

储能热力学：压缩空气、卡诺电池与有限时间热力学

第 43 届决赛短训讲义组

2026 年 10 月

目录

1 导读	2
2 名词与符号	4
3 前置模块：开口系统热力学	5
3.1 控制体与稳流能量方程	5
3.2 理想气体的可逆过程与技术功	6
3.3 熵、熵产生与等熵效率	7
3.4 可用能与 Gouy–Stodola 定理	8
3.4.1 储气罐中压缩空气的可用能	10
4 压缩空气储能	11
4.1 三类方案与往返效率的定义	11
4.2 等温压缩：可逆极限	11
4.3 绝热压缩、散热、绝热膨胀：最简单的往返效率	13
4.4 多级压缩与中间冷却	14
4.5 绝热式 CAES：储热与部件效率	15
4.6 近等温压缩的有限时间代价	16
4.7 储气方式：定容洞穴与定压水封	17
5 卡诺电池：布雷顿循环泵热储能	19
5.1 原理：热泵充电、热机放电	19
5.2 计入压缩机与膨胀机的效率	21
5.3 背功比：损失为什么被放大	23
6 有限时间热力学	25

1 导读	2
6.1 为什么可逆机功率为零	25
6.2 Curzon–Ahlborn 效率	26
6.3 与实际电厂的比较	28
6.4 热漏与功率–效率回线	28
6.5 推广到储能：充放电功率与往返效率	29
7 决赛风格例题	31
8 实验与数据处理：储气罐的充气与冷却	38
9 小结：推导链	41
A Curzon–Ahlborn 的原始分时模型	43
B 储气罐充放气的能量方程	44
C 最小二乘直线拟合与不确定度	45
D 名词解释（中英对照）	46

1 导读

背景：电网为什么需要“大号电池”

风电、光伏的出力随天气和昼夜变化，而用电负荷有自己的节律，二者之间的差额必须由可调度电源或储能来填补。目前全球装机最多的大规模储能是抽水蓄能：低谷时用电把水抽到高处，高峰时放水发电。国际水电协会（IHA）的统计显示，2024 年全球抽水蓄能装机约 189 GW，当年新增 8.4 GW[1]；美国国家水电协会 2012 年的白皮书称，现役抽水蓄能的往返效率（放出电能/充入电能）超过 80%[2]。抽水蓄能需要高差大、水源特殊的特殊地形，因此人们一直在寻找“不挑地方”的替代方案。本讲讨论其中两类以热力学为核心的技术。

压缩空气储能（CAES）。低谷电驱动压缩机把空气压入地下盐穴，高峰时放出高压空气推动透平发电。据文献记载，1949 年已出现用地下洞穴储存压缩空气发电的专利（文献 [3] 记作 S. Laval 所得；常见说法为瑞典 Stal-Laval 公司，本讲未能找到一手来源核实）。世界首座商业 CAES 电站于 1978 年在德国 Huntorf 投运：额定发电功率 290 MW，两个盐穴总容积约 $3.1 \times 10^5 \text{ m}^3$ ，位于地下约 650–800 m，常规运行压力 43–70 bar，压缩机功率 60 MW[4]，往返效率约 42%[3]。第二座是 1991 年投运的美国 Alabama 州 McIntosh 电站，110 MW，可满功率连续发电 26 小时，因回收透平排气余热，效率提高到约 54%[3]。这两座电站都要在放电时烧天然气加热空气，称为“补燃式”。近年我国建成了一批不烧燃料、把压缩热储存起来的“先进/绝热式”电站：河北张家口 100 MW/400 MWh 示范项目 2022 年 1 月报道“近日送电成功、实现并网”，系统设计效率 70.4%[5]；山东肥城 300 MW/1800 MWh 盐穴电站 2024 年 4 月 30 日首次并网，额定设计效率 72.1%[6]；湖北应城 300 MW 级非补燃盐穴电站（储能规模

1500 MWh) 2025 年 1 月 9 日全功率并网发电, 转换效率约 70%[7]。

卡诺电池 (泵热储能, PTES)。“卡诺电池”泛指把电变成热 (或冷) 储存、需要时再用热机把热变回电的系统 [8]。最朴素的做法是电阻加热: Siemens Gamesa 2019 年 6 月在汉堡投运的 ETES 示范装置用 5.4 MW 电阻加热器把约 1000 吨火山岩加热到 750°C , 储热 130 MWh, 放电时用蒸汽轮机发电 [9, 10]。但电阻加热把“高品位”的电全部变成了热, 再经热机只能收回一部分; 更聪明的做法是用热泵充电。诺贝尔物理学奖得主、斯坦福大学教授 Laughlin 是 Alphabet 旗下 X 实验室 Malta 项目的主要科学家 [11], 并在 2017 年发表了以闭式布雷顿循环在熔盐与低温液体之间“泵送”热量的储能分析 [12]; Malta 于 2018 年 12 月独立成公司, 用熔盐储热、用防冻液储冷 [13, 14]。

有限时间热力学。卡诺效率要求无限缓慢的可逆过程, 功率为零; 储能电站却必须在几小时内吞吐数百兆瓦。1975 年 Curzon 与 Ahlborn 在《美国物理杂志》上证明: 只考虑热源与工质间的有限传热时, 热机输出功率最大时的效率是 $1 - \sqrt{T_c/T_h}$, 并与几座电厂的实际效率作了比较 [15]。后来的史学研究发现, 这个公式此前已被 Novikov[16]、Chambadal (1957) 以及更早的 Reitlinger (1929) 得到 [17]。这一思想发展成“有限时间热力学” [18] 与“熵产生最小化” [19]。Thess 2013 年把类似的分析用于泵热储能 [20]。

本讲学习目标

1. 熟练使用开口系统 (稳流) 能量方程与熵方程, 会算压缩机、透平、节流阀、换热器的功与热。
2. 理解“可用能”与 Gouy-Stodola 定理: 任何不可逆损失都等于 $T_0 S_{\text{gen}}$; 会推导储气罐中压缩空气的最大可用功。
3. 推导三类压缩空气储能的往返效率, 理解多级压缩、储热、储气方式 (定容/定压) 对效率的影响。
4. 推导布雷顿型卡诺电池的往返效率, 理解“背功比”如何放大部件损失。
5. 完整推导 Curzon-Ahlborn 效率, 并把“功率-效率权衡”的思想用于储能。

前置知识清单 普通物理热学: 理想气体状态方程、热力学第一定律 (闭口系统)、卡诺循环、熵的定义 $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ 与熵增原理、比热 c_p 、 c_v 。微积分: 偏导、简单积分、泰勒展开。本讲新引入的工具 (开口系统、熵的物理意义、技术功、多变过程、等熵效率、熵产生、可用能、内可逆模型) 全部在使用前给出定义与推导。

建议学时 2 学时讲授 (第 3 节前置模块约 35 分钟, 第 4-6 节主线约 70 分钟, 例题选讲约 15 分钟); 例题与实验题供课后练习。

路线图 第 3 节建立开口系统热力学工具; 第 4 节用它分析压缩空气储能; 第 5 节分析卡诺电池; 第 6 节引入有限时间热力学, 解释“为什么实际系统必然有损失”以及“损失与功率的关系”; 第 7 节和第 8 节是决赛风格的例题与实验数据处理题; 第 9 节总结推导链。

2 名词与符号

表 1 本讲主要符号（下标 0 表示环境状态）

符号	含义	单位
T_0, p_0	环境温度、环境压力（“死态”）	K, Pa (1 bar = 10^5 Pa)
u, h, s, v	比内能、比焓 $h = u + pv$ 、比熵、比体积	J/kg, J/(kg K), m^3/kg
R	比气体常数：空气 287, 氩 208.1	J/(kg K)
c_p, c_v, γ	定压/定容比热, 比热比 $\gamma = c_p/c_v$	J/(kg K), —
k	$k \equiv (\gamma - 1)/\gamma = R/c_p$; 空气 2/7, 单原子 2/5	—
r, x	压比 $r = p_{\text{high}}/p_{\text{low}}$; $x \equiv r^k$ (等熵压缩温比)	—
n	多变指数 ($pv^n = \text{常数}$)	—
$\dot{m}$	质量流量	kg/s
w_s, w_c, w_t	每千克的轴功、压缩机耗功、透平出功	J/kg
q	每千克吸热	J/kg
η_c, η_t, η_e	压缩机、透平、膨胀机的等熵效率	—
η_p	多变效率 (第 5.2 节注)	—
ε	储热回收率 (透平入口升温/压缩机出口升温)	—
$S_{\text{gen}}, \dot{S}_{\text{gen}}$	熵产生、熵产生率	J/K, W/K
ψ, ϕ	流动可用能 (每千克)、闭口系可用能	J/kg, J
Ξ, Ξ_Q	储气罐中压缩空气的最大可用功; 热量的可用能	J
η_{RT}	往返效率 (放出电能/充入电能)	—
b	背功比 (压缩机耗功/透平出功)	—
T_h, T_c	热机的高温热源、低温热源温度	K
T_1, T_2	设备进口、出口 (状态 1、2) 的温度	K
T_{hw}, T_{cw}	内可逆热机工质的吸热、放热温度 (第 6 节)	K
K_h, K_c, K_L	热端、冷端、热漏的传热导纳 ($\dot{Q} = K\Delta T$)	W/K
K, K_w	近等温压缩的换热导纳; 储罐 (洞穴) 壁面换热导纳	W/K
K_{eff}	串联导纳 $K_h K_c / (K_h + K_c)$	W/K
P	功率	W
τ	温比 T_c/T_h (或 T_0/T_s); 本讲 τ 只表示温比	—
Θ	储罐冷却时间常数 mc_v/K_w (第 8 节)	s
T_s, C	储热体温度、储热体热容	K, J/K
ζ_c, ζ_d	充、放电的无量纲热流负荷 $\dot{Q}/(K_{\text{eff}}T_s)$ (第 6.5 节)	—
τ'	充电热泵工质的温比 T'_{cw}/T'_{hw} (第 6.5 节)	—
K'_h, K'_c	按 $\Delta(1/T)$ 定义的传热系数 (第 6.2 节注)	W · K
δ	部件损失 $1 - \eta$ (第 5.3 节)	—
ρ, H	水的密度、水柱高度 (定压水封)	kg/m ³ , m
ξ	小过压 $p/p_0 - 1$	—
η_C, η_{CA}	卡诺效率 $1 - \tau$, Curzon–Ahlborn 效率 $1 - \sqrt{\tau}$	—

本讲把空气和氩气都当作比热为常数的理想气体（“量热完全气体”）。在 100 bar 以下这一近似的主要误差来自 c_p 随温度的变化：空气 c_p 从 300 K 到 1000 K 约增大 14%，对往返效率的影响在百分之几到十几的量级。文中出现的 87 K、119 K 等极低温工况已超出该近似的可靠范围，只作示意。附录 A 沿用原论文记号 α 、 β （传热系数）、 λ （循环时间系数）与 μ （无量纲温差）。

3 前置模块：开口系统热力学

普通物理讲的第一定律 $\Delta U = Q - W$ 针对的是闭口系统：一团质量固定的气体。压缩机、透平、节流阀、换热器却是“气流穿过”的设备，研究对象是一块固定的空间区域，物质不断进出。本节建立这种“开口系统”的能量与熵的记账方法。

3.1 控制体与稳流能量方程

定义：控制体、稳态、轴功

- **控制体**：空间中一个固定的区域（例如压缩机外壳围成的区域），其边界允许物质进出。
- **稳态（稳流）**：控制体内各处的状态不随时间变化，因而控制体内的质量和能量都不变；进口质量流量等于出口质量流量。
- **轴功 W_s** ：通过转轴（或电线）进出控制体的功，即设备“真正”消耗或输出的机械功。约定 $W_s > 0$ 表示控制体对外做功。

推导：推动功与焓

设进口截面积为 A_1 ，压力 p_1 ，比体积 v_1 。在 dt 时间内有质量 dm 流入，它占据的体积是 $v_1 dm$ ，相当于被“后面的气体”像活塞一样推过距离 $v_1 dm / A_1$ 。后面的气体对它做的功是

$$\delta W_{\text{push, in}} = p_1 A_1 \cdot \frac{v_1 dm}{A_1} = p_1 v_1 dm.$$

同理，出口处控制体内的气体要把质量 dm 推出去，对外做功 $p_2 v_2 dm$ 。这两项称为**推动功**（流动功）。于是对控制体写能量守恒：控制体能量的增加 = 吸热 - 轴功 + 流入质量自带的能量 + 进口推动功 - 流出质量带走的能量 - 出口推动功：

$$dE_{\text{cv}} = \delta Q - \delta W_s + \left(u_1 + p_1 v_1 + \frac{1}{2} c_1^2 + g z_1 \right) dm_1 - \left(u_2 + p_2 v_2 + \frac{1}{2} c_2^2 + g z_2 \right) dm_2, \quad (3.1)$$

其中 c 为流速， z 为高度。 u 与 pv 总是成对出现，于是定义**焓**

$$h \equiv u + pv. \quad (3.2)$$

焓的物理意义：一千克流体“进入控制体时带进来的内能”加上“把它推进来所需的功”。

稳态时 $dE_{\text{cv}} = 0$ ， $dm_1 = dm_2 = dm$ 。把式 (3.1) 除以 dm ，记 $q = \delta Q / dm$ 、 $w_s = \delta W_s / dm$ ，得到**稳流能量方程**

$$q - w_s = (h_2 - h_1) + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1). \quad (3.3)$$

假设：忽略动能、势能变化

本讲设备中气流速度不超过约 50 m/s，动能 $\frac{1}{2}c^2$ 不超过 1.3 kJ/kg；高差每百米对应的 $g\Delta z$ 约 1 kJ/kg；而压缩、膨胀中的焓变达数百 kJ/kg。故以下取 $q - w_s = h_2 - h_1$ ，相对误差约 1%。（抽水蓄能中情形相反： $g\Delta z$ 是主角。）

理想气体的焓 由 $u = c_v T$ (取 $T = 0$ 时 $u = 0$) 和 $pv = RT$, $h = c_v T + RT = c_p T$, 其中用到迈耶关系 $c_p = c_v + R$ 。因此 $h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1)$ 。定义

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_v}, \quad k \equiv \frac{\gamma - 1}{\gamma} = \frac{R}{c_p}. \quad (3.4)$$

空气 (双原子) $\gamma = 1.4$ 、 $k = 2/7$ 、 $c_p = 1004.5 \text{ J/(kg K)}$; 氩 (单原子) $\gamma = 5/3$ 、 $k = 2/5$ 、 $c_p = 520.3 \text{ J/(kg K)}$ 。

四种典型设备 (全部由式 (3.3) 一步得到)

1. **绝热压缩机** ($q = 0$): 耗功 $w_c \equiv -w_s = h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1)$ 。
2. **绝热透平/膨胀机** ($q = 0$): 出功 $w_t \equiv w_s = h_1 - h_2 = c_p(T_1 - T_2)$ 。
3. **节流阀** (部分开启的阀门、多孔塞; $q = 0$, $w_s = 0$): $h_2 = h_1$, 即**节流前后焓不变**。对理想气体 $h = c_p T$, 故节流前后温度不变, 只有压力降低。
4. **换热器** ($w_s = 0$): $q = h_2 - h_1$ 。

注意: 节流“焓不变”并不意味着“什么都没损失”——压力白白降低了, 下面会看到这对应熵产生。

3.2 理想气体的可逆过程与技术功

前置知识：吉布斯关系

对一千克气体的可逆过程, 第一定律为 $\delta q = du + p dv$, 且 $\delta q = T ds$, 故

$$T ds = du + p dv. \quad (3.5)$$

这个式子只含状态量, 因此对相邻两个平衡态之间任何过程都成立 (不可逆过程中 $T ds \neq \delta q$, 但等式两边作为状态量的差仍相等)。把 $dh = du + p dv + v dp$ 代入, 得

$$T ds = dh - v dp. \quad (3.6)$$

推导：可逆稳流过程的轴功：技术功

设气体流经设备时内部无摩擦、无涡流。这种“不可逆性只可能出现在与外界的接口 (例如有限温差传热) 上、系统内部过程可逆”的情形称为**内可逆** (第 6 节还会用到)。此时吸热 $q = \int T ds$ 。沿流动路径积分式 (3.6): $q = (h_2 - h_1) - \int_1^2 v dp$ 。代入稳流能量方程 $q - w_s = h_2 - h_1$:

$$w_s = - \int_1^2 v dp, \quad \text{压缩机耗功 } w_c = \int_1^2 v dp. \quad (3.7)$$

它称为**技术功**。与闭口系统的膨胀功 $\int_1^2 p dv$ 相比, 由分部积分 $-\int_1^2 v dp = \int_1^2 p dv - (p_2 v_2 - p_1 v_1)$, 即 $w_s - \int_1^2 p dv = p_1 v_1 - p_2 v_2$: 差额正是进口推动功减出口推动功。在 $p-v$ 图上, $\int v dp$ 是过程曲线左侧 (与 p 轴之间) 的面积。

三种可逆过程 设气体从 (p_1, T_1) 变到 $p_2 = rp_1$ 。

1. **等温** ($T = T_1$): $v = RT_1/p$, 由式 (3.7)

$$w_{c,iso} = RT_1 \ln r. \quad (3.8)$$

此时 $\Delta h = 0$, 由式 (3.3), 放热 $-q = w_{c,iso}$: 压缩功全部以热的形式离开。

2. **绝热可逆 (等熵)**: $ds = 0$, 式 (3.6) 给出 $c_p dT = v dp = RT dp/p$, 即 $dT/T = k dp/p$, 积分得

$$\frac{T_2}{T_1} = r^k \equiv x, \quad w_{c,s} = c_p T_1 (x - 1). \quad (3.9)$$

(等价于熟悉的 $pv^\gamma = \text{常数}$ 。)

3. **多变过程** $pv^n = \text{常数}$ (n 为常数): 由 $pv = RT$ 消去 v 得 $T_2/T_1 = r^{(n-1)/n}$ 。把 $v = v_1(p_1/p)^{1/n}$ 代入式 (3.7) 积分:

$$w_{c,n} = \int_{p_1}^{p_2} v_1 \left(\frac{p_1}{p} \right)^{1/n} dp = \frac{n}{n-1} RT_1 \left[r^{(n-1)/n} - 1 \right] = \frac{n}{n-1} R(T_2 - T_1). \quad (3.10)$$

$n = 1$ 时 (取极限) 回到等温式 (3.8); $n = \gamma$ 时 $\frac{n}{n-1}R = c_p$, 回到等熵式 (3.9)。

推导：多变过程中的吸热：多变比热

沿 $pv^n = C$ 微分得 $v dp = -n p dv$; 又 $d(pv) = p dv + v dp = R dT$, 于是 $(1-n)p dv = R dT$, $p dv = -R dT/(n-1)$ 。代入式 (3.5):

$$T ds = c_v dT + p dv = \left(c_v - \frac{R}{n-1} \right) dT = c_v \frac{n-\gamma}{n-1} dT \equiv c_n dT. \quad (3.11)$$

当 $1 < n < \gamma$ 时 $c_n < 0$: 气体温度升高的同时在放热。实际压缩机常有散热片或水冷, 测得的 n 介于 1 与 γ 之间, 说明压缩过程中有热量流出 (第 8 节实验题会用到)。

检验：数值感受

空气 $T_1 = 293 \text{ K}$, $r = 70$: $x = 70^{2/7} = 3.366$ 。等熵压缩出口温度 $T_2 = 986 \text{ K}$ (713°C), 耗功 $w_{c,s} = 696.5 \text{ kJ/kg}$; 等温压缩耗功 $w_{c,iso} = 287 \times 293 \times \ln 70 = 357.3 \text{ kJ/kg}$, 约为等熵的一半。量纲: RT 的单位 J/kg , 正确。

3.3 熵、熵产生与等熵效率

理想气体的比熵 把 $dh = c_p dT$ 、 $v = RT/p$ 代入式 (3.6), $ds = c_p dT/T - R dp/p$, 积分:

$$s(T, p) - s(T_0, p_0) = c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}. \quad (3.12)$$

在 $T-s$ 图上, 等压线是指数曲线 $T \propto e^{s/c_p}$, 压力越高曲线越靠左 (见图 3); 可逆过程曲线下的面积等于吸热。

定义：熵产生

对控制体写“熵账本”：控制体内熵的增加率 = 流入的熵 - 流出的熵 + 随热流进入的熵 + 内部产生的熵，

$$\frac{dS_{cv}}{dt} = \sum_{\text{进口}} \dot{m}s - \sum_{\text{出口}} \dot{m}s + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{S}_{\text{gen}}, \quad \dot{S}_{\text{gen}} \geq 0, \quad (3.13)$$

$\dot{Q}_j$ 是在边界上温度为 T_j 处流入的热流。对闭口系统，普通物理中的克劳修斯不等式 $dS \geq \delta Q/T$ 可以写成等式 $dS = \delta Q/T + \delta S_{\text{gen}}$, $\delta S_{\text{gen}} \geq 0$ ；开口系统只是再加上物质进出携带的熵 $\dot{m}s$ 。 $\dot{S}_{\text{gen}} \geq 0$ 就是第二定律（熵增原理）在开口系统中的表述；等号当且仅当过程可逆。熵产生的来源：有限温差传热、摩擦、节流、不同温度流体混合等。

例题：节流的熵产生

理想气体从 p_1 节流到 p_2 ： $T_2 = T_1$ （焓不变），绝热，稳态。由式 (3.13) 与式 (3.12)，每千克 $s_{\text{gen}} = s_2 - s_1 = R \ln(p_1/p_2) > 0$ 。

定义：等熵效率

实际压缩机、透平中有摩擦和涡流，绝热但不可逆。用“相同进口状态、相同出口压力的等熵过程”作参照（下标 s ）：

$$\eta_c = \frac{w_{c,s}}{w_c} \quad (\text{压缩机}), \quad \eta_t = \frac{w_t}{w_{t,s}} \quad (\text{透平/膨胀机}). \quad (3.14)$$

