

163774

Tk123
104

高等学校教材

焓方法及其在火电厂中的应用

华北电力学院 王加璇 张树芳 合编

水利电力出版社



京电力大 00194042

(京)新登字115号

高等学校教材

烟方法及其在火电厂中的应用

华北电力学院 王加璇 张树芳 合编

*

水利电力出版社出版

(北京三里河路6号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经营

河北省三河市印刷厂印刷

*

787×1092毫米 16开本 12.75印张 282千字 1插页

1993年11月第一版 1993年11月北京第一次印刷

印数0001—2,200册

ISBN 7-120-01791-7/TK·275

定价5.90元

内 容 提 要

本书是研究火力发电厂方面应用的炯方法的，带有专论性质的教科书。全书共分七章：第一章复习热力学有关基础；第二章讨论炯的基本概念；第三、四两章讨论炯分析的原理与方法；第五章集中介绍炯方法在火电厂典型设备上的应用；第六章讨论炯优化及能量系统优化综合；第七章介绍炯方法的进一步发展——热经济学。

本书主要作为热动类专业高年级学生的选修课程教材，也可作为同专业研究生和在此领域里工作的科技人员和工程技术人员参考书。

前 言

本书是根据热能动力类专业教学委员会热力发电厂教学组讨论和审定的教学基本要求而编写的一本选修课教材。作者是根据多年来在此领域从事教学、科研的经验和积累的资料,并参阅了国内外与此课题有关的专著文献和教科书,按照本课程的基本要求进行的编写的。

全书共分七章。第一章复习热力学有关基础。第二章讲述焓的基本概念,采用从能的分类入手,把重点放到对有序能和无序能的理解上,这样做不仅有利于理解和接受焓概念,而且可在一定程度上把宏观概念与微观理解结合起来,建立清晰的物理形象,有利于对能的本性加深理解。

第三章和第四章主要讲述焓分析的原理与方法。这里采用的方法是先讲清原理,然后再研究方法,所以这两章也是各有侧重的,即第三章侧重讲原理,第四章讲方法。在第五章里讲其应用,结合实例加以巩固。这样安排的目的,在于能循序渐近,逐步深化,便于理出一条线索,并体现理论与实践并重的原则。第六章讨论焓优化和系统优化综合,介绍常用的优化方法。系统优化综合是近年来才被重视起来的,在化工系统,特别是换热器网络等方面,有一些较成熟的技术,其他方面尚无统一的规范性方法,本书主要介绍当前比较成熟的结构系数法。第七章介绍焓方法的进一步发展——热经济学,限于篇幅,只能以焓在热经济学中的应用为主线安排了本章内容。

本书的理论体系和许多具体问题的处理是带有尝试性的,有待于在实践中考验和总结。本书承蒙太原工业大学谢益棠教授审阅,提出了许多宝贵意见,在此深表感谢。由于编者的经验与水平所限,本书涉及内容又是比较新的领域,因此疏漏之处在所难免,热忱欢迎批评指正。

编 者

1991.1

目 录

前 言

第一章 焓方法的热力学基础	1
第一节 热力学的基本概念	1
一、系统	1
二、系统的分类	1
三、系统所处物理状态的描述	2
四、系统状态的改变	4
五、系统与环境的作用	5
六、系统与环境的平衡	5
第二节 热力学第一定律	6
一、第一定律及其一般表达式	6
二、封闭系的能量方程	6
三、开口系的能量方程	7
第三节 热力学第二定律	9
一、熵概念与熵增原理	9
二、过程的不可逆性与能量降等	12
三、不可逆性判据及其范例	13
第四节 热力学的一般关系式	15
一、自由能和自由焓	15
二、麦克斯韦关系式	16
三、比热容的普遍式	17
四、焓、内能与焓的普遍式	18
第五节 化学热力学的基本知识	19
一、多元系的偏摩尔性质	19
二、化学势	21
三、活度、活度系数与理想溶液	24
思考题	25
第二章 焓的基本概念	26
第一节 评价能量价值的标准	26
一、能量形式的分类	26
二、焓是衡量能量质量的普遍标准	28
三、关于焓定义的表述	28
四、关于焓的基本性质	29
第二节 开口系的焓形式分类	30
一、与功传递相关的焓	30
二、与热传递相关的焓	31
三、与质传递相关的焓	33
第三节 物理焓	34

