

化工过程热力学 分析法

袁 一 胡德生 编著

HUAGONG GUOCHENG
RELIXUE FENXIFA

化学工业出版社

化工过程热力学分析法

袁 一 编著
胡德生

化学工业出版社

本书分两章。第一章热力学分析的理论基础，主要是从热力学角度阐述可用能、理想功、焓衡算等概念，并在此基础上介绍计算方法和有关图表。第二章热力学分析法的应用，包括化工生产中典型单元过程的热力学分析及热力学分析法在化工生产中的应用实例。书末有附录和参考文献。

本书可供化工行业具有大专以上文化水平的科技人员阅读，亦可作为化工类大专院校的教学参考书。

本书由大连工学院化工系袁一、胡德生执笔编写。初稿曾请化工部第四设计院夏敏文提过宝贵意见。

化工过程热力学分析法

袁 一
胡德生 编著

责任编辑：骆文敏

封面设计：任 辉

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本850×1168¹/₃₂ 印张73⁸ 插页1 字数201千字 印数1—6,170

1985年10月北京第1版1985年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3714 定价 1.75 元

序

能源问题的重要性已是无庸赘言的了。对于一切涉及到能量利用的活动，无论是工农业生产、交通运输，以及人民生活中的衣食住行，都可以而且应当从热力学的角度进行分析，以便评价其合理性和挖掘节能潜力。这种热力学分析方法近年来在国内外正日益受到人们的重视，它不同于化工行业多年来惯行的能量或热量衡算，其主要特点是不仅从数量上，而且从质量上研究能量的利用与转换。我们知道，能量从数量上说本来是守恒的，能源危机的本质不是能量的数量的减少，而是品位的降级。这样，热力学分析方法首先是热力学第二定律的分析方法，又可称为可用能分析法或焓分析法。

化工企业历来有进行能量或热量衡算的传统，但对于熵平衡或可用能衡算则较生疏。这一方面是由于一些概念比较抽象而不易建立，另一方面，有关数据也很欠缺而无法着手。鉴于国内目前尚没有此类专著，我们不揣简陋，写成本书，以就教于化工生产中的节能工作者。全书分两章。第一章是理论基础，主要是从热力学上阐述可用能，理想功，熵衡算等概念，並在此基础上介绍计算方法和有关图表。第二章是化工生产中典型单元过程的热力学分析及热力学分析方法在化工生产中的应用实例。全书力求使读者不仅理解概念，而且会计算，会应用。

读者只要具有化工类专业大专水平，阅读时将不会发生什么困难。对于学习化工热力学的读者，可把本书作为一本参考性读物。

节能工作涉及到许多方面，热力学分析只是其中之一端。作者学识不足，实际经验更是贫乏，再加上我们所熟悉的生产部门有限，举例多限于化肥生产。不当之处，敬请读者批评指正。

作者

1983年7月

目 录

序

第一章 热力学分析的理论基础	1
第一节 能量衡算	3
第二节 可用能(焓)	8
第三节 理想功 理论能耗	19
第四节 损耗功	27
第五节 可用能数据的计算	38
一、物理可用能的计算	39
二、化学可用能的计算	50
三、统一基准可用能	57
第六节 热力经济学	61
第二章 热力学分析法的应用	67
第一节 化工单元过程的热力学分析	67
一、流体流动过程	68
二、传热过程	75
三、分离过程	81
四、化学反应	104
第二节 能量转换装置的热力学分析	114
一、燃料的燃烧和锅炉	114
二、蒸汽轮机	127
三、燃气轮机和膨胀机	135
四、制冷	139
五、热泵	147
第三节 化工过程系统的热力学分析示例	152
一、合成气的制造	152
1. 固定床间歇气化	153
2. 固定床连续气化(Lurgi法)	158
3. 悬浮法连续气化(K-T法)	162
4. 烃类蒸汽转化法气化	164
5. 烃类部分氧化法气化	172
二、合成氨生产	177
1. 转化工序	182

2. 变换、甲烷化工序	183
3. 脱碳工序	187
4. 合成工序	196
5. 冷冻工序	205
6. 蒸汽动力系统	210
7. 整个装置	216
附录一 若干种物质标准热值和标准可用能表	220
附录二 常用气体在 1atm 及不同温度下的统一基准热值和可用能	223
参考文献	224