两个定义的分子分母方向相反，是为了都满足 $\eta \leq 1$ ：不可逆的压缩机要多耗功，不可逆的透平少出功。

由式 (3.9)，等熵出口温度分别是 $T_1 x$ （压缩）与 T_1/x （膨胀）。代入定义式 (3.14)， $c_p(T_2 - T_1) = c_p T_1(x - 1)/\eta_c$ 与 $c_p(T_1 - T_2) = \eta_t c_p T_1(1 - 1/x)$ ，解得实际出口温度

$$T_2^{(\text{压缩})} = T_1 \left[1 + \frac{x - 1}{\eta_c} \right], \quad T_2^{(\text{膨胀})} = T_1 \left[1 - \eta_t \left(1 - \frac{1}{x} \right) \right]. \quad (3.15)$$

不可逆压缩机出口比等熵情形更热，不可逆透平出口也比等熵情形更热——两者都是摩擦把机械能变成了内能。绝热压缩机每千克的熵产生 $s_{\text{gen}} = c_p \ln(T_2/T_1) - R \ln r = c_p \ln(T_2/T_1 x) > 0$ 。

3.4 可用能与 Gouy–Stodola 定理

储能的核心问题是“存进去的能量能取回多少功”。热力学第一定律只管能量总量，回答不了这个问题；我们需要一个同时用到第二定律的量。

定义：环境（死态）与可用能

环境是一个无限大的、温度 T_0 、压力 p_0 恒定的热库（大气），可以免费地与之交换热量和体积。一个系统与环境达到平衡时称为**死态**，它不能再对外做任何功。系统（或一股流体、一份热量）的**可用能**（exergy，也写作“火用”）定义为：只允许与环境交换热量时，把它变到死态所能得到的最大有用功。

推导：Gouy-Stodola 定理

考虑一个稳态控制体：流入质量流 $\dot{m}$ （状态 1），流出（状态 2），从温度为 T_j 的热库吸热 $\dot{Q}_j$ ，从环境吸热 $\dot{Q}_0$ ，输出轴功 $\dot{W}$ 。

第一步，能量方程（式 (3.3)，忽略动能势能）：

$$\dot{W} = \dot{m}(h_1 - h_2) + \sum_j \dot{Q}_j + \dot{Q}_0.$$

第二步，熵方程（式 (3.13)，稳态左边为零）：

$$0 = \dot{m}(s_1 - s_2) + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \frac{\dot{Q}_0}{T_0} + \dot{S}_{\text{gen}} \implies \dot{Q}_0 = -T_0 \left[\dot{m}(s_1 - s_2) + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{S}_{\text{gen}} \right].$$

第三步，消去 $\dot{Q}_0$ （与环境的换热量是“被动的”，由别的量决定）：

$$\dot{W} = \dot{m}[(h_1 - T_0 s_1) - (h_2 - T_0 s_2)] + \sum_j \dot{Q}_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) - T_0 \dot{S}_{\text{gen}}. \quad (3.16)$$

前两项只取决于进出口状态和热库，记为可逆时的功 $\dot{W}_{\text{rev}}$ （ $\dot{S}_{\text{gen}} = 0$ ）。因 $\dot{S}_{\text{gen}} \geq 0$ ，实际功小于可逆功，差额

$$\dot{W}_{\text{lost}} \equiv \dot{W}_{\text{rev}} - \dot{W} = T_0 \dot{S}_{\text{gen}} \quad (3.17)$$

这就是 **Gouy-Stodola 定理**：损失的功等于环境温度乘以熵产生，与损失发生在多高的温度无关。

对式 (3.16) 的各项作不同的取值，可得到三种可用能：

1. **热量的可用能**：取 $\dot{m} = 0$ （没有物质流），只有一个温度 $T_j = T$ 的热库，并令 $\dot{S}_{\text{gen}} = 0$ 。于是温度 T 处的热量 Q 最多能转化的功是

$$\Xi_Q = Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right), \quad (3.18)$$

正是以环境为冷源的卡诺效率。 $T < T_0$ 时 $1 - T_0/T < 0$ ：从冷库吸热（ $Q > 0$ ）要耗功，反过来向冷库放热（ $Q < 0$ ）能对外做功——冷量也有可用能。

2. **流动可用能**：没有 T_j 热库，进口状态为 (T, p) ，出口取死态 (T_0, p_0) ，并令 $\dot{S}_{\text{gen}} = 0$ 。于是一千克流体流到死态最多做功

$$\psi = (h - h_0) - T_0(s - s_0). \quad (3.19)$$

对 $T = T_0$ 的理想气体， $h = h_0$ ， $s - s_0 = -R \ln(p/p_0)$ ，故 $\psi = RT_0 \ln(p/p_0)$ ——恰好等于等温可逆膨胀到 p_0 的功，与式 (3.8) 一致。

3. **闭口系可用能**：质量 m 的封闭系统（例如密闭罐中的气体）。它从状态 (U, V, S) 变到死态 (U_0, V_0, S_0) ，只与环境换热 Q_0 。第一定律： $W = Q_0 - (U_0 - U)$ ；第二定律： $S_0 - S = Q_0/T_0 + S_{\text{gen}}$ 。系统体积变化时要推开大气，做功 $p_0(V_0 - V)$ 无法利用，故有用功 $W_u = W - p_0(V_0 - V)$ 。消去 Q_0 并令 $S_{\text{gen}} = 0$ ：

$$\phi = (U - U_0) + p_0(V - V_0) - T_0(S - S_0). \quad (3.20)$$

3.4.1 储气罐中压缩空气的可用能

假设：等温储气罐

容积 V 的刚性罐（或盐穴）装有温度 T_0 、压力 p 的空气；罐壁与环境（或岩体）充分换热，因此放气全过程罐内温度保持 T_0 。罐外有理想的等温透平。

推导：方法一：闭口系可用能

把罐内全部空气（质量 $m = pV/RT_0$ ）看作闭口系。 $T = T_0$ 故 $U = U_0$ ；每千克体积 $RT_0/p \rightarrow RT_0/p_0$ ；每千克熵差 $s - s_0 = -R \ln(p/p_0)$ 。代入式 (3.20)：

$$\phi = m \left[p_0 \left(\frac{RT_0}{p} - \frac{RT_0}{p_0} \right) + RT_0 \ln \frac{p}{p_0} \right] = pV \left[\frac{p_0}{p} - 1 + \ln \frac{p}{p_0} \right].$$

整理为

$$\Xi(p) = p_0 V \left[\frac{p}{p_0} \ln \frac{p}{p_0} - \frac{p}{p_0} + 1 \right] \quad (3.21)$$

推导：方法二：逐份放气

设罐压为 p' 时放出 $-dm$ 千克空气，它流过等温透平膨胀到 p_0 ，做功 $\psi(-dm) = RT_0 \ln(p'/p_0)(-dm)$ （式 (3.19)）。罐内 $m = p'V/RT_0$ ，故 $-dm = -Vdp'/RT_0$ 。从 p 放到 p_0 累计：

$$\Xi = \int_p^{p_0} V \ln \frac{p'}{p_0} dp' = V \left[p' \ln \frac{p'}{p_0} - p' \right]_{p_0}^p = V \left[p \ln \frac{p}{p_0} - p + p_0 \right],$$

与式 (3.21) 完全相同。两种思路一致，说明“可用能是状态函数”。

检验：极限与数值

- **小过压：**令 $p = p_0(1 + \xi)$ ， $\xi \ll 1$ ，展开 $(1 + \xi) \ln(1 + \xi) = \xi + \xi^2/2 + \mathcal{O}(\xi^3)$ ，得 $\Xi \approx p_0 V \xi^2/2 = V(p - p_0)^2/(2p_0)$ 。可用能是过压的二次函数，形式上与弹簧势能 $\frac{1}{2}kx^2$ 相同（以 $p - p_0$ 为“形变”， V/p_0 为“柔度”）。
- **高压：** $p \gg p_0$ 时 $\Xi \approx pV \ln(p/p_0)$ ，对数增长。
- **数值：** $p = 70 \text{ bar}$ 时 $\Xi/V = 10^5 \times (70 \ln 70 - 69) = 2.28 \times 10^7 \text{ J/m}^3 = 6.34 \text{ kWh/m}^3$ 。作为对比，抽水蓄能每立方米水的势能 ρgh ， $h = 300 \text{ m}$ 时仅 0.82 kWh/m^3 。压缩空气单位容积的可用能比抽水蓄能高近一个数量级——这是压缩空气储能可行的原因之一（选用盐穴还因为它容积大、气密、造价低）。

注：若罐壁绝热会怎样

若放气时罐内气体与罐壁不换热，留在罐内的气体会被“自己推出去的那部分”膨胀做功而降温：可以证明（附录 B）剩余气体沿等熵线变化， $T \propto p^k$ 。从 70 bar 放到 20 bar ，温度会从 308 K 降到约 215 K 。实际盐穴放气时温度先降后升（图 6），就是岩壁持续向气体供热的结果。

4 压缩空气储能

4.1 三类方案与往返效率的定义

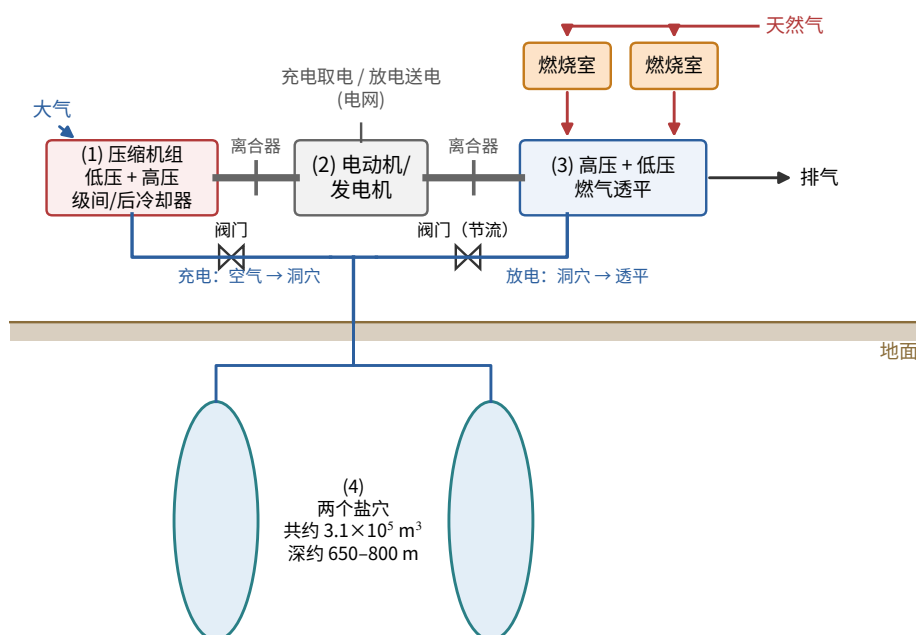


图 1 Huntorf 补燃式 CAES 电站的主要部件示意：(1) 带级间冷却的压缩机组，(2) 电动/发电机，(3) 两级燃气透平及其燃烧室（燃烧天然气），(4) 两个地下盐穴。各机组通过离合器连接在同一根轴上，充电时电机驱动压缩机，放电时透平驱动发电机。据 Crotofino 等 (2001) 的布局图 [4] 重绘，部件位置与比例为示意。

图 1 是 Huntorf 电站的实际布局，图 2 抽象出三类方案。它们的区别全在于“压缩热去了哪里”：由第 3.2 节，把空气从 1 bar 等熵压到 70 bar，出口温度高达 986 K，压缩功的大部分变成了气体的焓；而储气洞穴的温度被岩体维持在 T_0 附近，热量迟早要散失。

定义：往返效率

储能系统一次充放循环中放出的电能与充入的电能之比： $\eta_{RT} = W_{out}/W_{in}$ 。本讲把电机/发电机效率取为 1，因此 η_{RT} 就是透平出功与压缩机耗功之比（按每千克空气计算即 w_t/w_c ）。

注：补燃式电站的“效率”

补燃式电站放电时还烧燃料，常用的定义是 $\eta = W_{out}/(W_{in} + Q_{fuel})$ 。Huntorf 的热耗率（每发 1 kWh 电消耗的燃料热值）约 5870 kJ/kWh（按燃料低位热值 LHV 计），即每 kWh 输出消耗 1.63 kWh 燃料；按 42% 的效率可推得每 kWh 输出约耗电 0.75 kWh[3]。把燃料热与电直接相加并不公平（二者“品位”不同），文献中还有其他定义 [21]。下面只分析不烧燃料的方案，它们的效率定义没有歧义。

4.2 等温压缩：可逆极限

若压缩和膨胀都在 T_0 下可逆进行，由式 (3.8)，每千克空气压缩耗功 $RT_0 \ln r$ ，等温膨胀出功也是 $RT_0 \ln r$ ， $\eta_{RT} = 1$ 。这时储存在罐里的“能量”并不是内能（理想气体在 T_0 下内能与压力无

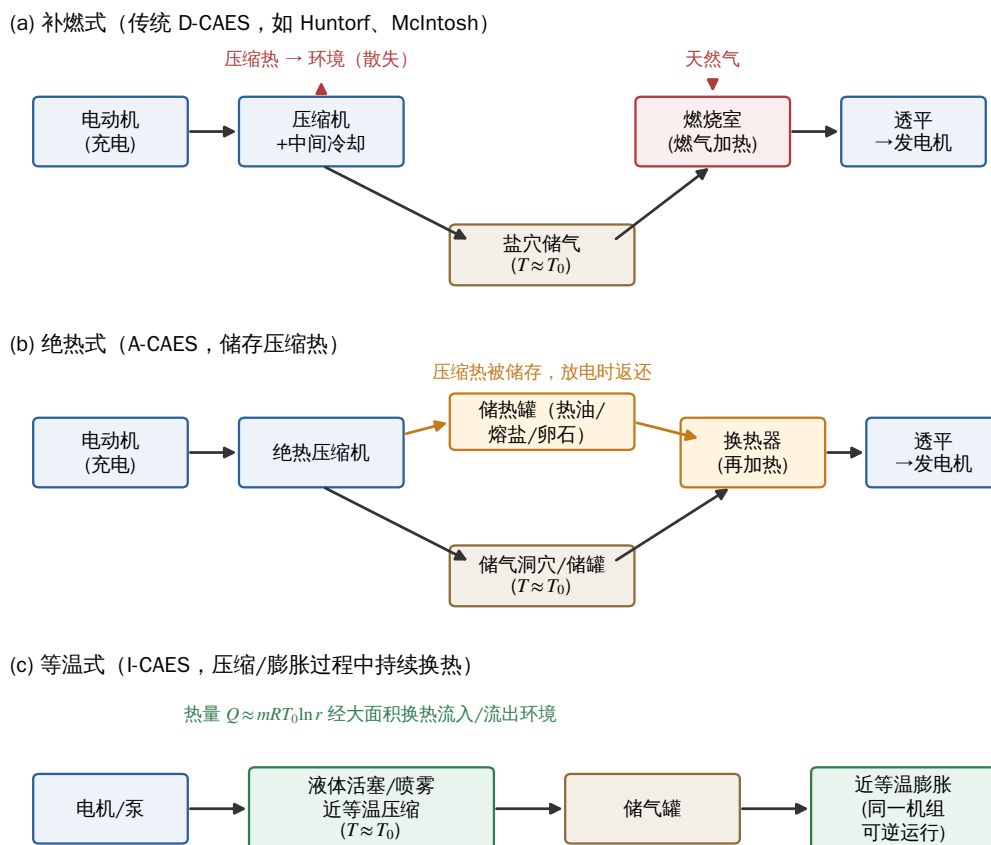


图 2 三类压缩空气储能的流程示意。(a) 补燃式：压缩热散到环境，放电时用燃料把空气加热后再进透平；(b) 绝热式：压缩热存入储热罐，放电时用来加热空气；(c) 等温式：在压缩和膨胀过程中持续与环境换热，使气体温度始终接近 T_0 。

表 2 本讲涉及的储能电站（数据均取自所引来源）

电站	类型	功率/规模	投运	往返效率
Huntorf (德) [3, 4]	补燃式, 盐穴	290 MW	1978	约 42%
McIntosh (美) [3]	补燃式 + 余热回收	110 MW	1991	约 54%
张家口 [5]	先进 CAES	100 MW/400 MWh	2022 报道	70.4% (设计)
肥城 [6]	先进 CAES, 盐穴	300 MW/1800 MWh	2024	72.1% (设计)
应城 [7]	非补燃 CAES, 盐穴	300 MW/1500 MWh	2025	约 70%
ETES 汉堡 (德) [9]	电阻加热储热	加热 5.4 MW/130 MWh	2019	—
抽水蓄能 [1, 2]	水的势能	全球共 189 GW	—	> 80%

关!), 而是可用能: 压缩时放给环境的热量 $RT_0 \ln r$ 在膨胀时又从环境吸回来。代价是: 等温需要无限慢的过程或无限大的换热面积。第 4.6 节会定量地讨论“有限时间等温”的损失。

4.3 绝热压缩、散热、绝热膨胀：最简单的往返效率

假设：最简单的非等温方案

(i) 空气从 (p_0, T_0) 等熵压缩到 rp_0 (状态 $1 \rightarrow 2$); (ii) 在储气洞穴中等压冷却到 T_0 ($2 \rightarrow 3$), 热量散入环境; (iii) 放电时从 (rp_0, T_0) 等熵膨胀到 p_0 ($3 \rightarrow 4$); (iv) 压缩机、透平均可逆 ($\eta_c = \eta_t = 1$)。

推导：往返效率

压缩耗功：由式 (3.9), $T_2 = T_0 x$, $w_c = c_p(T_2 - T_0) = c_p T_0(x - 1)$ 。

膨胀出功：从 $T_3 = T_0$ 等熵膨胀, 压比同为 r , 出口 $T_4 = T_0/x$, 故 $w_t = c_p(T_0 - T_4) = c_p T_0(1 - 1/x)$ 。

求比值： $1 - 1/x = (x - 1)/x$, 于是

$$\eta_{RT} = \frac{w_t}{w_c} = \frac{(x - 1)/x}{x - 1} = \frac{1}{x} = r^{-k}. \quad (4.1)$$

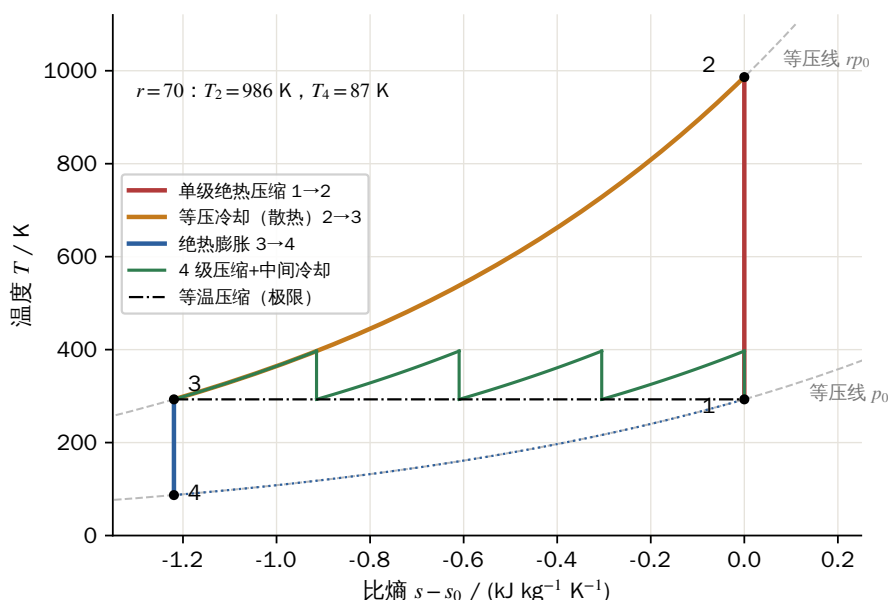


图 3 空气 ($\gamma = 1.4$) 的 T - s 图, $T_0 = 293$ K, $r = 70$ 。红线 $1 \rightarrow 2$: 单级等熵压缩; 橙线 $2 \rightarrow 3$: 在 rp_0 下等压冷却 (压缩热散失); 蓝线 $3 \rightarrow 4$: 等熵膨胀, 排气仅 87 K; 绿线: 4 级等压比压缩、每级后冷却到 T_0 ; 点划线: 等温压缩极限。曲线均由式 (3.12) 计算。

检验：数值、极限与损失去向

- $r = 70$: $x = 3.366$, $\eta_{RT} = 29.7\%$ 。出口温度 $T_2 = 986$ K, 排气温度 $T_4 = 87$ K——空气中的水汽、 CO_2 早已冻结, 透平也无法承受。这就是补燃式电站必须在透平前加热空气的原因。
- 极限 $r \rightarrow 1$: $\eta \rightarrow 1$ (压比很小时几乎没有温升可散失)。
- 损失去向 (Gouy-Stodola): $w_c - w_t = c_p T_0(x - 2 + 1/x)$ 。另一方面, $2 \rightarrow 3$ 散掉的热量从 T_2 降到 T_0 , 按式 (3.18) 积分其可用能 $\int_{T_0}^{T_2} c_p(1 - T_0/T)dT = c_p T_0(x - 1 - \ln x)$ 全部损失; 排出的冷空气 ($T_4 < T_0$) 还带走冷量可用能 $c_p T_0(1/x - 1 + \ln x)$ 。两项相加正好

等于 $c_p T_0(x - 2 + 1/x)$, 账目闭合 (已用 sympy 核对)。

要点

在 T_0 下储存的压缩空气只携带“压力可用能” $RT_0 \ln r$; 压缩时多付出的 $c_p(T_2 - T_0) - RT_0 \ln r$ 以高温热的形式产生, 若不加储存便全部损失。提高效率的两条路: 少产生高温热 (多级压缩、等温压缩) 或把它存起来 (绝热式)。