一、物理焓的基本概念	34
二、物理焓的组成	36
三、物理焓的计算	38
四、物理焓在参数坐标上的表示	41
第四节 化学焓	44
一、化学焓的一般概念	44
二、扩散焓	45
三、反应焓与化学焓	50
第五节 封闭系的焓概念	58
思考题	60
第三章 焓分析原理	61
第一节 焓概念的综合讨论	61
一、能量的质与量的综合评价标准	61
二、焓减增效原理	62
第二节 焓分析的基本原理	65
一、能分析与焓分析	65
二、合理用能的原则	66
三、焓损的不等价性	67
第三节 焓参数的坐标图	70
一、 τ - H 图	70
二、焓焓图	71
三、焓焓图	73
第四节 设备性能的评价指标	77
一、热系统的焓平衡及其性能系数	77
二、设备的性能指标	80
思考题	83
第四章 焓分析方法	85
第一节 焓分析方法概述	85
一、焓分析是以焓平衡为基础的热力学分析方法	85
二、焓分析方法的应用范围	85
第二节 焓分析的单元法	87
第三节 基本单元的焓分析	92
一、膨胀过程	92
二、压缩过程	96
三、传热过程	98
四、不同物质流的混合过程	104
五、燃烧过程	105
第四节 焓分析的结构系数法	107
一、结构系数的概念	108
二、结构系数的确定与应用	111
第五节 焓分析结果的展示	113
一、焓分析的汇总表	113
二、Graessmann图示法	113

三、Pie图示法	114
思考题	115
第五章 焓方法在火电厂中应用实例	116
第一节 典型热力设备的焓分析	116
一、蒸汽锅炉的焓分析示例	116
二、汽轮机装置的焓分析	118
第二节 蒸汽动力装置整体焓分析	122
一、简单蒸汽动力装置的分析	122
二、现代蒸汽动力装置的焓分析	124
第三节 具有蒸汽再热的动力装置的焓分析	127
第四节 给水回热动力装置的焓分析	129
一、回热动力装置的性能	130
二、提高回热动力装置性能的途径	132
第五节 具有再热和回热的蒸汽动力装置的焓损计算	135
一、锅炉焓损失	136
二、主蒸汽管道焓损失	136
三、汽轮机装置焓损失	138
第六节 热电联产系统的焓评价	140
一、热电联产系统的热经济收益	140
二、热电联产系统的计算	145
第六章 焓优化及其应用	148
第一节 焓优化概论	148
第二节 换热器的焓优化	148
一、换热器中所进行的过程	148
二、热工质参数的焓优化	151
三、冷工质参数的焓优化	152
第三节 换热器系统的焓优化	155
一、换热过程在 t - H 图上的表示	155
二、换热器系统的焓优化	157
第四节 火电厂回热系统参数的焓优化	161
一、调优依据的分析	161
二、参数优化选择的方法	161
三、N25-35/435机组参数的调优	165
第五节 结构系数法在焓优化中的应用	165
一、热电联产系统优化综合	166
二、热电联产系统中换热器的计算	168
思考题	169
第七章 焓在热经济学中的应用	170
第一节 工程经济学的基本概念	170
一、投资与成本	170
二、资金的时间价值	171
三、设备折旧	173

第二节 最优化与热经济学	174
一、传统分析方法的局限性	174
二、热经济学的诞生与发展	174
三、热经济学的三种基本模式	175
第三节 热经济学会计法及其应用实例	175
一、热经济学会计法	175
二、热经济学会计法的应用实例	177
第四节 热经济学系统分析法及其应用	178
一、热经济学优化设计的一般步骤	179
二、热经济学孤立化优化法	179
第五节 热经济学系统优化综合	183
思考题	185
附录	186
参考书目	193

第一章 焓方法的热力学基础

焓概念和焓方法是经典(宏观)热力学的新发展。经典热力学的一个突出的特点,就是其普适性。它以为数不多的基本概念和从一般原理演绎出来的定律推导出大量的关系式,可以运用于完全不同的物质所组成的系统,解决热工计算问题。焓概念和焓分析方法也正是运用这些基本概念和原理所得出的结果和方法。因此,本章在开宗明意,引出焓概念之前,有必要把经典热力学的基本概念、定义和定律作一扼要的复习和进一步的阐明。同时,还要介绍一些化学热力学方面的基本知识,以弥补所学工程热力学之不足,并为掌握化学焓概念和其焓值计算提供必要的基础。

