

高等学校教材



动力工程热经济学

华北电力学院 王加璇 张恒良 合编

水利电力出版社

(京)新登字115号

内 容 提 要

本书是介绍在动力工程方面应用的热经济学、带有专论性质的教科书。全书共分八章,前三章主要讲热经济学的热力学与经济学的两个基础;从第四章至第八章依次介绍几个不同模式热经济学的基本原理和思路、所用数学方法上的特点及具体应用。这是迄今为止在我国第一本系统介绍热经济学的书。

本书主要作热能动力类专业高年级学生与研究生的选修课教材,也可作在此领域从事研究工作的科研人员、工程技术人员的参考书。

高 等 学 校 教 材 动力工程热经济学

华北电力学院 王加璇 张恒良 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·各地新华书店经售

北京市朝阳区小红门印刷厂印刷

*

787×1092毫米 16开本 12印张 270千字

1995年5月第一版 1995年5月北京第一次印刷

印数 0001—1270 册

ISBN 7-120-02275-X / TK·310

定价 6.90 元

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选修课教材。由于近年来热经济学得到迅速的发展,所以本书所总结的内容远超出原定的教学基本要求。编写过程中几更其稿,以期收入热经济学的当代最新发展,作者认为这是作为一本选修课教材所必要的。当然既是教材必须注意给出巩固的基本理论、基本知识和基本技能,在编写过程中作者力求将材料新与基础牢这两个方面有机结合以体现教材的特点。

全书共分八章,第一章为热力学基础,第二章为经济学基础,第三章专论能源定价问题,从第四章至第八章每章专论一个模式的热经济学,这样编排既使全书能很好地连贯,又使各章之间保持相对的独立性,以使用作教材时可根据学时与学生情况灵活安排与取舍。在介绍每种模式的热经济学时,总是从其基本理论与思路讲起,讲清所使用的数学模式与特点,以及其实际应用。热经济学作为一门交叉学科技术,特别注重方法论的研究。这不仅是一般思维逻辑的方法论,而且是每种不同模式本身在具体处理复杂问题时所使用的方法论。第七章总结的西班牙Valero等人在烟成本理论的基础上发展的符号(矩阵)模式烟经济学及其扰动理论,基本上把它以前的各种模式的热经济学进行了概括与总结,纳入了其理论体系,本书把它编在第七章也能起到总结性的作用。而第八章所介绍的烟技术经济模式的热经济学,基本上总结前苏联布罗章斯基的热经济学,别具自己独特的风格,考虑到长期运用技术经济比较方案的我国工程技术界可能会易于接受其模式,因此专作一章于书的最后进行介绍。

本书由王加璇全盘编排,张恒良编写第二、三、四、五章的初稿,王加璇编写绪论及第一、六、七、八章,并进行了全书编排的几次更动与统稿。承蒙清华大学朱明善教授审阅,提出了许多宝贵意见,热力发电厂教学组也多次讨论大纲,在此深表感谢。由于编者的经验与水平所限,书稿字数又有规定,而本书内容又是较新的领域,因此疏漏不妥之处在所难免,热忱欢迎批评指正。

编 者

1994. 1.

目 录

前言	
绪论	1
第一章 热经济学的热力学基础	4
第一节 热力学的基本概念	4
第二节 热力学第一定律	7
第三节 热力学第二定律	10
第四节 热力学一般关系式	12
第五节 化学热力学的基本知识	15
第六节 焓的基本概念	20
第七节 物理焓与化学焓	22
思考题	28
第二章 热经济学的经济学基础	29
第一节 经济学的一般概念	29
第二节 工程经济分析的一些基本概念	36
第三节 工程技术方案经济比较的一般法则	43
第四节 工程技术方案的经济评价	47
思考题	49
第三章 关于能量定价问题	51
第一节 能量的价格化及定价中的问题	51
第二节 能量的热经济学定价	53
第三节 热经济学成本方程	54
第四节 在系统的不同部位焓的不等价性	56
第五节 热经济学成本分摊法	57
第六节 成本与价格的关系	61
第七节 边际价格和影子价格	62
思考题	63
第四章 会计模式热经济学	65
第一节 会计法的一般原则	65
第二节 会计统计法对简单系统的分析	66
第三节 划分子系统的原则	69
第四节 复杂系统的计算	75
第五节 会计法在热工分析与决策方面的应用	77
思考题	85
第五章 优化模式热经济学	87
第一节 概述	87
第二节 热力系统优化的一般形式	87

第三节	拉格朗日乘子热经济学优化方法	92
第四节	正多面体直接优化方法	99
第五节	热经济学孤立化的优化原理	107
思考题		110
第六章	结构系数模式热经济学	111
第一节	概述	111
第二节	结构系数法的基本原理	111
第三节	结构系数法的应用实例	117
第四节	结构系数模式热经济学优化	121
第五节	结构系数模式热经济学优化的实例	126
思考题		130
第七章	矩阵模式热经济学	131
第一节	概述	131
第二节	关于烟成本的概念	133
第三节	关于符号烟经济学	134
第四节	关于热经济学成本	147
第五节	烟成本分析中的扰动理论	153
思考题		163
第八章	烟技术-经济模式热经济学	164
第一节	概述	164
第二节	ETE优化中的目标函数	165
第三节	烟技术-经济优化方法	174
第四节	多目的系统的费用分摊	176
第五节	考虑生态因素的热经济学	181
思考题		184
参考文献		186

