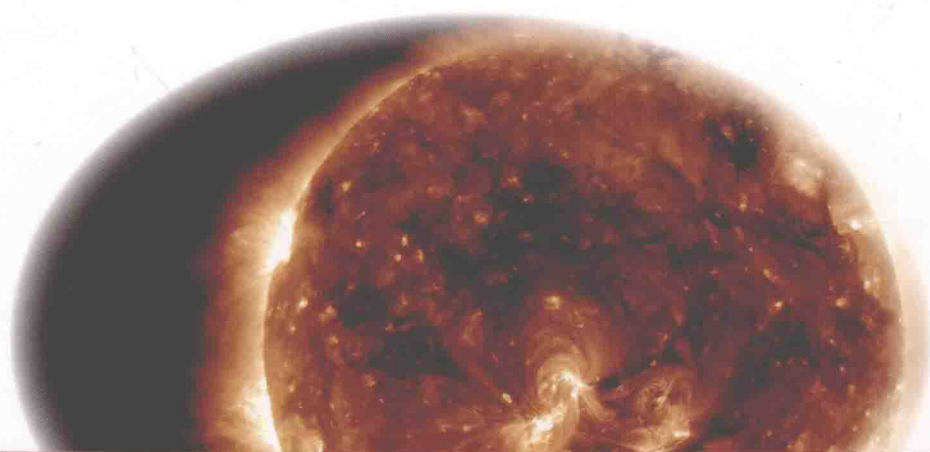


太阳能应用中的 热物理问题

THERMODYNAMICAL PROBLEMS
IN SOLAR APPLICATIONS

郑宏飞 苏跃红 著



科学出版社

太阳能应用中的热物理问题

Thermodynamical Problems in Solar Applications

郑宏飞 苏跃红 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统介绍了太阳能应用中的一些基本热物理问题,从热力学基本理论和基本问题出发,对太阳光的能含和焓含进行剖析和总结,对地球表面上利用太阳辐射能的理想过程进行了介绍,讨论了太阳能热功转换的一些基本特点和评价方法。从有限时间热力学的角度,分析了太阳能利用系统不可逆性的来源和基本热力学循环的分类,理论探讨了太阳能转化中的极限,给出了诸多太阳能转化中的理想过程和效率,最后对一些具体的太阳能利用方式进行了理论预测。在各章节的讨论中,还特别指出了各种太阳能热功转换技术面临的问题和未来的发展方向。

本书可供从事太阳能应用理论和技术研究,特别是太阳能热电技术、太阳能海水淡化技术、太阳能空调技术和其他太阳能热利用技术研究的科研和工程技术人员参考,也可作为科研机构、大专院校、高年级本科生和研究生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

太阳能应用中的热物理问题 = Thermodynamical Problems in Solar Applications / 郑宏飞, 苏跃红著. —北京: 科学出版社, 2016. 3

ISBN 978-7-03-047682-1

I. ①太… II. ①郑…②苏… III. ①太阳能利用-热力学-研究
IV. ①TK519

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 049507 号

责任编辑: 耿建业 陈构洪 王 苏 / 责任校对: 桂伟利

责任印制: 张 倩 / 封面设计: 耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 3 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2016 年 3 月第一次印刷 印张: 17 3/4

字数: 347 000

定价: 96.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

太阳能是世界上最重要的可再生能源,许多太阳能技术都已经达到实用阶段,如太阳能光伏发电技术和太阳能中低温集热技术,还有一些太阳能技术正处在突破的前夜,如太阳能热发电、太阳能海水淡化和太阳能空调技术等,这些技术不但得到了许多优秀学者的重视,也得到了许多国家政府的重视。作为太阳能利用中最基础的热物理问题,在太阳能技术的发展和 innovation 过程中,显得越来越重要,因此也越来越引起各国学者的关注和思考。