4.4 多级压缩与中间冷却

假设: 多级方案

总压比 r 分成 N 级, 第 i 级压比 r_i , $\prod_i r_i = r$; 每级都从 T_0 开始等熵压缩, 级间在中间冷却器中等压冷却回 T_0 。膨胀同样分 N 级, 每级前用环境热把空气加热到 T_0 (环境热可用能为零, 免费)。

推导: 两级压缩的最优中间压力

设中间压力为 p_m , 两级压比分别为 p_m/p_0 与 p_2/p_m 。由式 (3.9), 总耗功

$$w(p_m) = c_p T_0 \left[\left(\frac{p_m}{p_0} \right)^k + \left(\frac{p_2}{p_m} \right)^k - 2 \right].$$

对 p_m 求导并令其为零:

$$\frac{dw}{dp_m} = c_p T_0 k \left[\frac{p_m^{k-1}}{p_0^k} - \frac{p_2^k}{p_m^{k+1}} \right] = 0 \implies p_m^{2k} = (p_0 p_2)^k \implies p_m = \sqrt{p_0 p_2}.$$

二阶导数为正, 这是极小值。最优中间压力是首末压力的**几何平均**, 两级压比相等, 两级出口温度相等、耗功相等。

推导: N 级: 等压比最优

要在 $\prod_i r_i = r$ 的约束下最小化 $\sum_i (r_i^k - 1)$ 。由算术-几何平均不等式,

$$\sum_{i=1}^N r_i^k \geq N \left(\prod_i r_i^k \right)^{1/N} = N r^{k/N},$$

等号当且仅当所有 r_i^k 相等, 即 $r_i = r^{1/N}$ 。于是

$$w_N = N c_p T_0 (r^{k/N} - 1). \quad (4.2)$$

推导: $N \rightarrow \infty$: 趋于等温

令 $a = k \ln r$, 则 $r^{k/N} = e^{a/N} = 1 + a/N + a^2/(2N^2) + \mathcal{O}(N^{-3})$ 。代入式 (4.2):

$$w_N = c_p T_0 \left[a + \frac{a^2}{2N} + \mathcal{O}(N^{-2}) \right] \xrightarrow{N \rightarrow \infty} c_p T_0 k \ln r = RT_0 \ln r,$$

其中用了 $c_p k = R$ 。无穷多级“压一点、冷一点”的锯齿路径 (图 3 绿线) 逼近等温线。有限 N 的相对多耗功约 $a/(2N)$ 。

同理, N 级膨胀 (每级前加热到 T_0) 出功 $Nc_pT_0(1 - r^{-k/N})$, 与式 (4.2) 相除得

$$\eta_N = r^{-k/N}, \quad (4.3)$$

它是式 (4.1) 在每一级上的应用。

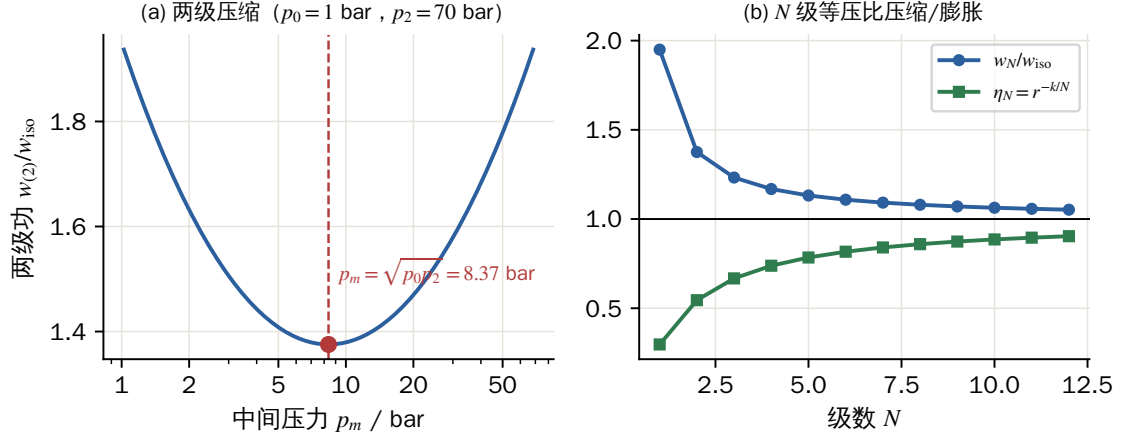


图 4 (a) 两级压缩总功 (以等温功 $w_{iso} = RT_0 \ln r$ 为单位) 随中间压力的变化, 极小值在几何平均 $\sqrt{70} = 8.37$ bar; (b) N 级等压比压缩功与往返效率 $\eta_N = r^{-k/N}$ ($r = 70$)。

检验: 数值

$r = 70$, $T_0 = 293$ K: $N = 1, 2, 4, 10$ 时 $w_N/w_{iso} = 1.95, 1.38, 1.17, 1.06$, $\eta_N = 29.7\%, 54.5\%, 73.8\%, 88.6\%$; 级出口温度分别为 986、538、397、331 K。要使压缩功不超过等温功的 10%, 至少需要 $N = 7$ 级。

4.5 绝热式 CAES: 储热与部件效率

假设: 绝热式方案的模型

(i) 每级从 T_0 开始、压比 $r_s = r^{1/N}$ 压缩, 压缩机等熵效率 η_c ; 记 $x_s = r_s^k$ 。(ii) 压缩后的空气在换热器中把热交给储热介质, 自身冷到 T_0 后进入储气洞穴。(iii) 放电时, 每级透平前用储热把空气加热到 $T_3 = T_0 + \varepsilon(T_2 - T_0)$, $\varepsilon \leq 1$ 为储热回收率 (包括换热器温差、储热罐散热等)。(iv) 透平等熵效率 η_t ; 透平排气的余热排入环境。

推导: 往返效率

压缩: 由式 (3.15), 级出口 $T_2 = T_0[1 + (x_s - 1)/\eta_c]$, 每级耗功 $w_c = c_p(T_2 - T_0) = c_pT_0(x_s - 1)/\eta_c$ 。

再加热: $T_3/T_0 = 1 + \varepsilon(T_2 - T_0)/T_0 = 1 + \varepsilon(x_s - 1)/\eta_c$ 。

膨胀: 由式 (3.15), 每级出功 $w_t = \eta_t c_p T_3(1 - 1/x_s) = \eta_t c_p T_3(x_s - 1)/x_s$ 。

求比值 (每一级相同, N 级总和之比等于单级之比):

$$\eta_{RT} = \frac{w_t}{w_c} = \frac{\eta_c \eta_t}{x_s} \cdot \frac{T_3}{T_0} = \frac{\eta_c \eta_t}{x_s} \left[1 + \frac{\varepsilon(x_s - 1)}{\eta_c} \right]. \quad (4.4)$$

检验：极限检查

- 全部理想 ($\eta_c = \eta_t = \varepsilon = 1$): $\eta_{RT} = (1 + x_s - 1)/x_s = 1$ 。等熵压缩的高温热被完整存起来、又完整还给透平，循环可逆。
- 不储热 ($\varepsilon = 0$)、部件理想: $\eta_{RT} = 1/x_s = r^{-k/N}$, 回到式 (4.3)。
- 完全储热 ($\varepsilon = 1$): $\eta_{RT} = \eta_t [1 - (1 - \eta_c)/x_s]$ 。

最后一式揭示了一个有趣的不对称：压缩机的损失被除以 x_s ，透平的损失却原封不动。原因是压缩机中的摩擦把功变成了出口空气的额外焓，这部分热量也被存进储热罐，放电时使透平入口温度 T_3 升高（当 $\varepsilon > \eta_c$ 时甚至高于等熵压缩的出口温度 $T_0 x_s$ ），其中 $1 - 1/x_s$ 的份额又变回了功；而透平中的摩擦热随排气离开系统，无法回收。

检验：数值

$r = 70$, $\eta_c = \eta_t = 0.88$, $\varepsilon = 0.95$: 单级 ($N = 1$) $\eta_{RT} = 81.8\%$, 但储热温度 $T_2 = 1081\text{ K}$ (808°C); 两级 ($N = 2$) $\eta_{RT} = 80.2\%$, 储热温度降到 571 K (298°C), 可以用导热油或加压水储热。分级降低了储热温度, 但也减少了“压缩机耗散热被回收”的份额, 效率略降。实际电站 70% 左右的效率还计入了管道压降、节流、电机损失等。

交互演示：压缩空气储能的 T - s 路径：可选“储存压缩热”或“压缩热散失”方案，调节压比 r 、级数 N 、压缩机与透平效率、储热回收率 ε ，读出各级温度、耗功、出功与往返效率（与式 (4.4)、(4.3) 对照）。

网页版中此处为可调参数的交互动画（演示编号 storage-caes）。

4.6 近等温压缩的有限时间代价

等温方案（图 2c）用液体活塞、喷雾等手段增大气液换热面积 [21]。但只要传热速率有限，气体温度就必须偏离 T_0 。

假设：有限传热的近等温压缩

质量 m 的空气在时间 t_c 内从 p_0 压到 rp_0 。气体与温度 T_0 的换热面之间导纳为 K （单位 W/K ），热流 $\dot{Q} = K\Delta T$ 。小参量 $\Delta T/T_0 \ll 1$ 。气体在开始时迅速升温到 $T_0 + \Delta T$ ，结束后在储罐中冷回 T_0 ；这两段的贡献是 $\mathcal{O}((\Delta T/T_0)^2)$ ，略去。

推导：先看恒定温差

若压缩时气体温度恒为 $T_g = T_0 + \Delta T$ ，则它是 T_g 下的等温压缩：耗功 $W_c = mRT_g \ln r$ ，放热 $Q = W_c$ 。所需时间 $t_c = Q/(K\Delta T)$ ，故压缩功率

$$P_c = \frac{W_c}{t_c} = \frac{Q}{t_c} = K\Delta T.$$

同样，以恒定温差 ΔT 膨胀（气体温度 $T_0 - \Delta T$ ，从环境吸热）时出功 $W_e = mR(T_0 - \Delta T) \ln r$ ，功率也是 $K\Delta T$ 。于是

$$\eta_{RT} = \frac{T_0 - \Delta T}{T_0 + \Delta T} = \frac{KT_0 - P}{KT_0 + P} \approx 1 - \frac{2P}{KT_0}. \quad (4.5)$$

用 Gouy–Stodola 核对：压缩中热量 Q 从 T_g 流到 T_0 ，熵产生 $Q(1/T_0 - 1/T_g) = mR \ln r \Delta T/T_0$ ，乘以 T_0 得 $mR\Delta T \ln r$ ，恰为 $W_c - mRT_0 \ln r$ 。

推导：为什么恒定温差最好：熵产生最小化

若温差 $\Delta T(t)$ 随时间变化，热流 $K\Delta T$ 引起的熵产生率为 $\dot{Q}(1/T_0 - 1/T_g) \approx K\Delta T^2/T_0^2$ （保留到 ΔT 的最低阶）。总放热固定： $\int_0^{t_c} K\Delta T dt = Q$ 。记平均温差 $\overline{\Delta T} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} \Delta T dt = Q/(Kt_c)$ 。由于平方非负，

$$0 \leq \int_0^{t_c} (\Delta T - \overline{\Delta T})^2 dt = \int_0^{t_c} \Delta T^2 dt - 2\overline{\Delta T} \int_0^{t_c} \Delta T dt + \overline{\Delta T}^2 t_c = \int_0^{t_c} \Delta T^2 dt - t_c \overline{\Delta T}^2,$$

即 $\int_0^{t_c} \Delta T^2 dt \geq t_c \overline{\Delta T}^2 = Q^2/(K^2 t_c)$ （这就是柯西–施瓦茨不等式的一个特例），等号当且仅当 $\Delta T \equiv \overline{\Delta T}$ 。于是

$$W_{\text{lost}} = T_0 S_{\text{gen}} = \frac{K}{T_0} \int_0^{t_c} \Delta T^2 dt \geq \frac{Q^2}{KT_0 t_c}, \quad (4.6)$$

等号当且仅当 ΔT 为常数。这就是**熵产生最小化**的一个最简单的例子：给定完成任务的时间，“均匀地”推进过程（温差、速率不随时间起伏）损失最小 [18, 19]。损失与时间成反比，即与功率成正比。

检验：数值感受

以 1 kg/s 的空气连续压缩到 $r = 70$ ，等温功率 $P = 357 \text{ kW}$ 。若要求单程损失 $P/(KT_0) \leq 2\%$ ，需 $K \geq P/(0.02T_0) \approx 61 \text{ kW/K}$ 。若换热系数取 $10^3 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ 量级（假设值），每 kg/s 空气需约 60 m^2 的气液界面——这正是液体活塞、喷雾等技术要解决的问题。

4.7 储气方式：定容洞穴与定压水封

假设：两种储气方式

定容：盐穴容积 V 固定，运行中压力在 $p_{\min}$ 与 $p_{\max}$ 之间变化；透平按设计工况（一定的入口压力、流量与叶片入口气流角）运行时效率最高，入口压力偏离设计值会使流速三角形失配、效率下降，所以通常要求恒定入口压力 $p_t \leq p_{\min}$ ，放气时用阀门节流到 p_t 。**定压**：洞穴底部与地面水池用竖井连通，放气时水在重力作用下流入洞穴，保持压力 $p = p_0 + \rho g H$ 不变（ H 为水柱高度），无需节流。两种情形都假设洞穴内温度保持 T_0 。

推导：定容洞穴的可用能与节流损失

可用能窗口：由式 (3.21)，压力从 $p_{\max}$ 降到 $p_{\min}$ 能提供的最大功为 $\Xi(p_{\max}) - \Xi(p_{\min}) = V[p \ln(p/p_0) - p]_{p_{\min}}^{p_{\max}}$ 。

节流损失：罐压为 p 时放出的每千克空气从 p 节流到 p_t ，由第 3.3 节的例题，熵产生 $R \ln(p/p_t)$ ，按式 (3.17) 损失功 $RT_0 \ln(p/p_t)$ 。放出质量 $-dm = -V dp/(RT_0)$ ，累计

$$W_{\text{thr}} = \int_{p_{\min}}^{p_{\max}} V \ln \frac{p}{p_t} dp = V \left[p \ln \frac{p}{p_t} - p \right]_{p_{\min}}^{p_{\max}}. \quad (4.7)$$

推导：定压水封洞穴的可用能

压力恒为 p ，洞穴装满空气时质量 $m = pV/(RT_0)$ ，每千克流动可用能 $RT_0 \ln(p/p_0)$ (式 (3.19))，故

$$\Xi_{cp} = pV \ln \frac{p}{p_0}. \quad (4.8)$$

推出空气所需的推动功由下落的水提供：水从地面（压力 p_0 ）落到洞穴（压力 p ），重力做功 $\rho g H dV = (p - p_0)dV$ ，加上大气做功 $p_0 dV$ ，合计 $p dV$ ，恰好等于空气流出的推动功。因此不需要额外的功，式 (4.8) 就是“空气 + 抬高的水”这一整体的可用能。

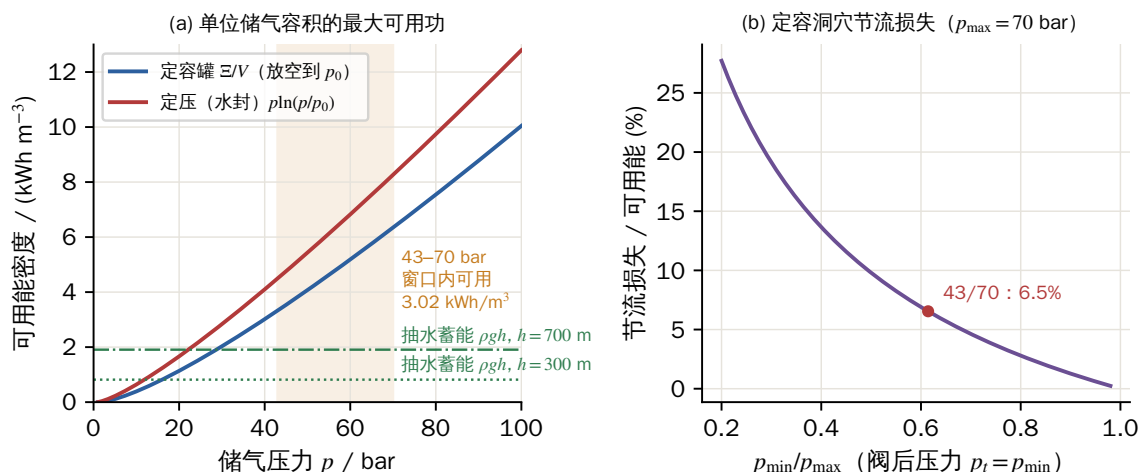


图 5 (a) 单位储气容积的最大可用功：定容罐放空到 p_0 (式 (3.21))，定压水封 (式 (4.8))；绿线为抽水蓄能 ρgh 的对照；阴影为 Huntorf 常规运行窗口 43–70 bar，窗口内可用 3.02 kWh/m^3 。(b) 定容洞穴节流损失占窗口可用能的比例随 p_{min}/p_{max} 的变化 (式 (4.7)， $p_t = p_{min}$)。

检验：数值：以 Huntorf 为参照

取 $V = 3.1 \times 10^5 \text{ m}^3$ ，按文献 [3]，洞穴在 48–66 bar 间运行、透平入口节流到 46 bar：窗口可用能 $\approx 626 \text{ MWh}$ ，节流损失 $\approx 33 \text{ MWh}$ (5.2%)。若改为 43–70 bar 窗口，单位容积可用能 3.02 kWh/m^3 ；同样的洞穴在 70 bar 下定压运行， $\Xi_{cp}/V = 8.26 \text{ kWh/m}^3$ ，是定容的 2.7 倍，但需要约 700 m 的水柱。以上数值与 Huntorf 290 MW 发电 2–3 小时的规模同一量级 (Huntorf 还烧燃料，二者不应直接相等)。

图 6 的温度曲线可以定量理解。若洞穴绝热，剩余气体沿等熵线降温 (附录 B)：压力从约 70 bar 降到约 20 bar 时， T 应从 308 K 降到 $308 \times (20/70)^{2/7} \approx 215 \text{ K}$ 。实测最低只降到约 8°C ¹，说明岩壁传热非常显著——文献指出与岩体的换热只发生在洞壁附近约 1 m 厚的区域，而洞穴极不规则的形状增大了换热面积，反而提高了储气能力 [4]。这正是“定容等温”假设的依据。

¹原图中标为 wellhead 的深色曲线在压力和温度上都高于标为 cavern 的浅色曲线。按气柱重量与管道摩阻，抽气时井口压力应低于洞内，井口温度一般也应更低，因此两条曲线的标签可能互换。这里取较低的浅色曲线 (起点约 35°C 、最低约 8°C)；若取另一条 (起点约 40°C 、最低约 12°C)，结论不变。

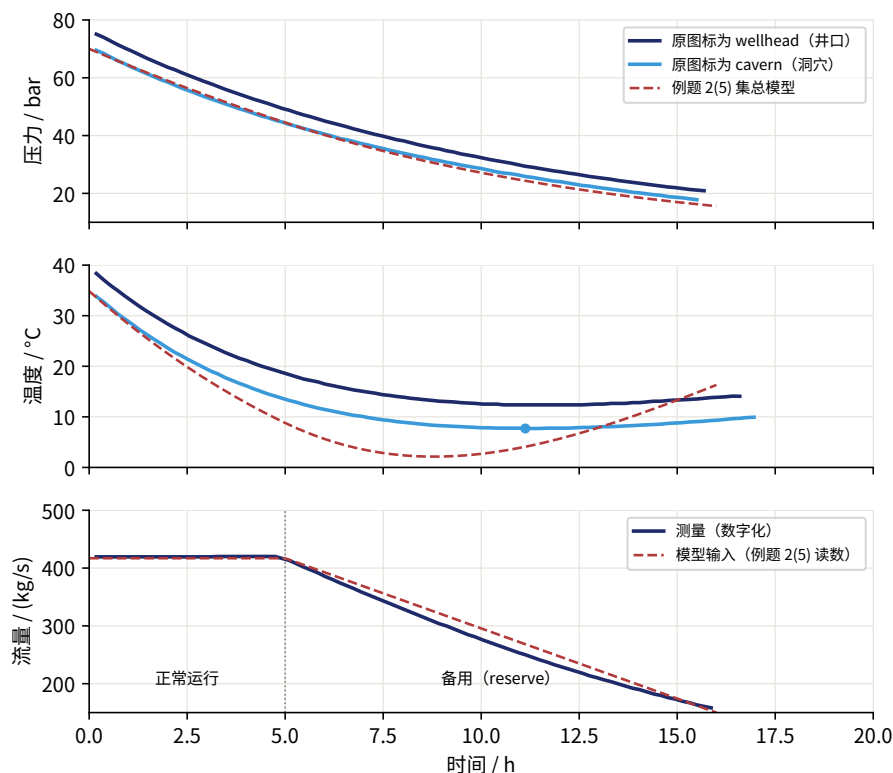


图 6 Huntorf 盐穴放空过程中的压力、温度和空气流量。这是一次约 16 h 的全放空试验：前约 5 h 为正常运行流量（normal operation），之后进入备用（reserve）工况，流量逐渐减小，并非常规的 2–3 h 发电运行。深色、浅色实线是测量数据，取自 Crotagino 等 (2001) 的放空曲线图 [4]，由本讲数字化后重绘（原图把深色线标为 wellhead、浅色线标为 cavern，标签可能互换，见正文脚注）；红色虚线是例题 2(5) 集总模型的计算结果。压力单调下降；温度先因剩余气体膨胀而降低，流量减小后岩壁供热占优，温度回升。

