

87942

TK01
2568

824

能量系统的焓分析

朱明善 编著

王补宣 审订

19

清华大学出版社

—
1

前 言

焓是从“量”与“质”的结合上科学地评价能量“价值”的一种物理量。焓的概念将使人们加深对能的性质的认识,改变过去对于能的损失和能量转换效率的一些传统观念,正确地揭示出装置系统中焓损失的分布、成因与大小,为合理用能提供指导性意见,因而近二、三十年来引起了许多国家广大学者、科技工作人员,特别是能源工作者的高度重视。焓分析法已广泛应用于能源规划与管理、热能动力、制冷低温工程、石油化工、冶金等行业。在我国,近几年来也已引起广泛重视,开展了相应的基础理论及其应用的研究。

本书是以作者几年来在清华大学及校外一些单位讲授“能量系统焓分析”的讲稿改写而成的,并且吸收了作者以及国内、外的一些科研成果。在编写过程中力求讲清基本概念,注意物理模型与数学推导的结合,加强理论与实际的联系,努力反映关于焓分析方面的一些最新研究成果。

全书共十章。前四章着重阐述焓的基本概念以及物理焓、扩散焓和化学焓的计算。第五、六两章讨论了焓平衡、焓损失和焓效率,着重分析了开口系统的焓平衡方程,探讨了各类典型不可逆焓损失及其影响因素,综合得出了焓效率的一般表达式。第七章进一步介绍了焓焓图的特征、构成及其在有关装置焓分析方面的应用。第八、九两章,以制冷、热泵、深冷、液化、空分以及蒸汽、燃气动力装置、太阳能、地热、余热动力装置为例详细地讨论了焓分析的方法。最后一章介绍了焓经济学的基本内容 and 应用。全书列举了不同方面的实例60余个,而且每章最后列出一定量的习题,供读者复习练习之用。

本书可作为从事能源技术与管理、热能动力、制冷空调、石油化工、冶金空分、建材轻工等方面工作的科技人员的参考用书,也可作为高等学校相应专业的高年级本科生和研究生的教学用书或教学参考用书。

在本书的编写过程中,得到了清华大学王补宣教授的热情指导与帮助,并为全书作了认真审订,写了序言。清华大学热工教研组的同志给予了支持与关心。在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于作者水平所限,时间仓促,错误和不妥之处在所难免,欢迎读者批评指正。

编著者

1985.10.1

序 言

能源问题是影响社会经济发展的战略重点之一。在工程界和技术经济分析中,过去一直沿用基于热力学第一定律的“能平衡”方法来论证方案的可用性、评价系统设计和运行的优化及其经济性。能平衡只反映能量的守恒性,未考虑各种不同形式的能在使用价值上的不等价性。因此,最近十年内,为了适应合理与节约用能的需要,逐步转向“炯平衡”,即改以热力学第二定律为依据,采用“可用能”——“炯”赋予能量价值的观念。炯分析和系统工程的方法,成为“热经济学”的重要基础。

我国能源供应紧张。新形势下的新任务要求到本世纪末,工农业生产全年总值比1980年翻两番,而商品能源供应却只能期望翻一番,另一半必须依靠合理和节约用能来解决。为此,这几年对炯的研究工作加强了,在高校热工教材中也开始有所反映。

朱明善同志根据他悉心研究的体会,已在清华大学为热工类专业高年级本科生和研究生开设了“炯分析”课,由定义、计算方法到实用分析。这些讲稿,经过整理,由简到繁、深入浅出地改写成本书,用最后一章简介了热经济学的基本内容和分析方法。本书的问世,将有助于高校热工类专业提高教学质量,有助于从事热工研究、设计、运行的工程技术人员参考学习。值兹全稿付印之际,愿书数语,算是粗浅的介绍。