光子的热物理特性是什么,太阳能热功转换的极限是多少,我们如何优化它?这些问题始终吸引着我,使我早就下决心要写一本有关太阳能热物理问题的书。2012 年我获得欧盟玛丽·居里基金资助,有幸作为玛丽·居里学者到英国诺丁汉大学工作一年半。在英国工作期间,我投入了大量精力到太阳能热物理问题的研究中,也得到诺丁汉大学(Department of Architecture and Built Environment, the University of Nottingham)教师苏跃红博士的鼓励和帮助。特别是我在诺丁汉大学图书馆偶然发现了 De Vos Alexis 撰写的《Thermodynamics of Solar Energy Conversion》,如获至宝,立即借回去仔细研读,收获很多。在这本书中,De Vos Alexis 探讨了许多太阳能应用中最基本的热力学问题,但仍有不少问题遗漏。于是,我部分借助 De Vos Alexis 的研究思路,并重点强化被他遗漏的问题,加上我多年从事太阳能研究和高等工程热力学的教学经验,费尽心力写就了《太阳能应用中的热物理问题》一书,期望本书能为我国的太阳能技术的创新和发展事业做出积极的贡献。

本书从热力学的一些基本理论和基本问题出发,对太阳光的能含和焓含进行剖析和总结,介绍了太阳能热功转换的基本热力学过程和循环,理论探讨了太阳能转化中的极限,给出了诸多太阳能转化中的理想过程和效率,最后对一些具体的太阳能利用方式进行了理论预测。在各章节的讨论中,还特别指出了各种太阳能热功转换技术面临的问题和未来的发展方向。

全书共 7 章,撰写主要由我本人完成,苏跃红老师为本书的润色和修改做出了重要贡献。在撰写第 7 章的过程中,得到内蒙古工业大学能源与动力工程学院常泽辉老师的大力帮助,在此表示感谢。本书在著述时力求严谨,但是由于水平有限,疏漏谬误之处在所难免,恳请同行和读者不吝指正。

书中引用了一些前人的文献和观点,并在章后的参考文献中列出,对前人的贡献致以最诚挚的谢意。如有遗漏的,表示最诚恳的歉意。

本书在撰写和出版过程中,得到了北京理工大学熊建银、康慧芳、杨英俊、韦月霞、马兴龙、伍纲、戴静、薛晓迪、冯朝卿等老师和同学的帮助,还得到北京理工大学机械与车辆学院胡纪滨教授等领导的指导和关照,他们提出了许多有益的建议,在此表示衷心感谢,也感谢俞旭博士的帮助。本书的出版还得到国家高技术研究发展计划“863”项目(No. 2013AA102407-2)和国家自然科学基金(No. U1261119)的资助,在此表示衷心感谢。在书稿的校对和出版过程中,还得到了科学出版社的极大帮助,在此也表示衷心感谢!

郑宏飞

2016年1月3日

目 录

前言

第 1 章 太阳能应用中的热力学基础	1
1.1 热力学基础	1
1.1.1 热力学的基本定律	1
1.1.2 焓分析的基本理论与方法	5
1.2 太阳能应用中的基本热力学问题	10
1.2.1 太阳能应用的历史回顾	10
1.2.2 基本热力学问题的产生	13
1.2.3 光子气体的热力学参数及特点	17
1.2.4 光子气体热力学过程	22
1.3 可用于太阳能热动力系统的经典循环过程	26
1.4 太阳光能量转化的一般过程	37
参考文献	51
第 2 章 太阳能的量和质	52
2.1 对太阳光的认识历程	52
2.1.1 光量子	53
2.1.2 普朗克定律	55
2.1.3 斯特藩-玻尔兹曼定律	56
2.1.4 基尔霍夫定律	57
2.1.5 太阳光的量子表述	58
2.2 太阳辐射中的“能”	60
2.2.1 太阳能的总量	60
2.2.2 太阳辐射的频谱组成	64
2.3 太阳辐射中的“焓”	67
2.3.1 基于能量分析方法的辐射焓	67
2.3.2 基于光子分析法的辐射焓	72
参考文献	86
第 3 章 地表上太阳能的理想接收过程	88
3.1 地表上利用太阳辐射能的理想过程	88
3.1.1 太阳能利用的理想过程	88