交互演示：刚性储气罐的充气、静置与放气：按开口系统能量方程（附录 B）积分罐内质量与内能，显示 $p(t)$ 、 $T(t)$ 与罐内可用能。进气温度可选“压缩机多变排气” $T_d = T_0(p/p_0)^{(n-1)/n}$ （取 $n = 1.25$ 、壁面导纳 4 W/K 时近似复现第 8 节的模拟数据）或恒定值；把壁面导纳 K_w 调为 0 后放气，罐内温度与紫色等熵参考线 $T \propto p^k$ 重合；静置时“热”可用能逐渐损失。

网页版中此处为可调参数的交互动画（演示编号 storage-tank）。

5 卡诺电池：布雷顿循环泵热储能

5.1 原理：热泵充电、热机放电

为什么不直接用电阻加热储热？电阻加热的电–热转换效率是 100%，但存在温度 T_s 的热量 Q 只有 $Q(1 - T_0/T_s)$ 的可用能（式 (3.18)）。即使放电热机可逆，往返效率也只有卡诺效率 $1 - T_0/T_s$ （ $T_0 = 293\text{ K}$ 、 $T_s = 1023\text{ K}$ 时约 71%，实际蒸汽轮机还要低得多）。热泵则不同：用功 W 可以把 $W/(1 - T_0/T_s)$ 的热“泵”到 T_s ，存下的可用能恰好等于 W ——原则上无损失。

定义：逆流换热器与双罐储热

储热介质（熔盐，或低温液体）存放在两个罐中：充电时从“温罐”（ T_0 ）抽出，流过换热器被气体加热后进入“热罐”；放电时反向流动。若换热器中两股流体逆向流动，且二者的“热容流率” $\dot{m}c$ 相等，则沿换热器各处两流体的温差处处相同。理由：取换热器中一小段，热流体放出的热等于冷流体吸收的热， $\dot{m}_1 c_1 dT_1 = \dot{m}_2 c_2 dT_2$ （逆流时两股流体沿同一方向温度变化同号）；若 $\dot{m}_1 c_1 = \dot{m}_2 c_2$ ，则 $d(T_1 - T_2) = 0$ ，温差沿程不变。在理想（无限长）换热器中这个温差趋于零，换热可逆。这就是图 7 中的两个逆流换热器。

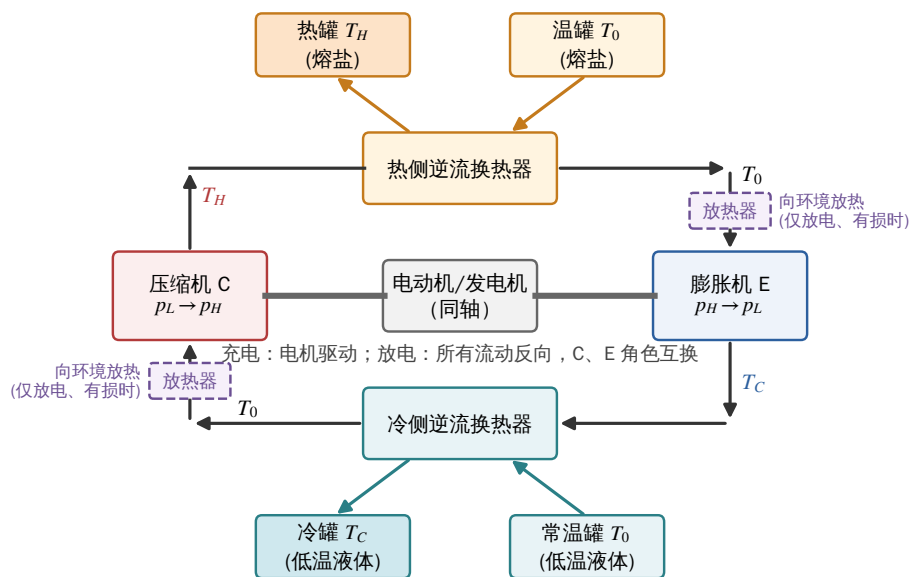


图 7 布雷顿型卡诺电池充电（热泵）模式的流程示意。气体（如氩）在压缩机 C 中从 p_L 压到 p_H ，升温到 T_H ，在热侧逆流换热器中把熔盐从 T_0 加热到 T_H ，自身冷到 T_0 ；再在膨胀机 E 中降温到 T_C ，在冷侧换热器中把低温液体从 T_0 冷却到 T_C ，自身回到 T_0 。放电（热机）模式所有流动反向。虚线框是第 5.2 节有损模型中才需要的两个向环境放热的换热器（放电压缩机出口、透平排气），理想情形下不工作。

假设：理想卡诺电池

工质为理想气体，压比 $r = p_H/p_L$ ， $x = r^k$ ；压缩机、膨胀机等熵；两个逆流换热器无温差、无压降；储罐不散热；充、放电的工质质量流量与储液流量都相同。

推导：理想循环

充电：(1) 气体 (p_L, T_0) 等熵压缩到 p_H ， $T_H = xT_0$ ，耗功 $c_p(T_H - T_0)$ ；(2) 在热侧换热器中从 T_H 冷到 T_0 ，放热 $q_H = c_p T_0(x - 1)$ 给熔盐；(3) (p_H, T_0) 等熵膨胀到 p_L ， $T_C = T_0/x$ ，回收功 $c_p(T_0 - T_C)$ ；(4) 在冷侧换热器中从 T_C 升温到 T_0 ，从低温液体吸热 $q_C = c_p T_0(1 - 1/x)$ 。每千克气体的净耗功

$$w_{\text{in}} = c_p T_0(x - 1) - c_p T_0 \left(1 - \frac{1}{x}\right) = c_p T_0 \frac{(x - 1)^2}{x}. \quad (5.1)$$

放电：气体 (p_L, T_0) 先在冷侧换热器中被低温液体冷到 T_C ，等熵压缩到 p_H 时温度恰为 $T_C x = T_0$ ；在热侧换热器中被熔盐加热到 T_H ，等熵膨胀到 p_L 时温度恰为 $T_H/x = T_0$ 。净出功 $c_p(T_H - T_0) - c_p(T_0 - T_C)$ ，与式 (5.1) 相同，故 $\eta_{\text{RT}} = 1$ 。

检验：与热泵、可用能的一致性

- 充电循环是一台热泵：从冷侧吸热 q_C ，向热侧放热 $q_H = q_C + w_{\text{in}}$ ($c_p T_0[(1 - 1/x) + (x - 1)^2/x] = c_p T_0(x - 1)$ ，成立)。
- 熔盐从 T_0 升到 T_H 获得的可用能 $\int_{T_0}^{T_H} c_p(1 - T_0/T)dT = c_p T_0(x - 1 - \ln x)$ ；低温液体从 T_0 冷到 T_C 获得的冷量可用能 $c_p T_0(1/x - 1 + \ln x)$ 。两者之和 $c_p T_0(x - 2 + 1/x) = w_{\text{in}}$ ：充入的功全部变成了可用能。
- 例：氩 ($k = 0.4$)， $T_0 = 300\text{ K}$ ， $r = 10$ ： $x = 2.512$ ， $T_H = 754\text{ K}$ ， $T_C = 119\text{ K}$ ， $w_{\text{in}} = 142.0\text{ kJ/kg}$ 。

5.2 计入压缩机与膨胀机的效率**假设：有损卡诺电池的模型**

在理想模型基础上，压缩机等熵效率 η_c 、膨胀机（透平）等熵效率 η_e ，充放电使用相同压比 r 。为使循环能“闭合”（每次回到相同的进口状态），放电时压缩机出口温度、透平排气温度高于 T_0 的部分通过额外的换热器排入环境（图 7 虚线框）。为什么不能把 $T_b > T_0$ 的气体直接送进热侧换热器？因为那样熔盐只会被冷却到 T_b 而不是 T_0 ，温罐温度每循环升高一次，系统不再回到原状态。这两次放热正是表 3 最后两项熵产生的来源。换热器与储罐仍理想。

推导：各点温度与功

由式 (3.15)，四个关键温度为

$$T_H = T_0 \left[1 + \frac{x-1}{\eta_c} \right] \quad (\text{充电压缩机出口} = \text{热罐温度}) \quad (5.2)$$

$$T_C = T_0 \left[1 - \eta_e \left(1 - \frac{1}{x} \right) \right] \quad (\text{充电膨胀机出口} = \text{冷罐温度}) \quad (5.3)$$

$$T_b = T_C \left[1 + \frac{x-1}{\eta_c} \right] \quad (\text{放电压缩机出口, } T_b > T_0)$$

$$T_{\text{out}} = T_H \left[1 - \eta_e \left(1 - \frac{1}{x} \right) \right] \quad (\text{放电透平出口, } T_{\text{out}} > T_0)$$

充电净耗功（压缩机耗功减膨胀机回收功）：

$$\frac{w_{\text{in}}}{c_p T_0} = \frac{T_H - T_0}{T_0} - \frac{T_0 - T_C}{T_0} = \frac{x-1}{\eta_c} - \eta_e \left(1 - \frac{1}{x} \right).$$

放电净出功（透平出功减压缩机耗功）：

$$\frac{w_{\text{out}}}{c_p T_0} = \frac{T_H}{T_0} \eta_e \left(1 - \frac{1}{x} \right) - \frac{T_C}{T_0} \cdot \frac{x-1}{\eta_c}.$$

推导：化简往返效率

把上两式都乘以 $\eta_c x$ ，并利用 $1 - 1/x = (x - 1)/x$ ：

$$\begin{aligned}\eta_c x \frac{w_{\text{in}}}{c_p T_0} &= (x - 1)x - \eta_c \eta_e (x - 1) \\ &= (x - 1)(x - \eta_c \eta_e), \\ \eta_c x \frac{w_{\text{out}}}{c_p T_0} &= \eta_e (x - 1)(\eta_c + x - 1) - [x - \eta_e (x - 1)](x - 1) \\ &= (x - 1)[\eta_c \eta_e + 2\eta_e (x - 1) - x].\end{aligned}$$

相除，公因子 $(x - 1)$ 消去：

$$\eta_{\text{RT}} = \frac{\eta_c \eta_e + 2\eta_e (x - 1) - x}{x - \eta_c \eta_e} \quad (5.4)$$

检验：检查

- $\eta_c = \eta_e = 1$ ： $(1 + 2x - 2 - x)/(x - 1) = 1$ 。
- $x \rightarrow \infty$ （极高温比）： $\eta_{\text{RT}} \rightarrow 2\eta_e - 1$ ，只剩膨胀机的损失（见下文解释）。
- 数值：氩， $r = 10$ ($x = 2.512$)， $\eta_c = \eta_e = 0.9$ ： $T_H = 804 \text{ K}$ ， $T_C = 137 \text{ K}$ ， $w_{\text{in}} = 177.7 \text{ kJ/kg}$ ， $w_{\text{out}} = 106.4 \text{ kJ/kg}$ ， $\eta_{\text{RT}} = 59.9\%$ 。每个部件只损失 10%，往返效率却损失了 40%！

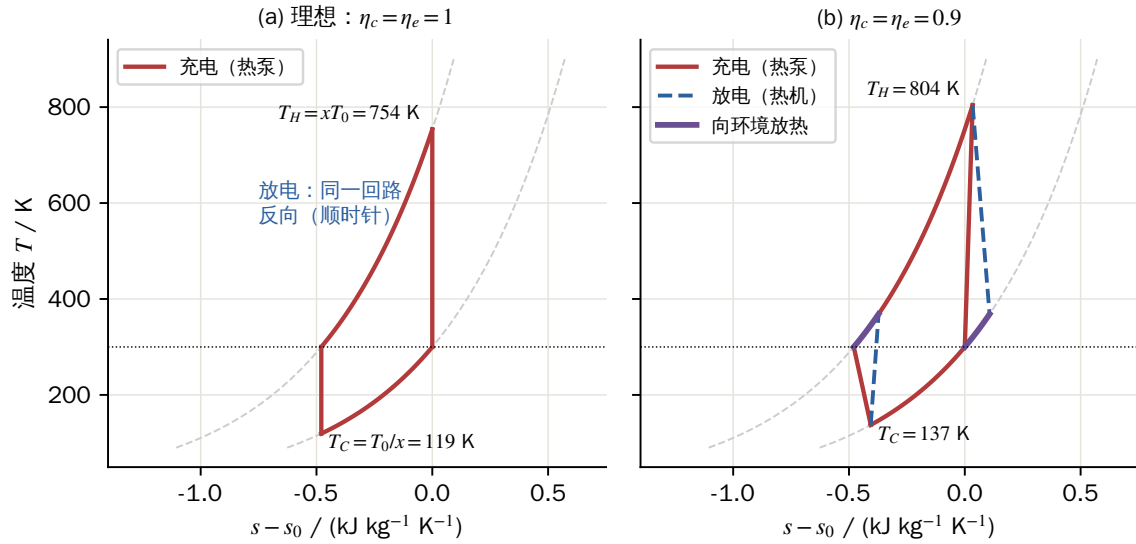


图 8 氩气工质卡诺电池的 T - s 图 ($T_0 = 300 \text{ K}$ ， $r = 10$)。(a) 理想情形：充电（热泵，逆时针）与放电（热机，顺时针）沿同一回路；(b) $\eta_c = \eta_e = 0.9$ ：充电回路（红）扩大，放电回路（蓝虚线）缩小，紫色段为向环境放热。灰色虚线为 p_L 、 p_H 两条等压线。

5.3 背功比：损失为什么被放大

定义：背功比

布雷顿热机中，透平出功 W_T 的一部分要“倒贴”给同轴的压缩机 (W_C)，只有差额 $W_T - W_C$ 是净功。 $b \equiv W_C/W_T$ 称为**背功比**。热泵中同样有 $b = (\text{膨胀机回收功}) / (\text{压缩机耗功})$ 。

推导：单个循环的相对损失

设两部件效率都是 $1 - \delta$ ($\delta \ll 1$)，并暂时忽略效率改变后各点温度的连带变化。热机净功从 $W_T - W_C$ 变为 $(1 - \delta)W_T - W_C/(1 - \delta) \approx W_T - W_C - \delta(W_T + W_C)$ ，相对损失

$$\frac{\delta(W_T + W_C)}{W_T - W_C} = \delta \frac{1 + b}{1 - b}. \quad (5.5)$$

两个大数相减得到小的净功，而损失按两个大数之和计算： $b \rightarrow 1$ 时放大因子发散。对卡诺电池，放电时 $W_T = c_p T_0(x - 1)$ ， $W_C = c_p T_0(1 - 1/x)$ ， $b = 1/x$ ；充电时同样 $b = 1/x$ 。充、放电各损失 $\delta(x + 1)/(x - 1)$ ，故

$$\eta_{\text{RT}} \approx 1 - 2\delta \frac{x + 1}{x - 1}. \quad (5.6)$$

对式 (5.4) 作一阶泰勒展开得到完全相同的结果（已用 `sympy` 核对，见 `scripts/verify_core.py`）。为什么“忽略各点温度的连带变化”在一阶仍然精确？下一个推导的列表给出答案：一阶下，连带变化只有两处——充电压缩机的摩擦热使热罐更热，放电透平多收回 δ ；充电膨胀机使冷罐偏热，放电压缩机多耗 δ 。二者恰好抵消，总和不变，只是在两个部件之间重新分配。 $x = 2.512$ 时放大因子 $(x + 1)/(x - 1) = 2.32$ 。

推导：两部件的不对称：热往哪里去

对式 (5.4) 在 $\eta_c = \eta_e = 1$ 处求偏导：

$$\frac{\partial \eta_{\text{RT}}}{\partial \eta_c} = \frac{2}{x - 1}, \quad \frac{\partial \eta_{\text{RT}}}{\partial \eta_e} = \frac{2x}{x - 1}. \quad (5.7)$$

二者之和就是式 (5.6) 的系数，但膨胀机的权重是压缩机的 x 倍。用“损失的热去了哪里”来理解（各项均以 $w_{\text{in}}^{(0)} = c_p T_0(x - 1)^2/x$ 为单位，取一阶）：

- **充电压缩机**多耗功 $\delta c_p T_0(x - 1)$ ，相对值 $\delta x/(x - 1)$ ；但这部分摩擦热进入了热罐，放电时透平按 $1 - 1/x$ 的比例把它变回功，收回 δ 。净损失 $\delta/(x - 1)$ 。
- **放电压缩机**多耗功，其热量在 T_b 处排入环境，净损失 $\delta/(x - 1)$ 。两者合计 $2\delta/(x - 1)$ 。
- **充电膨胀机**少回收功 $\delta/(x - 1)$ ，且冷罐因此不够冷 (T_C 偏高)，放电压缩机要多耗功，又损失 δ 。合计 $\delta x/(x - 1)$ 。
- **放电透平**少出功 $\delta x/(x - 1)$ ，其摩擦热随排气排入环境。两者合计 $2\delta x/(x - 1)$ 。

表 3 是按式 (3.13) 逐部件计算熵产生、再乘以 T_0 的结果；六项之和与 $w_{\text{in}} - w_{\text{out}}$ 相符到机器精度，这是 Gouy-Stodola 定理的直接检验。绝热部件的熵产生按 $s_{\text{gen}} = c_p \ln(T_{\text{out}}/T_{\text{in}}) - R \ln(p_{\text{out}}/p_{\text{in}})$ 计算；向环境放热时 $s_{\text{gen}} = c_p \ln(T_0/T) + c_p(T - T_0)/T_0$ （气体熵减少，环境熵增加）。

表 3 氩, $r = 10$, $\eta_c = \eta_e = 0.9$ 时各部件的损失 $T_0 S_{\text{gen}}$ (每千克工质; 按 $R = 208.13 \text{ J}/(\text{kg K})$ 、 $c_p = 520.33 \text{ J}/(\text{kg K})$ 计算, 总和等于 $w_{\text{in}} - w_{\text{out}} = 71.24 \text{ kJ}/\text{kg}$; 若用四位有效数字的 208.1、520.3, 末位会有 ± 0.02 的差别)

部件	$T_0 S_{\text{gen}} / (\text{kJ}/\text{kg})$	占比
充电压缩机	10.11	14.2%
充电膨胀机	21.98	30.9%
放电压缩机	10.11	14.2%
放电透平	21.98	30.9%
放电压缩机出口向环境放热 ($T_b \rightarrow T_0$)	3.53	5.0%
透平排气向环境放热 ($T_{\text{out}} \rightarrow T_0$)	3.53	5.0%

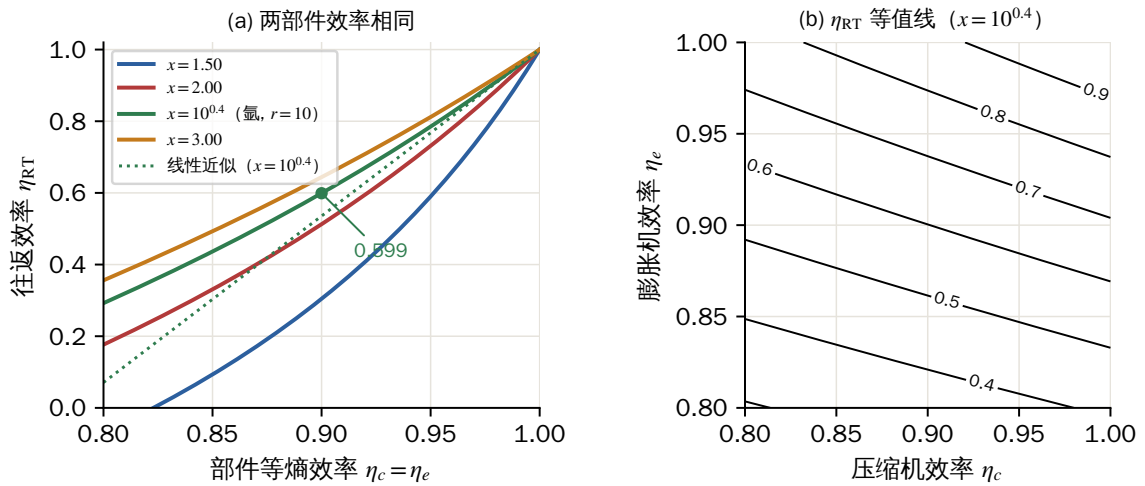


图 9 (a) 往返效率随部件效率 ($\eta_c = \eta_e$) 的变化, 不同温比 x ; 点线为式 (5.6) 的线性近似; (b) $x = 10^{0.4}$ (氩, $r = 10$) 时 η_{RT} 的等值线, 等值线较平说明 η_e 的影响远大于 η_c (式 (5.7))。

要点

卡诺电池在理想情形下可逆，但它是“大进大出、差额储存”的系统：压缩机与膨胀机的功都远大于净功。部件损失被放大 $(x+1)/(x-1)$ 倍，且膨胀机比压缩机重要 x 倍。提高温比 x （更高的热罐温度）、提高膨胀机效率是关键。与之对比，绝热式 CAES 没有背功（压缩与膨胀不在同一循环中相互抵消），式 (4.4) 中部件损失没有被放大，这是 CAES 效率对部件不那么敏感的原因。

交互演示：卡诺电池的 T - s 图与逐部件损失：选择氩或空气工质，调节压比与两部件效率，读出往返效率（解析式 (5.4) 与线性近似 (5.6)）、背功比，以及 Gouy-Stodola 损失分解（各部件 $T_0 S_{\text{gen}}$ 之和与 $w_{\text{in}} - w_{\text{out}}$ 实时核对）。

