功熵与功焔

薛提微, 赵甜, 过增元*

清华大学工程力学系, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: demgzy@tsinghua.edu.cn

2018-09-15 收稿, 2018-11-22 修回, 2018-11-26 接受, 2019-03-21 网络版发表

国家自然科学基金创新研究群体项目(51621062)资助

摘要 类似于克劳修斯采用由3个等温过程和3个绝热过程组成的可逆热转功循环, 建立热向功转换与热量从高温向低温转换的等价定律, 并导出克劳修斯等式和熵的方法. 本文采用由3个等压过程和3个等容过程组成的可逆功转热循环, 建立了功向热转换与功量从高压向低压转换的等价定律, 导出了逆循环等式和功焔, 并推广至任意可逆的逆循环. 系统的体积就是功焔, 它是逆循环的核心物理量. 类似于焔的定义和表达式, 定义了新的物理量——功熵, 并借助于逆 p - V 循环导得了它的表达式. 而后阐明了功熵和功焔的物理意义, 并与热熵和热焔的物理意义进行对比. 最后介绍了它们在可逆过程性能分析中的应用.

关键词 功熵, 功焔, 逆 p - V 循环, 可逆逆循环, 转换等价定理

克劳修斯提出的物理量——熵, 是热力学的核心物理量. 在热力学问题的分析中, 它有着广泛的应用. 焔则是热力学中的另一个重要的物理量, 它能同时反映能量的“质”与“量”^[1]. 通过仔细研读克劳修斯^[2,3]在1850~1865年的热力学原理相关工作, 包括卡诺定理、热力学第二定律以及核心物理量——熵等, 发现它们讨论的都是热量通过可逆正循环转换为功量的规律. 即使对于热泵或制冷逆循环, 仍然应用正循环的概念和分析方法讨论它们的性能. 因此, 过增元等人^[4,5]系统地研究了热功转换的逆循环规律, 包括逆循环的定理、定律和核心物理量——功熵等. 本文则进一步讨论功熵和功焔的物理意义以及它们的应用.

1 热熵与功焔

1.1 熵的导出

为了讨论功熵和功焔的物理意义, 首先需要回顾物理量熵 S (由于它与热量除温度的过程量相对应,

故以后称其为热熵, 并以温度 T 作为下标, S_T)的导出过程. 克劳修斯把可逆热力循环看作由两种转换组成: 一种是热向功的转换, 另一种则是热量从高温向低温的转换(不是通过传递). 这两种转换具有相同性质, 它们可以相互替代, 所以称它们是等价的^[2,3].

要得到这两种转换之间的定量关系, 仅采用卡诺循环进行分析是不够的. 为了能够把从高温热源输入的热量, 定量地分为热量转换为功量和热量从高温转换至低温两个部分, 克劳修斯提出了由3个等温过程和3个绝热过程组成的热力循环, 如图1所示. 其中, $f \rightarrow a$ 、 $b \rightarrow c$ 、 $d \rightarrow e$ 过程是等温过程, 温度分别为 t 、 t_1 、 t_2 (当时尚无绝对温度的概念), 工质与热源交换的热量分别为 Q 、 Q_1 、 Q_2 , 其他均为绝热过程.

循环设计使 $b \rightarrow c$ 过程的吸热量 Q_1 等于 $d \rightarrow e$ 过程的放热量 Q_2 , 所以可将 $b \rightarrow c$ 过程和 $d \rightarrow e$ 过程的组合看作是热量 Q_1 从高温转换到低温的过程, 从而将 $f \rightarrow a$ 过程看作是热量 Q 转换为功的过程, 前者定义为正值, 那么后者则为负值. 对于热量向功量的转换, 其

引用格式: 薛提微, 赵甜, 过增元. 功熵与功焔. 科学通报, 2019, 64: 1309–1318

Xue T W, Zhao T, Guo Z Y. Work entropy and work exergy (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 1309–1318, doi: 10.1360/N972018-00945