第一节 热力学的基本概念

经典热力学的基本方法是把所研究的对象与其周围环境划分开,集中研究对象内部的结构特性和物理状态的变化以及它与周围环境的相互作用。因此,热力学研究首先遇到的两个基本概念,就是系统(或叫体系)和外界。

一、系统

系统也叫热力系或热力学系统。它是一个可识别的物质集团,其物理特性和可能产生的作用就是我们要研究的内容。系统总是由边界所包围,包围系统的边界叫做界面,而界面之外的就是外界。系统的划分是很灵活的,完全取决于我们分析问题的目的和任务。系统可以是一个完全独立的体系,也可以是体系的某一局部;可以是一个固定的实体,也可以是一个流动变化着,但被控制着的流体集团。界面也一样,可以是实体,也可以虚设的。这些都反映着热力学方法的灵活性。经典热力学研究系统与外界,只是通过物质的宏观表象,使用的是宏观参量,而不去研究物质的微观结构,这点决定着它的普适性。正因为这样,我们也常把经典热力学叫做宏观热力学。

外界与环境 系统一旦划定,外界与界面也就同时出现了。系统界面以外的物质世界都是系统的外界。外界与环境在一般日常用语中常可混淆,但在热力学术语中,却有严格区别。热力学中常用的“环境”这个术语,是有特定含义的,它是特指自身结构无限大,物理特性处处均匀,当系统与它发生作用时,不会引起其自身参数变化的周围世界。有的教科书上叫做“库”(如热库、功库等等)。这当然是一种假设,但这种假设在系统只占有限空间,而环境却是无限大,且随时能维持其自身的平衡的条件下是符合实际的。这样,我们可以集中精力,把系统作为研究中心。

二、系统的分类

系统有许多类型,按不同的角度,除我们所熟知的一些简单系统外,根据物质组成的不同可分成单元系与多元系、单相系与复相系。这类系统在焓分析中占有重要的地位。

对于一般的系统，还要根据它与环境之间的关系，进行分类，这里有：

封闭系 凡是没有物质穿过其界面的系统，就叫做封闭系或非流动系，有时也叫控制质量。封闭系对外界，虽无物质交换，但却有能量交换。

孤立系 与环境之间既无物质交换，也无能量交换的系统叫做孤立系。一个系统与其外界结合，就形成一个特殊的孤立系，这是大范畴的孤立系，常叫“宇宙”。

根据系统内物质组成及其聚集状态，又可分为：

单元系与多元系 组成物质的化学单元叫做组元，组元与元素不同，它可以是化合物。只含一种组元的系统叫做单元系，而由多组元组成的系统叫多元系。多元素在与环境相互作用时，系统的组成有可能发生变化。

单相系与复相系 相也叫相态，系指物质聚集的状态。一般来说物质都有可能处于气、固、液三种集态。这样，我们就把系统中物质以单一相态存在的系统叫做单相系或均匀系，而把有两种以上的相态同时存在的系统叫做复相系。

顺便也提一下关于纯物质的概念。纯物质是指只含单一化合物，但不必是单一元素的物质。注意不要把纯物质与单相系相混淆，如水与冰在 0°C 时，可成为混合物，它可以是 H_2O 的纯物质，但却不是单相系。

三、系统所处物理状态的描述

要集中研究系统的内部特性，就要描述系统所处的物理状态，或更确切一些叫热力学状态。

热力学状态 系指系统是否会发生热力学过程和热效应的状态，是即时存在的状态。这种状态一般是用热力学状态参数进行描述的。

平衡状态 有时简称平衡态。在外界条件不变的情况下，即使经历较长时间，系统的宏观特性仍不发生变化，此时我们称系统处于平衡状态。在经典热力学中，平衡状态是极其重要的概念，因为经典热力学分析，总是以平衡状态为前提条件，运用能平衡进行分析和计算，实质上是属于静态分析，故曾有人倡议把经典热力学叫做热静力学（Thermostatistics），而把近代兴起的非平衡态热力学叫做热动力学（Thermodynamics）。