3.1.2	理想太阳能集热系统	89
3.1.3	理想太阳能集热系统的最佳工作温度	91
3.2	理想太阳能集热系统的热力学完善性分析	95
3.2.1	太阳能系统热力学完善性的定义	95
3.2.2	太阳能集热器的完善性系数	97
3.2.3	典型太阳能集热器的完善性和炯效率	99
3.3	太阳能聚光系统的特点及评价	102
3.3.1	太阳能聚光系统的光学参数	102
3.3.2	太阳能聚光系统聚光比的热力学极限	105
3.3.3	太阳能聚光系统对散射辐射的接收	109
3.3.4	太阳能聚光系统的理想集热温度	109
	参考文献	111
第4章	太阳能热机的有限时间热力学	113
4.1	不可逆过程与功损	114
4.1.1	不可逆热机的功损失	114
4.1.2	不可逆过程的功损失	115
4.1.3	可用能利用程度的评价指标	119
4.2	内可逆热机与有限时间热力学	119
4.2.1	内可逆热机模型	120
4.2.2	Chambadal-Novikov 热机	123
4.2.3	Curzon-Ahlborn 热机	127
4.2.4	Stefan-Boltzmann 热机	134
4.3	具有热漏和内部不可逆性热机的效率	137
4.4	多种因素影响下太阳能光-热-功转换的实际过程	141
4.5	地球作为一个热机系统的循环过程	147
	参考文献	156
第5章	太阳能热功转换的热力学极限	158
5.1	单位太阳能集热器面积所能生产的最大功	158
5.1.1	太阳能集热器的得热方程	158
5.1.2	理想的太阳能聚光集热器的炯系数	161
5.1.3	具有线性对流损失的太阳能聚光集热器优化	164
5.1.4	具有对流和辐射损失的太阳能聚光集热器优化	165
5.2	太阳能接收表面的选择性过程	167
5.2.1	光谱选择性吸收表面的效率极限	167
5.2.2	具有角度选择性吸收表面的效率极限	170

5.3 太阳能热动力系统的理论模型	175
5.3.1 太阳能动力系统的理论效率	178
5.3.2 聚光器对光-热-功系统效率的影响	181
5.3.3 Müser 型太阳能热机的不可逆性分析	185
5.3.4 太阳能驱动的 Curzon-Ahlborn 热机的理论效率	187
5.4 太阳能转化的热力学极限	192
5.4.1 理想太阳能热机的能平衡和熵平衡	192
5.4.2 考虑辐射损失时的最佳运行温度	194
参考文献	196
第 6 章 太阳能热功转换系统的有限时间热力学	197
6.1 太阳能驱动的不可逆 Braysson 循环	197
6.2 太阳能斯特林机的有限时间热力学优化	201
6.3 太阳能水泵的热力学分析	205
6.4 理想塔式太阳能热动力系统的热力学分析	213
6.4.1 理想塔式太阳能热动力系统模型	214
6.4.2 接收器温度与内可逆热机效率的关系	218
6.4.3 最优内可逆热机的效率	220
6.4.4 最佳接收器温度	223
6.4.5 系统的炯转化率	225
6.5 太阳能热动力系统的热经济学优化	226
6.5.1 热经济优化的一般方法	226
6.5.2 塔式太阳能电站的热经济优化示例	227
参考文献	236
第 7 章 太阳能海水淡化及制冷的有限时间热力学	238
7.1 太阳能集热器驱动的理想蒸馏过程	238
7.1.1 单效太阳能蒸馏理想过程	238
7.1.2 太阳能集热器直接供热的单效理想蒸馏过程	243
7.1.3 太阳能集热器发电供能的单效理想蒸馏过程	244
7.1.4 太阳能蒸馏的有限时间热力学过程	245
7.1.5 几种运行方式的比较	248
7.2 基于 Müser 热机的太阳能海水淡化的性能极限	250
7.2.1 海水淡化过程所需的最小功	251
7.2.2 Müser 热机驱动的太阳能海水淡化系统	253
7.3 加湿除湿型海水淡化的最小功要求	255
7.3.1 理想单效加湿除湿过程的基本耗功过程	256

7.3.2	湿空气去湿过程所需要的最小功	256
7.3.3	海水淡化系统中去湿过程所需的最小功	260
7.3.4	蒸发过程所需要的最小功	264
7.3.5	太阳能加湿除湿海水淡化系统最大 GOR	265
7.3.6	结论	268
7.4	太阳能驱动的理想吸收式制冷循环	269
7.4.1	太阳能制冷的理想化过程	269
7.4.2	考虑制冷机内部传热温差时的储能罐的最佳工作温度	270
7.4.3	不考虑制冷机内部传热温差时的最大 COP	273
参考文献		275

