,系统释放热量,即 $Q_c$ ),可简化为等压可逆冷凝过程,此过程也是等温过程。可见,在朗肯循环的 $T-S$ 图中,多边形ABCDEA的面积即为系统所做的功。朗肯循环的热功转换效率为:

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = -\frac{W_{\text{气轮机}} - W_{\text{泵}}}{Q_h} = \frac{S_{\text{ABCDEA}}}{S_{\text{BCDNM}}} \quad (8)$$

## 2 电化学循环中的 $T$ - $S$ 图

### 2.1 电辅助的热再生电化学循环

地球中存在数量众多的温度低于  $100\text{ }^\circ\text{C}$  的低品位热源 (low-grade heat source), 利用热电效应 (thermoelectric effect) 将其转化为电能的效率不高 (主要受热电材料效能和较小温差的限制), 大多数被废弃。近期的前沿科学研究结果表明, 借助电化学储能系统设计热力学循环, 可以有效地从低品位热源中获取能量, 使之转化为电能。这种基于热电池效应 (thermogalvanic effect) 的过程被称为热再生电化学循环 (thermally regenerative electrochemical cycles, TREC) [12], 其过程及  $T$ - $S$  图示于图4中。

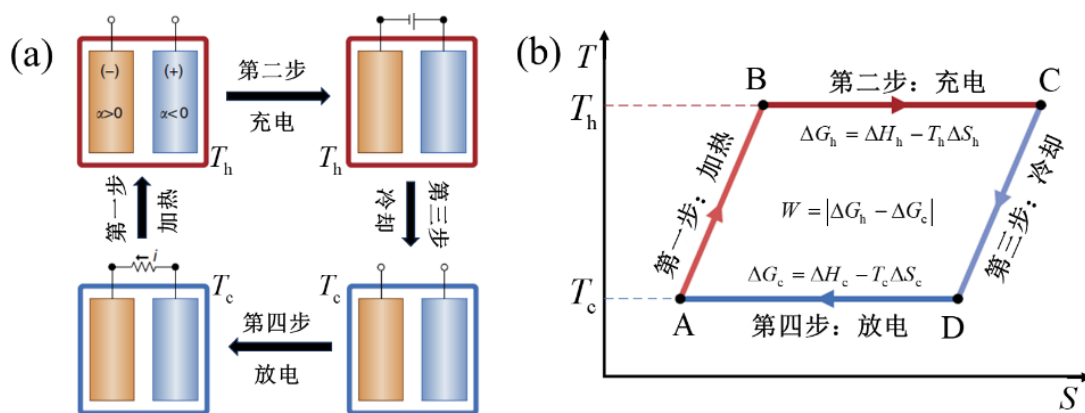


图4 用于低品位热能利用的TREC的工作原理<sup>[12]</sup>

(a) TREC的热力学循环示意图; (b) TREC过程的  $T$ - $S$  图

具体而言, 电极材料的电极电势跟温度有关, 其温度系数  $\alpha$  为:

$$\alpha = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{nF} \quad (9)$$

如图4(a)所示, 可设计一个电池, 使其正极的  $\alpha$  小于0, 负极的  $\alpha$  大于0, 进行以下操作即可从低品位热源中获取能量。第一步, 将室温 ( $T_c$ ) 放电后的电池放在低品位热源中, 在开路情况下使其温度升高到  $T_h$ , 受正、负极电极电势温度系数的影响, 电池的开路电压降低; 第二步, 电池在  $T_h$  时以较低的电压充电, 在电化学反应过程中吸热 ( $\Delta H_h > 0$ ), 且熵值增加 ( $\Delta S_h > 0$ ); 第三步, 电池在开路情况下冷却到室温  $T_c$ , 由于正极和负极的  $\alpha$  不同, 电池的开路电压增加; 第四步, 电池在  $T_c$  时以较高的电压放电, 该过程放热 ( $\Delta H_c < 0$ ), 电池的熵值也降低 ( $\Delta S_c < 0$ ), 最终电池回到起始状态。上述过程的  $T$ - $S$  图示于图4(b)中, 四步过程所包围的面积即为该过程系统做的净功  $W$ , 其等于充电能量 ( $\Delta G_h$ ) 和放电能量 ( $\Delta G_c$ ) 之间的差值:

$$W = |\Delta G_h - \Delta G_c| \quad (10)$$

如果电池的等压热容  $C_p$  为常数, 则有  $|\Delta H_h| = |\Delta H_c|$ ,  $|\Delta S_h| = |\Delta S_c| = \Delta S$ 。因此

$$W = \Delta S (T_h - T_c) = \frac{\overline{BC} + \overline{AD}}{2} (T_h - T_c) \quad (11)$$

在此过程中, 输入能量包括两部分: 在第一步加热时吸收的热 ( $Q_{\text{hx}}$ ) 和在第二步  $T_h$  时吸收的热 ( $Q_h = T_h \Delta S$ )。考虑到第三步冷却时释放的部分热量可以回用到第一步加热 (用  $\beta$  表示热回用的比率), 则  $Q_{\text{hx}} = (1 - \beta) C_p (T_h - T_c)$ 。因此, 该TREC系统的理论能量转换效率为:

$$\eta = \frac{W}{Q_h + Q_{hx}} = \frac{\Delta S(T_h - T_c)}{T_h \Delta S + (1 - \beta)C_p(T_h - T_c)} \quad (12)$$

由于充电电压小于放电电压，在第二步充入电池的能量实际上低于放电能量。因此，电池在 $T_h$ 时获得的能量有一部分来自于低品位热能，通过TREC过程转化为电能释放出来。这种将热能转化为电能的TREC过程为低品位热能的利用提供了一条新的途径<sup>[12]</sup>。其关键是开发出具有合适热电池效应的电极材料<sup>[13]</sup>，并优化电池系统<sup>[14]</sup>，以进一步提高热能至电能的转化效率。

## 2.2 无需充电的热再生电化学循环

由于电极电势的温度系数 $\alpha$ 不同，通过升温可使正极的电极电势降低、负极的电极电势升高。如选择温度系数合适的正负极材料，使原正极的电极电势在 $T_h$ 下甚至低于原负极的电极电势，即 $T_h$ 时正负极互换，通过吸收环境的热能获得电化学能；在开路下冷却到室温( $T_c$ )，电池的正负极复原，电化学能以电能形式释放出来。循环中高、低温时的两个电化学过程都是放电的(温度改变了 $T\Delta S$ 的大小，全电池反应的 $\Delta G$ 在高、低温都是负值)，但电池的极性和自发化学反应的方向是彼此相反的。这种TREC系统不需要充电，即可将低品位热源中的热能转化为电能(诸如白天和黑夜的温度交替变化，尤其在边远地区)，从而为能量转换和利用提供了新的策略<sup>[15]</sup>。

TREC的内在设计原理与常规热机相同，即高温 $T_h$ 时吸热，部分热在低温 $T_c$ 释放，吸收的热 $Q_h$ 和释放的热 $Q_c$ 两者之间的差值就是循环一周产生的功。只不过在TREC中，热的吸收和释放是通过电化学反应、并以反应中熵变的形式来实现的。

图5给出了电辅助和无需充电这两个TREC过程的温-熵图。考虑电池电动势温度系数 $\alpha$ 为负值的情形，这意味着反应 $C + D \rightarrow A + B$ 的熵变 $\Delta S$ 是一负值。在电辅助和无需充电的TREC中，循环均包含4个过程：1) 等压加热，熵增加；2)  $T_h$ 时的等温电化学反应 $A + B \rightarrow C + D$ ，该反应中的熵变为 $-\Delta S$  ( $> 0$ )，故从环境中吸热，且熵增加；3) 等压降温，熵减少；4)  $T_c$ 时的等温电化学反应 $C + D \rightarrow A + B$ ，该反应中的熵变为 $\Delta S$  ( $< 0$ )，释放热至环境，故熵减少。