当系统处在平衡状态时，必不存在促使变化的因素。这种因素称不平衡势。造成不平衡的因素很多，属于机械力学方面的叫力的不平衡势；属热力学方面的叫热不平衡势；同理有化学的、电磁学的以及密度的等不平衡势；也可以是它们的任意组合。对应着上述各种不平衡势，平衡状态又分成力学（或机械）平衡状态，热平衡状态，化学平衡状态等等。以上所说平衡状态主要指系统与环境之间的平衡，而系统内部也可能存在各种不平衡势，若系统内部不存在这些不平衡势，则系统处于内平衡状态。系统内部的不平衡势表现为各种势场和势梯度，自然界的自发趋势是由不平衡态向着平衡态发展。我们总是利用这种趋势促使变化而做功，可以说“动力寓于不平衡中”。可见平衡与不平衡，对热力学的研究的重要性。

凡事都不是绝对的，平衡状态这个概念也不是绝对的。为了扩大平衡状态这个概念的使用范围，又提出了准静态过程的概念，也就是说既有过程进行，必是非平衡状态，但又要运用平衡态的概念来分析过程的每一瞬间的状况，就设想过程进行得无限缓慢，因而在

每一个点上都视为是接近静态,这样仍可利用平衡状态的概念,来分析过程中发生的状况。

平衡的概念还可以细分,不是说只要是处在平衡状态,就完全一样,平衡与平衡还有差异。这点我们可以用一钢球在重力场作用下,由于所处的位置(支点)不同,而出现的各种不同的平衡状态作些说明。

参看图1-1,钢球处在位置a时,只要受到微弱的扰动,就会失去平衡,而改变其位置;一旦扰动消除,它就会停留在一个新的位置上,这种平衡叫做随遇平衡。钢球处在位置b时,不易受外界干扰;一旦干扰消除,就恢复原位,这种平衡叫做稳定平衡。钢球在位置c时,只有微弱干扰下,产生位移后能够恢复原位,干扰大到一定程度后,就不能恢复了,这种平衡叫做亚稳定平衡。钢球在位置d时,极弱的扰动都会使它失衡,而且干扰消除后不可能复原,这种平衡叫做不稳定平衡。以钢球的稳定程度来作说明,只是为了直观易懂,其实各种平衡大致都有这些程度不同的差别。所幸热力学中讲到的平衡,包括焓分析中所遇到的,绝大多数为稳定平衡或亚稳定平衡。

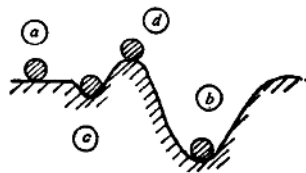


图 1-1 四种不同的平衡状态示意图

热力学参数 通常也叫状态参数,是描述热力系所处状态的物理量。热力学参数大致可分基本参数和导出参数两种,前者可以直接测量而得,如温度、压力等;而后者一般不能测得,只能用基本参数依据其关系式推导出来,如内能、焓、熵等。本书所研究的焓也是热力学参数,但从严格的定义上讲,它不属于状态参数。状态参数,不论是基本的还是导出的,都只取决于系统所处状态,而与达到这一状态的路径无关。这一特性在数学上表

现为其全微分的循环积分等于零,即 $\oint dx = 0$ 。焓参数则不仅取决于系统本身,而且取

决于环境(即所设定的基准态),因此,它是系统与环境共有的参数。有人称焓参数为“势参数”,因为它代表能促使做功的势,或叫功势(Work Potential)。

在这里顺便提一下功与热。因为常云“系统能做多少功”、“系统内含多少热”,因而出现把功与热也看成状态参数的误解。事实上功与热都不是状态参量,而是系统与系统之间和系统与环境之间,能量传递与转移的一种过程量,是能量传递的两个最基本的形式。当然还有物质转移和动量转移等,但从热力学和焓分析的角度看,我们主要研究功与热的形式,故曰基本形式。它们都是过程量,与过程的路径有关,这点必须与状态参数严加区别。它们都是系统在一定条件下,通过界面而传输的能量,而不是系统所持有的能量。功与热之间又有区别,仅由温度差所引起的能量传递为热;由于温差之外的原因引起的系统与环境之间的作用,按照经典理论所说的能举起重物,并能根据重物的质量与行程而确定其数量的为功。

广延参数、强度参数与比参数 状态参数的数值在均匀系中与其物质质量无关的参数叫做强度参数,这类参数不具有可加性,它在均匀系中处处相等,如温度、压力等。它们常常代表着能级品位,决定着能的质量。相反,参数的值在均匀系中,与其物质质量或容