绪 论

热经济学又叫炯经济学,是一种把热力学分析与经济因素统一考虑的交叉学科。它是在炯分析的基础上发展起来的,又为炯方法进一步实用化开辟出一条新途径。一般来说,对一个工程系统的技术方案的最最终决策,除了技术上优越,还必须是经济上合理,炯分析可以给出技术上最优化的方案,提供技术决策的参考,而热经济学分析却能兼而考虑技术与经济两方面的因素进行优化,提供技术经济决策的依据。长期以来随着工程技术的发展和庞大而复杂的工程系统的出现,人们就探求对这类热力系统和能量系统进行分析设计的新方法,热经济学正是这种新技术和新方法。因为它是以炯分析为基础,综合运用工程经济学、系统工程学及最优化技术等学科的新发展而产生的全新的技术,所以它特别适用于上述这些大型的复杂的工程系统的分析与设计。我们这里使用的“工程系统”这个术语包括了能量系统、化工系统以及有能量传递或转换的各种系统。用热经济学优化方法所得到的能量系统的用能和投资方案已经被证明,而且会越来越多地被证明,具有重大的经济效益和社会效益。近年来热经济学的发展除向着其自身完善的深度发展外,又出现了与更多因素结合的趋势,首先是与环境保护悠关的生态平衡的结合。

热经济学的基本思路是把要分析的系统放到两个环境中去进行考察:一个是物理环境,描述这个环境的参量为热力学的物理量,如温度、压力和化学势等;另一个环境则是经济环境,描述这个环境的参量是一系列的经济信息,如价格、成本和利润等。物理环境是自然环境,受着能量守恒等一系列自然定律的约束;经济环境虽不受这些自然定律的约束,但要遵循一切经济规律而不能违反。所以这是两个不同质的环境。从这样的基本思路出发,就可以建立起热经济学的基本概念,并运用和发展它。

自从热经济学问世之后,迄今我们已有了三种分析能量系统的基本工具和方法,这就是能量分析法、炯分析法和热经济学分析法,这里不妨将这三种基本方法做一个概略的比较(见表0-1),对于掌握和运用它们不无好处。

热经济学发展的历史不长,但其基础——炯分析的历史却可以追溯得很远。早在上世纪末,Gibbs(1873年)、Gouy(1889年)和Stodola(1898年)就分别提出了能的可用性及能的质量的概念。本世纪30年代,美国的Keenan提出Availability函数,德国的Bošnjaković提出做功能力(technische arbeitfähigkeit)函数。50年代南斯拉夫的Rant提出了Exergie的术语统一了炯的名称,使炯分析逐步奠定了基础。50年代末在美国诞生了热经济学,那时只能说还处在萌芽状态,直到60年代中期才初步形成了体系。但是它的诞生正处在美国能源价格相对于设备的一次投资过分低廉的时代,人们并不重视采用更完善的方法去提高能量利用的效率和效果,所以它诞生的初期并未受到重视,只停留在一些学者们发表文章进行理论探讨的阶段。发生在70年代初的席卷全球的“能源危机”,使能源变成举世瞩目的问题,热经济学才与炯分析一道,从单纯的学术探讨跨进了工程应

表 0-1

三种分析方法的对比

分析方法 对比项目	能 量 分 析 法	焓 分 析 法	热 经 济 学 分 析 法
理论基础	热力学第一定律 能平衡	综合运用热力学第一和第二定律 焓平衡	综合运用热力学分析原理与经济学理论和方法相结合的技术
评价能量过程的 准则	能量利用率 $\left(\frac{\text{有效输出的能量}}{\text{输入系统的能量}} \right)$	焓 效 率 $\left(\frac{\text{有效利用的焓}}{\text{系统消耗的总焓}} \right)$	给出的结果为经济量纲的量,可直接用于方案比较和决策
涉及的环境	无环境问题,只涉及参数计算的基准态	只涉及一个物理环境	除物理环境外,还涉及经济环境
分析方法的实质	能量在数量上的平衡	既考虑能的量,更重视能的质,追求能级品位的最佳匹配	综合运用热力学原理与经济学准则,追求经济效益的最佳效果
缺欠或目前尚存在的问题	只注重能的数量而忽视其质量,因而不能确定不同能量品位的价值,不能正确地指导合理用能,也不能正确地指出系统内节能潜力的所在	合理地解决了质与量并重地分析能量系统的问题,但只能给出焓损的原因、分布和数量,而不能给出确切的焓价、焓成本以及成本形成的规律,未涉及经济因素,因而其计算结果只能提供方案选择的参考	解决了前两种方法的局限性,但目前还在发展,出现了很多模式,这些模式都有待于进一步完善,特别有待于在工程实践中推广和应用