电辅助TREC和无需充电TREC之间的差异源自 $T_h$ 时 $\Delta G$ 的符号不同( $> 0$ 或 $< 0$ )。具体地，在 $T_c$ 时，有 $\Delta G_c = \Delta H_c - T_c \Delta S_c$ ，反应为 $C + D \rightarrow A + B$  (放电)；在 $T_h$ 时，有 $\Delta G_h = \Delta H_h - T_h \Delta S_h$ ，反应为 $A + B \rightarrow C + D$ 。由于温度差异不大，故 $\Delta H_c = -\Delta H_h = \Delta H$ ， $\Delta S_c = -\Delta S_h = \Delta S$ 。在电辅助TREC过程中，有 $0 > T_c \Delta S > T_h \Delta S > \Delta H$ ，则 $\Delta G_c = \Delta H - T_c \Delta S < 0$ ， $\Delta G_h = -\Delta H - T_h(-\Delta S) = -(\Delta H - T_h \Delta S) > 0$ ，故电池在 $T_c$ 时放电，而在 $T_h$ 时充电。在无需充电的TREC过程中，则有 $0 > T_c \Delta S > \Delta H > T_h \Delta S$ ，故 $\Delta G_c = \Delta H - T_c \Delta S < 0$ 以及 $\Delta G_h = -\Delta H - T_h(-\Delta S) = -(\Delta H - T_h \Delta S) < 0$ 。因此，电池在 $T_c$ 和 $T_h$ 时均放电，但正、负极切换。

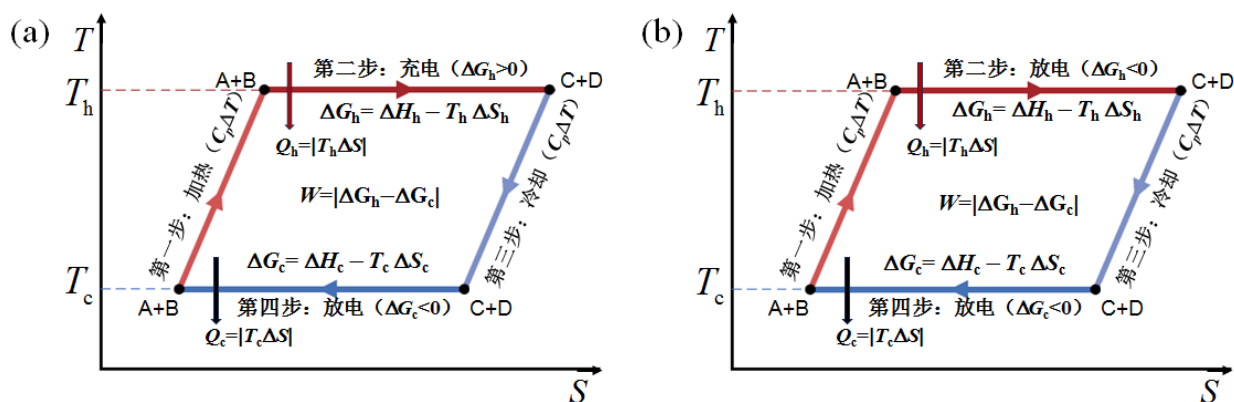


图5 (a) 电辅助TREC过程的 $T$ - $S$ 图；(b) 无需充电TREC过程的 $T$ - $S$ 图<sup>[15]</sup>

## 2.3 太阳能驱动的热再生电化学循环

这种可再生电化学循环系统还可以设计成用太阳能来驱动，用于同时收集和存储光电能量<sup>[16]</sup>。

如图6(a)所示, 选择两种氧化还原物种, 在室温 $T_c$ 下, 正极氧化还原物质的电势较高但电势温度系数 $\alpha$ 为负, 负极氧化还原物质的电势较低但 $\alpha$ 为正。其工作原理如下: (I) 在太阳照射下, 系统的温度升高至 $T_h$ , 导致正极氧化还原物质的电势变小, 而负极物质的电势增加至高于正极, 即 $T_h$ 时电池的正负极反转; (II) 该电池在太阳照射下( $T_h$ )放电; (III) 之后冷却到室温, 正负极再次反转; (IV) 电池在无辐照时( $T_c$ )继续放电, 回到始态。如此循环, 即可将太阳光照射产生的热能转化为电池电能释放出来。该过程的 $T$ - $S$ 图见图6(b), 四个过程围绕而成的面积即为该循环过程所做的电功 $W$ :

$$W = \Delta S \Delta T = \frac{\overline{BC} + \overline{AD}}{2} (T_h - T_c) \quad (13)$$