王 补 宣

1986年7月于清华大学

目 录

第一章 能量转换的基本规律	1
§ 1.1 能的形态和性质	1
§ 1.2 评价能量价值的物理量——焓	3
1.2.1 能量转换的限度	4
1.2.2 焓与熵	6
§ 1.3 能量转换的基本规律	8
§ 1.4 能分析与焓分析	9
§ 1.5 典型能量转换装置和系统的能效率与焓效率	14
1.5.1 典型能量转换装置的能效率和焓效率	14
1.5.2 典型能量转换过程的能效率和焓效率	15
1.5.3 反映能耗结构的能流图与焓流图	16
§ 1.6 合理用能的原则——量、质匹配	18
§ 1.7 焓概念的历史溯源和演变	22
§ 1.8 关于焓的性质的总结	25
文献目录	25
习 题	26
第二章 物理焓	27
§ 2.1 环境	27
2.1.1 环境	27
2.1.2 约束性平衡与非约束性平衡	27
2.1.3 物理焓与化学焓	28
2.1.4 环境的基准态	28
§ 2.2 机械形式能量的焓	28
§ 2.3 热量焓与冷量焓	28
2.3.1 热量焓	29
2.3.2 热量焓的性质	30
2.3.3 冷量焓	31
2.3.4 冷量焓的性质	32
§ 2.4 内能焓	34
2.4.1 内能焓	34
2.4.2 内能焓的性质	35
2.4.3 压力空间的内能焓	39
2.4.4 内能焓在 $p-v$ 图上的图示	40
2.4.5 内能焓恒为正值	42

2.4.6 运动封闭系统的焓	43
§ 2.5 稳流工质的物理焓和焓焓	43
2.5.1 稳流工质的物理焓	43
2.5.2 稳流工质焓焓的性质	45
2.5.3 焓焓在 $p-v$ 图中的图示	45
2.5.4 焓焓在 $T-s$ 图中的图示	46
2.5.5 焓焓在 $h-s$ 图中的图示	48
2.5.6 焓焓的组成	49
2.5.7 稳流工质的热焓	50
2.5.8 稳流工质的机械焓	54
§ 2.6 实际稳流工质焓焓的计算	55
2.6.1 实际稳流工质的无因次机械焓	55
2.6.2 实际稳流工质的无因次热焓	56
2.6.3 实际稳流工质的无因次焓焓	58
2.6.4 两参数通用计算图	58
§ 2.7 理想混合气体焓焓的计算	59
文献目录	61
习 题	61
 第三章 扩散焓	 6
§ 3.1 欧拉齐函数定理	63
3.1.1 齐函数的定义	63
3.1.2 齐函数的性质	63
§ 3.2 偏摩尔量	65
3.2.1 偏摩尔量的定义	65
3.2.2 偏摩尔量的集合公式	66
3.2.3 偏摩尔量的吉布斯-杜亥姆公式	67
3.2.4 i 组元非同名偏摩尔量之间的关系	68
§ 3.3 化学势	68
3.3.1 吉布斯方程	68
3.3.2 化学势	69
3.3.3 化学势作为判据的作用	70
§ 3.4 扩散焓	71
3.4.1 扩散焓	71
3.4.2 关于扩散焓的物理意义	73
§ 3.5 理想气体及其混合气体的扩散焓	74
3.5.1 理想气体的化学势	74
3.5.2 理想混合气体第 i 种组元的偏摩尔量	75
3.5.3 理想混合气体第 i 种组元的化学势	76

3.5.4 理想混合气体的扩散焓	76
3.5.5 考虑扩散时任意状态理想混合气体的摩尔焓	77
3.5.6 富氧空气的扩散焓	78
3.5.7 纯理想气体的扩散焓	79
§ 3.6 湿空气的扩散焓	80
3.6.1 以 T_0 、 p_0 下饱和湿空气为基准的场合	80
3.6.2 以 T_0 、 p_0 下环境大气为非约束性死态的场合	82
§ 3.7 水蒸汽与水的扩散焓	84
§ 3.8 实际气体及其混合物的扩散焓	86
3.8.1 实际气体的化学势	86
3.8.2 实际混合气体中第 i 种组元的化学势	87
3.8.3 实际混合气体的扩散焓	87
§ 3.9 理想溶液的扩散焓	88
3.9.1 理想溶液中第 i 种组元的化学势	89
3.9.2 理想溶液的扩散焓	89
§ 3.10 稀溶液的扩散焓	90
3.10.1 稀溶液溶剂的化学势	90
3.10.2 稀溶液溶质的亨利定律	91
3.10.3 稀溶液溶质的化学势	91
3.10.4 稀溶液的扩散焓	92
§ 3.11 实际溶液的扩散焓	92
3.11.1 非理想溶液中溶剂的化学势	92
3.11.2 非理想溶液溶质的化学势	93
3.11.3 非理想溶液的扩散焓	94
3.11.4 考虑扩散时非理想溶液摩尔焓的计算途径	95
§ 3.12 小结	98
文献目录	99
习 题	99