图1 三热源热转功循环 t - S 图

Figure 1 t - S diagram of a thermodynamic cycle with three heat reservoirs

等价值与热量 Q 成正比,而且取决于转换过程的温度 t ,故可表示为 $-Qf(t)$,其中 $f(t)$ 就是卡诺函数,它是温度 t 的函数.对于热量从高温至低温的转换,其等价值与热量 Q_2 成正比,还取决于高温热源温度 t_1 和低温热源温度 t_2 ,故可表示为 $Q_2F(t_1, t_2)$,其中 $F(t_1, t_2)$ 是温度 t_1 和 t_2 的函数.两个等价值的绝对值应相等,于是两种转换等价值的代数和为零:

$$-Qf(t) + Q_2F(t_1, t_2) = 0, \quad (1)$$

可视为两种转换的影响是相互抵消的.方程(1)即为两种转换等价的数学表达式.可以证明,两种转换中温度函数之间满足以下关系:

$$F(t_1, t_2) = f(t_2) - f(t_1), \quad (2)$$

于是,热量在两个温度间的转换可理解为两个热功转换过程的组合.那么,对于温度连续变化的情形,所有转换的等价值相加即为

$$N = \oint f(t) dQ. \quad (3)$$

对于可逆循环过程,各种转换的影响必须恰好相互抵消,即 $N=0$.同时,由状态函数公理结合理想气体状态方程可以证明,卡诺函数 $f(t)$ 就等于绝对温度 T 的倒数.于是得到了任意可逆循环的克劳修斯等式,并称之为热力学第二定律的数学表达式:

$$N = \oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (4)$$

鉴于 $\delta Q/T$ 是某个状态量的全微分,从而引入了状态量——熵 S_T ,它的微分定义式即为

$$dS_T = \frac{dQ}{T}. \quad (5)$$

1.2 功熵的导出

类似于克劳修斯研究热量转换为功量和热量从

高温转换至低温两种转换的等价关系^[2,3],过增元等^[5]则研究了功量转换为热量和功量从高压转换至低压两种转换的等价关系.文中提出了一个新的逆循环,它是由两个等压和两个等容过程所组成,并称之为逆 p - V 循环.系统中只有两个具有不同压力的功源.可以证明,分别与两功源交换的两部分功量之比仅是两个压力的函数:

$$\frac{W_1}{W_2} = \phi(p_1, p_2), \quad (6)$$

其中, W_1 为工质与压力为 p_1 的高压功源交换的功量, W_2 为工质与压力为 p_2 的低压功源交换的功量, $\phi(p_1, p_2)$ 是压力 p_1 和 p_2 的函数.

克劳修斯应用3个可逆的定温过程和3个可逆的定熵(绝热)过程组成的热转功循环导得了两种转换的等价定律.与此相类似,可以采用如图2所示的由3个等压过程和3个等容过程组成的功转热循环导出相对应的等价定律,其中 $a \rightarrow f$ 、 $c \rightarrow b$ 、 $e \rightarrow d$ 过程是等压过程,压力分别为 p 、 p_1 、 p_2 ,工质与功源交换的功量分别为 W 、 W_2 、 W_2 ,其他过程均为等容过程,即无功量交换.

循环设计使 $c \rightarrow b$ 过程的输入功量 W_2 等于 $e \rightarrow d$ 过程的输出功量,所以我们将 $c \rightarrow b$ 与 $e \rightarrow d$ 过程的组合看作是功量 W_2 从高压功源向低压功源转换的过程,于是可把 $a \rightarrow f$ 过程的功量 W 看作是全部转换为了热量.

文献[5]用相同的思路导得

$$-Wg(p) + W_2G(p_1, p_2) = 0, \quad (7)$$

其中, $g(p)$ 是压力 p 的函数, $G(p_1, p_2)$ 是压力 p_1 和 p_2 的函数.方程(7)即为热量转换为功量以及功量从高压转换到低压的两种转换的等价定理的数学表达式.

对于具有连续多个功源的情形,所有转换的集

图2 三功源功转热循环 p - V 图

Figure 2 p - V diagram of a reversed thermodynamic cycle with three work reservoirs

合为

$$N = \int g(p) \delta W. \quad (8)$$

可以证明, 对于可逆循环过程, 所有转换的影响最后相互抵消, 即 $N=0$. 类似于正循环中求得温度函数的方法, 可以求得 $g(p)$ 等于压力的倒数, 从而导得了任意可逆的逆循环等式:

$$N = \oint \frac{\delta W}{p} = 0, \quad (9)$$

逆循环等式(9)与任意可逆正循环的克劳修斯等式(4)相对应. 同样由状态函数公理可知 $\frac{\delta W}{p}$ 是某个状态量的全微分, 我们称这个状态量为功熵(因它是功量与压力之比), 记作 S_p , 它的微分定义式即为

$$\frac{\delta W}{p} = dS_p, \quad (10)$$

由于 $\delta W = p dV$, 故有

$$dS_p = \frac{\delta W}{p} = \frac{p dV}{p} = dV, \quad (11)$$

所以功熵其实就是体积:

$$S_p = V. \quad (12)$$

这表明功熵 $S_p=V$ 也可从过程量 $\frac{\delta W}{p}$ 所对应的状态量变化直接导出. 虽然功熵也就是体积并不是新物理量, 但是由逆循环两种转换等价关系导出功熵, 这赋予了体积新的物理意义(详见下节).