对于工作于 $30^\circ\text{C}$ 与 $65^\circ\text{C}$ 之间的电池, 其放电电压曲线如图6(c)所示, 其能量转换效率为:

$$\eta = \frac{W}{Q_h + Q_{hx}} = \frac{W_{30^\circ\text{C}} + W_{65^\circ\text{C}}}{\alpha T_h q_c + (1 - \beta) C_p (T_h - T_c)} \quad (14)$$

式中 $Q_h$ 为 $T_h$ 时吸收的热,  $Q_{hx}$ 为电池加热时吸收的热,  $q_c$ 为 $T_h$ 时释放的电量,  $\beta$ 为热回用率。

人们通过筛选正负极的氧化还原物质(如 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{KI}/\text{KI}_3$ ), 在 $35^\circ\text{C}$ 的温差下实现了1.23%的能量转换效率<sup>[16]</sup>。这种创新的电池设计将光热转换和电能存储集成于一体, 代表了一种经济有效地利用太阳能或低品位热能的方法。

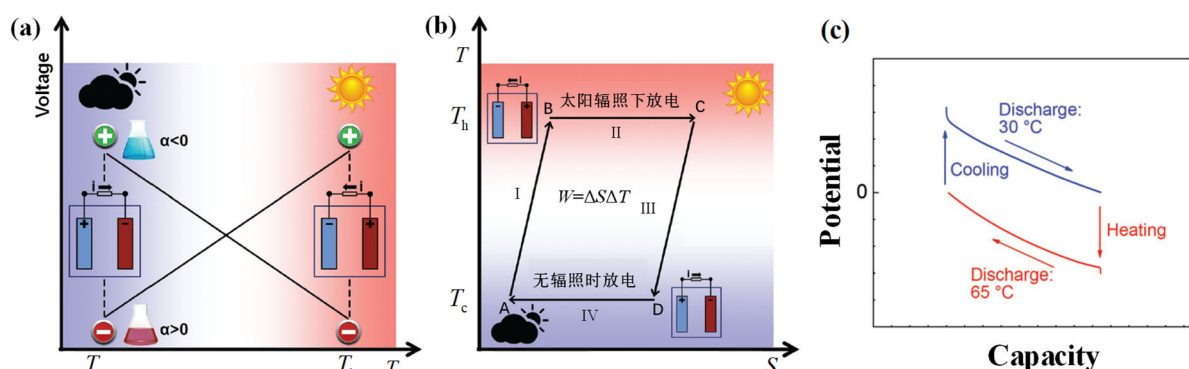


图6 太阳能驱动的可再生电化学循环系统的工作原理<sup>[16]</sup>

(a) 电化学电池的设计图; (b) 该过程的 $T$ - $S$ 图; (c) 电池的放电电压曲线

## 2.4 基于浓差电池的循环可有效提取盐度差能和低品位热能

除了可利用电极电势的温度效应来设计热力学循环获取环境中的热能和光能之外, 还可以利用浓差电势从环境中提取盐度差能(salinity gradient power)。例如, 在河流的入海口, 每升河水与海水的混合过程中Gibbs自由能降低值达到2.2 kJ, 大量的这种可再生能源都被废弃了。可设计混合熵电池(mixing entropy battery), 使其在河水中充电, 再转移到海水中放电。由于河水中充电电压较低而海水中放电电压较高, 基于这种电压差 $\Delta E$ , 可以高效(74%)捕集这些能量, 并用下式计算获取的电功<sup>[17]</sup>:

$$W = -\oint_C \Delta E dq \quad (15)$$

基于浓度梯度电源装置, 辅以蒸馏、冷凝和热交换器, 可以设计一种闭合循环的电化学过程来利用低品位热能(图7(a))<sup>[18]</sup>。这种热至电转换(heat-to-current conversion, HTCC)技术具体包括以下过程: (I) 浓差电池在低温( $T_c$ )下等温可逆放电(对外做电功), 直至正负极两室中溶液的浓度相同(对应于A); (II) 利用低品位热源加热电解液 $S_1$ 至其沸点 $T_1$ (对应于B); (III) 一定量的溶剂蒸发出来使得电解液浓缩, 同时温度升至热源温度 $T_h$ (对应于C); (IV) 将溶剂蒸气与剩余电解液 $S_0$ 冷却到 $T_c$ , 随后将

$S_0$ 放到浓差电池的高浓度室中(对应于D); (V) 使溶剂蒸气在 $T_c$ 时冷凝为纯溶剂 $W_0$ , 放到电池的低浓度室中, 即电池回到起始状态(对应于E)。如此循环, 即可将低品位热源中的部分热能转化为浓差电池中的电能释放出来。上述过程的 $T$ - $S$ 图示于图7(b)中, 获得的电功 $W$ 为:

$$W = \Delta G = (Q_{II} + Q_{III} + Q_{IV} + Q_V) - T_c(\Delta S_{II} + \Delta S_{III} + \Delta S_{IV} + \Delta S_V) \quad (16)$$

其中,  $Q_h = (1 - \beta)Q_{II} + Q_{III}$ ,  $Q_c = Q_I + \beta Q_{II} + Q_{IV} + Q_V$ 。

式中,  $\beta$ 为系统在过程IV释放的热量被回用于过程II加热溶液的比率(在此情况下,  $Q_{II} < Q_{IV}$ )。则该技术的能量转换效率为:

$$\eta = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = \frac{Q_I + Q_{II} + Q_{III} + Q_{IV} + Q_V}{(1 - \beta)Q_{II} + Q_{III}} \quad (17)$$

理论计算表明, 在 $T_h$ 为342 K、温差为40 K条件(图7(b))下, 利用HTCC技术可获得11%的理论能效, 接近卡诺循环极限(11.7%)<sup>[18]</sup>。

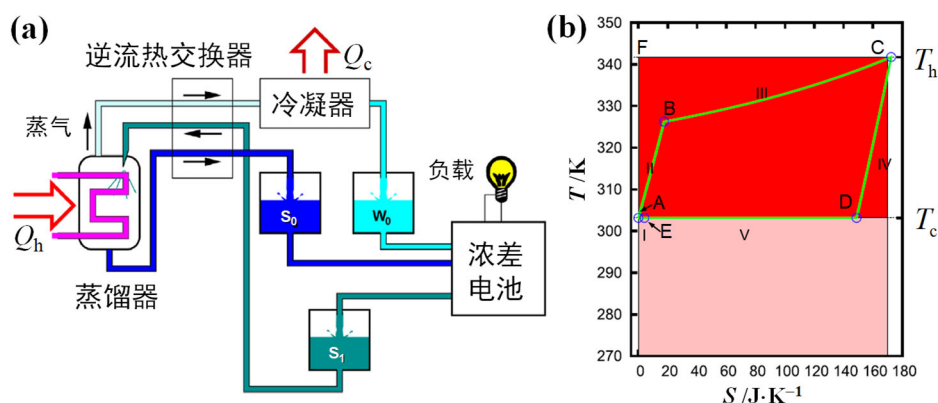


图7 HTCC技术<sup>[18]</sup>

(a) HTCC装置示意图, 其中 $S_0$ 为浓溶液,  $S_1$ 为电池中流出的混合稀溶液,  $W_0$ 为纯溶剂; (b) HTCC的 $T$ - $S$ 图, 其中A点与E点重合, 红色区域和CF线以下区域分别表示卡诺循环中所产生的功和消耗的热