用的领域,并随着人们的节能意识的增长而得到长足发展。

焓分析传入我国较晚。1957年,当时东德的Elsner教授来华讲学,首次系统地介绍了焓概念及焓分析,但是较大规模的理论研究还是由70年代末和80年代初开始的。在80年代里,热经济学也传入我国,伴随着我国科学春天的来临在我国生根发芽,当前发展的势头是很好的。在这一时期里,无论是在焓分析还是在热经济学方面都有了一些突破性的发展,只要我们坚持不懈、脚踏实地地作出努力是会赶上世界的步伐的。当前的主要问题还是如何尽快地从学术探讨推广到工程应用,使学术研究的成果尽快地转化为生产力,从而使热经济学得到更深入的渗透和广泛的传播。本书出版的直接目的是为高校热能动力类专业学生提供一份选修课教材,其终极目的也是为热经济学在我国的传播和应用做出应有的贡献。

热经济学还在发展中,各种新的模式还在不断地出现,以下几方面的问题尚需进行深入的研究,供有志于研究者参考。

(1) 关于能量定价的问题。这是热经济学的核心问题,也是一个十分复杂的问题,首先是以能定价还是以焓定价的问题,从动力工程发展的历史,一直是以能定价,因为当时热力学第二定律分析主要是焓分析,尚未发展起来。以能定价是自然的事情,但早在本世纪30年代,美国东部地区建立起很多热电联产厂,如何确定供出的蒸汽的价格,正确解决热电成本分摊就成为问题,多数工程师都主张以能定价,即以消耗的热量来定价。而当时麻省理工学院教授Keenan力主以“损失功率”(lost kilowatts)来定价,即主张以汽轮机中抽汽供热而少发出的电功率定供出蒸汽的价格,这实际上就是以焓定价的先例。其后

很多人论证了以焓定价的正确性,但是这个问题迄今尚不能说已经彻底解决了,本书在第三章里还要专门讨论此问题。其次是给由系统划分出的子系统的焓流定价的问题,目前还是两种作法:一是在子系统的边界上定价,另一种则是在子系统中焓流的实际部位定价,究竟哪个更正确也是值得深入研究的,关于能源定价还有其它方面的问题,在第三章里详述。

(2) 关于热经济学优化的问题。随着热经济学的发展出现了若干不同模式的优化,如代数模式、微分模式、热经济学孤立化模式、结构系数模式及矩阵模式,各有自己的优点,但也都不同程度地存在一些缺欠与问题。

(3) 关于热经济学系统优化综合的问题。这是刚发展起来的新领域,目前只在换热器网络及蒸发器网络方面有了一些较成熟的方法,然而就整个能量系统的优化综合,尚无一种规范的方法。

(4) 关于热经济学边界条件的问题。这是焓的价格化和热经济学优化的必要条件。通常在代数模式的焓优化中,总会出现方程组不能封闭或矩阵模式中矩阵不能满秩的问题,这就需要建立补充方程,因而需有边界条件,以边界条件来建立补充方程,遇有分支焓流时需有分支分配比例的条件来建立补充方程,所有这些条件都不是任选的而与生产过程及其目的产品密切相关。

(5) 把焓流-现金流平衡式应用于实际耗能系统的评价问题。研究热经济学的目的在于指导实践,这里有若干问题有待于深入探讨。

(6) 热经济学决策方法的研究。

(7) 制定各种焓成本的准则问题。

(8) 把高科技引入热经济学分析。

当然还有一些其它的问题。我们在开宗明义的绪论里把这些问题摆在读者们面前,除强调热经济学里这些问题的重要性外,同时还要使读者们了解热经济学毕竟是新兴的学科,它还在成长着,并非一切都很完善了,提出这些问题与读者们共同探讨。而不是把写进教材里的东西都看成是一成不变的成方。何况通过这些问题使读者们了解本学科发展的边缘,以引起进一步研究的兴趣,为使热经济学进一步完善而共同努力。

第一章 热经济学的热力学基础

正如我们在绪论中所说的,热经济学是把热力学分析,主要是热力学第二定律分析与经济学考虑相结合的交叉学科。因此,要掌握这门新学科,必须具备两个方面的基础,即热力学基础和经济学基础,并能熟练地运用现代最优化技术。为此,我们在第一章里安排热经济学所需要的热力学基础,第二章讨论经济学基础。关于能量定价问题是热经济学中的重要问题,因此专设第三章来讨论。

本章虽然以讲热经济学所需要的热力学为主,但对其一般内容也将作一些概略的复习,以保证所学知识的连贯性,并期取得温故而知新的效果。

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,而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,热力学研究中首要的一对基本概念,就是系统(或叫体系)和外界。