第一章 热力学分析的理论基础

人类的一切生产和生活，都离不开能量的利用、消耗和转换。在化工生产中，各种原料经过一系列加工过程，制成合乎一定质量要求的产品。为此目的，除需要一定数量的原料外，一般都还要消耗各种形式的能量，如燃料、电力、蒸汽、冷冻量等。也有不少生产在得到产品的同时还可以提供这种或那种形式的能量，或作为副产输出厂外，或用于厂内其他工序。实际上，化工生产常具有向外提供能量的潜力。现代大型化工厂不仅在原料上要求达到综合利用，而且力求能量综合利用，一个化工厂同时又是一个动力厂或供热站。

在化工生产中涉及到的能量主要有以下几种形式。

热能。许多传统的化工单元操作均消耗热量，并以热耗作为其主要经济指标。例如精馏、蒸发、结晶、干燥，以及吸收剂或吸附剂的再生，均属此类。对于吸热化学反应，或虽非吸热但要求在一定温度下进行的反应，也都需要预热器或加热炉等设备。供热方式主要有二：对于四、五百度以上的高温，一般采用加热炉，利用燃料的燃烧提供热量。如果要求温度较低，多以水蒸汽作为热载体供热，而水蒸汽来自锅炉，也是利用燃料的燃烧热。所以燃料是化工厂消耗的主要能源之一。

机械能。化工生产需要的机械能主要用于流体的输送和压缩，如泵、压缩机，鼓风机，真空泵等。此外，离心机、过滤机、以及固体物料的输送、粉碎，提升等机械，也都消耗机械能。这些机械的共同特点是要求以一定大小的力移动一定距离（如往复式机械中活塞的往复运动，迴转式机械中叶轮的圆周运动），在物理学上都称为作功。机械能本身不便远距离传送，化工厂过去几乎都是用电机来驱动，即将电能转换为机械能。近来，利用工厂自身余热或与供

热结合，产生高温高压蒸汽作为本厂机械能的来源，也开始普遍起来。

电能。化工厂使用电能，主要是用来提供机械能。电机的制造目前已达到十分完善的地步，效率高，体积小，操作方便。但是电能并不是机械能的唯一来源。其实，电能原本是在发电厂由机械能转变而来的，如果就地将原动机（提供机械能的机器）与使用机械能的机械直接连接，省去了机械能—电能—机械能的转换环节，是颇有好处的。电能还有别的用处，如电解，电热等设备亦相当普遍地应用于化工厂。由于电能具有一系列突出的优点，如便于输送、调节、自动化等等，故人们乐于使用，而在能源短缺的时代，电力紧张亦首当其冲。节电是节能工作中的重要一环。

电能和机械能通常又称之为动力。

化学能。最为常见的例子，是燃料的燃烧，将燃料蕴藏的化学能转换为热能。电池将化学品的化学能直接转变为电能。从一定意义上说，化工生产中任何一种原料都可看作是为了满足一定的能量要求。例如合成氨工业曾经用水电解法制氢，消耗大量电能，而目前广泛采用的方法是使用一定数量的固、液或气体燃料进行化学反应制氢，实际上是以化学能代替了电能。

化工生产当中可向外提供的能量亦不外上述几种形式。化工厂排出的热量往往可以利用，如用于发生蒸汽则称为废热锅炉。在生产中常有一些物料需要加热而另外一些物料则需冷却。合理安排换热器，形成网络系统，可大大减少由外界提供的热量和冷却量。

在生产中亦会遇到可以向外提供机械能的机会，例如高压下的气体或液体直接减压殊为可惜，可用以驱动膨胀机或水力透平来回收动力。

热力学是研究能量转换关系的一门科学。它本是在人们探索如何提高能量转换效率的实践中发展起来的，在今天它同样将指导我们开展节能工作。

第一节 能量衡算

热力学第一定律表达了能量守恒这一自然规律，即能量可以由一种形式转化为另一种形式，从一个物体传送给另一个物体，但在转化和传送过程中其数量是不变的。

设以一定的物料和装置作为我们的研究对象，称之为物系，以与位于其周围的环境相区别。第一定律指出：物系所减少的能量等于环境所增加的能量，或物系所增加的能量等于环境所减少的能量。

物系与环境之间可以有各种方式传递能量，但可归纳为两大类，即热和功。功包括了除传热以外所传递的一切能量形式。注意，只当物系与环境之间进行能量交换时，热和功才有意义，所以必须与一定过程相联系。与此相反，物系（或环境）所具有的能量只与其所处状态有关。例如，对于一定数量的处于一定状态下的水蒸汽，我们不能说它具有多少热量，只能说它具有多少能量。蒸汽导入汽轮机，能量以做功形式传出；蒸汽送入换热器，能量又以热的形式送出。