### 3 结语

用 $T$ - $S$ 图可视化表示热力学可逆循环过程中温度与熵的变化, 可以清晰地显示过程中的热和功, 并方便地计算循环过程中的热功转换效率。在实现“双碳”目标的进程中, 新能源的开发利用至关重要。其中, 经典的 $T$ - $S$ 图在低品位热能、盐度差能等能量利用方面也发挥着重要的指导作用。

现代科技发展与经典的基础理论密切相关, 基础理论是高新技术的先导和源泉, 前沿领域与高新技术的根部大都深植于基础理论之中。在当前的前沿研究报道中, 运用物理化学基础理论指导科学研究、发展高新技术的实例比比皆是。

实际上, 教学也应被赋予创造性。在经典内容的教学过程中, 教师应努力做到“常教常新”, 简要介绍其在前沿领域的应用与最新进展, 让看似“古老的”基础理论(原理)在科学研究和实际应用中发挥作用、焕发青春, 藉此可激发学生的学习兴趣, 开拓学生视野、增强理论与应用的结合, 还有助于培养科学创新思维和能力, 达到价值引领的目的。

### 参 考 文 献

- [1] 韩德刚, 高执棣, 高盘良. *大学化学*, 1994, 9 (6), 12.
- [2] Chu, S.; Cui, Y.; Liu, N. *Nat. Mater.* 2017, 16, 16.

- [3] Wang, Z. L.; Jiang, T.; Xu, L. *Nano Energy* **2017**, *39*, 9.
- [4] Snyder, G. J.; Toberer, E. S. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105.
- [5] 傅献彩, 侯文华. 物理化学(上册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2022.
- [6] 侯文华, 等译. Atkins物理化学(第11版). 北京: 高等教育出版社, 2021.
- [7] Carnot, N. L. *S. Reflections on the Motive Power of Heat and on Machines Fitted to Develop That Power*; Tr. by Thurston, R. H. Wiley: New York, NY, USA, 1890.
- [8] 斯特林循环. [2024-10-21]. <https://baike.baidu.com/item/斯特林循环/5138195?fr=aladdin>
- [9] Brayton Cycle: Definition, Meaning, Efficiency,  $T$ - $S$ ,  $p$ - $V$  Diagrams, Equations. [2024-10-21]. <https://www.mechstudies.com/brayton-cycle-actual-diagram-equations-ts-ps-formula/>
- [10] What is Otto Cycle –  $pV$ ,  $Ts$  Diagram – Definition. [2024-10-21]. <https://www.thermal-engineering.org/what-is-otto-cycle-pv-ts-diagram-definition/>
- [11] Rankine Cycle:  $T$ - $S$ ,  $p$ - $V$  Diagrams, Reheat, Equations, Thermal Efficiency, Examples. [2024-10-21]. [https://www.mechstudies.com/rankine-cycle-actual-diagrams-equations-formula/?expand\\_article=1](https://www.mechstudies.com/rankine-cycle-actual-diagrams-equations-formula/?expand_article=1)
- [12] Lee, S. W.; Yang, Y.; Lee, H. W.; Ghasemi, H.; Kraemer, D.; Chen, G.; Cui, Y. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3942.
- [13] Jung, S. M.; Lim, Y. J.; Kwon, J.; Wei, K.; Lee, J.; Kim, K. S.; Kang, S. G.; Kim, Y. T. *J. Power Sources* **2022**, *524*, 231080.
- [14] Yang, Y.; Loomis, J.; Ghasemi, H.; Lee, S. W.; Wang, Y. J.; Cui, Y.; Chen, G. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6578.
- [15] Yang, Y.; Lee, S. W.; Ghasemi, H.; Loomis, J.; Li, X.; Kraemer, D.; Zheng, G. Y.; Cui, Y.; Chen, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 17011.
- [16] Ding, Y.; Guo, X.; Ramirez-Meyers, K.; Zhou, Y.; Zhang, L.; Zhao, F.; Yu, G. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 3370.
- [17] Mantia, F. L.; Pasta, M.; Deshazer, H. D.; Logan, B. E.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1810.
- [18] Carati, A.; Marino, M.; Brogioli, D. *Energy* **2015**, *93*, 984e993.