网页版中此处为可调参数的交互动画（演示编号 storage-ptes）。

注：本模型的局限

实际系统中压缩机、膨胀机通常用**多变效率** η_p 描述：它是一小段压缩中可逆技术功与实际焓升之比， $\eta_p = vdp/dh$ （膨胀时取倒数 $\eta_p = dh/(vdp)$ ）。对理想气体， $c_p dT = RTdp/(\eta_p p)$ ，积分得压缩时 $T_2/T_1 = r^{k/\eta_p}$ ，故等熵效率 $\eta_c = (r^k - 1)/(r^{k/\eta_p} - 1)$ 。 η_p 近似只取决于叶片的气动质量，工程上可视为与压比无关（分子取 vdp ，是因为对无穷小一段压缩，沿实际路径的 vdp 与该小段的等熵功只差高阶小量）；等熵效率却随压比变化：氩、 $\eta_p = 0.9$ 时， $r = 2, 10, 30$ 对应 $\eta_c = 0.886, 0.848, 0.820$ ，而 $r = 10$ 的膨胀机 $\eta_e = 0.936$ 。此外，换热器有有限温差与压降；储罐也常不是两个均匀温度的罐，而是**填充床**（罐内堆满岩石或卵石，气体直接穿过床层换热），床内存在冷、热两区之间的过渡层（**温度分层**或斜温层），充放电时这一过渡层在床内来回移动。计入这些效应的详细分析 [12, 22, 23] 表明，往返效率对多变效率、换热器温差与压降都十分敏感，背功比放大损失的机理依然成立。Thess 则从有限时间热力学出发，假设放电热机以最大功率运行，得到只依赖于储热温度与环境温度之比的效率公式 [20]。第 6.5 节给出一个思路相近、但更简化的模型；它不是 Thess 的公式（Thess 的模型显然另含其他不可逆性，本讲未取得原文，不作数值比较）。

6 有限时间热力学

6.1 为什么可逆机功率为零

卡诺热机与热源接触的等温过程中工质温度等于热源温度，没有温差就没有热流，完成一个循环需要无限长时间，功率为零。要有限的功率就必须有有限的温差，有温差就有熵产生（第 4.6 节已见一例）。问题是：在只考虑这种“不得不付的”损失时，热机能达到的最大功率是多少？此时效率是多少？

定义：内可逆热机

热机的所有不可逆性都集中在它与外界的接口（传热的有限温差）上，工质内部完成的是可逆循环。具体地：工质在温度 T_{hw} 下吸热、在 T_{cw} 下放热（ $T_c < T_{cw} < T_{hw} < T_h$ ），两段之间等熵。这样的热机称为**内可逆**（endoreversible）热机。

6.2 Curzon-Ahlborn 效率

假设：稳态内可逆模型

(i) 热源 T_h 、冷源 T_c 恒温；(ii) 热流服从线性传热（牛顿冷却定律）： $\dot{Q}_h = K_h(T_h - T_{hw})$, $\dot{Q}_c = K_c(T_{cw} - T_c)$, K_h 、 K_c 是传热导纳（W/K），由换热面积与传热系数决定；(iii) 工质内可逆，按周期平均可视为稳态。稳态模型对应于吸热与放热同时进行的连续流动热机（如蒸汽电站：锅炉与凝汽器同时工作），比“分时”的活塞式卡诺机更接近电厂。

推导：功率-效率关系

第一步，内可逆条件：工质循环一周熵不变，吸入的熵流等于放出的熵流。（在连续流动热机中工质吸热时温度并不恒定，这里的 T_{hw} 、 T_{cw} 应理解为等效的“熵平均温度” $\bar{T} = \Delta h / \Delta s$ ，即吸、放热量除以熵变。）

$$\frac{\dot{Q}_h}{T_{hw}} = \frac{\dot{Q}_c}{T_{cw}}. \quad (6.1)$$

第二步，效率： $P = \dot{Q}_h - \dot{Q}_c$ ，由式 (6.1)， $\eta \equiv P / \dot{Q}_h = 1 - T_{cw} / T_{hw}$ 。对给定 T_{hw} 、 T_{cw} ，两个热流都已确定，式 (6.1) 又给出一个约束，因此只剩一个自由参数；取 η 作参数， $T_{cw} = (1 - \eta)T_{hw}$ 。

第三步，用 η 表示 T_{hw} ：把两个热流代入式 (6.1)：

$$K_h \left(\frac{T_h}{T_{hw}} - 1 \right) = K_c \left(1 - \frac{T_c}{(1 - \eta)T_{hw}} \right) \Rightarrow T_{hw} = \frac{K_h T_h + K_c T_c / (1 - \eta)}{K_h + K_c}.$$

第四步，热流与功率：

$$\begin{aligned} \dot{Q}_h &= K_h(T_h - T_{hw}) = \frac{K_h K_c}{K_h + K_c} \left[T_h - \frac{T_c}{1 - \eta} \right], \\ P(\eta) &= \eta \dot{Q}_h = K_{\text{eff}} \eta \left[T_h - \frac{T_c}{1 - \eta} \right], \quad K_{\text{eff}} \equiv \frac{K_h K_c}{K_h + K_c}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

K_{eff} 是两个导纳的串联值，如同串联电阻：热流要依次穿过热端和冷端两道“关卡”。

推导：最大功率

令 $dP/d\eta = 0$ ：

$$T_h - \frac{T_c}{1 - \eta} - \frac{\eta T_c}{(1 - \eta)^2} = 0 \Rightarrow T_h(1 - \eta)^2 = T_c(1 - \eta) + \eta T_c = T_c.$$

取 $0 < \eta < 1$ 的根：

$$\eta_{\text{CA}} = 1 - \sqrt{\frac{T_c}{T_h}} \quad (6.3)$$

代回式 (6.2)： $P_{\text{max}} = K_{\text{eff}}(1 - \sqrt{\tau})(T_h - T_c/\sqrt{\tau})$ ，其中 $\tau = T_c/T_h$ ， $T_c/\sqrt{\tau} = \sqrt{T_h T_c}$ ，故

$$P_{\text{max}} = K_{\text{eff}}(\sqrt{T_h} - \sqrt{T_c})^2. \quad (6.4)$$

此时工质温度 $T_{hw} = (K_h T_h + K_c \sqrt{T_h T_c}) / (K_h + K_c)$ ， $T_{cw} = \sqrt{\tau} T_{hw}$ 。

检验：检查

- **端点**： $\eta = 0$ 时 $P = 0$ (热量直接传导, $\dot{Q}_h = K_{\text{eff}}(T_h - T_c)$) ; $\eta = \eta_C = 1 - \tau$ 时 $T_h - T_c/(1 - \eta) = 0$, $\dot{Q}_h = 0$, $P = 0$ (卡诺极限, 无热流)。最大值在两者之间。
- **小温差**：令 $\eta_C = 1 - \tau$, $\eta_{\text{CA}} = 1 - \sqrt{1 - \eta_C} = \eta_C/2 + \eta_C^2/8 + \mathcal{O}(\eta_C^3)$ 。小温差时最大功率效率约为卡诺效率的一半——这与“负载匹配时最大功率传输效率为 $1/2$ ”(电源内阻等于负载电阻)同源。
- **量纲**： $K(\sqrt{T})^2$ 的单位是 $(\text{W/K}) \cdot \text{K} = \text{W}$ 。
- **只有一端有限** (Novikov 模型, $K_c \rightarrow \infty$): $K_{\text{eff}} \rightarrow K_h$, $T_{cw} \rightarrow T_c$, η_{CA} 不变。在线性传热的内可逆模型内, 最大功率效率与导纳的大小、分配都无关, 只依赖温比。但它依赖于传热律的形式, 不具备卡诺效率那种普适性 (见下面的注与第 6.3 节)。
- **熵产生**：最大功率时 $\dot{S}_{\text{gen}} = \dot{Q}_c/T_c - \dot{Q}_h/T_h$, 损失功率 $T_c \dot{S}_{\text{gen}} = \dot{Q}_h(\sqrt{\tau} - \tau)$, 恰为卡诺功率 $\dot{Q}_h(1 - \tau)$ 与实际功率 $\dot{Q}_h(1 - \sqrt{\tau})$ 之差 (以冷源为“环境”的 Gouy–Stodola)。损失与输出之比为 $\sqrt{\tau}$ 。

注：传热律不同，结论就不同

牛顿冷却定律 $\dot{Q} = K\Delta T$ 只是一种传热律。**线性不可逆热力学** (研究偏离平衡不远的输运过程的理论) 把热流写成正比于“热力学力” $\Delta(1/T)$: $\dot{Q}_h = K'_h(1/T_{hw} - 1/T_h)$ 、 $\dot{Q}_c = K'_c(1/T_c - 1/T_{cw})$ 。这里 K' 的单位是 $\text{W} \cdot \text{K}$ 。温差小时 $1/T_{hw} - 1/T_h \approx (T_h - T_{hw})/T_h^2$, 即 $K' \approx KT^2$, 两种传热律只差因子 T^2 ; 温差大时二者不同, 最大功率效率也就不同, 而且会依赖导纳分配:

- **只有热端有限** ($K'_c \rightarrow \infty$, $T_{cw} = T_c$): 记 $u = 1/T_{hw}$, $P = \dot{Q}_h(1 - T_c/T_{hw}) = K'_h(u - 1/T_h)(1 - T_c u)$ 。令 $dP/du = 0$, 得 $u = (1 + T_c/T_h)/(2T_c)$, 于是 $\eta = 1 - T_c u = (1 - \tau)/2 = \eta_C/2$ 。
- **只有冷端有限** ($K'_h \rightarrow \infty$, $T_{hw} = T_h$): 记 $w = 1/T_{cw}$, $\dot{Q}_c = K'_c(1/T_c - w)$, $P = \dot{Q}_c(T_{hw}/T_{cw} - 1) = K'_c(1/T_c - w)(T_h w - 1)$ 。令 $dP/dw = 0$, 得 $w = (1 + T_h/T_c)/(2T_h)$, 于是 $\eta = 1 - 1/(T_h w) = (1 - \tau)/(1 + \tau) = \eta_C/(2 - \eta_C)$ 。
- **两端相同** ($K'_h = K'_c$): 没有简单的解析式, 数值优化给出介于二者之间的值, $\tau = 0.36$ 时为 0.365, 而线性传热下是 0.400。

这两个极限值在数值上恰好也是第 6.3 节低耗散模型的上下界, 但对应关系是交叉的: 在低耗散模型中, $\eta_C/2$ 对应冷端耗散占优, 而这里 $\eta_C/2$ 对应热端受限。(数值与符号核对见 `scripts/verify_review.py`。)

注：Curzon–Ahlborn 的原始模型

原论文 [15] 采用的是“分时”模型: 卡诺循环的等温吸热段持续 t_h 、等温放热段持续 t_c , 绝热段时间与之成正比。在那里 t_h/t_c 不是独立变量, 而是由工质的熵平衡确定 (原文式 (4)); 最大功率时 $t_h/t_c = \sqrt{\beta/\alpha}$ (α, β 为两端传热系数), 最大功率效率同样是式 (6.3), 但 P_{max} 的前因子不同。完整推导见附录 A。

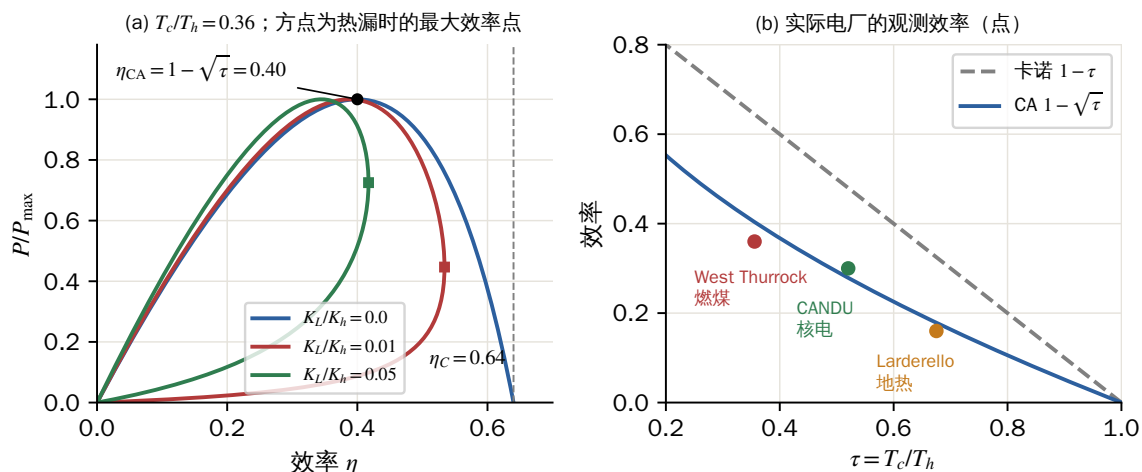


图 10 (a) 内可逆热机的功率-效率曲线 (式 (6.2), $\tau = 0.36$, $K_h = K_c$), 黑点为最大功率点 $\eta_{CA} = 0.40$; 有热漏 K_L 时曲线变成回线, 方点为最大效率点。(b) 卡诺效率与 CA 效率随温比的变化, 圆点为 Curzon-Ahlborn 1975 年表 I 中三座电厂的观测效率 [15]。

6.3 与实际电厂的比较

表 4 Curzon-Ahlborn 1975 年论文表 I 的数据 [15] 与本讲复算。 T_c 、 T_h 与观测效率取自原文; 复算列按 $T/K = t/^{\circ}\text{C} + 273.15$ 计算

电厂	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_h/^{\circ}\text{C}$	η_C 原文/复算	η_{CA} 原文/复算	观测
West Thurrock 燃煤 (英)	~ 25	565	64.1% / 64.4%	40% / 40.4%	36%
CANDU 重水堆 (加)	~ 25	300	48.0% / 48.0%	28% / 27.9%	30%
Larderello 地热 (意)	80	250	32.3% / 32.5%	17.5% / 17.8%	16%

表 4 中复算值与原文相差至多 0.3 个百分点。这一差异不能用 273 与 273.15 的区别解释 (两种换算在四位有效数字上给出相同结果)。要得到原文的 64.1%, T_c 需取约 27.7°C ; 要得到 32.3%, T_c 需取约 81°C 。原文把 T_c 标为 “ $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ”, 未说明具体取值, 可能用了略高的实际冷凝温度。观测效率与 η_{CA} 的接近令人印象深刻, 但不应过度解读: 实际电厂并非按 “最大功率” 设计, 而是在燃料成本、投资成本之间权衡; 内部也有大量不可逆性 (湍流、节流、燃烧)。CA 效率对线性传热律的依赖见上面的注。后来的研究表明, 在更一般的 “低耗散” 热机模型 (假设吸、放热段的熵产生与该段持续时间成反比, 与第 4.6 节的 $1/t$ 规律同源) 中, 最大功率效率位于 $\eta_C/2$ 与 $\eta_C/(2 - \eta_C)$ 之间, CA 效率是其中一个对称的特例 [24]。

6.4 热漏与功率-效率回线

假设: 热漏

除了经过热机的热流外, 还有一条 “短路” 热流 $K_L(T_h - T_c)$ 从热源直接漏到冷源 (例如通过保温层), 它不做功。

此时热源付出的总热流为 $\dot{Q}_h + K_L(T_h - T_c)$, 功率仍是式 (6.2), 总效率 $\eta_{\text{tot}} = P/[\dot{Q}_h + K_L(T_h - T_c)]$

$T_c]$ 。当 $P \rightarrow 0$ (无论 $\eta \rightarrow 0$ 还是 $\eta \rightarrow \eta_C$) 都有 $\eta_{\text{tot}} \rightarrow 0$, 因此功率-效率曲线变成过原点的回线 (图 10a): 最大效率点不再是零功率的卡诺点, 而是一个有限功率的工作点; 最大功率点的效率也低于 η_{CA} 。例如 $\tau = 0.36$ 、 $K_h = K_c$ 、 $K_L/K_h = 0.05$ 时, 最大功率处效率 0.345, 最大效率 0.417, 后者对应的功率是 P_{max} 的 72.5%。实际热机的性能曲线多数正是这种回线。

交互演示: Curzon-Ahlborn 功率-效率曲线: 调节温比 $\tau = T_c/T_h$ 、导纳分配 $K_h/(K_h + K_c)$ 与热漏比 K_L/K_h (与图 10 相同的定义), 观察最大功率点的效率始终为 $1 - \sqrt{\tau}$ (无热漏时), 而 P_{max} 在 $K_h = K_c$ 时最大; 加入热漏后曲线变为回线。

网页版中此处为可调参数的交互动画 (演示编号 storage-ca)。

6.5 推广到储能: 充放电功率与往返效率

储能系统要两次穿过有限温差: 充电时热泵把热“推”进储热体, 放电时热机把热“取”出来。先看只计放电侧代价的单侧模型, 它给出放电以最大功率进行时往返效率的上界; 再看两侧都有限功率的对称模型。

假设: 单侧模型: 可逆充电 + 最大功率放电

储热体温度 T_s (先设为恒温, 如相变储热); 环境 T_0 。充电用可逆热泵, 相当于充电功率趋于零、充电侧没有有限时间损失: 把热量 Q 泵入储热体需功 $W_{\text{in}} = Q(1 - T_0/T_s)$ (式 (3.18))。放电用内可逆热机, 以最大功率工作, 取回同样的热量 Q 。

推导: 单侧模型的往返效率

放电出功 $W_{\text{out}} = Q\eta_{\text{CA}} = Q(1 - \sqrt{T_0/T_s})$ 。记 $\tau = T_0/T_s$,

$$\eta_{\text{RT}}^{(\text{单侧})} = \frac{1 - \sqrt{\tau}}{1 - \tau} = \frac{1 - \sqrt{\tau}}{(1 - \sqrt{\tau})(1 + \sqrt{\tau})} = \frac{1}{1 + \sqrt{\tau}}. \quad (6.5)$$

检验: 极限与数值

$\tau \rightarrow 1$ (储热温度接近环境): $\eta_{\text{RT}} \rightarrow 1/2$, 即“最大功率时损失一半”的线性极限; $\tau \rightarrow 0$: $\eta_{\text{RT}} \rightarrow 1$ 。 $T_s = 833 \text{ K}$ (560°C)、 $T_0 = 298 \text{ K}$: $\tau = 0.358$, $\eta_{\text{RT}} = 62.6\%$ 。注意本式对任何 T_s 都 $\geq 50\%$, 它只计入了放电侧传热这一项不可逆性, 不能当作实际泵热储能效率的估计。

假设: 对称模型: 充、放电都在有限功率下进行

充电热泵与放电热机共用同一对换热器: 储热体侧导纳 K_s 、环境侧导纳 K_0 , 串联导纳 $K_{\text{eff}} = K_s K_0 / (K_s + K_0)$; 两者都是内可逆的。充电时储热体吸热流率为 $\dot{Q}_c$, 放电时放热流率为 $\dot{Q}_d$ 。引入无量纲热流负荷 $\zeta_c = \dot{Q}_c / (K_{\text{eff}} T_s)$ 、 $\zeta_d = \dot{Q}_d / (K_{\text{eff}} T_s)$; 同样多的热量 Q , 负荷越大, 充(放)电时间 $Q/\dot{Q}$ 越短。

推导: 对称模型的往返效率

第一步, 放电热机: 与第 6.2 节完全相同 ($T_h \rightarrow T_s$, $T_c \rightarrow T_0$), 由式 (6.2), $\dot{Q}_d = K_{\text{eff}}[T_s - T_0/(1 - \eta)]$, 解出

$$1 - \eta = \frac{\tau}{1 - \zeta_d}.$$

第二步，充电热泵：工质在 $T'_{hw} > T_s$ 下向储热体放热 $\dot{Q}_c = K_s(T'_{hw} - T_s)$ ，在 $T'_{cw} < T_0$ 下从环境吸热 $\dot{Q}_0 = K_0(T_0 - T'_{cw})$ 。内可逆条件 $\dot{Q}_c/T'_{hw} = \dot{Q}_0/T'_{cw}$ 。记 $\tau' = T'_{cw}/T'_{hw}$ ，则耗功 $W' = \dot{Q}_c - \dot{Q}_0 = \dot{Q}_c(1 - \tau')$ 。与第 6.2 节第三步同样解出 $T'_{hw} = [K_s T_s + K_0 T_0 / \tau'] / (K_s + K_0)$ ，于是

$$\dot{Q}_c = K_s(T'_{hw} - T_s) = K_{\text{eff}} \left[\frac{T_0}{\tau'} - T_s \right] \implies \tau' = \frac{\tau}{1 + \zeta_c}.$$

可逆时 $\tau' = \tau$ ；有限功率要求 $\tau' < \tau$ ，即热泵工质要比储热体更热、比环境更冷，制热系数 $1/(1 - \tau')$ 低于卡诺值 $1/(1 - \tau)$ 。

第三步，往返效率：存入热量 Q 耗电 $Q(1 - \tau')$ ，取回 Q 发电 $Q\eta$ ，

$$\eta_{\text{RT}} = \frac{\eta}{1 - \tau'} = \frac{1 - \tau/(1 - \zeta_d)}{1 - \tau/(1 + \zeta_c)} \approx 1 - \frac{\tau}{1 - \tau}(\zeta_c + \zeta_d). \quad (6.6)$$

最后一步是对 $\zeta_c, \zeta_d \ll 1$ 的一阶展开：分子 $\approx (1 - \tau) - \tau\zeta_d$ ，分母 $\approx (1 - \tau) + \tau\zeta_c$ 。

检验：检查

- $\zeta_c = \zeta_d = 0$ ： $\eta_{\text{RT}} = 1$ 。
- $\zeta_c = 0$ 、 $\zeta_d = 1 - \sqrt{\tau}$ （放电最大功率）： $1 - \eta = \sqrt{\tau}$ ，回到式 (6.5)。
- 损失的一阶项正比于 $\zeta_c + \zeta_d$ ，即正比于 $1/t_{\text{充}} + 1/t_{\text{放}}$ ，与第 4.6 节的 $1/t$ 规律一致。
- 数值： $\tau = 0.358$ ，若充电与放电用同样的时间、都取放电最大功率时的负荷 $\zeta = 1 - \sqrt{\tau} = 0.402$ ，则 $\eta_{\text{RT}} = 54.0\%$ ，明显低于单侧模型的 62.6%（例题 3 给出具体电站数值）。