第四章 反应焓与化学焓	101
§ 4.1 化学反应的基础知识	101
4.1.1 反应方程	101
4.1.2 生成焓	102
4.1.3 燃烧热与热值	103
4.1.4 绝对熵	103
4.1.5 生成自由焓	104
§ 4.2 基准物及其成份	105
4.2.1 基准物	105
4.2.2 基准物体系	106

§ 4.3 化学焓	109
4.3.1 化学焓的模型	109
4.3.2 化学焓的计算式	110
§ 4.4 基准状态下纯物质的化学焓	112
4.4.1 基准状态下 O、N、C、H 元素的化学焓	113
4.4.2 基准状态下其他元素的化学焓	114
4.4.3 基准状态下化合物的化学焓	115
§ 4.5 环境温度下元素和化合物的化学焓	117
4.5.1 O_2 、 N_2 、 CO_2 、Ne、Ar、He 的温度修正系数	118
4.5.2 其他元素的温度修正系数	118
4.5.3 化合物的温度修正系数	119
§ 4.6 燃料的化学焓	121
4.6.1 按燃料热值和绝对熵的计算方法	121
4.6.2 燃料化学焓的估算式	122
4.6.3 复杂燃料化学焓的估算	123
§ 4.7 小结	126
文献目录	127
习 题	128

第五章 焓平衡与焓损失	129
§ 5.1 孤立系统的焓平衡方程和焓损失	129
§ 5.2 封闭系统的焓平衡方程和焓损失	131
§ 5.3 开口系统的焓平衡方程和焓损失	133
§ 5.4 稳流系统的焓平衡方程和焓损失	137
§ 5.5 系统经历循环过程时的焓平衡方程与焓损失	139
§ 5.6 焓损失的分布	140
5.6.1 总焓损失与局部焓损失	140
5.6.2 内部焓损失与外部焓损失	141
5.6.3 内部焓损失与过程推动力	142
§ 5.7 流动过程的焓损失	142
5.7.1 粘性流体绝热流动过程的焓损失	142
5.7.2 绝热节流过程的焓损失	144
§ 5.8 混合过程的焓损失	145
5.8.1 非同种理想气体在相同参数下的绝热混合	145
5.8.2 非同种理想气体在定温下的绝热混合	146
5.8.3 非同种理想气体在定压下的绝热混合	149
5.8.4 非同种理想气体在不同参数下的绝热混合	151
§ 5.9 对流放热过程的焓损失	151
§ 5.10 管内放热过程的焓损失	155

§ 5.11 外部绕流放热过程的熵损失	158
5.11.1 外部绕流放热过程的熵损失	158
5.11.2 沿平板层流放热的熵损失	160
5.11.3 肋的熵损失与最佳尺寸的确定	162
§ 5.12 传热过程的熵损失	164
5.12.1 传热过程熵损失的表达式	164
5.12.2 无压损无散热时传热过程的熵损失	166
§ 5.13 燃烧过程的熵损失	168
5.13.1 绝热燃烧熵损失的一般表达式	168
5.13.2 绝热燃烧熵损失的分析	171
5.13.3 绝热燃烧熵损失在焓-熵图上的图示	172
§ 5.14 反应过程的熵损失	175
5.14.1 化学反应的热力学分类	175
5.14.2 $\Delta G < 0$ 时反应过程的熵损失	176
5.14.3 $\Delta G > 0$ 时反应过程的熵损失	177
5.14.4 非定温反应过程熵损失	178
文献目录	178
习 题	179

第六章 熵效率	180
§ 6.1 定义熵效率的一般规律	180
§ 6.2 熵效率的两种基本形式	182
6.2.1 简化模型	182
6.2.2 普遍熵效率	184
6.2.3 目的熵效率	185
§ 6.3 常用热工设备的熵效率	188
6.3.1 各类动力装置	188
6.3.2 耗功装置	189
6.3.3 传输能量和流体的装置	189
6.3.4 供热装置	190
6.3.5 制冷循环装置	190
6.3.6 工艺装置	191
§ 6.4 熵损率与熵损系数	191
6.4.1 熵损率 d_i	191
6.4.2 熵损系数 Ω_i	192
§ 6.5 表征热力学完善性的其他参数	192
6.5.1 热动力设备的煤耗	193
6.5.2 制冷和热泵设备的功耗	194
§ 6.6 能量系统两种基本组合模型的分析	195