第 1 章 太阳能应用中的热力学基础

1.1 热力学基础

1.1.1 热力学的基本定律

热力学是一门关于能量转换及有效利用的科学,而能量正是生命存在的本质。热力学曾给人类带来了巨大的兴奋与惊讶,也曾给人们带来了困惑,它的许多基础理论或原理来源于生活,是从许多市井或家庭主妇所常见的生活实例中总结出来的。然而,它却长期占据世界科学与技术领域的主流,而且渗透到人类发展的各个方面,小自生物组织,大至宏观宇宙,从运输车辆、生产电力到普通家务烹调,甚至主导人类思想的哲学体系,无不展现它的身手。

能量守恒定律是自然界最基本的定律之一,也是人类最伟大的科学发现之一。能量守恒定律用最简单的语言告诉我们,能量在事物的相互作用过程中,可以从一种形式变化成另一种形式,甚至变化成多种其他形式,但它的数量将始终保持不变。这就是说,能量在运动和变化过程中不能被产生也不能被消灭,只能从一种形式变到另一种形式,而且数量保持不变。热力学第一定律正是能量守恒定律在热过程中的具体应用,表明热和功的相互转换是必须遵守能量守恒定律的,热可以转化为功,功也可以转化为热,但功热的数量之和必须守恒。然而,能量守恒定律只是能量运动发展的必要条件,而不是充分条件,也就是说,满足能量守恒条件的变化过程不一定能够发生。于是,人们又提出了热力学第二定律,它告诉我们,能量不但有数量多少的分别,还有品质的高低之别,实际的自然过程总是向着能量品质降低的方向发展。这两大定律的建立,为热力学的发展及其在科学界取得崇高地位奠定了基础。

尽管热力学原理或定律从宇宙诞生那天开始就一直存在,但将它以科学的形式呈现在人们面前却是最近几个世纪才有的事。热力学原理既是世界工业革命的开山之祖,又是现代科学与现代文明的推动者。1697 年,英格兰人 Savery 设计了首个利用大气压力的蒸汽机。1712 年,Newcomen 对这类机器进行了改进,虽然这类机器的效率非常低下,甚至很难被使用,但这些发明标志了科学热力学的诞生,并为我们了解和发展热力学打开了一扇从此不再关上的大门。19 世纪 50 年代,出现了热力学第一定律和第二定律,Rankine、Clausius 和 Kelvin 为此做了大

量基础性工作。1859年, Rankine 为我们撰写了人类历史上第一部热力学教科书^[1]。

总结传统的热力学理论不难发现, 热力学中有两大定律、三大原理及一大定理。热力学第一定律和第二定律是热力学理论的基石, 围绕着这两大定律并为其提供保障的是三大原理, 它们分别是能量守恒原理、熵增原理和焓衰变原理。能量守恒原理在热力学中的具体应用就是热力学第一定律。熵增原理在热力学中的应用就是第二定律。而焓衰变原理是熵增原理的反面表述, 代表的是同一个意思, 也是热力学第二定律的一种描述。剩下的一个定理就是卡诺定理, 它表述的是所有可逆热机的效率都相等, 与工质无关, 只取决于高温热源和低温热源的温度。卡诺热机的效率为

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (1-1)$$

式中, T_H 和 T_L 分别是高温热源和低温热源的温度。卡诺定理给出了所有热机在理想情况下的最高效率, 它的意义在于给其他实际热机提供了可以追求的目标。

1. 热力学第一定律

对于一个封闭的热力学系统, 第一定律指出, 给系统传递的热量一定等于系统对外做的功和自身能量增加量的和, 其微分形式为

$$\delta Q = \delta W + dU \quad (1-2)$$

式中, δQ 是在微小过程中外界给系统传递的热量; δW 是系统在该过程给外界提供的功量; dU 是系统自身能量的增加量。这其实是能量守恒定律在热系统的具体应用, 表明在热过程中, 热量没有灭失也没有增加, 数量保持守恒。如果过程是可逆的, 并由简单可压缩的气体做工质, 那么式(1-2)可以进一步写成

$$\delta Q = p dV + dU \quad (1-3)$$

式中, p 是气体的压力; V 是气体的体积。对于一个循环过程, 第一定律可以写成如下积分形式:

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \quad (1-4)$$

而对于一个开放系统, 热力学第一定律给出的能量平衡方程如下:

$$Q = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) + \frac{1}{2} m (c_2^2 - c_1^2) + mg(z_2 - z_1) + W_u \quad (1-5)$$