积有关而成比例者，则为广延参数，它们具有可加性，在数学上表示为

$$X = \sum_i x_i \quad (1-1)$$

式中 X ——广延量；

x_i ——某一子系统的同名广延量。

因为广延量与物质的质量多少有关，因此，质量不同的物质构成的系统之间不便比较。为统一标准，常用其单位质量中所占数量作为参数值，这个值就叫做比参数，如比容、比熵等。习惯上，以大写字母表示其总值，而以小写字母代表其比参数，如以 V 表示总容积，以 v 表示其比容， $v = \frac{V}{m}$ 。推广到任意广延参数，可记为

$$z = \frac{Z}{m} \quad (1-2)$$

涉及到化学过程时，常用摩尔作量的单位，因此有比摩尔参数，以 $\bar{z}$ 记之，如比摩尔容积为

$$\bar{v} = \frac{V}{n} \quad (1-3)$$

式中， n 为总摩尔量。推广到一切广延摩尔参数，则有

$$\bar{z} = \frac{Z}{n} \quad (1-4)$$

系统的热力学状态是以状态参数来描述的，那么多少个参数才可确定一个状态呢？这应由系统的性质决定，其规律由状态原理来表述。

系统的状态原理 确定系统的一个平衡状态所需要的独立参数的数目等于系统的可逆功型加一。所谓可逆功型就是系统能以功的形式传递能量的途径，它取决于系统所包含的物质特性。如物质是可压缩的流体，并具有磁性，则其功型将与两个方面有关，这就是压力变化所引起的容积变化的膨胀功和交变磁场引起磁力变化可能产生的功，故此系统具有两个可逆功型，需三个独立参数来描述。一般热力学和焓分析中，电效应、磁效应以及表面张力效应等，常不是主要研究内容，因此往往可以忽略。我们把这类物质叫做简单可压缩物质 (Simple compressible substance)。因此由这类物质所构成的系统，若不涉及到化学反应，其状态仅由两个独立状态参数就可确定。如无特殊说明，本书所涉及的都是简单可压缩系统。

状态方程 在平衡状态下，系统的某一参数与独立于它的另一参数之间，有着确定的联系，可用数学方程式表达，此式就是状态方程。最简单的状态方程就是理想气体状态方程，它是温度、压力和比容三者之间的关系的表达式。

四、系统状态的改变

系统即使处在稳定平衡状态，一旦外界条件改变，也会使其平衡状态破坏，而引起状态变化。可以说，热力学和焓分析的重要任务，就是要研究这些变化和促使这些变化的条件。

过程 系统状态变化，总是由初始的平衡态，通过一系列的中间状态，而到达某一最终状态——新的平衡态，这种变化过程就称为热力过程，简称为过程。

准静态过程 在讲平衡态时，我们已经提到过这个概念。概言之，平衡与过程是一对矛盾。因为平衡意味着静态，而过程又是状态变化，是动态。热力学分析是研究变化即研究过程的，但它又需以平衡状态为前提。这对矛盾的解决，就要靠想象，把过程视为无限缓慢的，这样我们才可能把分析的每个状态点视为相对的静态。实现准静态的条件有二：一是引起状态变化的不平衡势应该无限小；二是过程进行得无限缓慢。实际上这两条是一致的。好在经典热力学是不考虑时间的，把过程进行的时间延长至无限，这两个条件都可以满足，那就是把一个有限的不平衡势，想象中划成无穷多的梯级无限小的不平衡势，过程也就在这些无限小的不平衡势推动下无限缓慢地进行。

可逆过程 一个过程进行之后，能使系统与环境都不留痕迹地恢复到原点，这种过程就叫做可逆过程。反之，过程进行之后，留下不可恢复的痕迹，使过程不可能再恢复到原点，这种过程就是不可逆过程。不可逆过程留下的永久性痕迹，表现为熵的增加，而形成不可逆损失，在焓分析中就是焓损失。所以可逆性与不可逆性是我们进行焓分析的重要依据。传热过程中的有限温差、流动过程中的摩擦阻力所形成的压损、电流流动中的电阻、机械过程的非弹性变形、磁路中的磁滞或极化滞后等现象都是过程的不可逆性的体现。所以不可逆性是一切过程所具有的普遍性的特点。

循环 一个系统经历了若干过程，最后又回到了原点（不是沿过程原路，回到原点）而形成了一个封闭过程叫做循环。如果构成循环的过程都是可逆的，则为可逆循环。

五、系统与环境的作用

除孤立系外，一切系统都可能与环境发生作用。所谓发生作用系指交换物质、功和热，即通过系统的界面传递物质和能量。我们曾定义过环境，并提出“库”的概念，现在我们分别讨论一下各种库的含义。