6.6.1 并串组合模型	196
6.6.2 串并组合模型	193
6.6.3 两种基本组合模型的影响因子	199
6.6.4 实例	202
文献目录	205
习 题	206
第七章 焓图	208
§ 7.1 焓熵图	208
§ 7.2 焓焓图及其特征	209
§ 7.3 典型可逆过程与可逆循环在焓焓图上的图示	214
7.3.1 可逆绝热过程	214
7.3.2 可逆定压过程	215
7.3.3 可逆定温过程	216
7.3.4 可逆定容过程	216
7.3.5 典型可逆循环	217
§ 7.4 典型不可逆过程在焓焓图上的图示	218
7.4.1 不可逆绝热过程	218
7.4.2 绝热节流过程	219
7.4.3 流体的散热节流过程	220
7.4.4 间壁式换热器内的传热过程	221
7.4.5 同种工质在定压下的绝热混合过程	223
§ 7.5 不可逆循环在焓焓图上的图示	224
§ 7.6 不同 T_0 时焓焓图的焓值、焓差与焓损失的修正方法	226
7.6.1 焓焓图中任意状态点焓值的修正	226
7.6.2 焓焓图中任意两状态点之间焓差的修正	227
7.6.3 焓焓图中焓损失的修正	227
文献目录	228
习 题	228
第八章 制冷、热泵和液化装置的焓分析	229
§ 8.1 对制冷装置进行焓分析的必要性	229
§ 8.2 蒸气压缩制冷装置的焓分析	230
8.2.1 蒸气压缩制冷装置的焓平衡式	230
8.2.2 蒸气压缩制冷装置的焓效率与功耗	231
8.2.3 蒸气压缩制冷装置的焓损失	231
8.2.4 蒸气压缩制冷装置的焓分析在焓焓图上的图示	235
§ 8.3 减少蒸气压缩制冷装置焓损失的途径	236
8.3.1 减少传热焓损失的途径	236

8.3.2 减少绝热节流熵损失的途径	238
8.3.3 减少压缩机熵损失的途径	239
§ 8.4 双级蒸汽压缩制冷装置的熵分析	240
§ 8.5 影响复叠式制冷装置熵效率的主要因素	243
§ 8.6 吸收式制冷装置的熵分析	247
8.6.1 吸收式制冷装置的熵效率	247
8.6.2 氨吸收式制冷装置的熵分析	248
§ 8.7 蒸汽喷射式制冷装置的熵分析	251
8.7.1 蒸汽喷射式制冷装置的熵效率	252
8.7.2 引射器的熵分析	253
§ 8.8 三种制冷装置的比较	255
§ 8.9 气体压缩制冷装置的熵分析	255
8.9.1 具有定压回热的气体压缩制冷理想循环的熵分析	256
8.9.2 忽略管路压力损失时气体压缩制冷装置的熵分析	259
8.9.3 实际的气体压缩制冷装置的熵分析	260
§ 8.10 热泵装置的熵分析	263
8.10.1 热泵装置的熵效率	263
8.10.2 压缩式热泵装置的熵分析	265
§ 8.11 气体液化循环的熵分析	269
8.11.1 林德液化循环的熵分析	269
8.11.2 克劳特液化循环的熵分析	271
§ 8.12 空气分离装置的熵分析	272
8.12.1 空分装置的熵分析	273
8.12.2 氧氮二元混合物的 e - ξ 图	275
文献目录	278
习 题	278

第九章 热动力装置的熵分析	281
§ 9.1 简单蒸汽动力装置的熵分析	281
9.1.1 锅炉	281
9.1.2 水蒸汽的循环过程	284
9.1.3 简单蒸汽动力装置总熵效率	286
§ 9.2 蒸汽再热动力装置的熵分析	288
§ 9.3 蒸汽回热动力装置的熵分析	292
§ 9.4 太阳能动力装置的熵分析	294
9.4.1 常规太阳能动力装置的熵分析	294
9.4.2 分段匹配式太阳能动力装置的熵分析	296
§ 9.5 余热动力利用装置的熵分析	298
9.5.1 余热资源动力开发的熵评价	299