一、系统

系统也叫热力系和热力学系统。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,就是我们要研究的对象。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,完全取决于分析的目的和任务。系统可以是独立的,也可以是体系的某一局部;可以是固定的实体,也可以是流动变化着而被控制着的流体集团。界面也一样,可以是实体,也可以是虚拟的。这些都反映着热力学方法的灵活性。经典热力学在研究系统与外界时,只是通过物质的宏观表象作依据,使用的参量是宏观的,而不管其微观结构。这点决定着它的普适性。正因为这样,经典热力学也常叫做宏观热力学。

系统一旦划定,外界与界面也同时确定了。界面以外的物质世界是系统的外界。外界与环境在日常用语中可能被混淆,但在热力学术语中必须严格区别。环境是有特定含义的,它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。

当然,环境的这种定义是带有假设性质的,但是这种假设是符合实际的,因为系统只占有限空间,而环境却是无限大的,并能随时维持其自身的平衡。有了这样的前提,我们便可以集中精力把系统作为中心来研究。

从不同的角度对系统可进行各种不同的分类。比如根据系统与环境之间的关系,可分成封闭系、孤立系、开口系(流动系);根据系统的物质组成,可分成单元系与多元系;根据系统内部物质组成与其聚集状态,又可分成单相系与复相系。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。多元系在与环境相互作用时，其组成有可能发生变化。

二、系统所处物理状态的描述

要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，叫做热力学状态。

所谓热力学状态，系指即时存在的状态。这种状态一般可用热力学状态参数进行描述。

有一个热力学状态非常重要，就是平衡状态或叫平衡态。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，就意味着系统处于平衡态。在经典热力学中，平衡态是极为重要的概念，因为经典热力学分析总是以平衡状态为前提条件的。运用平衡态进行分析实属静态分析，故曾有人倡议把经典的平衡态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)。

但是利用平衡态热力学去分析热力过程时出现了矛盾，过程意味着变化，变化属于动态，既是动态即偏离平衡，但分析的前提条件又必须是平衡状态。因此，出现了准静态过程的概念，即想象过程进行得非常缓慢，所以在每个瞬间的过程点上仍可视为平衡状态，从而仍可运用平衡状态的分析方法进行分析。

平衡状态的破坏，必然存在促使其变化的因素，称为不平衡势。造成不平衡的因素很多，属于机械力学方面的叫做力的不平衡势，属于热力学方面的叫做热的不平衡势。同理又有化学的、电磁学的以及密度的等等不平衡势，也可以是它们的任意组合。相应于这些不平衡势，平衡状态又可分成力学（或机械）平衡状态、热平衡状态、化学平衡状态等等。除系统与环境之间的平衡外，系统自身的内部也会存在各种不平衡势，而引起各相应的内不平衡状态。若系统内部全不存在这些非平衡势，则系统处在完全的内平衡态。

平衡概念是相对的，其平衡的程度还有所不同，因而还可以细分成随遇平衡、稳定平衡、亚稳定平衡、不稳定平衡等，图1-1所示的位置1、2、3、4就对应上述4种平衡状态。用钢球所处位置来解释平衡的稳定性只是个比喻，因为它很直观，易于帮助我们建立不同的平衡状态的概念。所幸我们在热力学中所遇到的，绝大多数是稳定或亚稳定的平衡态。



图 1-1 四种不同的平衡状态的示意图

描述热力学状态的参数叫做热力学参数，也叫状态

参数。工程热力学中常用的状态参数大致上有六个，分成两种：可直接测量的，如温度、压力、比容等，叫做基本状态参数；不能直接测得的，如内能、焓和熵等，它们只能利用基本状态参数，依据一定的关系式推导出来，故叫导出参数。叫它们为导出参数，并非说它们不重要，刚好相反，它们中有些还是非常重要的，如熵和焓都是热力学分析中重要的参数，需要认真掌握其基本概念，才能灵活运用。本章后面还将讨论热力学关系式，主要是这些参量及热力学中其它参量之间的变换关系。本书中所用的焓也是热力学参数，但从严格的定义上讲，它不完全属于状态参数。一定要说它是状态参数，那么应该说它是系统与环境共有的参数，因为其值不仅取决于系统的状态而且取决于环境（基准态）。有的作者建议

把它叫做势参数 (potential parameter), 不无道理。

作为状态参数, 不论是基本的, 还是导出的, 都唯一地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 $\oint dx = 0$ 。

功与热全不具备这一特性, 因此它们都不是状态参数, 而是系统与系统、系统与环境之间能量传递与转移的过程量, 是能量传递的两个基本形式。

上述状态参数又有强度量与广延量之分。在均匀系中, 其值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, 在均匀系中处处相等, 如温度、压力等属此类参数。相反, 参数值在均匀系中, 与其物质质量或容积有关而成比例者, 则为广延参数, 其值具有可加性, 正因为它与系统内物质质量有关, 因而由不同质量的物质构成的系统之间不便于比较。为统一标准, 常取其单位质量中所占数量作为参数值, 叫做比参数, 如比容、比熵等。习惯上常以大写字母代表其总值, 而以小写字母代表比参数, 如以 V 代表总容积,