物系所具有的能量，除由其在地球引力场内的位置所确定的位能，由其宏观运动速度所确定的动能等等外，我们着重研究由构成物质的分子、原子所处状态（温度、压力、组成）所确定的内能。由于我们经常处理的是流动着的物系，将流体流动本身所提供的功（压力与体积的乘积，可称为体积功或流动功，注意它并非动能）与内能（即焓）合并更为方便。

图1-1用一方框表示我们研究的对象，可以是一个工厂，也可以是一个工序或设备。进入的物料流的焓以 H_i 示之，排出物料流的焓以 H_e 示之。为完成此过程，设从外界吸收热量为 Q_i ，接受动力（被做功）为 W_i 。与此同时，向外界排出热量 Q_e ，向外界作

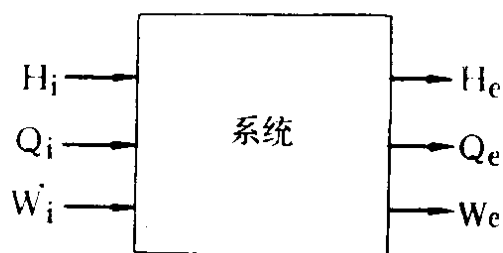


图 1 1 稳态流动系统

功 W_e 。一般化工过程常可忽略物料流的动能和位能，则根据热力学第一定律，在稳态时成立如下等式：

$$H_i + Q_i + W_i = H_e + Q_e + W_e \quad (1-1)$$

下标 i 和 e 分别表示输入和输出。本书中 Q 和 W 代表热和功的绝对值，不用进出方向规定正负。

对于比较复杂的系统，流入和流出的物料往往不止一个，与环境之间交换的热和功亦然。当然也有缺项的情况。如封闭循环的热机系统没有焓项，只有热和功的关系。绝热反应器则正好相反。水泵系统只有 H_i 、 H_e 和 W_i 三项。其它例子还很多。

把能量的这一收支平衡关系建立起来，就叫作能量衡算，又称为焓衡算，严格说来，(1-1)式是第一定律意义下的能量衡算。如果没有功的输入和输出，则又称为热量衡算。

在应用本式时，首先要注意焓，热，功的单位必须一致，例如都以千卡表示，或都以焦耳或其他单位表示。由于历史上的原因，功和热的单位是以不同角度建立的，以后才认识到二者是可以互换的，并测出了换算的数量关系，即热功当量。不论哪一种单位，既可度量热，亦可度量功，并无分别的必要。工业上常用到的几个换算关系如下：

$$1 \text{ 千卡 (kcal)} = 4186 \text{ 焦 (J)}$$

$$1 \text{ 千瓦小时 (kwh)} = 860 \text{ 千卡 (kcal)}$$

$$1 \text{ 千卡 (kcal)} = 427 \text{ 千克米 (kg m)}$$

$$1 \text{ 英热单位 (Btu)} = 0.252 \text{ 千卡 (kcal)}$$

国际单位制(SI)废除千卡，统一用焦耳表示热，功和能量。我国已决定逐步过渡到SI制。考虑到现有的大量数据资料的习惯，本书基本上采用千卡单位。

注意，焓与热的单位虽然一样，但含义不同。一般说“某物料带入热量有多少多少”，是不严格的，实际上是指能量。我们不要按字面去理解，当不致造成错误。

焓和内能的绝对值是不能求得的，通常给出的某物质的焓值乃是该状态下的焓与基准状态下的焓的差值，换言之，亦即人为地规

定某状态下的焓为0，称为基准状态。基准状态的选定并不影响能量衡算关系，但不得前后矛盾。例如，常用的水和水蒸汽热力学性质多取0℃，1 atm水的焓为0。有些则不统一，例如氨的数据，有的图表以0℃液氨的焓作为100 kcal/kg，有的则取40℃液氨为零，自然不同。如有必要采用两个数据来源，必须加以校正。几个组份的混合物系统可以分别规定每种纯物质的基准状态。