9.5.2 热力学完善性指标——焓效率	30
9.5.3 提高焓效率的若干措施	302
9.5.4 经济性评价指标	304
9.5.5 确定主要参数的原则	305
§ 9.6 燃气轮机装置的焓分析	307
9.6.1 燃气轮机装置的定性分析	307
9.6.2 燃气轮机装置循环计算举例	310
文献目录	313
习 题	314
第十章 热经济学简介	316
§ 10.1 焓的价值化	316
§ 10.2 成本方程	317
§ 10.3 工程经济学的某些名词与概念	319
10.3.1 投资和成本	319
10.3.2 资金的时间价值	320
10.3.3 设备折旧	324
§ 10.4 成本分摊方法	325
§ 10.5 成本计算——热经济学应用实例之一	327
§ 10.6 更新设备的决策——热经济学应用实例之二	329
§ 10.7 热经济学中优化设计的目标函数	333
§ 10.8 蒸汽管径与热绝缘厚度的选择——热经济学应用实例之三	334
§ 10.9 热经济学优化设计的孤立化原理	338
文献目录	343
习 题	343

食、木柴)、矿物燃料(如天然气、石油、煤)、核燃料(如核裂变燃料、核聚变燃料)、电池、溶液浓度差所具有的能量等等。化学能和核能是它的主要形态。

2. 不规则能,是指由于分子、原子等粒子不规则运动所产生的能量,例如热能,冷冻介质、冰、液化气所具有的“冷能”等等。

3. 机械能,是指物体宏观动能、宏观位能、振动能以及诸如弹簧、发条所具有的弹性能等能量。

4. 电磁能,主要指由电压与电荷移动量的乘积所具有的电能,其中包括静电能、电磁能和磁能等。

5. 辐射能,其典型代表是太阳能,其它还包括电磁波、声波、弹性波、核放射线所传递的能量。

在上述几种能量形态之间,迄今尚未发现机械能可以直接转换为化学能和核能的方法(图1.1中这两种形态的能量以虚线表示其转换的情况),但其余的都可以通过表1.1所列举的办法相互进行转换(在图1.1中以实线表示)。这说明了能量具有转换性。转换时,能的总量守恒不变,既不能创造,也不会消失,在数量上遵循“能量守恒”规律。若以热能为主要对象时,能量守恒规律也就表现为通常所说的“热力学第一定律”。除此之外,各种形态的能量在相互转换时,还具有明显的方向性,即它们的转换效率是不同的。有的接近100%(如表1.1中标有“○”号的),有的随转换条件而有所不同(如表1.1中标有“△”号的),

表 1.1 不同形态能量的相互转换^[1]

转换后的能 转换前的能	贮藏能	不规则能	机械能	电磁能	辐射能
贮藏能	化学反应	燃烧 核聚变 核裂变 放热反应 ○	体力劳动 渗透压 ×	电池 燃料电池 ○	核蜕变 △
不规则能	吸热反应 ×	高温→低温的传热 相变 △	热机 ×	热电偶 ×	热辐射 白炽灯 ×
机械能		摩擦 热 泵 ○	传动 位能→动能 ○	发电机 压电效应 ○	音响器 超声波发生器 △
电磁能	电解 电充 电 ○	电热器 高频加热 ○	电动机 ○	变压 ○	电波 粒子加速器 △
辐射能	光合作用 ×	太阳能热 水器 ○	超声波加工 ×	太阳电池 光电池 ×	电子→ α 线 △

注:表中“○”代表转换效率接近100%;“△”代表转换效率随条件不同而不同;“×”代表转换时有能量损耗。

有的在转换时伴随有能量损耗（如表1.1中标有“×”的）。转换效率的不同，体现了各种形态的能量质的差异性。

例如，其他形态的能量转换为热能的过程非常容易，在理论上转换效率可以接近100%，而要连续地实现反方向的转换，由于粒子运动是无序的，运动方向是不规则的，转换的效果就较差，即使在理论上其转换效率也不可能接近100%。可见，与其他形态的能量相比，从转换的能力上看，热能的质量较差，是一种低质量的能。