v 就是比容。 H 代表总焓, h 即比焓, $v = \frac{V}{m}$, $h = \frac{H}{m}$, 推广到任意广延参数可记为

$$z = \frac{Z}{m}$$

涉及到化学过程时, 常以摩尔 (mol) 作计量单位, 因此, 我们又有比摩尔参数, 以 $\bar{z}$ 记之, 如 n 代表总摩尔量, 则比摩尔参数 $\bar{z}$

$$\bar{z} = \frac{Z}{n}$$

状态参数是用以描述系统的热力学状态的, 那么要确定一状态需要多少个状态参数呢? 答案是要由状态原理来决定。状态原理是反映系统性质的规律的, 表述为: 确定系统的一个平衡状态所需要独立参数的数目等于系统的可逆功型再加 1。所谓可逆功型系指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, 比如物质为可压缩的流体, 并具有磁性, 其功型就是压力变化而引起容积变化的膨胀功和磁场变化引起的磁力变化功, 这样它就具有两个可逆功型, 因此就需要三个独立参数来确定其平衡态。在一般热力学分析中, 电效应、磁效应及表面张力效应等, 常不是主要研究内容, 因而可忽略, 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, 若未涉及化学反应, 其状态由两个独立的状态参数足可以确定。如无特殊说明, 本书所涉及的都是简单的可压缩系统。

三、系统状态的改变

即使处在稳定状态的系统, 一旦外界条件改变, 也会破坏其平衡状态, 而引起状态变化。我们的任务主要的是研究这些变化和促使这些变化发生的条件。

系统由初始的平衡态, 通过一系列中间状态而达到某一最终状态, 即新的平衡状态, 叫做热力过程。

可逆过程系指一个过程进行之后, 使系统与环境都不留任何痕迹地恢复到其原来状态。反之, 在过程进行后, 留下不可恢复的痕迹, 因而不可能再恢复到原点, 就是不可逆过程。

所谓留下不可恢复的痕迹主要是熵的增加，最终而变成焓的损失。

一个系统经历了若干过程，又回到原点形成封口过程叫做循环。

四、系统与循环的作用

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，就是说有物质、功和热等通过系统的界面传递和交换。

环境是有特定含义的，为了进一步分析环境，也常使用“库”的概念，这样，对应着不同性质的平衡我们有热库、机械库和物质库等，现分别说明它们各自的含义。

热库 (Thermal Energy Reservoir 常简写作TER)，它是一个想象的具有固定容积、处于稳定的平衡态、具有无穷大的热容量的实体，无论向它输入或从它那里吸走多少热量，都不改变其温度。其唯一的作用是从系统里吸收或送给系统热量。

机械库 (Mechanical Energy Reservoir 常简写作MER)，它是一个想象的储存有序的机械能的实体，如可储存势能和动能，在进行存储、接受和释放能量的过程中都不会引起它自身任何变化。

物质库 (Mass Reservoir 常简写作MR)，它是一个想象的刚性绝热容器，内含成分和热力学特性都固定的物质，容积无限大，因而存入和取出（准静态地）任意有限量的物质都不会改变其密度和强度等特性。

库的概念是由环境定义推演出来的，当系统与环境相互作用时，我们总是把环境视为无限大的物质库和能量库，这些库只会被动地响应系统与它们交换物质与能量来获得功、热效应。这种交互作用的驱动力是两者之间的不平衡势。不平衡条件一旦消失，过程也就停止，系统与环境又达成平衡。根据平衡达到的程度，有非约束平衡和约束性平衡两种不同性质的平衡。

非约束平衡系指系统自身完全处于平衡态，与环境之间不存在任何不平衡势，非约束平衡态也叫“寂态” (dead state)。

约束性平衡指在系统与环境之间只达到热平衡与机械平衡（相同的温度和压力），其它不平衡势仍然存在，它是有条件的平衡，故曰约束性平衡，这种状态也叫“物理寂态”。

第二节 热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒定律在热力学中的应用，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，或在不同形式的能量之间相互转化，但数量上必然守恒。这是热力学研究中必先遵守的定律。

一、热力学第一定律的一般表达式

热力学第一定律提供了热力计算的基础，为此，必有定量描述的数学表达式，能量平衡方程式就是这种数学表达式，其具体形式因系统的类型而异，但不论是什么具体形式，都必是宏观量的方程，只着意于考察系统穿过界面与环境发生的作用，而不去留心其内部变化的细节。

给定一循环，它是由无穷多微元过程组成的。在每一微元过程中，系统吸收热量 $\bar{d}Q$ ，

对外做功 $\bar{d}W$ ，完成一循环回到原点，所有的状态参数的变化均为零。因此我们有

$$\oint \bar{d}Q = \oint \bar{d}W \quad \text{或} \quad \oint (\bar{d}Q - \bar{d}W) = 0 \quad (1-1)$$