热库或热能库 (Thermal Energy Reservoir) 它是这样的实体：具有固定的容积，处于稳定的平衡状态，具有无限大的热容量，无论向它输入或从它汲走多少热量都不会引起它的温度变化。其唯一作用是吸收或送给系统热量。

机械能库 (Mechanical Energy Reservoir) 它是一个存贮有序的机械能的实体，如存贮势能和动能。在其中进行的一切存贮、接受和释放能量的过程，都不会引起它自身的变化。

物质库 (Mass Reservoir) 它可设想为一个大的刚性的绝热容器，内含固定化学成分和热力学特性的物质，因其容积是无限大的，因此，存入和取出任意有限量的物质，都不会改变其密度和强度特性。物质排入和取出都是准静态过程。

六、系统与环境的平衡

系统与环境相互作用时，我们总是把环境视为无限大的能库和物质库，它们只会被动地响应系统与它们交换物质和能量，从而获得做功和热效应的目的。系统与环境发生作用的驱动力为两者之间的不平衡，一旦这种不平衡条件消失，过程也就停止，这时系统与环境之间达到平衡。根据平衡达到的程度，有两类平衡：

非约束平衡 系统自身完全处于平衡态, 与环境之间不存在任何一种形式的不平衡势。非约束平衡态也叫寂态。寂态的概念在焓分析中十分重要, 因为它是焓值计算的起点。

约束性平衡 如果系统与环境之间, 只达到了热平衡和机械平衡, 即与环境只有相同的温度和压力, 其它不平衡势依然存在, 这种平衡叫做约束性平衡。约束性平衡态也叫物理寂态。约束性平衡的概念是Bosjakovič于1965年提出来的, 它对于区分物理焓与化学焓的概念的建立, 起了重要的作用。

第二节 热力学第一定律

一、第一定律及其一般表达式

热力学第一定律是能量守恒定律在热力学上的应用, 所以它是最基本的普遍定律, 可简述为: 孤立系统内的能量可以传递或不同形式之间相互转化, 但在数量上必然守恒。这是在热力学研究中必须首先遵守的定律。

热力学第一定律给我们提供了热力计算的基础, 因此, 它必须有定量描述的数学表达式, 本质上就是能量平衡方程式。能量方程的具体形式因系统的类型而异, 但不论什么具体形式, 它总是宏观量的方程, 只着意考察系统通过界面与环境发生的作用, 而不去留心其内部变化的细节。

第一定律的一般表达式 设由无穷多微元过程组成一循环。在每个微元过程中, 系统吸收热量 dQ , 对外做功量 dW 。由于完成一个循环后, 所有的状态参数变化均为零(回到原点), 因此我们有

$$\oint dQ = \oint dW$$

或

$$\oint (dQ - dW) = 0 \quad (1-5)$$

由于式(1-5)中, 括号内项的循环积分为零, 故必是某一态函数的全微分。这个态函数即系统的内能, 以 E 表示, 则

$$dE = dQ - dW \quad (1-6)$$

式(1-6)就是热力学第一定律的一般表达式。它说明: 当系统经历一个循环时, 由环境输入的热量与系统输出的功的差, 等于系统内部能量变化。系统内部能量简称为内能。

二、封闭系的能量方程

假定封闭系处在整体宏观运动中, 则系统的能量变化将包括内能变化 dU 、动能变化 dE_k 和势能变化 dE_p 三部分之和, 即

$$dE = dU + dE_k + dE_p$$

代入式(1-6), 得

$$dU + dE_k + dE_p = dQ - dW \quad (1-7)$$

式(1-7)就是封闭系的能量方程。

如果所研究的系统为静止的, 则 $dE_k=0$, $dE_p=0$, 式(1-7)可简化为

$$dU=dQ-dW \quad (1-8)$$

或

$$dQ=dU+dW \quad (1-9)$$

式(1-8)和式(1-9)都是静止的封闭系的能量方程。在以后的讨论中, 如无特殊说明, 所有的封闭系均指这种系统。

式(1-8)的左侧表示系统净增加的能量, 其来源为环境, 因此, 环境必有一数量相等方向相反的能量变化, 记为 ΔE_{sur} , 而

$$\Delta E_{sys} + \Delta E_{sur} = 0 \quad (1-10)$$

若把系统和环境做整体考虑, 则形成一个大的孤立系, 式(1-10)正说明, 孤立系内发生状态变化时, 其能量变化为零。因此, 式(1-10)也是热力学第一定律的另一种表达式。