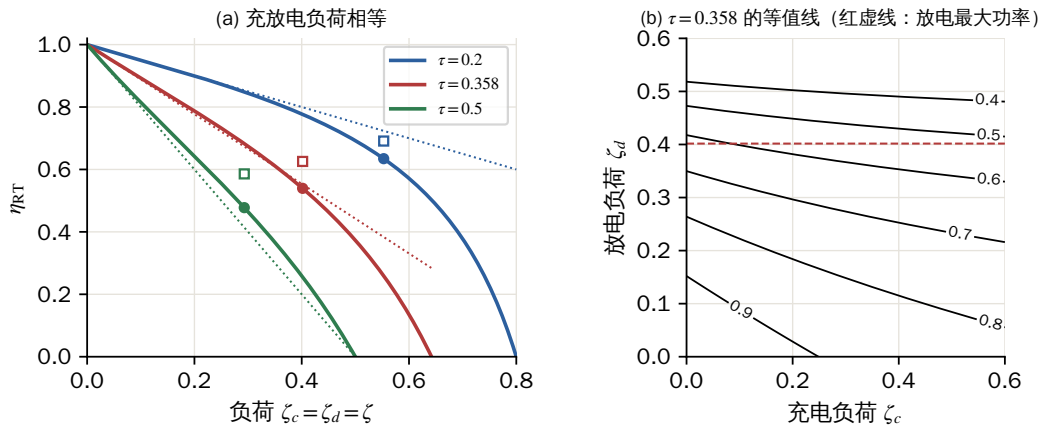


图 11 对称内可逆储能模型的往返效率（式 (6.6)）。(a) 充、放电负荷相等 $\zeta_c = \zeta_d = \zeta$ 时随 ζ 的变化，圆点为放电最大功率负荷 $\zeta = 1 - \sqrt{\tau}$ ，方点为单侧模型（式 (6.5)），其横坐标只代表 ζ_d ，此时 $\zeta_c = 0$ ；虚线为一阶近似。(b) $\tau = 0.358$ 时 η_{RT} 在 (ζ_c, ζ_d) 平面上的等值线。

显热储热 若储热体热容为 C ，放电时温度从 T_s 降到 T_f ，且热机在每一时刻都按当时的 T 以最大功率工作（准静态地跟随），则 $dW_{\text{out}} = (1 - \sqrt{T_0/T})C(-dT)$ ，积分得

$$W_{\text{out}} = C \left[(T_s - T_f) - 2\sqrt{T_0}(\sqrt{T_s} - \sqrt{T_f}) \right], \quad (6.7)$$

而可逆热泵充电所需的功等于储热体从 T_f 升到 T_s 获得的可用能 $C[(T_s - T_f) - T_0 \ln(T_s/T_f)]$ 。例题 3 会用到这两式。

要点：储能中的功率-效率权衡

- 小损失区（线性区）：损失功 $\propto$ 功率，或 $\propto 1/\text{充放电时间}$ （式 (4.5)、(4.6)、(6.6)）。
- 在给定时间内，使各处温差（或“推动力”）均匀不变，熵产生最小。
- 在本节模型（线性传热、内可逆）中，可逆充电 + 最大功率放电给出 $\eta_{\text{RT}} = 1/(1 + \sqrt{\tau})$ ；充电也在有限功率下进行时效率更低（式 (6.6)）。在给定导纳下追求高功率必然以效率为代价，只有增大换热导纳 K 才能在同样效率下提高功率。

7 决赛风格例题

以下各题的数值答案均由脚本 `verify_examples.py` 与 `verify_review.py` 独立重算。空气取 $R = 287 \text{ J}/(\text{kg K})$ 、 $\gamma = 1.4$ ；氩取 $R = 208.1 \text{ J}/(\text{kg K})$ 、 $\gamma = 5/3$ 。

例题 1：盐穴绝热压缩空气储能的设计

某地拟利用废弃盐穴建设压缩空气储能电站。环境温度 $T_0 = 293 \text{ K}$ 、压力 $p_0 = 1 \text{ bar}$ ，储气最高压力 $p_2 = 70 \text{ bar}$ 。空气视为比热恒定的理想气体。

1. 若用一台压缩机把空气从 p_0 可逆绝热地压到 70 bar ，求出口温度与每千克空气的耗功，并与可逆等温压缩比较。
2. 改为两级可逆绝热压缩，中间冷却器因换热面积有限，只能把空气冷到 $T_{ic} = 333 \text{ K}$ （比环境高 40 K ）；第一级从 T_0 开始。求使总功最小的中间压力 p_m ，证明此时两级出口温度相等，并与“理想中间冷却”的几何平均 $\sqrt{p_0 p_2}$ 比较。若仍按几何平均设计，每千克多耗多少功？
3. 为逼近等温，有人提出“液体活塞”方案：在竖直缸内用水柱压缩空气，并向气体喷雾，使每千克空气拥有 $a = 20 \text{ m}^2$ 的气液界面，气侧换热系数 $h_g = 500 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ ，水温恒为 T_0 。每次把空气从 p_0 压到 $10p_0$ ，膨胀时反向进行。压缩与膨胀都按第 4.6 节的恒温差策略进行，且取同样大小的温差 ΔT （即同样的功率）。求使往返效率不低于 95% 的最短压缩时间，以及此时每千克空气的平均压缩功率。若把时间缩短一半，往返效率变为多少？
4. 改为绝热式：总压比 70，等压比分 N 级，每级压缩热存入储热罐，放电时用它把每级透平入口空气加热到 $T_3 = T_0 + \varepsilon(T_2 - T_0)$ 。取 $\eta_c = \eta_t = 0.88$ 、 $\varepsilon = 0.95$ ，分别求 $N = 1$ 与 $N = 2$ 时的储热温度与往返效率。工程上为什么常选多级方案？
5. 按 (4) 的 $N = 2$ 方案，若电站以 300 MW 连续发电 5 h ，透平入口压力恒为 70 bar （用水封保持储气压力不变），估算所需空气质量和储气洞穴容积。

解答

(1) $k = 2/7$, $x = 70^{2/7} = 3.366$, $T_2 = xT_0 = 986 \text{ K}$ 。 $w_c = c_p T_0 (x - 1) = 1004.5 \times 293 \times 2.366 = 696.5 \text{ kJ/kg}$; 等温 $w_{\text{iso}} = RT_0 \ln 70 = 357.3 \text{ kJ/kg}$, 绝热压缩多耗功 95%。[要点: 式 (3.9)、(3.8)]

(2) 第二级从 T_{ic} 开始, 总功

$$w(p_m) = c_p T_0 \left[\left(\frac{p_m}{p_0} \right)^k - 1 \right] + c_p T_{ic} \left[\left(\frac{p_2}{p_m} \right)^k - 1 \right].$$

令 $dw/dp_m = 0$: $T_0 k p_m^{k-1}/p_0^k = T_{ic} k p_2^k p_m^{-k-1}$, 即

$$T_0 \left(\frac{p_m}{p_0} \right)^k = T_{ic} \left(\frac{p_2}{p_m} \right)^k,$$

左右两边分别是第一、二级的出口温度, 所以最优时两级出口温度相等。解出

$$p_m = \sqrt{p_0 p_2} \left(\frac{T_{ic}}{T_0} \right)^{1/(2k)} = 8.367 \times 1.1365^{1.75} \text{ bar} = 10.47 \text{ bar},$$

两级出口温度都是 573.1 K。中间冷却不充分时, 应让第一级多承担一些压比, 因为第二级从更高的温度起, 每单位 $\ln p$ 的功更大。最小总功 522.6 kJ/kg; 若仍取 $p_m = 8.37 \text{ bar}$, 总功 524.9 kJ/kg, 多耗 2.4 kJ/kg (约 0.5%)。相比之下, 中间冷却不充分本身的代价要大得多: 理想中间冷却只需 491.4 kJ/kg。[要点: 写出含 T_{ic} 的功函数; 最优条件的物理意义]

(3) 建模: 每千克空气的换热导纳 $K = h_g a = 1.0 \times 10^4 \text{ W/K}$ 。以恒定温差 ΔT 压缩 (气体温度 $T_0 + \Delta T$) 与膨胀 ($T_0 - \Delta T$), 由式 (4.5),

$$\eta_{RT} = \frac{T_0 - \Delta T}{T_0 + \Delta T} \geq 0.95 \implies \Delta T \leq T_0 \frac{0.05}{1.95} = 7.51 \text{ K}.$$

时间: 压缩放热 $Q = R(T_0 + \Delta T) \ln 10$ (每千克), 热流 $K \Delta T$, 所以

$$t = \frac{R(T_0 + \Delta T) \ln 10}{h_g a \Delta T} = \frac{287 \times 300.5 \times 2.303}{10^4 \times 7.51} \text{ s} = 2.64 \text{ s},$$

平均压缩功率 $W/t = K \Delta T = 75 \text{ kW/kg}$ 。时间减半: 由上式反解 $\Delta T = RT_0 \ln 10 / (h_g a t - R \ln 10)$, $t = 1.32 \text{ s}$ 时 $\Delta T = 15.4 \text{ K}$, $\eta_{RT} = 90.0\%$: 时间减半, 损失约加倍, 正是“损失 $\propto$ 功率”的线性规律。(若改为压缩与膨胀用同样的时间 t , 两段温差略有不同: 记 $A = h_g a t / (R \ln 10)$, 可得 $\Delta T_c = T_0 / (A - 1)$, $\Delta T_e = T_0 / (A + 1)$, $\eta_{RT} = (A - 1) / (A + 1)$, 最短时间为 2.58 s, 减半后 90.2%。两种约定只在 $(\Delta T / T_0)^2$ 阶不同。) [要点: 把几何参数折算成导纳; 损失与时间成反比]

(4) 由式 (4.4)。 $N = 1$: $x_s = 3.366$, $T_2 = T_0 [1 + (x_s - 1) / 0.88] = 1081 \text{ K} (808^\circ \text{C})$, $T_3 = 1041.5 \text{ K}$,

$$\eta_{RT} = \frac{0.88^2}{3.366} \left[1 + \frac{0.95 \times 2.366}{0.88} \right] = 81.8\%.$$

$N = 2$: $x_s = 1.835$, $T_2 = 571 \text{ K} (298^\circ \text{C})$, $T_3 = 557 \text{ K}$, $\eta_{RT} = 80.2\%$ 。单级方案效率稍高 (压缩机耗散热以更高温度储存, 回收得更多), 但 800°C 的储热需要昂贵的耐高温材料与压力容器, 压缩机出口也难以承受; 两级方案只需约 300°C 的储热 (导热油、加压水), 效率仅降 1.6 个百分点。[要点: 理解“压缩机损失被 x_s 除”]

(5) 两级透平每千克出功

$$w_t = 2 \eta_t c_p T_3 \left(1 - \frac{1}{x_s} \right) = 2 \times 0.88 \times 1004.5 \times 557.0 \times 0.4550 \text{ J/kg} = 448.1 \text{ kJ/kg}.$$

需空气 $m = 5.4 \times 10^{12} \text{ J} / 4.481 \times 10^5 \text{ J/kg} = 1.21 \times 10^7 \text{ kg}$, 放电质量流量约 670 kg/s。定压 70 bar、温度 T_0 下容积 $V = m R T_0 / p = 1.45 \times 10^5 \text{ m}^3$, 与 Huntorf 盐穴 ($3.1 \times 10^5 \text{ m}^3$) 同一量级。

例题 2: 储气洞穴的可用能与岩壁换热

一个容积 $V = 3.0 \times 10^5 \text{ m}^3$ 的盐穴, 岩壁使洞内空气温度保持在 $T_0 = 293 \text{ K}$ 。环境压力 $p_0 = 1 \text{ bar}$ 。

1. 洞穴在 43 bar 与 70 bar 之间运行。求一次放气可提供的最大功 (以 MWh 计) 及放出的空气质量。
2. 透平要求入口压力恒为 43 bar, 因此放出的空气先经阀门节流。求节流造成的功损失及其占 (1) 结果的比例。验证: 剩余的可用能恰好等于“放出的空气全部从 43 bar 等温可逆膨胀到 p_0 ”的功。
3. 若改用水封定压储气 (70 bar), 需要多高的水柱? 满容积储气的最大功是多少? 与 (1) 比较。
4. 若放气过快, 洞内气体来不及与岩壁换热 (视为绝热), 证明剩余气体满足 $T \propto p^k$ 。从 70 bar、 T_0 放到 43 bar 时, 放出的空气质量是等温情形的几倍? 放气结束后静置, 洞内压力回升到多少?
5. **用真实数据建模。** 图 6 是 Huntorf 的一次全放空试验。从图上读得 (近似值, 取较低的浅色曲线): 开始时 $p = 70 \text{ bar}$ 、 $T = 35^\circ\text{C}$ 、流量 417 kg/s , 此流量维持约 5 h, 之后大致线性减小, 16 h 时为 150 kg/s ; 约 11 h 时温度最低, $T \approx 8^\circ\text{C}$, 此时 $p \approx 24 \text{ bar}$ 、流量约 270 kg/s ; 16 h 时 $p \approx 17 \text{ bar}$ 、 $T \approx 10^\circ\text{C}$ 。把两个洞穴视为一个总容积 $V = 3.1 \times 10^5 \text{ m}^3$ 的均匀气体, 岩壁温度设为恒定的 $T_w = 313 \text{ K}$ (假设值), 壁面传热 $\dot{Q} = K_w(T_w - T)$ 。
 - (a) 用质量守恒检验 $V = 3.1 \times 10^5 \text{ m}^3$ 与读数是否自洽。
 - (b) 写出洞内气体温度的演化方程。
 - (c) 由温度极小点估算等效导纳 K_w 与热弛豫时间 mc_v/K_w 。
 - (d) 比较放气开始时绝热与计入岩壁两种情形的降温速率。
 - (e) 岩盐的热扩散率约 $3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (量级值)。估算 16 h 内岩壁中温度扰动的穿透深度, 并与文献所说“换热只发生在洞壁约 1 m 厚的区域”比较。

解答

(1) 由式 (3.21):

$$\Xi(70) - \Xi(43) = V \left[p \ln \frac{p}{p_0} - p \right]_{43 \text{ bar}}^{70 \text{ bar}} = 3.26 \times 10^{12} \text{ J} = 906 \text{ MWh}.$$

放出质量 $\Delta m = (70 - 43) \times 10^5 V / (RT_0) = 9.63 \times 10^6 \text{ kg}$, 平均每千克 338 kJ。

(2) 由式 (4.7) ($p_t = 43 \text{ bar}$):

$$W_{\text{thr}} = V \left[p \ln \frac{p}{p_t} - p \right]_{43 \text{ bar}}^{70 \text{ bar}} = 59.3 \text{ MWh},$$

占 6.5%。剩余 $906 - 59.3 = 846 \text{ MWh}$; 而 $\Delta m \cdot RT_0 \ln 43 = 846 \text{ MWh}$, 两者相等。这说明节流后的空气全部处于同一状态 (43 bar, T_0), 其可用能就是等温膨胀功。[要点: 熵产生 $R \ln(p/p_t)$; Gouy-Stodola]

(3) 水柱 $H = (p - p_0)/(\rho g) = 69 \times 10^5 / (1000 \times 9.81) \text{ m} = 703 \text{ m}$ 。 $\Xi_{\text{cp}} = pV \ln(p/p_0) = 2478 \text{ MWh}$, 是定容窗口的 2.74 倍: 定压洞穴每次可以“整洞”换气, 而定压洞穴中 43 bar 的“垫气”始终不能动用。

(4) 洞穴为控制体, 能量方程 $d(mu) = h dm$ ($dm < 0$, 流出气体带走自身的焓)。展开得

$$mc_v dT = (h - u)dm = RT dm \implies \frac{dT}{T} = (\gamma - 1) \frac{dm}{m};$$

由 $pV = mRT$, $dp/p = dm/m + dT/T = \gamma dm/m$ 。两式相除得 $dT/T = k dp/p$, $T \propto p^k$ (附录 B)。

$$T_f = 293 \times (43/70)^{2/7} \text{ K} = 254.9 \text{ K} (-18^\circ\text{C}), \quad \Delta m_{\text{ad}} = \frac{V}{R} \left(\frac{p_1}{T_0} - \frac{p_f}{T_f} \right) = 7.34 \times 10^6 \text{ kg},$$

为等温情形的 0.76 倍。静置回温到 T_0 后 (定容) $p = 43 \times 293/254.9 \text{ bar} = 49.4 \text{ bar}$ 。岩壁换热使同样的压力窗口能放出更多空气, 这正是文献所说“不规则洞形增大换热、提高了储气能力” [4]。

(5a) 质量守恒。初始 $m_0 = pV/(RT) = 70 \times 10^5 \times 3.1 \times 10^5 / (287 \times 308) \text{ kg} = 2.455 \times 10^7 \text{ kg}$; 16 h 时 $m = 17 \times 10^5 \times 3.1 \times 10^5 / (287 \times 283) \text{ kg} = 6.49 \times 10^6 \text{ kg}$, 减少 $1.81 \times 10^7 \text{ kg}$ 。按流量积分: 前 5 h 放出 $417 \times 5 \times 3600 = 7.5 \times 10^6 \text{ kg}$, 后 11 h 平均流量 283.5 kg/s , 放出 $1.12 \times 10^7 \text{ kg}$, 合计 $1.87 \times 10^7 \text{ kg}$ 。两者相差 3.6%, 在读图精度内自洽。

(5b) 演化方程。在 (4) 的能量方程中加入壁面传热: $d(mu) = h dm + K_w(T_w - T)dt$ 。与 (4) 同样展开, 并记流出质量流量 $\dot{m} = -dm/dt > 0$:

$$mc_v \frac{dT}{dt} = -\dot{m} RT + K_w(T_w - T).$$

右边第一项是剩余气体“推出”流出气体所做的功 (每千克 $pv = RT$), 使气体降温; 第二项是岩壁供热。

(5c) 温度极小点。 $dT/dt = 0$, 故 $K_w = \dot{m} RT / (T_w - T) = 270 \times 287 \times 281 / (313 - 281) \text{ W/K} = 6.8 \times 10^5 \text{ W/K}$ 。此时 $m = 24 \times 10^5 V / (R \times 281) = 9.2 \times 10^6 \text{ kg}$, 热弛豫时间 $mc_v / K_w = 9.7 \times 10^3 \text{ s} \approx 2.7 \text{ h}$, 与放气时间同量级——所以温度既不能维持恒定, 也不会像绝热时那样一路下降。量级自洽: 两个约 $1.5 \times 10^5 \text{ m}^3$ 的洞穴按细长柱形估算, 总壁面积约 $(3-4) \times 10^4 \text{ m}^2$, 对应等效换热系数 $K_w/A \approx 17-21 \text{ W/(m}^2\text{K)}$; 岩盐导热率约 5 W/(mK) (量级值), 除以 (5e) 的穿透深度 0.4 m , 得 $k/\ell \approx 12 \text{ W/(m}^2\text{K)}$, 同一量级, 说明限制换热的主要是岩盐内部的导热。注意 K_w 对假设的 T_w 很敏感 ($T_w - T$ 只有 32 K), 只能视为量级估计。

(5d) 初始降温速率。绝热时 $dT/dt = -\dot{m} RT / (m_0 c_v) = -417 \times 287 \times 308 / (2.455 \times 10^7 \times 717.5) \text{ K/s} = -7.5 \text{ K/h}$; 计入岩壁 ($T_w - T = 5 \text{ K}$) 后, 岩壁项 $+K_w \times 5 / (m_0 c_v) = +0.7 \text{ K/h}$, 净 -6.8 K/h 。开始时温差小, 岩壁几乎来不及起作用; 随着气体变冷、流量减小, 岩壁项逐渐占优, 温度回升。用这个 K_w 对演化方程作数值积分 (verify_review.py), 得最低温度约 2°C 、出现在约 9 h, 比实测 (8°C 、约 11 h) 更低、更早, 定性一致; 差别说明恒定 K_w 、恒定 T_w 的集总模型过于简化 (例如实际换热面积和洞内对流随流量变化)。

(5e) 穿透深度。 $\ell \sim \sqrt{\alpha t} = \sqrt{3 \times 10^{-6} \times 5.76 \times 10^4} \text{ m} \approx 0.4 \text{ m}$ 。量级上与“约 1 m 厚的换热区域”相符: 只有洞壁很薄的一层岩盐参与换热, 岩体深处的温度不受影响, 这也是取恒定 T_w 的依据。[要点: 从真实曲线读数; 开口系统能量方程加热源项; 用极值条件反推参数; 量级自洽检查]

例题 3：有限时间热力学与卡诺电池充放电

某卡诺电池的储热体为相变材料，温度恒为 $T_s = 560^\circ\text{C}$ (833.15 K)；环境 $T_0 = 25^\circ\text{C}$ (298.15 K)。放电用内可逆热机：热端（与储热体之间）导纳 K_h ，冷端（向环境放热）导纳 K_c 。由于换热器总面积受造价限制， $K_h + K_c = 4.0 \text{ MW/K}$ 固定。

1. 应如何分配 K_h 与 K_c 才能使最大放电功率最大？这种分配会不会改变最大功率时的效率？求最大功率 $P_{\max}$ ；若误按 $K_h : K_c = 3 : 1$ 分配， $P_{\max}$ 降为多少？
2. 按最优分配，求最大功率时工质的吸热温度 T_{hw} 与放热温度 T_{cw} ，并验证工质的熵收支与能量收支。
3. 若充电用可逆热泵（充电功率趋于零），放电始终在最大功率工况，求往返效率。
4. 实际上充电也必须在有限时间内完成。设充电热泵是内可逆的、使用同样的两个换热器，并且以与 (2) 相同的热流率 $\dot{Q}_h$ 向储热体充热（即充、放电时间相同）。求热泵工质的两个工作温度、制热系数、充电功率与往返效率，并与 (3) 比较。
5. 回到可逆充电。若只要求放电功率为 $P_{\max}/2$ ，热机应选择什么效率？往返效率变为多少？由此说明储能中的功率-效率权衡。
6. 若储热体改为显热材料（热容 C ），放电时从 833.15 K 降到 563.15 K，热机在每一时刻都以当时温度下的最大功率工作；充电用可逆热泵把它加热回 833.15 K。求往返效率。
7. 若储热罐保温层存在热漏 $K_L = 0.1 \text{ MW/K}$ （热量从 T_s 直接漏向环境），最大功率工况下的总效率变为多少？