式中： $\bar{d}$ 符号表示将 Q 及 W 两过程量视为状态量，但又要区别于真正的状态量；括号内项的循环积分为零，故必是某一态函数的全微分。此态函数即系统的能，以 E 表示，则

$$dE = \bar{d}Q - \bar{d}W \quad (1-2)$$

式(1-2)就是热力学第一定律的一般表达式。它说明：当系统经历一循环时，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。系统内部能量即内能。

二、封闭系的能量方程

给定一封闭系处在整体的宏观运动中，其能量变化将包括内能 dU 、动能 dE_k 和势能 dE_p 三部分变化之和，即

$$dE = dU + dE_k + dE_p$$

代入式(1-2)，得

$$dU + dE_k + dE_p = \bar{d}Q - \bar{d}W \quad (1-3)$$

式(1-3)就是封闭系的能量方程，如研究的系统为静止的，则 $dE_k = 0$ ， $dE_p = 0$ ，式(1-3)可简化为

$$\bar{d}Q = dU + \bar{d}W \quad (1-4)$$

式(1-4)为静止的封闭系的能量方程。式中 $\bar{d}Q - \bar{d}W$ 为系统净增能量记为 ΔE_{sys} ，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 ΔE_{sur} ，则

$$\Delta E_{sys} + \Delta E_{sur} = 0 \quad (1-5)$$

这说明，若把系统和环境视为整体，形成一个大的孤立系，则式(1-5)正说明孤立系内发生状态变化时，其能量变化为零。因此，式(1-5)也可作热力学第一定律的另一种表达式。

封闭系对外做的功是通过容积变化完成的，称为膨胀功，可写为

$$\bar{d}W = p dV \quad (1-6)$$

因此，当封闭系经历一微元可逆过程时，式(1-4)也可写成

$$\bar{d}Q = dU + p dV \quad (1-7)$$

做功的系统一般总是处在有压力的环境中，系统所做的膨胀功将消耗一部分去推开环境压力，扣除这部分能量后，才是系统向外输出的功，即有效膨胀功，以 W_{eff} 表示，则

$$\bar{d}W_{eff} = p dV - p_o dV = (p - p_o) dV \quad (1-8)$$

将式(1-8)代入式(1-7)，得以有效功表示的能量方程

$$\bar{d}Q = dU + \bar{d}W_{eff} + p_o dV \quad (1-9)$$

以上所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

物流通过一开口系，见图1-2，在 dt 时间内进入系统的质量为 dm_i ，流出系统的质量为 dm_e ，系统内质量变化为 dm_{st} ，则

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

在开口系中, 质量有变化, 容积也有可能同时变化, 对外做膨胀功 $\bar{d}W$, 同时还做轴功 $\bar{d}W_{sh}$ 。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 $dm_e p_e v_e - dm_i p_i v_i$, 对外做的总功为

$$dW_{sh} + dW + dm_e p_e v_e - dm_i p_i v_i$$

此外, 开口系从环境获得热量 $\bar{d}Q$, 内能变化 dE_{st} ,

入口处单位质量所具有的动能和势能分别为 $\frac{1}{2}c_i^2$ 和

$g_E z_i$, 出口处为 $\frac{1}{2}c_e^2$ 和 $g_E z_e$, 综合起来有

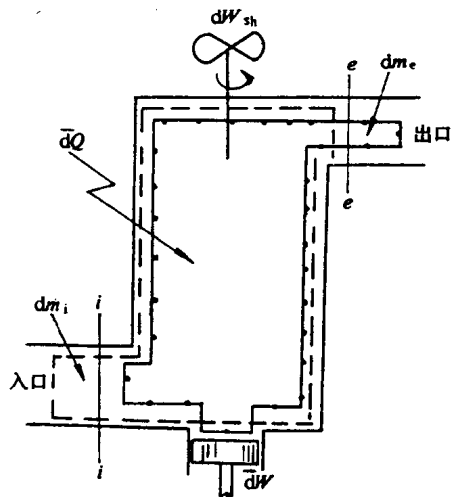


图 1-2 开口系流动示意图

$$\begin{aligned} \bar{d}Q - \bar{d}W_{sh} - \bar{d}W = dE_{st} + dm_e \left[(u_e + p_e v_e) + \frac{1}{2}c_e^2 + g_E z_e \right] \\ - dm_i \left[(u_i + p_i v_i) + \frac{1}{2}c_i^2 + g_E z_i \right] \end{aligned} \quad (1-10)$$

而 $u + pv = h$, 则

$$\begin{aligned} \bar{d}Q - \bar{d}W_{sh} - \bar{d}W = dE_{st} + dm_e \left(h_e + \frac{1}{2}c_e^2 + g_E z_e \right) \\ - dm_i \left(h_i + \frac{1}{2}c_i^2 + g_E z_i \right) \end{aligned} \quad (1-11)$$

对多物流和多个热库的情况

$$\begin{aligned} \sum_j \bar{d}Q_j - \bar{d}W_{sh} - \bar{d}W = \sum_{out} dm_e \left(h_e + \frac{1}{2}c_e^2 + g_E z_e \right) \\ - \sum_{in} dm_i \left(h_i + \frac{1}{2}c_i^2 + g_E z_i \right) + dE_{st} \end{aligned} \quad (1-12)$$