封闭系对外做功是通过容积变化进行的, 所做的功叫做膨胀功。任意微元可逆过程都可写做

$$dW=pdV \quad (1-11)$$

所以当封闭系经历一微元可逆过程时, 式(1-9)也可写成

$$dQ=dU+pdV \quad (1-12)$$

通常做功的系统是处在有压力 p_0 的环境中, 系统所做膨胀功将消耗一部分能量以推开环境的压力, 扣除这部分能量后, 才是系统向外输出的可利用的功, 即有效膨胀功, 以 W_{eff} 记之。

$$\begin{aligned} dW_{eff} &= pdV - p_0 dV \\ &= (p - p_0) dV \end{aligned} \quad (1-13)$$

将式(1-13)代入式(1-12), 可得有有效功表示的能量方程式:

$$dQ=dU+dW_{eff}+p_0 dV \quad (1-14)$$

以上讨论的各能量方程, 均可写成它们的有限形式。

三、开口系的能量方程

如图1-2所示的开口系内, 在物质流动过程中, dt 时间内进入系统的质量为 dm_i , 流出系统的质量为 dm_e , 系统内质量的增值为 dm_{sys} , 并且

$$dm_{sys} + dm_e = dm_i$$

质量变化有可能容积也同时变化, 这时系统对外做膨胀功 dW , 同时还做轴功 dW_{sh} 。微元质量 dm_i 进入系统时, 从其后面的流体得到排挤功 $dm_i p_i v_i$, 而 dm_e 流出系统时, 又向其前面的流体给出排挤功 $dm_e p_e v_e$ 。因此在 dt 时间内, 系统对外所做流动功为

$$dm_e p_e v_e - dm_i p_i v_i$$

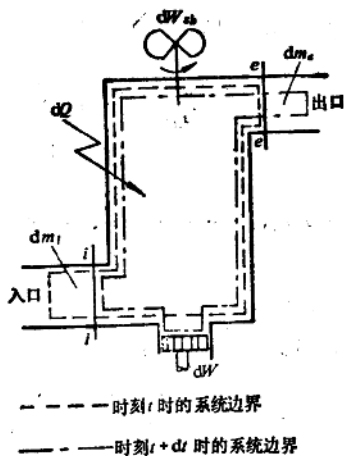


图 1-2 开口系流动示意图

系统对外所做的总功为

$$dW_{\text{sh}} + dw + dm_e p_e v_e - dm_i p_i v_i$$

此外, 开口系从环境获得热量 $\bar{d}Q$, 其内能增加 dE_{ii} 。入口处单位质量具有的动能和势能分别为 $\frac{1}{2}C_i^2$ 和 $g_z z_i$, 出口处为 $\frac{1}{2}C_e^2$ 和 $g_z z_e$ 。综合列举的各项, 得开口系的能量平衡方程:

$$\begin{aligned} dQ - dW_{\text{sh}} - dW = dE_{ii} + dm_i \left[(u_i + p_i v_i) + \frac{1}{2} c_i^2 + g_z z_i \right] - dm_e \\ \times \left[(u_e + p_e v_e) + \frac{1}{2} c_e^2 + g_z z_e \right] \end{aligned} \quad (1-15)$$

我们知道 $h = u + pv$, 代入式 (1-15), 得

$$\begin{aligned} dQ - dW_{\text{sh}} - dW = dE_{ii} + dm_i \left(h_i + \frac{1}{2} c_i^2 + g_z z_i \right) - dm_e \\ \times \left(h_e + \frac{1}{2} c_e^2 + g_z z_e \right) \end{aligned} \quad (1-16)$$

如果进入系统为多股物流, 发生作用的也是多个热库, 则

$$\begin{aligned} \sum_j dQ_j - dW_{\text{sh}} - dW = \sum_{i=1}^n dm_i \left(h_i + \frac{1}{2} c_i^2 + g_z z_i \right) - \sum_{i=1}^n dm_i \\ \times \left(h_i + \frac{1}{2} c_i^2 + g_z z_i \right) + dE_{ii} \end{aligned} \quad (1-17)$$