对于有化学反应参与的系统，通常采用标准生成焓数据，即规定25℃，1 atm下单质的焓为0。但还有一种图表则以0 K，1 atm下单质的焓为0。

显然，由于基准状态规定的任意性，使得能量衡算中每个单项的焓值并无任何意义。有些著作将能量衡算中各项数值算成百分率，或规定热损失占输入总焓值的分率等等，殊无价值。

为了克服这一缺点，在工业计算中引入了燃料热值的概念，它实质上是燃料与氧气的焓与燃烧产物(CO₂，H₂O等)的焓的差值，并规定反应前后温度均为常温。这样，就相当于把常温CO₂，H₂O等等作为计算的基准状态。当然，如果物流的温度、压力、状态与热值定义的规定不同，则应另外把显热、潜热（包括汽化热、结晶热、混合热等等）列入，才能得到(1-1)关系。

这种形式的能量衡算为直接使用燃料的某些行业所采用，如锅炉，窑炉等等。在此顺便说一下高热值与低热值的选择。高热值和低温值是根据燃烧产物的水规定为液态和气态而区分的，采用任何一个均有其利弊。

采用高热值的理由：第一，实验测定直接得到的是高热值，而折算出低热值还需知道燃料的元素组成；第二，应当说烟道气中的水蒸汽是有供能的潜力的，如果用低热值，有时会出现热利用率超过百分之百的现象。

支持低热值的理由：第一，通常使用的数据图表大都用低热值表示；第二，如采用高热值，那么空气中的水分也具有能量了，不合理；第三，燃料含液体水分，则水分蒸发将耗热，这与低热值较小是一致的，高热值反映不出这一点；第四，利用烟道气水分的冷

凝热，目前尚不现实，需更多投资，把它作为热能计入是不适合的。

如上所述，任意基准的焓没有实际意义，而热值通常又只限于燃料或有其它化学反应的情况，我们下边提出一个新的建立基准状态的概念，得出的焓值不妨仍称为热值，但它是广义的热值，即某物质在一定状态下的焓值与该物质变化成为环境中大量存在的稳定物质的焓值之差。如果用HV表示之，则

$$HV = H - H_0 \quad (1-2)$$

下标0表示环境状态（常温、常压的大气、水、岩石等）。

这样，将(1-1)式两边各减去 H_0 ，

$$H_i - H_0 + Q_i + W_i = H_e - H_0 + Q_e + W_e$$

注意等式两边的 H_0 相同，因为环境中稳定状态只有一种。将(1-2)代入，

$$HV_i + Q_i + W_i = HV_e + Q_e + W_e \quad (1-3)$$

可见，热值仍满足能量衡算。这是理所当然的，因为热值就是焓值，只不过是取环境状态为基准状态而令其热值为零而已。

这种定义下的热值可理解为该物质变化到环境状态时所释放出来的总能量。读者不要把它误解为热量，因为能量既可以热，亦可以功的形式排出。

HV值与狭义的热值的区别，是前者更为广泛，任何状态下任何物质都有一定的HV值，而处于环境温度下燃料的HV值就是狭义的热值。关于HV的计算，后边还要详述。如不致引起误解，后边所说热值均指它而言。

能量或热量衡算的重要性和用法，大家都是知道的。在设计中，通过能量衡算，可求得需要的加热量或冷却量，从而确定热载体用量和设备尺寸。在现场，通过实际查定建立能量衡算，可以了解能量的分布情况，判断其利用是否合理。在能量衡算中，应当把损失于环境中的热或功作为输出项，往往作为能量衡算的差值而求得。这些数据对改进生产自然是非常有用的。再如，根据一台汽轮机进出口的蒸汽流量和参数，可由焓平衡计算它提供

的功率大小，或再与理想过程相比，了解机械的热力学完善程度，等等。

以上这些工作，早已为化工生产技术人员所熟知。物料衡算和能量衡算是进行生产技术管理的基础，也是开展企业节能工作的前提。有关这方面的知识已有不少书本可供参考，在此我们仅就其理论基础作一说明如上，再着重指出能量衡算在研究能量利用中的不足之处。

热力学第一定律把不同形式的能量在数量上统一起来了，但不同形式的能量在质量上的差异却被掩盖了。

例如，高压蒸汽锅炉和低压蒸汽锅炉可达到相同的热效率，吸收相同的热量。但不同压力的蒸汽的使用价值大不相同，却不能由能量衡算中反映出来。

根据热功当量，电炉消耗一度电，可供热860千卡。但860千卡的热量却不能还原为一度电。目前热电站每发一度电所消耗的燃料的热值大约为2000~3500千卡。

为了节约能量，我们总是力图减少散逸于环境中的热量，因而采取了保温等措施。但与此同时，几乎每个工厂都可见到凉水塔一类设备，把大量热能毫不吝惜地排于环境中。这又该如何解释呢？