式中, Q 为系统从 1 状态变化到 2 状态的过程中, 外界给系统提供的热量; m 为系统工质的质量; c_1 和 c_2 是工质在进出口的流动速率; z_1 和 z_2 为进出口的高度; W_u 是系统可以给外界提供的有用功。式(1-5)还可以被简单写成如下形式:

$$Q = (H_2 - H_1) + \frac{1}{2} m \Delta c^2 + mg \Delta z + W_u \quad (1-6)$$

此时, H 为工质的焓, 表示为

$$H = U + pV \quad (1-7)$$

焓是一个非常重要的状态参数, 它是开口系中流入或流出工质所携带的基本能量。

2. 热力学第二定律

热力学第二定律来源于对生活或对大量观察事实的总结, 因此从它诞生那天开始就充满争议, 但它的正确性得到充分的保证, 因为至今没有发现任何违反它的事例。它来源于经验, 因此对它的表述也就多种多样。但它的本质告诉我们, 世界上的能量有多种多样的形式, 但不同形式的能量的可变换性是不同的, 有的很容易从一种形式变化为另一种形式, 有些能量变化起来就难得多。例如, 机械功很容易转化为热, 而热要转化为功就难得多。这就是说, 能量不但有数量之分, 还有品质的高低之别, 实际的自然过程总是向着能量品质降低的方向发展。如果能量的品质在某一过程中升高了, 那么一定会在其他方面产生变化。

熵增原理正是第二定律的最好诠释。熵是一个状态参数, 它没有绝对值, 只有相对值。系统熵的变化由熵流和熵产两部分的变化构成, 即

$$dS = dS_f + dS_g \quad (1-8)$$

式中, dS_f 为熵流的变化量; dS_g 为熵产的变化量。其中熵流是系统与外界进行热交换引起的, 所以它可以是正的也可以是负的, 它一般表示为

$$dS_f = \frac{dQ}{T} \quad (1-9)$$

而熵产则是系统的不可逆性引起的, 它只能为正, 当过程可逆时, 它可以是零。特别是把式(1-8)应用到孤立系统中去时, 由于孤立系统与外界没有任何热量和物质交换, 熵流为零, 所以系统的熵变为

$$dS = dS_g \quad (1-10)$$

此时, 系统的熵变只能是正的, 即它恒为增加, 永不减少。这就是著名的熵增原理。熵增原理说明, 熵可以被创造, 但不能被消灭。有时候, 也把熵增原理当作

热力学第二定律的一种表述。

3. 焓衰变原理

热力学第二定律指出,能量在转换过程中具有方向性,即不是每一种形式的能量都能全部无条件地转换为另一种其他形式的能量。

根据能量转换的强弱,能量的形式分为如下三种类型。

(1) 具有无限转换的能量,如电能、机械能、理论上可以无限制地转化为可资利用的功或者任何其他形式的能量。

(2) 有限转换的能量,如温度高于环境温度的热能、与环境介质的状态不相平衡时热力系统所具有的能量。

(3) 不可转换的能量,如环境介质的内能或以热量形式输入环境的能量。

早在 1824 年,卡诺就指出,工作在高温热源 T_1 与低温热源 T_2 之间的任何热机,当从高温热源吸取 Q_1 的能量时,最多可转换为有用功的部分为

$$W_{\max} = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (1-11)$$

如果 T_2 即为环境温度 T_0 ,则

$$W_{\max} = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) \quad (1-12)$$

在热量 Q_1 中,除去可转变为有用机械功的 $Q_1(1 - T_0/T)$ 这部分,将有 $Q_1(T_0/T)$ 部分放给周围环境而无法转变为功。

我们将能量可以转换为任意其他形式的能力,理解为该能量转变为有用功的能力。功是人类最宝贵的能源,它的可变性也最好,可随意地转变为其他能量,因而功的能量品质最高。所以我们用能量中能够转变为有用功部分的多少作为衡量能量品质的指标。能量品质概念的引入将使我们对能量的认识更全面、更深刻。