以 dt 通除式 (1-17), 并以流率形式表示各量, 得

$$\begin{aligned} \sum_j \dot{Q}_j - \dot{W}_{\text{sh}} - \dot{W} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \left(h_i + \frac{1}{2} c_i^2 + g_z z_i \right) - \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \\ \times \left(h_i + \frac{1}{2} c_i^2 + g_z z_i \right) \end{aligned} \quad (1-18)$$

式 (1-18) 为具有不稳定流动开口系能量方程的最一般形式, 它囊括了开口系的各种具体情况。因此各具体情况能量方程都可以由此最一般的形式经程度不同的简化而得。如式 (1-16) 为单股物流进出系统, 系统与单热库交换能量的简化形式, 此式也可以用式 (1-18) 的形式写出:

$$\begin{aligned} \dot{Q} - \dot{W}_{\text{sh}} - \dot{W} = \frac{dE_{ii}}{dt} + \dot{m}_e \left(h_e + \frac{1}{2} c_e^2 + g_z z_e \right) \\ - \dot{m}_i \left(h_i + \frac{1}{2} c_i^2 + g_z z_i \right) \end{aligned} \quad (1-19)$$

在实际工程中, 常见的是物流参数与流速均不随时间变化的稳定流动的情况, 这时

$$\dot{W} = 0, \quad \frac{dE_{ii}}{dt} = 0, \quad \dot{m}_e = \dot{m}_i$$

式 (1-18) 可简化成

$$\dot{Q} - \dot{W}_{12} = \dot{m} \left[(h_2 - h_1) + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g_z (z_2 - z_1) \right] \quad (1-20)$$

再忽略物流的宏观动能与势能的变化, 式(1-20)又简化为

$$\begin{aligned} \dot{Q} - \dot{W}_{12} &= \dot{m} (h_2 - h_1) = 4\dot{H} \\ \text{即} \quad \dot{Q} &= 4\dot{H} + \dot{W}_{12} \end{aligned} \quad (1-21)$$

这就是常见的稳定流动开口系的能量方程, 其微元形式为

$$dQ = dH + dW_{12} \quad (1-22)$$

第三节 热力学第二定律

热力学第一定律是非常重要的基本定律, 但是只有第一定律, 许多基本问题还不能回答。对焓分析来说, 第二定律尤显得重要, 因而人们常把焓分析、熵分析以及损失功分析叫做热力学第二定律分析。第一定律只涉及能的量上的守恒性, 而未涉及能的质的方面, 不能回答过程的进行方向, 以及能量转换的可能深度。事实证明, 只从能的数量平衡上分析问题, 而忽视能在质上的差别, 得不出全面而确切的结论。只有综合运用第一定律和第二定律, 才能更正确、更科学地揭示能的本质, 才能更好地利用能源, 从而对各种能量系统作出正确的分析。第一定律未能回答的问题, 第二定律作出了回答。第二定律的基础是沙地·卡诺所奠定的, 恩格斯在评价卡诺的研究时说: “沙地·卡诺已经探讨到问题的底蕴”, 而集其大成者是克劳修斯。鲁道夫·克劳修斯在150多年前导出熵参数, 建立起热力学体系, 迄今仍是热力学和焓分析的基础, 而熵参数便成为核心内容, 焓这个评价能量价值的物理量也是以熵参数为基础导出的。

一、熵概念与熵增原理

在经典热力学中, 熵是由克劳修斯所导出的积分式来定义的, 即

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1-23)$$

式中, dQ 为系统从温度为 T 的热库中, 可逆地汲取的微元热量。这里特别强调可逆, 因为只有可逆过程才有上面的等式。涉及到熵的性质, 我们应该再指出以下两点:

(1) 熵是状态参数, 它可以用来描述和规定系统所处的状态。虽然熵作为状态参数不像温度和压力等那么直观易懂, 但它却是一个很重要的状态参数。

(2) 正因为熵是状态参数, 所以当系统经历一过程后的熵变, 只与过程的初终态有关, 而与过程所经历的路径无关。因此, 任一不可逆过程中系统的熵变, 可以通过与它具有相同的初终参数的可逆过程计算。

熵的物理意义 熵是无序性的度量, 是紊乱程度的表征。对于气体和一般流体来说, 它是分子热运动的混乱程度。

可以设想, 在体积不变的条件下将系统冷却, 就得不断地从系统中取走热量, 按式(1-23), 系统的熵就不断减少, 系统内的分子也随之变得有序起来。如果系统是由气体