热能本身也有质的差别。众所周知，热能的转换能力往往随温度和压力而不同，最明显的是周围大气介质，虽然它在数量上具有近乎无限的热能，但在相同的环境条件下，却并不能转换为其他形态的能量。可见，不同条件下的热能，“质量”也往往有所不同。

量的守恒性和质的差异性^①是能量在转换时所具有的两重性。

除此之外，能量还具有传递性。在系统经历状态变化的过程中，系统通过边界可以以做功或传热的方式向外界传递能量。

所谓“传热量”（简称“热量”），是指系统在过程中通过边界与外界之间依靠温差所传递的能量。

所谓“功量”，是指系统在过程中通过边界与外界之间依靠除温差以外的任何势差所传递的能量。这里所说的除温差以外的任何势差是指力差、浓度差、电位差、化学势差……等，相应的也就有机功、扩散功、电功、化学功……等等。

由此可见，对于能量来说，存在着两种情况：既有由系统温度、压力、比容和组成等状态参数所确定的、含蓄形式的量（以状态量形式表现的量），又有象热量与功那样的能够传递的量（以传递形式表现的量）。前者只取决于状态，是一种状态量；后者与传递过程有关，常常是一种过程量。

今后我们涉及能的概念时，就泛指这两种形式的能量。

§ 1.2 评价能量价值的物理量——焓^②

既然能量在转换时具有量的守恒性和质的差异性这两重性质，那么就应从量与质的结合上才能正确评价能的“价值”。可是长期以来人们习惯于以能的数量多少来度量能的价值，例如，往往笼统地用消耗多少千焦的能量来说明“能耗”，却不管所消耗的是什么样的能量。同样，为了说明余热资源或地热资源的储量，也往往以折合多少吨标准煤来表示，却不管余热资源或地热资源的温度条件如何。其实，不仅不同形态能量的“质”不同，而且即使同一形态的能量，在不同条件下也具有不同的转换为功的能力，例如同样是10000kJ的热量，在100℃下转换为机械功的能力大约只是800℃下的1/3左右。因此，这种“等量齐观”的方法，无视能量“质”的不同，常导致一些似是而非的误解^①。

那么，究竟要用怎样的参数才能正确评价能量的“价值”呢？在已有的热力学参数中，尚没有一种参数可以单独用来正确评价能量的价值。“焓”和“内能”这两个热力学参数，虽具有能的含意和量纲，其数值的大小可以从数量上反映能的“量”，但它们并不能反映能的“质”。例如，工质经历绝热节流过程后，转换为功的能力有所降低，但节流前后工质的

① 以后将陆续列举产生误解的许多具体例子。

焓值却并未改变, 因此焓这个参数未能表明工质所携带的能量在“质”的方面有什么不同。同样, 工质经历自由膨胀过程后, 转换为功的能力也有所下降, 但这时工质的内能值并未改变, 所以内能这个参数也未能表明工质所具有的能量在“质”的方面有什么不同。“熵”这个参数, 是由热力学第二定律导出的, 并与能的“质”有密切关系。但它不能反映能的“量”, 而且也并没有直接规定能的“质”。“自由能”与“自由焓”也只是在特定条件下(如定 T_0 、定 p_0 或定 T_0 、定 V_0)才反映能的价值, 并无普遍意义。

1.2.1 能量转换的限度

为了解决这个问题, 还必须从如何才能表征能的“质”的方面入手。

能的“质”是与能量转换的能力紧密相关的, 而能量转换的能力又受热力学第二定律的约束。在绝热系统中, 只有那些不会使绝热系统熵减的过程才是可能进行的。这种约束当然也就对能量转换的深度提出了限制。

例如, 根据热力学的卡诺定理, 如果环境的绝对温度为 T_0 , 热源的绝对温度为 T , 那末以热的形式加给卡诺循环的能量中, 最多只有 $\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)Q$ 这一部分能量可以转换为有用功, 而另一部分 $\frac{T_0}{T} \cdot Q$ 则以热的形式还给外界。这完全是由于受热力学第二定律制约所致的。