以 dt 通除全式, 并以流率形式表示各量, 有

$$\begin{aligned} \sum_j \dot{Q}_j - \dot{W}_{sh} - \dot{W} = \sum_{out} \dot{m}_e \left(h_e + \frac{1}{2}c_e^2 + g_E z_e \right) \\ - \sum_{in} \dot{m}_i \left(h_i + \frac{1}{2}c_i^2 + g_E z_i \right) \end{aligned} \quad (1-13)$$

式(1-13)为不稳定流动开口系能量方程最一般的形式。它囊括了开口系的具体情况的表达式, 使之成为特例。

在动力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情况, 这时

$$\dot{Q} - \dot{W}_{sh} = \dot{m} \left[(h_e - h_i) + \frac{1}{2}(c_e^2 - c_i^2) + g_E(z_e - z_i) \right] \quad (1-14)$$

若再忽略宏观动能与势能的变化, 该式又可化简成

$$\begin{aligned}\dot{Q} - \dot{W}_{sh} &= \dot{m}(h_e - h_i) = \Delta \dot{H} \\ \dot{Q} &= \Delta \dot{H} + \dot{W}_{sh}\end{aligned}\quad (1-15)$$

即

第三节 热力学第二定律

热力学第一定律是非常重要的定律, 但光有此定律许多基本问题仍得不到答案。对焓方法和热经济学来说第二定律尤为重要。热力学第二定律的核心问题是熵函数, 故常有人把热力学第二定律叫成“熵定律”。

一、熵的基本概念与熵增原理

熵函数是表征热力学第二定律的特性量, 克劳修斯从卡诺定理出发, 借助热机的复杂循环过程, 以热量和热源温度的比值, 由可逆与不可逆循环得到克劳修斯不等式 $\oint \frac{dQ}{T} <$

0, 然后再以此不等式为依据, 既证明了熵函数的存在, 又证明了熵增原理。以熵增原理来证明熵, 比任何其它方法都朴实、直观而有效。虽然热力学的近代发展指出“熵增原理并非热力学第二定律最完善的概括”, 但这并不使熵增原理减色。

热力学第二定律有多种文字表述方法, 作为一般经典热力学研究, 最终都可统一在最概括、使用起来最方便的热力学第二定律的数学表达式上

$$\Delta S_{is} \geq 0 \quad (1-16)$$

式中, ΔS_{is} 代表孤立系里的熵增。此表达式也就是孤立系的熵增原理, 叙述为: 任何物质的熵都是状态参数, 在孤立系内进行的任何过程中, 各物系的总熵或增大或不变, 但不可能减少。克劳修斯当年写道: “我力图用一个简单的能表征一定状态的规律, 来表示所有的过程。于是我创造了一个量……我把这个量定名为熵 (entropy)……在所有的自然现象中, 熵的总值永远只能增加, 而不能减少”。

至于熵的性质, 首先我们已经明确了它是状态参数, 可用以描述和规定系统所处的状态。正因为熵是状态参数, 所以当系统经历了某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, 都可通过具有与它相同的初终参数的可逆过程计算。

关于熵的物理意义, 可以说熵是无序性的度量, 是紊乱程度的表征, 对于气体和一般流体来说, 熵代表着分子热运动的混乱程度。

以熵来表征状态的无序性, 在统计物理学中找到了根据, 状态概率 P 与熵之间的关系为

$$S = k \ln P \quad (1-17)$$

式中: k 为波尔兹曼常数; P 为状态概率。

熵增大就意味着系统由概率小的状态向概率大的状态转化, 从有序到无序, 从比较有规则的状态向着无规则的状态过渡。

仙农 (Shannon) 在信息论中也导出与式 (1-17) 相同的公式, 只是符号相反, 用此

S 为单位来统计信息量, 而且也命名为熵。M. Tribus 已证明过热力学熵与信息熵的同一性, 并指出信息过程与热力学的自发过程方向正相反。这点在未来的热经济学研究中, 可能是一个需进一步探讨的方向。

将熵的定义式代入封闭系的能量方程 (1-7), 可得

$$TdS = dU + pdV \quad (1-18)$$

式 (1-18) 是热力学第一和第二定律结合的关系式, 是工程热力学中的一个非常重要的基本方程, 叫作 “ TdS 方程”。

尽管实际研究的系统多不为孤立系, 但只要把参与过程的所有系统都组合起来, 扩展成扩大的孤立系时, 熵增原理仍可适用, 但有限空间的系统组合起来仍为有限的, 而不能扩大成无限的空间, 即使系统与环境构成的扩大系统也是有限的。这种扩大的孤立系的熵增原理可写成