解答

(1) 由式 (6.4)， $P_{\max} = K_{\text{eff}}(\sqrt{T_s} - \sqrt{T_0})^2$ ，其中 $K_{\text{eff}} = K_h K_c / (K_h + K_c)$ 。 $K_h + K_c = K_{\text{tot}}$ 固定时，记 $K_h = f K_{\text{tot}}$ ， $K_{\text{eff}} = f(1-f) K_{\text{tot}}$ ，在 $f = 1/2$ 时最大， $K_{\text{eff}} = K_{\text{tot}}/4 = 1.0 \text{ MW/K}$ 。最大功率效率 $\eta_{\text{CA}} = 1 - \sqrt{T_0/T_s} = 1 - \sqrt{0.3579} = 40.2\%$ ，与分配无关（线性传热模型的特点）。

$$P_{\max} = 10^6 \times (28.864 - 17.267)^2 \text{ W} = 134.5 \text{ MW};$$

3:1 分配时 $K_{\text{eff}} = 0.75 \text{ MW/K}$ ， $P_{\max} = 100.9 \text{ MW}$ ，下降 25%，效率仍为 40.2%。[要点：串联导纳；约束下的最优分配]

(2) 由第 6.2 节，

$$T_{hw} = \frac{T_s + \sqrt{T_s T_0}}{2} = 665.8 \text{ K}, \quad T_{cw} = \sqrt{\tau} T_{hw} = 398.3 \text{ K}.$$

$\dot{Q}_h = K_h(T_s - T_{hw}) = 334.7 \text{ MW}$ ， $\dot{Q}_c = K_c(T_{cw} - T_0) = 200.3 \text{ MW}$ 。熵收支： $\dot{Q}_h/T_{hw} = 0.5027 \text{ MW/K} = \dot{Q}_c/T_{cw}$ 。能量收支： $\dot{Q}_h - \dot{Q}_c = 134.5 \text{ MW} = P_{\max}$ 。

(3) 可逆热泵存入热量 Q 需功 $Q(1-\tau)$ ；放电取回功 $Q(1-\sqrt{\tau})$ 。由式 (6.5)， $\eta_{\text{RT}} = 1/(1+\sqrt{\tau}) = 62.6\%$ 。

(4) 由第 6.5 节的对称模型 (这里 $K_s = K_h$ 、 $K_0 = K_c$, $K_{\text{eff}} = 1.0 \text{ MW/K}$) , 充电热流 $\dot{Q}_c = K_{\text{eff}}(T_0/\tau' - T_s)$, 取 $\dot{Q}_c = 334.7 \text{ MW}$:

$$\tau' = \frac{T_0}{T_s + \dot{Q}_c/K_{\text{eff}}} = \frac{298.15}{833.15 + 334.7} = 0.2553.$$

热泵工质温度 $T'_{hw} = (K_s T_s + K_0 T_0/\tau')/(K_s + K_0) = 1000.5 \text{ K}$, $T'_{cw} = \tau' T'_{hw} = 255.4 \text{ K}$: 工质要比储热体热约 167 K、比环境冷约 43 K。制热系数 $1/(1 - \tau') = 1.343$, 低于可逆值 $1/(1 - \tau) = 1.557$ 。充电功率 $\dot{Q}_c(1 - \tau') = 249.3 \text{ MW}$, 往返效率

$$\eta_{\text{RT}} = \frac{P_{\text{max}}}{\dot{Q}_c(1 - \tau')} = \frac{134.5}{249.3} = 54.0\%,$$

比 (3) 低 8.6 个百分点。这就是式 (6.6) 在 $\zeta_c = \zeta_d = 1 - \sqrt{\tau}$ 时的值。[要点: 把内可逆热机的推导“反过来”用于热泵]

(5) 解 $K_{\text{eff}}\eta[T_s - T_0/(1 - \eta)] = P_{\text{max}}/2$ 。两边乘以 $(1 - \eta)/K_{\text{eff}}$, 整理为二次方程

$$T_s \eta^2 - \left(T_s - T_0 + \frac{P_{\text{max}}}{2K_{\text{eff}}}\right)\eta + \frac{P_{\text{max}}}{2K_{\text{eff}}} = 0,$$

两根为 $\eta = 0.138$ 与 0.585 。应取高效率根 $\eta = 58.5\%$, 此时 $\eta_{\text{RT}} = \eta/\eta_C = 91.1\%$ 。功率减半, 往返损失从 37% 降到 9%: 慢放电换来高效率; 在 η_{CA} 以下工作则既不省时又费能, 没有意义。[要点: 二次方程两根的取舍]

(6) 由式 (6.7):

$$\frac{W_{\text{out}}}{C} = (833.15 - 563.15) - 2\sqrt{298.15}(\sqrt{833.15} - \sqrt{563.15}) \text{ K} = 92.7 \text{ K};$$

可逆热泵的功 $W_{\text{in}}/C = 270 - 298.15 \ln(833.15/563.15) \text{ K} = 153.2 \text{ K}$, $\eta_{\text{RT}} = 60.5\%$ 。比恒温储热略低, 因为储热体温度降低后 $\sqrt{T_0/T}$ 变大。

(7) 漏热 $K_L(T_s - T_0) = 53.5 \text{ MW}$ 。最大功率不变, 但热源总付出 $334.7 + 53.5 = 388.2 \text{ MW}$, 总效率 $134.5/388.2 = 34.6\%$ 。此时功率-效率曲线成回线: 最大总效率为 41.9%, 出现在 $P \approx 0.73P_{\text{max}}$ 处。

例题 4: 卡诺电池的效率灵敏度

布雷顿型卡诺电池以氩为工质 ($c_p = 520.3 \text{ J/(kg K)}$), 环境 $T_0 = 300 \text{ K}$, 压比 $r = 10$, 结构如图 7。

1. 设各部件理想, 求热罐温度 T_H 、冷罐温度 T_C 、每千克工质的充电净耗功和储入热罐的热量; 证明往返效率为 1, 并求充电热泵的制热系数。
2. 压缩机和膨胀机的等熵效率都是 0.9, 其余理想。求 T_H 、 T_C 、充电耗功、放电出功和往返效率。
3. 用背功比的概念说明为什么 10% 的部件损失导致约 40% 的往返损失; 推导一阶近似公式并与精确值比较 ($\delta = 1 - \eta = 0.01, 0.05, 0.1$)。
4. 若经费只够把一个部件的效率从 0.90 提高到 0.92, 应提高哪个? 用“损失的热去了哪里”解释。

5. 部件效率保持 0.9, 要使 $\eta_{RT} \geq 65\%$, 压比至少多大? 热罐温度至少多高?

6. 计算 (2) 中充电压缩机的熵产生, 并用 Gouy-Stodola 定理求它造成的功损失。

解答

(1) $x = 10^{0.4} = 2.512$, $T_H = xT_0 = 753.6 \text{ K}$, $T_C = T_0/x = 119.4 \text{ K}$ 。

$$w_{\text{in}} = c_p T_0 \frac{(x-1)^2}{x} = 142.0 \text{ kJ/kg}, \quad q_H = c_p T_0 (x-1) = 236.0 \text{ kJ/kg}.$$

放电沿同一回路反向运行, 出功相同, $\eta_{RT} = 1$ 。制热系数 $q_H/w_{\text{in}} = x/(x-1) = 1.661$, 数值上等于工作在 T_H 与 T_0 之间的卡诺热泵的制热系数 $T_H/(T_H - T_0)$ 。但热量实际上是在 T_0 到 T_H 的一段温度范围内放出的, 更恰当的可逆性检查是第 5.1 节的可用能核对: w_{in} 恰好等于热罐与冷罐获得的可用能之和。

(2) 由式 (5.2)、(5.3): $T_H = 804.0 \text{ K}$, $T_C = 137.5 \text{ K}$; 放电压缩机出口与透平排气都是 368.5 K 。
 $w_{\text{in}} = 177.7 \text{ kJ/kg}$, $w_{\text{out}} = 106.4 \text{ kJ/kg}$, $\eta_{RT} = 59.9\%$, 与式 (5.4) 一致。

(3) 背功比 $b = 1/x = 0.398$, 每个循环的相对损失与充放两次的总效果为

$$\delta \frac{1+b}{1-b} = 2.32 \delta, \quad \eta_{RT} \approx 1 - 4.65 \delta.$$

精确/近似: $\delta = 0.01$: 95.4%/95.4%; 0.05: 78.5%/76.8%; 0.1: 59.9%/53.5%。 $\delta = 0.1$ 时线性近似已明显偏低 (高阶项为正), 但量级正确。

(4) 理想点附近 $\partial\eta/\partial\eta_c = 2/(x-1) = 1.32$, $\partial\eta/\partial\eta_e = 2x/(x-1) = 3.32$; 在 (0.9, 0.9) 处数值为 0.85 与 2.62。提高 η_c 到 0.92: $\eta_{RT} = 61.6\%$; 提高 η_e 到 0.92: $\eta_{RT} = 65.2\%$ 。应提高膨胀机。原因: 压缩机的摩擦热进入热罐, 放电时部分变回功; 膨胀机的损失则使冷罐不够冷、透平排气更热, 无法回收 (第 5.3 节)。

(5) 由式 (5.4) 解

$$\frac{0.81 + 1.8(x-1) - x}{x - 0.81} = 0.65,$$

得 $x \geq 3.090$, $r = x^{2.5} \geq 16.8$, $T_H = T_0[1 + (x-1)/0.9] \geq 997 \text{ K}$ 。

(6) 由式 (3.12),

$$s_{\text{gen}} = c_p \ln \frac{T_H}{T_0} - R \ln r = \left(520.3 \ln \frac{804.0}{300} - 208.1 \ln 10 \right) \text{ J/(kg K)} = 33.7 \text{ J/(kg K)},$$

$T_0 s_{\text{gen}} = 10.1 \text{ kJ/kg}$, 与表 3 一致。注意它小于该压缩机多耗的功 $c_p(T_H - T_0 x) = 26.2 \text{ kJ/kg}$: 多耗的功变成了热罐中的高温热, 其中只有 $T_0 s_{\text{gen}}$ 真正“丢失”。

8 实验与数据处理：储气罐的充气与冷却

例题 5：笔试型实验题（数据为按物理模型生成的模拟数据）

用一台小型活塞式空气压缩机给容积 $V = 50.0\text{ L}$ 的刚性钢制储气罐充气。实验室温度 $T_0 = 22.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$ ，大气压 $p_0 = 1.00\text{ bar}$ 。充气 240 s 后停机并关闭进气阀，继续记录罐内气体的冷却过程。 p 为罐内绝对压力（可认为等于压缩机排气压力）， T_d 为压缩机排气口温度， T 为罐内气体温度（细丝热电偶）。数据见表 5 与表 6（附在题后）。空气 $R = 287\text{ J}/(\text{kg K})$ ， $\gamma = 1.4$ 。

1. 设压缩机内的压缩过程为多变过程 $pv^n = \text{常数}$ 。说明如何把 T_d-p 关系线性化，用最小二乘法求 n 及其不确定度。压缩机是否绝热？
2. 停机后，罐内气体的冷却可用 $mc_v dT/dt = -K_w(T-T_0)$ 描述（ K_w 为罐壁的等效换热导纳）。说明为何 $\ln(T-T_0)$ 对 t 应为直线；选择合适的数据点拟合时间常数 $\Theta = mc_v/K_w$ 及其不确定度，估算 K_w 。冷却段 p/T 是否守恒？说明了什么？
3. 推导定容冷却过程中气体可用能的损失 $\Delta\phi = mc_v[(T_1 - T_0) - T_0 \ln(T_1/T_0)]$ ，并计算本实验的数值；与冷却后罐内压缩空气的可用能比较。
4. 估算充气过程中压缩机的耗功：(i) 假设压缩机绝热；(ii) 假设压缩机内为内可逆多变过程。哪个假设与第二定律矛盾？给出两种论证：一种比较耗功与停机时罐内气体的可用能，一种只用 (1) 的结果。求“储气效率”（冷却后罐内可用能/压缩机耗功）。
5. 讨论主要系统误差与改进方案。

表 5 充气段数据（模拟数据，由 `scripts/gen_expdata.py` 按物理模型生成，随机种子 20261003）

t/s	p/bar	$T_d/^\circ\text{C}$	$T/^\circ\text{C}$
30	2.25	73.7	61.9
60	3.44	104.1	73.2
90	4.62	127.4	80.7
120	5.77	146.1	84.8
150	6.91	159.9	88.5
180	7.96	174.3	92.7
210	9.03	184.8	94.2
240	10.07	195.8	95.4

解答

(1) **多变指数**。压缩机每一冲程把环境空气 (p_0, T_0) 压到排气压力 p ，由多变关系 $T_d/T_0 = (p/p_0)^{(n-1)/n}$ ，取对数

$$Y \equiv \ln \frac{T_d}{T_0} = a_1 X, \quad X \equiv \ln \frac{p}{p_0}, \quad a_1 = \frac{n-1}{n}.$$

表 6 停机后冷却段数据（模拟数据，同上）

t/s	p/bar	$T/^\circ\text{C}$	t/s	p/bar	$T/^\circ\text{C}$
270	9.45	73.2	450	8.24	28.9
300	9.05	58.6	480	8.16	27.0
330	8.78	48.4	510	8.13	24.4
360	8.57	39.7	540	8.12	23.7
390	8.39	34.5	570	8.09	23.8
420	8.30	29.5	600	8.07	23.6

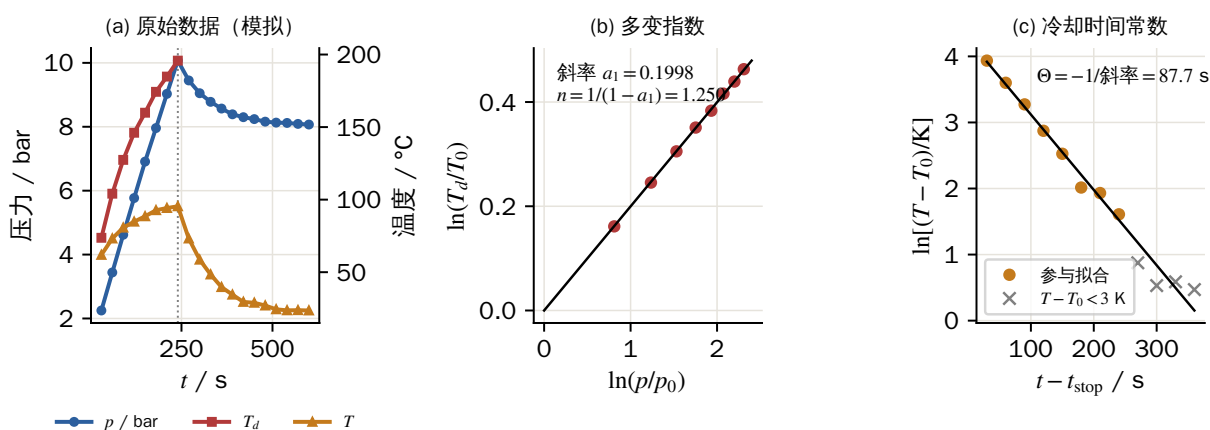


图 12 实验题的数据处理（模拟数据）。(a) 原始数据：罐压、排气温度、罐内温度；(b) $\ln(T_d/T_0)$ 对 $\ln(p/p_0)$ 的过原点拟合，斜率 0.1998， $n = 1.250$ ；(c) 冷却段 $\ln(T - T_0)$ 对 $t - t_{\text{stop}}$ 的拟合， $\Theta = 87.7$ s，灰叉为舍弃的点。

8 组数据的 (X, Y) 为 $(0.8109, 0.1614)$ 、 $(1.2355, 0.2454)$ 、 $(1.5304, 0.3054)$ 、 $(1.7527, 0.3510)$ 、 $(1.9330, 0.3834)$ 、 $(2.0744, 0.4161)$ 、 $(2.2006, 0.4393)$ 、 $(2.3096, 0.4630)$ 。先作带截距的拟合 $Y = a_0 + a_1X$ （公式见附录 C）： $a_0 = -0.0022 \pm 0.0020$ ，与 0 相容， $a_1 = 0.2009 \pm 0.0011$ 。既然理论要求过原点，改用过原点拟合 $a_1 = \sum XY / \sum X^2 = 5.1568 / 25.8141 = 0.19976$ ，残差估计 $\sigma_{a_1} = 0.0003$ 。于是

$$n = \frac{1}{1 - a_1} = 1.2497, \quad \sigma_n = \frac{\sigma_{a_1}}{(1 - a_1)^2} = 0.0005, \quad n = 1.250 \pm 0.001.$$

$n < \gamma = 1.4$ ，由式 (3.11)， $c_n < 0$ ：压缩过程中有热量流出，压缩机不是绝热的（活塞式压缩机的缸体散热）。图 12(b) 显示数据点很好地落在直线上 ($r = 0.99991$)。

(2) 冷却时间常数。停机后质量不变， $mc_v dT/dt = -K_w(T - T_0)$ 的解为 $T - T_0 = (T_1 - T_0)e^{-(t-t_{\text{stop}})/\Theta}$ ， $\Theta = mc_v/K_w$ ，故 $\ln(T - T_0)$ 对 t 是斜率 $-1/\Theta$ 的直线。由冷却末段读数的散布 ($23.6\text{--}24.4^\circ\text{C}$) 估计温度的随机误差约 0.5 K ，于是 $\ln(T - T_0)$ 的随机误差约 $0.5/(T - T_0)$ ；此外 T_0 有 0.3 K 的系统不确定度，它对所有点同号地平移 $T - T_0$ ，在 $T - T_0$ 只有几 K 时会使 $\ln(T - T_0)$ 明显弯曲。当 $T - T_0 < 3\text{ K}$ 时这两项误差都超过 0.1，故只取前 8 点 ($T - T_0 = 51.2$ 到 5.0 K)。带截距线性拟合得斜率 $-0.01141 \pm 0.00048\text{ s}^{-1}$ ，

$$\Theta = 87.7 \pm 3.7\text{ s}.$$

(若按权重 $\propto (T - T_0)^2$ 对全部 12 点作加权拟合, 得 $\Theta = 86.1 \pm 1.2$ s, 在一个标准差内一致; 但加权拟合假定 T_0 准确, 对 T_0 的误差更敏感。) 停机时 $m = pV/(RT) = 10.07 \times 10^5 \times 0.050/(287 \times 368.55)$ kg = 0.476 kg, $K_w = mc_v/\Theta = 0.476 \times 717.5/87.7$ W/K = 3.9 W/K。冷却段 p/T 在 2719–2742 Pa/K 之间, 即 2730 ± 12 Pa/K ($\pm 0.44\%$), 与 p 、 T 的读数噪声相当: 罐体气密, 冷却确为定容过程。最终压力 8.07 bar, 与 $10.07 \times 295.15/368.55 = 8.06$ bar 相符。

(3) 冷却的可用能损失。 气体质量 m 、比体积 v 不变, 从状态 1 (T_1) 冷到状态 2 ($T_2 = T_0$)。由式 (3.20), 两态的可用能之差为 $\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2 = m[(u_1 - u_2) + p_0(v - v) - T_0(s_1 - s_2)]$, 其中 $p_0(v - v) = 0$; 定容时 $u_1 - u_2 = c_v(T_1 - T_0)$, $s_1 - s_2 = c_v \ln(T_1/T_0)$ (式 (3.5), $dv = 0$), 故

$$\Delta\phi = mc_v \left[(T_1 - T_0) - T_0 \ln \frac{T_1}{T_0} \right]. \quad (8.1)$$

也可以用 Gouy-Stodola 验证: 放热 $Q = mc_v(T_1 - T_0)$ 进入环境, 熵产生 $S_{\text{gen}} = Q/T_0 - mc_v \ln(T_1/T_0)$, $T_0 S_{\text{gen}}$ 与上式相同。代入 $T_1 = 368.55$ K: $T_1 - T_0 = 73.40$ K, $T_0 \ln(T_1/T_0) = 295.15 \times 0.2221 = 65.55$ K, $\Delta\phi = 0.476 \times 717.5 \times 7.85 = 2.68$ kJ。冷却后罐内空气 (8.06 bar, T_0) 的可用能由式 (3.21): $\Xi = 10^5 \times 0.05 \times (8.06 \ln 8.06 - 8.06 + 1) = 48.8$ kJ。冷却损失约占停机时总可用能 (51.5 kJ) 的 5.2%。

(4) 压缩机耗功。 由表 5 算出各时刻罐内质量 $m_i = p_i V/(RT_i)$ (117.0, 173.0, ..., 476.0 g; 初始 $m_0 = 59.0$ g)。每压送 dm 空气, (i) 绝热: $dW = c_p(T_d - T_0)dm$; (ii) 内可逆多变: $dW = \frac{n}{n-1} R(T_d - T_0)dm$ (式 (3.10))。用梯形法积分: $W_{(i)} = 46.0$ kJ, $W_{(ii)} = 65.8$ kJ。