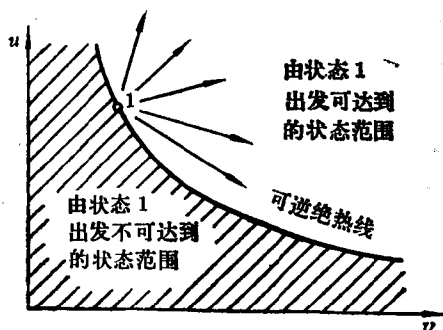


图 1.2 绝热封闭系的内能转换为功的限度
(终点 2 只能在定熵线 $s=s_1$ 的右上方)

一个系统的内能转换为功的程度也不是随心所欲的。虽然按照热力学第一定律, 对于一个绝热的封闭系, 有

$$w_{12} = u_1 - u_2$$

似乎只要使系统达到内能值 u_2 为零的终态, 就可把内能 u_1 全部转换为功了。但是要想从一个给定的初态出发, 使绝热封闭系达到具有任意小的内能 u_2 的任一终态却是不可能的。按照热力学第二定律, 它将受下列条件

$$s_2 \geq s_1$$

的制约。对于任何工质组成的系统, 其 $u-v$ 图中的定熵线如图1.2所示, 定熵线的斜率总是负的, 其值只与 $-p$ 有关, 即

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p \text{ ①}$$

因此, 定熵线随压力 p 的降低而趋于平缓, 而且定熵线的右上方为 $s > s_1$ 区, 左下方为 $s < s_1$ 区。由于由初态 1 出发, 绝热封闭系要受 $s_2 \geq s_1$ 的制约, 只能向 $s = s_1$ 的定熵线的右上方区变化, 而绝不能向左下方区变化。所以定熵线的右上方区为可能区, 而左下方区为不可能区。如果

① 由于 $Tds = du + pdv$, 因而 $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p$

事先规定不得低于某一个终态的比容值 v_2 或终压值 p_2 。(例如规定 p_2 等于环境压力 p_0)^①,则绝热封闭系的内能有可能转换为功的部分就存在一个上限,要想得到比它更大的功是不可能的。即使在可逆过程中,内能也不能以任意的程度转换成机械能(如功)。相反的情况则是可能的,只要通过任何的不可逆过程就能以任意的程度把功转换成内能,它完全不受热力学第二定律的制约。

同样,一个系统的焓即使在可逆过程中,也不能全部转换为功。^②但是,如上所述,有些形态的能量,如机械能等在转换时并不受第二定律的制约。

因此,根据能量转换时是否受热力学第二定律的制约,可以划分为三种不同质的能量。

1. **可无限转换的能量** 如表1.1中的电磁能和机械能,包括水能(水的动能和位能)和风能等等。它们在转换时不受热力学第二定律的约束,理论上可百分之百地转换为其他形态的能量,有多少千焦这类能量,就能转换为同样数量的其他形态的能量,因而可以直接用它们的数量反映其本身的“质”。它们的“质”与“量”是完全统一的。这种“可无限转换”的能量比起那些转换程度受第二定律制约的能量形态来说,是技术上和经济上更为宝贵的能量,常被称为“高级能量”。从本质上说,它们是完全有序的能量。今后,我们将进一步把这种可无限转换的能量用“**烟**”(exergy)这个概念加以概括。

2. **可有限转换的能量** 如表1.1中的不规则能。它们转换为机械能或电磁能等其他形态的能量时,转换能力受热力学第二定律的约束,即使在极限情况下,也只能部分进行转换,并非全部都是烟,其余那些无法转换的部分,虽说有一定的“量”,而其“质”却极差,今后我们将进一步用“**炆**”(anergy)这个概念来概括那些无法转换的能量。因此,这类“可有限转换的能量”由烟与炆所组成,其“质”与“量”往往并不统一。不能单纯用它的数量来度量它的“质”。显然,其“质”的高低取决于其中所包含的可无限转换的烟的多少。烟越多,其“质”越高。从本质上说,这类能量只有部分是有序的,也只有这些有序的部分才能无限地转换为其他能量形态。这些有序的部分,就是其中所含的烟的部分。那些无序的部分也就是炆的部分。由于这类能量转换程度要受第二定律的制约,因而通常称为“低级能量”。