焓——理论上可以无限转换为任何其他形式能量的那部分能量,称为焓(exergy),Ex。

炆——在给定环境下,能量中不可能转换为有用功的那部分能量,称为能量的炆(anergy),An。

也可以这样定义:焓——在周围环境条件下,能量中能够最大限度地转变为有用功的那部分能量。

应用焓和炆的概念可将第一、第二定律重新表述如下。

第一定律:在任何过程中,焓和炆的总量保持不变。

第二定律:可逆过程,焓保持不变;不可逆过程,将有部分焓转换为炆,炆不能转换为焓。

有了焓的定义后,焓的衰变原理可以表述如下:任何自发的热过程,都只向着能量品质降低的方向发展,理想情况下,品质不变。

1.1.2 焓分析的基本理论与方法

1. 基准状态

能量转换过程通常是在周围的自然环境中进行的。

系统与环境的平衡促使系统发生变化。当系统与环境相平衡时,系统所储存的能量完全丧失了转换为有用功的能力,所以通常以周围自然环境作为计算有用功的基准状态。

一般情况把自然环境理想化,认为其压力、温度、组成等不变。基本的状态参数有 p_0 、 T_0 、 V_0 、 S_0 、 H_0 、 U_0 。

2. 热力系具有的可用能

热力系在与外界环境相互作用下,从一个状态过渡到另一个状态,可以实现对外做功。可以是可逆的,也可以是不可逆的。如果是可逆的,则完成的功量最大。因此,热力系的焓定义为:热力系在与环境相互作用下,从任意状态过渡到与环境相平衡的状态所能完成的最大功量。

3. 封闭系统的焓

封闭系统或简称闭系在可逆过程中的能量平衡方程为

$$\delta Q_{re} = dU + \delta W_{max} = dU + p_0 dV + \delta W_{u,max} \quad (1-13)$$

式中, $p_0 dV$ 为气体在膨胀过程中,由于推挤环境介质必须付出的功,这个功是无用的; $\delta W_{u,max}$ 为可对外界提供的有用功; δQ_{re} 为与环境交换的热量。

当系统吸热时,环境就放热,故 $\delta Q_{re} = -\delta Q_{surr}$ 。由于是可逆过程,系统的熵变与环境熵变之和为零,即

$$dS + dS_{surr} = 0 \quad (1-14)$$

可以导出

$$dS = -dS_{surr} \quad (1-15)$$

环境的熵变为

$$dS_{surr} = \frac{\delta Q_{surr}}{T_0} = -\frac{\delta Q_{re}}{T_0} \quad (1-16)$$

联合式(1-15)和式(1-16)得到

$$\delta Q_{\text{re}} = T_0 dS \quad (1-17)$$

所以,系统对外做的有用功可以表述为

$$\delta W_{\text{u,max}} = -dU - p_0 dV + T_0 dS \quad (1-18)$$

从任意状态到环境状态积分,得到

$$W_{\text{u,max}} = (U + p_0 V - T_0 S) - (U_0 + p_0 V_0 - T_0 S_0) \quad (1-19)$$

此即在环境 T_0 、 p_0 下,系统可能提供的最大有用功,叫作焔。

$$Ex = (U + p_0 V - T_0 S) - (U_0 + p_0 V_0 - T_0 S_0) \quad (1-20)$$

如果系统只是从 1 状态过渡到 2 状态,则所能完成的最大功为

$$W_{\text{u,max}} = Ex_1 - Ex_2 \quad (1-21)$$

4. 开放系统的焔

开放系统或简称开系在基础热力学中有准确的定义,由于在开放系统中不易跟踪一定量的工质,一般都是当作控制容积系统来研究的。在 p_0 、 T_0 环境中,稳态稳流系统,一定质量的流体从处于任意状态的进口流到与环境处于平衡状态的出口能够完成的最大功量,叫开系的可用能或焔。

系统参数为 p 、 T 、 H 、 S 。

环境为 p_0 、 T_0 、 H_0 、 S_0 。

若忽略气体的重力位能、宏观动能,则能量平衡方程为

$$\delta Q_{\text{re}} = dH + \delta W_{\text{u,max}} \quad (1-22)$$

与闭系时一样,利用可逆条件可得

$$\delta Q_{\text{re}} = T_0 dS \quad (1-23)$$

代入式(1-22)得系统可以做出的有用功为

$$\delta W_{\text{u,max}} = -dH + T_0 dS = -(dH - T_0 dS) \quad (1-24)$$

从现在状态到环境状态积分得

$$\begin{aligned} W_{\text{u,max}} &= (H - T_0 S) - (H_0 - T_0 S_0) \\ &= (H - H_0) - T_0 (S - S_0) \\ &= \Delta H - T_0 \Delta S \end{aligned}$$