$$(\Delta S)_{\text{sys}} + (\Delta S)_{\text{env}} \geq 0 \quad (1-19)$$

熵增原理的内涵与热力学第二定律的一般表述完全一致, 因此, 它也是第二定律的又一表述方法 (虽然不是最概括的表述方法)。

二、熵产与热熵通量

虽然熵增原理曾指出孤立系的熵变有可能为零, 但由于实际过程都不能排除不可逆性, 因而我们可以说, 实际过程的熵变总是大于零的。孤立系的熵增叫做熵产 (entropy creation), 常以 ΔS_{cr} 表示。让我们来分析一个由机械库和热库所组成的孤立系 (见图 1-3)。当经历一有限不可逆过程时, 其熵变为 dS , 从 TER 中吸热量为 $\bar{d}Q$, 释放给 MER 的功为 $\bar{d}W$, 则此扩大系的熵增为

$$\bar{d}(\Delta S_{\text{cr}}) = dS + (dS)_{\text{TER}} + (dS)_{\text{MER}}$$

按 MER 的定义, 任何向它输入功的过程均为可逆的, 因此

$$(dS)_{\text{MER}} = 0$$

而且我们也假定换热是在准静态过程进行的 (温差很小), 故

$$(dS)_{\text{TER}} = -\frac{\bar{d}Q_r}{T_r}$$

因此

$$d(\Delta S_{\text{cr}}) = dS - \frac{\bar{d}Q_r}{T_r} \geq 0 \quad (1-20)$$

如系统只经历有限过程 1-2, 将上式以 $T = \text{常数}$ 积分, 得

$$\Delta S_{\text{cr}} = (S_2 - S_1) - \frac{Q_r}{T_r} \geq 0 \quad (1-21)$$

式中: $(S_2 - S_1)$ 项为经历有限过程后, 系统的实际熵变, 第二项 $\left(\frac{Q_r}{T_r}\right)$ 则是在可逆换

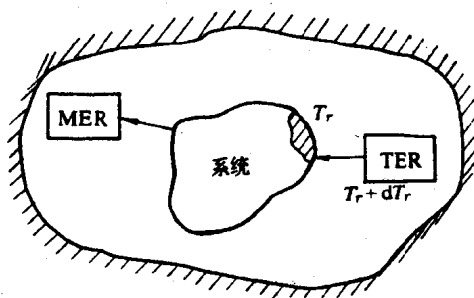


图 1-3 由 TER 和 MER 组成的孤立系

热条件下, 由热量 Q_r 带给系统的熵。这两项之差即为系统的熵产。它完全是由过程的不可逆性造成的。 $\frac{Q_r}{T_r}$ 是随着热量传递而进入系统的熵, 与热传递同向, 故叫做“热熵通量”。可见热熵计算是以发生热交换的界面上的温度为基准的。热熵通量在计算熵产时很重要。与系统作用的TER可能有若干, 故

$$\Delta S_{er} = (S_2 - S_1) - \sum_r \frac{Q_r}{T_r} \quad (1-22)$$

关于熵产与热熵通量的概念也完全适用于开口系。

三、过程的不可逆性与能量降等

不可逆性发生在系统和外界之间的叫做外部不可逆。由外部不可逆因素引起的不可逆过程叫做外部不可逆过程。在系统内部也有不可逆因素, 如把机械功转化成热的摩擦阻力等。由内部不可逆因素引起的不可逆过程叫做内部不可逆过程。

不论内部还是外部不可逆因素, 大体上都可分为两类, 一类是固体或流体的摩擦的、机械的或电的迟滞性以及电阻等耗散损失, 其直接效果是把机械功变成分子的热运动, 是一种功耗; 另一类则是一些自发过程, 如无约束膨胀、温差换热、自发的化学反应和自由扩散等过程, 其中存在不平衡力把系统从一个平衡态无约束地移向另一平衡态。两类不可逆因素常可同时存在。由于不可逆性而引起的能量的转化能力降低, 叫做能量降等。

第四节 热力学一般关系式

宏观热力学的一个突出特点是, 可利用少量概念、定义和定律推导出若干关系式, 用以分析计算热工问题。表达热力学各参数之间关系的数学表达式谓热力学一般关系式。在推导这些关系式之前, 我们再引入两个热力学参数——自由能和自由焓。

一、自由能与自由焓

描述简单可压缩系统时, 有两个与内能和焓相类似的热力学参数, 这就是自由能和自由焓, 前者又叫亥姆霍茨自由能, 常以 F 表示, 后者又叫吉布斯自由能, 常以 G 表示。它们的定义分别为

$$F = U - TS \quad (1-23)$$

$$G \equiv H - TS \quad (1-24)$$

由式(1-21), 我们有 $(S_2 - S_1) > \frac{Q_r}{T_r}$, 其微分形式为

$$dS > \frac{\bar{d}Q}{T} \quad \text{或} \quad TdS > \bar{d}Q \quad (1-25)$$

将式(1-25)代入式(1-7), 得

$$TdS > dU + \bar{d}W \quad \text{或} \quad \bar{d}W < -(dU - TdS) \quad (1-26)$$

以上四式中, T 为热库温度。若只有一个热库, $T = \text{const}$ 时,

$$\bar{d}W < -d(U - TS)$$