3. **不可转换的能量** 如环境介质的内能。它们虽然可以具有相当的数量,但受热力学第二定律的制约,在环境条件下无法转换为其它形态的能量。换句话说,这类能量全部都是炆。否则的话,环境(如海洋以内能形式积累的能量)就可以成为无穷尽的理想能源。全世界海洋中水的质量约为 $m = 1.42 \times 10^{21} \text{ kg}$,只要使之降温 $1.62 \times 10^{-6} \text{ K}$,它的内能就减少 $\Delta U = mc\Delta t = 1.42 \times 10^{21} \times 4.19 \times 1.62 \times 10^{-6} = 9.64 \times 10^{15} \text{ kJ}$,把它们转换为电能的话,就相当于1962年全世界的耗电总量。但是,这显然是违反第二定律的。

① 因 $du = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p - p \right] dv$, 故图1.2中定压线的斜率为 $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p - p = \left(\frac{\partial h}{\partial v} \right)_p - p$ 。若工质是理想气体,则 $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p = \frac{c_v \cdot p}{R} = \text{Const}$, 定压线是一斜率为正的斜直线。若工质不是理想气体时,定压线不是斜直线。

② 作为习题(题1-1), 留待读者自行论证。

1.2.2 焓与熵

由上可知,各种形态的能量,其转换为“可无限转换能量”(如机械能、电磁能等)的能力并不相同。只要一旦转换成“可无限转换能量”后,它的“量”就与“质”相统一了。所以,如果以转换为“可无限转换能量”的能力作为一种尺度,就能评价各种形态能量的“质”。

但是这种受热力学第二定律制约的转换能力的大小,与环境条件有关,而且还和转换过程的性质(是否可逆)有关。为了有共同的比较基础,就必须附加两个约束条件:一个是以给定环境为基准;另一个是以可逆条件下最大限度为前提。有了这两个附加约束条件,我们现在就可以对前面用来概括“可无限转换能量”的焓概念给出如下的科学定义:

以给定的环境为基准,理论上能够最大限度转换为“可无限转换能量”的那部分能量,称之为焓。

如果在转换过程中,这种“可无限转换能量”表现为向外界提供有用功时,则也可以把焓定义为:

在除环境外无其它热源的条件下,当系统由任意状态可逆地变化到与给定的环境相平衡^①的状态时,能够最大限度转换为有用功的那部分能量称之为焓。

焓是一种能量,具有能的量纲和属性,但又与能的含义并不全同。一般地讲,能的“量”与“质”是不统一的,而焓代表了能量中“量”与“质”统一的部分。各种形态的能量中都含有一定量的焓。不管哪种形态的能量,其中所含的焓都反映了各自能量中“质”与“量”相统一的部分。这样,就可以以焓来评价和比较各种不同形态的能量。换句话说,焓所具有的这样一种互比性,提供了评价能量的统一尺度,而且这种统一尺度是从“量”与“质”相统一的高度进行评价的。它不仅在一定程度上反映了能的“量”的大小,而且还反映了“质”的高低。所以,正如J.H.Keenan等人所指出的那样,“无论是能量、热、焓或者自由焓,一般地说都不是满意的量度,只有称之为焓的参数才是合适的量度”^[3]。

与焓相反,凡一切不能转换为焓的能量称为熵。

熵也是一种能量,同样具有能的量纲与属性,但在给定的环境条件下,它是理论上根本无法转换为“可无限转换能量”(或有用功)的那部分能量。

按照对焓与熵的这样一种理解,我们就可以把各种能量 E_n 看成是由焓 E 与熵 A 所组成,即

$$E_n = E + A \quad (1.2.1)$$

对于某种形态的能量,其焓或熵可能为零,例如机械能、电能的熵为零,全部为焓;而环境所贮存的内能,其焓为零,全部为熵。不同形态的能量,其中包含焓与熵的比例可以各不相同。

显然,能量中含有的焓值越多,其转换为有用功或“可无限转换能量”的能力越大,也就是其“质”越高,动力利用的价值越大。这样,能的“质”也就可以定量地用下式表示

$$\lambda \equiv \frac{E}{E_n} \quad (1.2.2)$$

^① 所谓与环境相平衡是指与环境达到热平衡、机械平衡和化学平衡,即与环境的温度、压力相等而且与环境的成分相同的状态。通常取大气、地表和海水条件作为环境状态,下一章将进一步予以说明。