用 Ex 表示这个最大有用功,则

$$Ex = (H - T_0 S) - (H_0 - T_0 S_0) \quad (1-25)$$

此即为开系工质的焓。它表明系统的焓与工质的焓差有关,也与熵差有关,还与环境的温度有关,这是焓最为奇特的地方,它既是一个状态参数,因为它由状态参数组成,但它却与环境有关,不同的环境给出不同的焓值。

如果系统并没有变化到环境,只是从1状态变化到了2状态,那么在这个过程中系统所能提供的最大功,即为两状态的焓差:

$$W_{u, \max} = Ex_1 - Ex_2 \quad (1-26)$$

比焓:

$$ex = (h - T_0 s) - (h_0 - T_0 s_0)$$

5. 一些特定过程的焓

在基础热力学中,有6个状态参数,分别是温度、压力、比容、内能、焓和熵。这6个状态参数中只有两个是独立的,已知其中两个就可以推出其他4个状态参数。但在特定领域或对于特殊物质,这种状况可能被打破,如有化学反应的系统中,由于增加了其他参数,温度、压力和比容这3个状态参数不一定是完全独立的,系统中有时会同时具有固定的容积和温度,或者同时具有固定的压力和温度。这个时候,系统的焓可以做一些简化分析。

1) 定温-定容系统

定温-定容系统一般与封闭系统相联系,也称为控制质量系统,此时 $T = T_0$, $V = V_0$ 。焓可以表述为

$$Ex = (U - TS) - (U_0 - T_0 S_0) \quad (1-27)$$

过程中,温度和容积都保持不变。令任意状态下, $F = U - TS$, 则式(1-27)可以简写为

$$Ex = F - F_0$$

式中, F 称为亥姆霍兹函数或自由能,也是一个状态量。

2) 定温-定压系统

定温-定压系统一般与开放系统相联系,也称为控制容积系统,此时 $T = T_0$, $p = p_0$ 。系统焓可以表述为

$$Ex = (H - TS) - (H_0 - T_0 S_0) \quad (1-28)$$

令 $G = H - TS$, 则

$$Ex = G - G_0$$

式中, G 称为自由焓或吉布斯(Gibbs)函数。

6. 实际过程的熵损失

在实际条件下,很难保证过程是不可逆的。因此在初终状态之间经不可逆过程完成的有用功 W_A 必小于最大有用功,即小于系统的熵,其差值熵 A_n 是由不可逆因素影响造成的。这种现象称为熵的耗散或贬值。可以推导出如下结论。

在参数 p_0 、 T_0 的环境中,由于能量的耗散(或贬值)引起的可用能(熵)损失恒等于 $T_0 dS_g$ 。

以封闭系统为例,在 p_0 、 T_0 环境中,可逆过程完成的功(熵)为

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

对于任意过程(不可逆),有

$$\delta Q = dU + (p_0 dV + \delta W_A)$$

式中, $p_0 dV$ 为克服环境压力做的功; δW_A 为实际有用功,即

$$\delta W_A = \delta Q - dU - p_0 dV \quad (1-29)$$

于是,熵损失为

$$\begin{aligned} \delta A_n &= \delta W_{u, \max} - \delta W_A \\ &= (-dU - p_0 dV + T_0 dS) - (\delta Q - dU - p_0 dV) \\ &= T_0 dS - \delta Q \\ &= T_0 (dS_f + dS_g) - T_0 dS_f \\ &= T_0 dS_g \end{aligned}$$

所以, $T_0 dS_g$ 表示不可逆过程中可用能的损失,即熵损失。 dS_g 为过程中系统的熵产, dS_f 为系统的熵流。

7. 可用能的平衡计算

假定某一稳定流动系统为不可逆过程,为了集中考虑内部的不可逆性的影响,可假定系统与外界的热传是可逆的。于是,系统与外界的能量和熵平衡关系可示于图 1-1。

对于图 1-1 所示的系统,能量平衡方程为

$$Q + H_1 = H_2 + W + Q_0 \quad (1-30)$$

熵方程为

$$S_1 + \frac{Q}{T} + \Delta S_g = \frac{Q_0}{T_0} + S_2 \quad (1-31a)$$