论证一 (整体): 把压缩机与储罐合起来看, 吸入的是死态的大气, 初始罐内也是死态空气, 二者可用能都为零; 压缩机的功一部分成为停机时罐内气体的可用能, 其余被不可逆过程耗散 (Gouy-Stodola)。所以 $W \geq \phi_{\text{stop}}$ 。停机时 ϕ_{stop} 等于冷却后的压力可用能加上 (3) 的“热”可用能: $\phi_{\text{stop}} = 48.8 + 2.7 = 51.5$ kJ。 $W_{(i)} = 46.0$ kJ $< \phi_{\text{stop}}$, 违反第二定律, 绝热假设不成立; $W_{(ii)} = 65.8$ kJ $> \phi_{\text{stop}}$, 自治。

论证二 (局部熵判据): 若压缩机绝热, 排气的比熵不可能低于吸气, $s_d - s_0 = c_p \ln(T_d/T_0) - R \ln(p/p_0) \geq 0$, 即 $T_d/T_0 \geq (p/p_0)^k$, 等价于 $(n-1)/n \geq k$, 也就是 $n \geq \gamma$ 。(1) 测得 $(n-1)/n = 0.200 < k = 0.286$ ($n = 1.25 < 1.4$), 所以压缩机必然向外散热。

按 (ii), 储气效率 (冷却后罐内可用能 $\Xi = 48.8$ kJ 与耗功之比) $\Xi/W \approx 0.74$; 压缩机散热约 $W_{(ii)} - W_{(i)} = 20$ kJ。

(5) 误差与改进。

- 排气压力: 排气阀与管路有压降, $p_d > p$, 使 X 偏小、 n 偏大; 应在排气口直接测压。
- 温度测量: 排气温度计在管路中, 热电偶有响应时间且管壁散热, T_d 偏低; 罐内温度不均匀 (顶部热、底部冷), 单点热电偶不代表平均温度。
- 罐壁热容: 钢罐壁的热容远大于气体, 壁温略有升高, 冷却并非严格单指数; T_0 的 0.3 K 不确定度使后期 $\ln(T - T_0)$ 弯曲, 这正是舍弃后段数据的原因。
- 多变假设: (4)(ii) 假设压缩过程内可逆, 实际活塞环摩擦、气阀节流会使真实耗功更大; 可直接测电机输入功率以得到耗功上界。
- 改进: 同时记录电功率; 用多点测温; 改变充气速率重复实验, 检验 n 是否随转速变化 (转速越低换热越充分, n 越接近 1)。

9 小结：推导链

1. **开口系统能量方程** $q - w_s = \Delta h$ (式 (3.3)) $\Rightarrow$ 压缩机/透平功 $c_p \Delta T$ 、节流焓不变；与吉布斯关系 $Tds = dh - vdp$ 结合 $\Rightarrow$ 技术功 $\int vdp$ (式 (3.7)) $\Rightarrow$ 等温、等熵、多变压缩功。
2. **熵方程** + 能量方程，消去与环境的换热 $\Rightarrow$ Gouy-Stodola 定理 $W_{\text{lost}} = T_0 S_{\text{gen}}$ (式 (3.17)) $\Rightarrow$ 热量可用能 $Q(1 - T_0/T)$ 、流动可用能 ψ 、闭口系可用能 $\phi \Rightarrow$ 储气罐可用能 $\Xi(p)$ (式 (3.21))。
3. **CAES**：等熵压缩 + 散热 $\Rightarrow \eta = r^{-k}$ (式 (4.1))；算术-几何平均 $\Rightarrow$ 等压比多级最优、 $\eta_N = r^{-k/N} \rightarrow$ 等温；储热 + 等熵效率 $\Rightarrow$ 式 (4.4) (压缩机损失被 x_s 除)；节流熵产生 $\Rightarrow$ 定容洞穴损失 (式 (4.7))，流动可用能 $\Rightarrow$ 定压洞穴 $pV \ln(p/p_0)$ 。
4. **卡诺电池**：逆流换热 + 等熵 $\Rightarrow$ 理想 $\eta = 1$ ；等熵效率 $\Rightarrow$ 式 (5.4)；背功比 $\Rightarrow$ 损失放大 $(x+1)/(x-1)$ ，膨胀机权重为压缩机的 x 倍。
5. **有限时间**：有限温差传热 + 内可逆条件 $\Rightarrow P(\eta) = K_{\text{eff}} \eta [T_h - T_c / (1 - \eta)] \Rightarrow \eta_{\text{CA}} = 1 - \sqrt{T_c/T_h}$ (只在线性传热律下与导纳无关)；平方非负 (柯西-施瓦茨) $\Rightarrow$ 等温差最优、损失 $\propto$ 功率；用于储能：可逆充电 + 最大功率放电 $\Rightarrow \eta_{\text{RT}} = 1/(1 + \sqrt{\tau})$ ，充放电都有限功率 $\Rightarrow$ 式 (6.6)，损失一阶正比于 $\zeta_c + \zeta_d$ 。

贯穿全讲的一句话：储能的往返损失 = 各处熵产生之和 $\times T_0$ ；设计储能系统，就是决定在哪里、以多大的功率代价，少产生一点熵。

参考文献

- [1] International Hydropower Association. 2025 World Hydropower Outlook. IHA 报告发布新闻稿：“pumped storage saw a 5% increase in global capacity to 189GW”，2024 年新增 8.4 GW，2025. URL <https://www.hydropower.org/news/flagship-2025-world-hydropower-outlook-out-now>.
- [2] National Hydropower Association Pumped Storage Development Council. Challenges and Opportunities for New Pumped Storage Development. NHA 白皮书；正文称现役抽水蓄能往返效率超过 80%（脚注中 70%–85% 为抽水蓄能与 CAES 合并区间），2012. URL https://hydro.org/wp-content/uploads/2017/08/NHA_PumpedStorage_071212b1.pdf.
- [3] Xing Luo and Jihong Wang. Overview of Current Development on Compressed Air Energy Storage. Technical report, EERA Technical Report, School of Engineering, University of Warwick, 2013. URL https://www.cedren.no/Portals/Cedren/Overview%20of%20Current%20Development%20on%20Compressed%20Air%20Energy%20Storage_EERA%20report%202013.pdf.
- [4] Fritz Crotagino, Klaus-Uwe Mohmeyer, and Roland Scharf. Huntorf CAES: More than 20 Years of Successful Operation. Solution Mining Research Institute (SMRI) Spring Meeting, Orlando, Florida, 15–18 April 2001, 2001. URL

- http://www.fze.uni-saarland.de/AKE_Archiv/AKE2003H/AKE2003H_Vortraege/AKE2003H03c_Crotogino_ea_HuntorfCAES_CompressedAirEnergyStorage.pdf.
- [5] 中国日报网. 张家口国际首套百兆瓦先进压缩空气储能国家示范项目实现并网. 2022 年 1 月 12 日报道; 100 MW/400 MWh, 系统设计效率 70.4%, 中国科学院工程热物理研究所提供技术, 2022. URL <https://cn.chinadaily.com.cn/a/202201/12/WS61de61c6a3107be497a01d55.html>.
- [6] 新华网. 山东肥城 300MW/1800MWh 先进压缩空气储能国家示范电站首次并网发电一次成功. 2024 年 4 月 30 日报道; 系统额定设计效率 72.1%, 2024. URL <https://www.xinhuanet.com/science/20240430/9c670480c5fd4d3184ce360272858887/c.html>.
- [7] 中国科学院. 武汉岩土所助力全球首座 300MW 压气储能电站全容量并网发电. 2025 年 1 月 10 日报道; 应城 300 MW 级盐穴压气储能, 储能规模 1500 MWh, 转换效率约 70%, 2025. URL https://www.cas.cn/syky/202501/t20250110_5044720.shtml.
- [8] Olivier Dumont, Guido Francesco Frate, Aditya Pillai, Steven Lecompte, Michel De Paepe, and Vincent Lemort. Carnot battery technology: A state-of-the-art review. *Journal of Energy Storage*, 32:101756, 2020. doi: 10.1016/j.est.2020.101756.
- [9] Maxwell Cameron-Jones. ETES – electric thermal energy storage – technology. Siemens Gamesa Renewable Energy, Energy Storage Summit 报告, 2021 年 3 月 2 日; 130 MWh/5.4 MW 电阻加热器示范装置, 2019 年 6 月并网, 2021. URL https://solar-media.s3.amazonaws.com/assets/ESS21/Presentations/Day%203/ETES_General_Introduction%20Energy%20Storage%20Summit%202nd%20March%202021.pdf.
- [10] Clean Energy Wire. Siemens Gamesa starts operation of world's first heat storage in volcanic rock. 2019 年 6 月; 约 1000 吨火山岩, 750 °C, 130 MWh, 2019. URL <https://www.cleanenergywire.org/news/siemens-gamesa-starts-operation-worlds-first-heat-storage-volcanic-rock>.
- [11] MIT Technology Review. Alphabet is in talks to spin out its molten-salt storage play. 2018 年 6 月 21 日; 文中称 Laughlin 为该项目主要科学家, 2018. URL <https://www.technologyreview.com/2018/06/21/142180/alphabet-in-talks-to-spin-out-its-molten-salt-storage-play/>.
- [12] Robert B. Laughlin. Pumped thermal grid storage with heat exchange. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 9(4):044103, 2017. doi: 10.1063/1.4994054.
- [13] TechCrunch. Alphabet spins off moonshot project Malta with backing from Gates's BEV fund. 2018 年 12 月 24 日, 2018. URL <https://techcrunch.com/2018/12/24/alphabet-spins-off-moonshot-project-malta-with-backing-from-gatess-bev-fund>.
- [14] X, the moonshot factory. Malta. 项目介绍页: 热泵充电, 熔盐储热、低温液体储冷, 热机放电. URL <https://x.company/projects/malta/>.

- [15] F. L. Curzon and B. Ahlborn. Efficiency of a Carnot engine at maximum power output. *American Journal of Physics*, 43(1):22–24, 1975. doi: 10.1119/1.10023.
- [16] I. I. Novikov. The efficiency of atomic power stations (a review). *Journal of Nuclear Energy*, 7:125–128, 1958. doi: 10.1016/0891-3919(58)90244-4.
- [17] Alexandre Vaudrey, François Lanzetta, and Michel Feidt. H. B. Reitlinger and the origins of the efficiency at maximum power formula for heat engines. arXiv:1406.5853, 2014. URL <https://arxiv.org/abs/1406.5853>.
- [18] Bjarne Andresen, Peter Salamon, and R. Stephen Berry. Thermodynamics in finite time. *Physics Today*, 37(9):62–70, 1984. doi: 10.1063/1.2916405.
- [19] Adrian Bejan. Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes. *Journal of Applied Physics*, 79(3):1191–1218, 1996. doi: 10.1063/1.362674.
- [20] André Thess. Thermodynamic Efficiency of Pumped Heat Electricity Storage. *Physical Review Letters*, 111(11):110602, 2013. doi: 10.1103/PhysRevLett.111.110602.
- [21] Marcus Budt, Daniel Wolf, Roland Span, and Jinyue Yan. A review on compressed air energy storage: Basic principles, past milestones and recent developments. *Applied Energy*, 170: 250–268, 2016. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.02.108.
- [22] Alexander White, Geoff Parks, and Christos N. Markides. Thermodynamic analysis of pumped thermal electricity storage. *Applied Thermal Engineering*, 53(2):291–298, 2013. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2012.03.030.
- [23] Joshua D. McTigue, Alexander J. White, and Christos N. Markides. Parametric studies and optimisation of pumped thermal electricity storage. *Applied Energy*, 137:800–811, 2015. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.08.039.
- [24] Massimiliano Esposito, Ryoichi Kawai, Katja Lindenberg, and Christian Van den Broeck. Efficiency at Maximum Power of Low-Dissipation Carnot Engines. *Physical Review Letters*, 105(15):150603, 2010. doi: 10.1103/PhysRevLett.105.150603.

A Curzon-Ahlborn 的原始分时模型

原论文 [15] 中, 卡诺循环的等温吸热段持续 t_h , 工质温度 T_{hw} , 吸热 $Q_h = \alpha t_h(T_h - T_{hw})$; 等温放热段持续 t_c , 温度 T_{cw} , 放热 $Q_c = \beta t_c(T_{cw} - T_c)$; 两个绝热段可逆, 所需时间与 $t_h + t_c$ 成正比, 整个循环耗时 $\lambda(t_h + t_c)$ ($\lambda > 1$ 为常数)。记 $\Delta_h = T_h - T_{hw}$, $\Delta_c = T_{cw} - T_c$ 。

第一步：用每循环的熵 ΔS 表示时间 工质内可逆， $Q_h/T_{hw} = Q_c/T_{cw} = \Delta S$ 。于是 $t_h = \Delta S T_{hw}/(\alpha \Delta_h)$ ， $t_c = \Delta S T_{cw}/(\beta \Delta_c)$ ，每循环做功 $W = \Delta S(T_{hw} - T_{cw})$ ，功率

$$P = \frac{W}{\lambda(t_h + t_c)} = \frac{T_{hw} - T_{cw}}{\lambda f}, \quad f \equiv \frac{T_{hw}}{\alpha \Delta_h} + \frac{T_{cw}}{\beta \Delta_c}.$$

(ΔS 消去：功率与每循环交换多少熵无关，只与“每单位熵花多少时间”有关。)

第二步：对 T_{hw} 、 T_{cw} 求极值 令 $\partial \ln P / \partial T_{hw} = 0$ 与 $\partial \ln P / \partial T_{cw} = 0$ ：

$$\frac{1}{T_{hw} - T_{cw}} = \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial T_{hw}} = \frac{1}{f} \frac{T_h}{\alpha \Delta_h^2}, \quad \frac{1}{T_{hw} - T_{cw}} = -\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial T_{cw}} = \frac{1}{f} \frac{T_c}{\beta \Delta_c^2}.$$

(求导时用了 $\partial \Delta_h / \partial T_{hw} = -1$ 、 $\partial \Delta_c / \partial T_{cw} = 1$ 。) 两式右边相等，得 $T_h/(\alpha \Delta_h^2) = T_c/(\beta \Delta_c^2)$ ，即

$$\Delta_c = \sigma \sqrt{\tau} \Delta_h, \quad \sigma \equiv \sqrt{\alpha/\beta}, \quad \tau = T_c/T_h.$$

第三步：解出 Δ_h 把 $f = (T_{hw} - T_{cw})T_h/(\alpha \Delta_h^2)$ 乘以 $\alpha \Delta_h^2$ ，代入 f 的定义、 $T_{hw} = T_h - \Delta_h$ 、 $T_{cw} = T_c + \sigma \sqrt{\tau} \Delta_h$ ，整理得关于 $\mu = \Delta_h/T_h$ 的二次方程

$$(1 - \sigma^2)\mu^2 - 2(1 + \sigma\sqrt{\tau})\mu + (1 - \tau) = 0,$$

即原文式 (10)。其判别式 $(1 + \sigma\sqrt{\tau})^2 - (1 - \sigma^2)(1 - \tau) = (\sigma + \sqrt{\tau})^2$ 是完全平方，物理根 ($\mu < 1$) 为

$$\mu = \frac{(1 + \sigma\sqrt{\tau}) - (\sigma + \sqrt{\tau})}{1 - \sigma^2} = \frac{1 - \sqrt{\tau}}{1 + \sigma}.$$

第四步：效率与时间比 $T_{hw} = T_h(\sigma + \sqrt{\tau})/(1 + \sigma) = \sqrt{T_h} \Gamma$ ， $T_{cw} = T_c + \sigma \sqrt{\tau} \Delta_h = \sqrt{T_c} \Gamma$ ，其中 $\Gamma = (\sqrt{\alpha T_h} + \sqrt{\beta T_c})/(\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta})$ 。故

$$\eta = 1 - \frac{T_{cw}}{T_{hw}} = 1 - \sqrt{\frac{T_c}{T_h}}, \quad \frac{t_h}{t_c} = \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{T_{hw}}{T_{cw}} \cdot \frac{\Delta_c}{\Delta_h} = \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}},$$

最大功率 $P_{\max} = (\alpha\beta/\lambda)[(\sqrt{T_h} - \sqrt{T_c})/(\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta})]^2$ 。与第 6.2 节的稳态模型相比，效率相同，功率前因子不同：稳态模型中两端同时传热，分时模型中两端轮流传热。以上结果（含原文式 (11)、(16)、(19)）已用数值优化核对（scripts/verify_core.py）。

B 储气罐充放气的能量方程

以刚性罐为控制体，罐内气体均匀（温度 T 、压力 p 、质量 m ），罐壁传热 $\dot{Q} = K_w(T_w - T)$ 。由式 (3.1)（无轴功，忽略动能）：

$$\frac{d(mu)}{dt} = \dot{m}_{\text{in}} h_{\text{in}} - \dot{m}_{\text{out}} h + K_w(T_w - T), \quad \frac{dm}{dt} = \dot{m}_{\text{in}} - \dot{m}_{\text{out}}. \quad (\text{B.1})$$

流出的气体就是罐内气体，所以带走的比焓是罐内的 $h = c_p T$ 。

绝热放气 ($\dot{m}_{\text{in}} = 0$, $K_w = 0$) $m du + u dm = h dm$ ，即 $mc_v dT = (h - u) dm = RT dm$ ， $dT/T = (\gamma - 1) dm/m$ 。由 $pV = mRT$ ， $dp/p = dm/m + dT/T = \gamma dm/m$ 。相除： $dT/T = k dp/p$ ， $T \propto p^k$ 。这与等熵过程完全相同：留在罐内的每一份气体都在可逆绝热地膨胀，推出去的气体对它“做的功”正是它降温的原因；不可逆性（节流）发生在罐外的阀门处。

绝热充气 ($\dot{m}_{\text{out}} = 0$, $K_w = 0$, **进气温度 T_{in} 恒定**) $d(mu) = c_p T_{\text{in}} dm$, 积分 $c_v(mT - m_0 T_0) = c_p T_{\text{in}}(m - m_0)$ 。用 $mT = pV/R$: $m = m_0 + (p - p_0)V/(\gamma R T_{\text{in}})$, 于是

$$T = \frac{pV}{Rm} = \frac{p}{p_0/T_0 + (p - p_0)/(\gamma T_{\text{in}})} \xrightarrow{p \gg p_0} \gamma T_{\text{in}}.$$

即使进气温度等于环境温度, 罐内气体也会被加热 ($T_{\text{in}} = T_0$, $p = 10p_0$ 时 $T = 1.35T_0$): 进入的气体带进了推动功 pv , 在罐内变成了内能。这就是充气后罐内温度高于环境、继而冷却损失可能性的根源 (第 8 节)。交互演示 `storage-tank` 对式 (B.1) 作数值积分。

C 最小二乘直线拟合与不确定度

对 N 组数据 (X_i, Y_i) , 设 Y 的误差相同且独立。

带截距 $Y = a + bX$ 最小化 $\sum(Y_i - a - bX_i)^2$, 得

$$b = \frac{\sum(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum(X_i - \bar{X})^2}, \quad a = \bar{Y} - b\bar{X}.$$

残差标准差 $s_y = \sqrt{\sum(Y_i - a - bX_i)^2/(N-2)}$ (两个参数用掉两个自由度), $\sigma_b = s_y/\sqrt{S_{XX}}$, $\sigma_a = s_y\sqrt{1/N + \bar{X}^2/S_{XX}}$, $S_{XX} = \sum(X_i - \bar{X})^2$ 。

过原点 $Y = bX$ $b = \sum X_i Y_i / \sum X_i^2$, $s_y = \sqrt{\sum(Y_i - bX_i)^2/(N-1)}$, $\sigma_b = s_y/\sqrt{\sum X_i^2}$ 。

误差传递 若 $n = g(b)$, 则 $\sigma_n = |g'(b)|\sigma_b$ 。例如 $n = 1/(1-b)$ 时 $\sigma_n = \sigma_b/(1-b)^2$; $\Theta = -1/b$ 时 $\sigma_\Theta = \sigma_b/b^2$ 。

对数变换的权重 若 T 的误差为 σ_T , 则 $\ln(T - T_0)$ 的误差约 $\sigma_T/(T - T_0)$, 随 $T - T_0$ 减小而增大。严格做法是加权拟合 (权重 $\propto (T - T_0)^2$); 本题采用舍弃 $T - T_0 < 3K$ 的简化做法, 二者结果相差小于一个标准差。

D 名词解释 (中英对照)

表 7 本讲术语

中文	英文	一句话定义
控制体	control volume	允许物质进出的固定空间区域
焓	enthalpy	$h = u + pv$, 内能加推动功
轴功	shaft work	经转轴进出控制体的功
技术功	technical work	可逆稳流过程的轴功 $-\int v dp$
节流	throttling	经阀门降压, 焓不变, 熵增加
多变过程	polytropic process	$pv^n = \text{常数}$ 的过程
等熵效率	isentropic efficiency	实际功与等熵功之比 (压缩机取倒数)
熵产生	entropy generation	不可逆过程中新产生的熵, ≥ 0
可用能 (火用)	exergy	只与环境换热时可得的最大有用功
Gouy-Stodola 定理	Gouy-Stodola theorem	损失功 $= T_0 S_{\text{gen}}$
往返效率	round-trip efficiency	放出电能/充入电能
压缩空气储能	CAES	以压缩空气储存可用能
绝热式 CAES	adiabatic CAES (A-CAES)	储存压缩热、放电时返还
卡诺电池/泵热储能	Carnot battery / PTES	热泵充电、热机放电的储热系统
背功比	back-work ratio	压缩机耗功/透平出功
逆流换热器	counterflow heat exchanger	两股流体反向流动的换热器
内可逆	endoreversible	不可逆性仅在与外界的传热接口处
有限时间热力学	finite-time thermodynamics	计入过程速率限制的热力学
熵产生最小化	entropy generation minimization	在约束下使总熵产生最小的设计方法
多变效率	polytropic efficiency	微小段可逆功/实际焓升
填充床	packed bed	气体直接穿过岩石床换热的储罐
斜温层	thermocline	床内冷热区之间的过渡层