以上这些问题归纳起来，就是应当如何评价不同形式的能量的品位或质量（而不是数量）。

为衡量一个过程或一台设备在能量利用上的完善程度，一般要制定出一个理想过程作为比较标准。耗能过程的能耗总是大于理想能耗，而供能过程所能向外提供的能量则小于理想值。这种比较构成了种种效率。

这种评比方法的缺点，在于对不同过程需提出不同的理想模型。例如，热机与卡诺循环相比，压缩机与等温或绝热可逆压缩相比，汽轮机与等熵膨胀相比，等等。这样，就不可能有一个统一的比较标准。对于复杂过程，例如联合化工生产，或既制造产品又副产动力，就更不易比较了。

尤有甚者，建立在第一定律上的理想模型有时甚至是荒唐的。例如，冰的焓值低于水，似乎制冰过程不仅不耗能而且可向外供能，这种不合理性是显而易见的了。还有人根据合成氨反应的热效应来断定可回收的能量有多少，其错误是一样的。

所以，有待解决的第二类问题，是如何确定过程的理想能耗或理想产能量？有无简便易行而又普遍适用的评定方法？

我们开展节能工作，首先就要找出能量有哪些是浪费掉的。有些浪费显而易见，如高温炉的散热，烟囱排出的热烟气，未被利用的热水等。但也有许多浪费可以说是无形的。以一个减压阀为例，流体流过阀门而减压，如保温良好，从能量衡算来看，进出物流的焓值相等。但高压蒸汽降压后其可利用性是大大降低了，这一点无法从能量衡算中查出。

再如现代的蒸汽动力循环，其锅炉热效率一般均在80%以上，即燃料放出的热量绝大部份已传给蒸汽。但发出的电能仅为燃料热值的30%左右，其余能量均被表面冷凝器中的冷却水带走。表面看来，冷凝器浪费了大量热能，似乎是节能潜力所在。然而殊不知其根源却在于锅炉部份。例如，蒸汽参数提高了，自然就可多发电而减少冷却水带走的热量。所以，不从根本下手而仅追求低温热能的利用，实为舍本求末。

由上可见，这种无形的浪费是五花八门，实为节能的主要潜力所在，而能量衡算对此无能为力。所以，如何查找能量的真正损失根源，特别是指出损失量的大小而不停留于定性的探讨，这是我们面临的第三类问题。

以上三类问题，是互相联系的，我们在下边分别用可用能，理想功和损耗功的概念予以解决，而其基础只有一个，即热力学第二定律。

第二节 可用能(焵)

热力学第一定律指出了不同形式的能量的同一性而不涉及其差异性，但恰恰是后者往往是人们最关心的。举一个例，水蒸汽经过

汽轮机，一部分能量以作功（发电）形式输出，乏汽则在表面冷凝器中把热量传给冷却水。由于能量守恒，必存在如下关系：

$$\text{发生蒸汽所消耗的热能} = \text{电能} + \text{冷却水带走的热能}$$

但输出的两种能量，我们只关心前者，因为电能才是有用的。这是为什么呢？

原来，能量的有用与否，完全在于这种能量形式的可变换性。一切自然界的变迁，社会的变化，生产的进行，都离不开能量形式的变换。试看：燃料在燃烧室里熊熊燃烧，化学能变成了烟气的热能；热能传给锅炉里的水，产生了高温高压蒸汽；水蒸汽流过汽轮机的喷嘴，能量以高速气流的动能形式表现出来；动能推动了汽轮机的转子，表现为转子的机械能；转子带动发电机，机械能变成了电能；电能可以驱动电机又复变为机械能，也可用于电热而变为热能，也可用于电解而转为化学能；……。能量不停地转变其形式（当然其数量是守恒的），构成了不断运动和发展中的世界。

能量在不同形式间的转换，有些是可能的，有些是不可能的，有些可全部转换，有些只能部分地转换。在工业生产中，我们所利用的能量形式主要有热能、化学能、机械能和电能四种，其相互转换关系可列表说明。这里没有列入比较少用的核能和量子化的能量（光能，放射线能）等。

四种能量的相互转换过程

输入 \ 输出	输出			
	热能	化学能	机械能	电能
热能	传热	吸热反应	热机	热电偶
化学能	燃烧	化学反应	肌肉，渗透压	电池
机械能	摩擦		机械运动	发电机
电能	电热	电解	电机	变压器

上表所举过程只不过是一些例子。这些转换过程，有些可以百分之百地转换（至少在理论上），而且正向逆行都相同，如电能和机械能的互换。另外一些过程是有条件的，例如传热只能以高温到低

温而不可能相反。有些过程的转换在理论上也不可能是全部，例如热机的热—功转换效率绝不能达到百分之百。热电偶虽可利用温差产生电位差，但转变为电能的效率极低，以致没有实际价值。人体肌肉的活动，消耗了体内的有机物并作了功，但同时总有相当多的能量以热的形式排出（体温高于室温而散失的热量）。

能量转换的方向性由热力学第二定律规定之。第二定律归纳了自然界的一个普遍现象：一切变化过程都是从不平衡状态走向平衡状态而不可能相反。我们观察到：热能由高温传向低温，高压流体流入低压空间，煤的燃烧，铁的生锈，……都是从不平衡走向平衡。相反的过程，例如让一杯水分为一半热水一半凉水，虽不违反热力学第一定律，却不能自动发生。

既然能量的用途完全在于它的可转换性，而转换又不是可以随意进行的，所以一旦当能量转变到再也不能转变的状态，它的价值也就丧失了。这样，从能量的可利用性来说，可把各种形式的能量分为三类：

第一类，具有完全转换能力的能量，如位能（水力，潮汐），动能（风力，潮流），电能等等。这些是完全有序的能量。

第二类，具有部份转换能力的能量，如热能和物质的内能（焓）。这类能量不可能全部转变为第一类能量，例如热机的理论热工效率总小于1。

第三类，完全不具有转换能力的能量，这是指处于环境温度下的热能，处于环境状态下的大气、海洋、岩石所具有的内能（焓），等等。

第一类能量在理论上可以完全地由一种形式变为另一种形式（虽然实际上由于摩擦或其他原因而有一部分转换为第二或第三类能量），当然也可以完全转变为第二或第三类能量。在热力学上，以这种形式传递的能量被称为功，一般又称为动力。

第三类能量存在于广阔的环境中，其数量可以说是无限的。但这种能量本身已不能自发地改变其形式，故没有使用价值。理论上这种能量取之不用花任何代价，弃之也不足惜。（当然实际上还是需要代价的，如凉水塔就是用来排弃常温热能的。）还应说明，这里所

说的环境是一个热力学概念，因绝对平衡的环境（所谓“寂态”）实际上是不存在的，例如深海和浅海温度有差，高空和地面大气成分有别，更不用说高山平地的位差，土壤岩石千变万化的成分了。

第二类能量介于上述二者之间。例如有处于温度 T （指绝对温度，以下均同）的热量 Q ，如 T 高于环境温度 T_0 ，则可构成卡诺循环，自热源取得热量 Q ，向环境排出热量 $\frac{T_0}{T}Q$ ，二者之差是作出

的功，即 $\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)Q$ 。所以，可把这里的热量 Q 视为第一类能量

$\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)Q$ 和第三类能量 $\frac{T_0}{T}Q$ 之和。

从物理意义上说，能量的品位高低取决于其有序性。第二、三类能量是组成物系的分子，原子的能量总和，这些粒子的运动是无规则的，对外界的效果表现就比较弱，因而不能全部转变为有序的能量即第一类能量。

据此，我们提出一个新的物理量，称为可用能，定义如下。

一定形式的能量在一定环境条件下变化到与环境处于平衡时所作出的最大功，称为可用能。

我们以作出的功作为能量可用性的衡量尺度，因为功是能量的“最高级”形式，可不受限制地变化。

与环境不处于平衡的系统转化到环境状态，其途径可能有多种。我们规定将其中作出的最大功作为可用能的度量，这样才能得到唯一确定的值而不涉及具体过程。其证明分为两部分：

第一，不可逆过程所作出的功不可能大于可逆过程所作出的功。如图 1-2，左边表示有二过程都是使物系由状态 1 变化到状态 0（环境），而放出的热和功不同。设过程 B 为可逆的，过程 A 是不可逆的，则将 B 逆向进行，其热和功亦改变方向但其值不变。把二过程合并成循环，如图 1-2 右图，总效果是输入热量 $Q^B - Q^A$ ，做功 $W^A - W^B$ ，且根据第一定律应当

$$Q^B - Q^A = W^A - W^B$$