2 热熵与功熵

2.1 热量熵

在温度为 T_0 的环境条件下, 从温度为 $T(T>T_0)$ 的热源取出热量 Q , 此热量通过高温热源为 T 的卡诺热机可获得的最大输出净功量, 定义为热量熵, 它是过程量:

$$E_Q = W_{\max} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right), \quad (13)$$

其中 E 的下标 Q 是指从热量中获取可用能. 热量来自于等温的高温热源, 做功循环中工质的高温与高温热源的温度相同, 工质的低温与低温热源(环境)的温度相同. 由于卡诺循环的效率只取决于输入热量和高低温热源的温度, 与工质初态的其他参数无关, 所以热量熵的计算与工质初态除温度以外的其他参数无关.

2.2 闭口系工质热熵

由于是从闭口系工质输出热量通过热机去做功, 故称为工质热熵. 闭口系工质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时输出的热量, 通过一系列微卡诺热机以及系统本身体积变化所能完成的最大净功量, 称为工质在给定状态的热熵或热可用能^[6], 它是复合系统的状态量.

设闭口系工质的参数为 U, V, S_T , 在可逆过程中的能量守恒关系为

$$\delta Q = dU + \delta W_{\max} = dU + p_0 dV + \delta W_{u, \max}, \quad (14)$$

这里将闭口系工质与循环系统组合为复合系统(研究对象). 首先须明确几个概念. 资源: 有用能量的获取地; 外界(用户): 有用能量的接收地; 环境: 约束条件和无用能量的接收地. 其中, dU 是系统内能的变化, 由于循环工质内能的变化为0, 故这里的 dU 实际上只是闭口系工质的内能变化, $p_0 dV$ 是系统达到环境状态时气体在膨胀过程中由于推挤环境介质必须付出的体积功, 需要被扣除. $\delta W_{u, \max}$ 是闭口系工质向外界提供的可资利用的功, 称为最大有用功, δQ 则是在正循环中工质向环境输出的热量, 数量上等于环境吸收的热量 δQ_0 , 符号相反:

$$-\delta Q = \delta Q_0. \quad (15)$$

把系统与环境合起来作为一个孤立系统. 由于过程可逆, 闭口系工质的热熵变与环境的热熵变之和为零:

$$-dS_T = dS_{T_0}, \quad (16)$$

环境的热熵变为

$$dS_{T_0} = \frac{\delta Q_0}{T_0} = -\frac{\delta Q}{T_0}, \quad (17)$$

联合式(16)和(17)得

$$\delta Q = -T_0 dS_{T_0}, \quad (18)$$

从而可得到闭口系工质的最大有用功:

$$\delta W_{u, \max} = -dU - p_0 dV + T_0 dS_T, \quad (19)$$

闭口系工质从任意初态到环境态的积分就得到了工质热熵的表达式:

$$E_m^Q = W_{u, \max} = (U - U_0) - p_0(V_0 - V) - T_0(S_T - S_{T_0}), \quad (20)$$

其中 E 的下标 m 表示工质, 上标 Q 表示闭口系工质通过输出热量以做功.

2.3 功量熵

在压力为 p_0 的环境条件下, 从压力为 $p(p>p_0)$ 的

功源取出功量 W_{in} , 此功量通过循环工质初态与功源 (p, T) 状态相同的逆 p - V 循环所能获得的最大输出热量, 定义为功量焔或功量中的可用能:

$$E_W = Q_{out, max} = W_{in} - W_{out} - Q_{in}. \quad (21)$$

需要说明的是, 功量来自于等压的高压功源, 功量转热循环中工质的高压与高压功源的压力相同, 工质的低压与低压功源(环境)的压力相同. 与正循环不同, 由于逆循环的性能系数还需要计入从系列冷源中吸收的热量, 因此性能系数除了取决于输入功量和高压功源的壓力外, 必然还与循环工质的具体参数有关, 即还与循环工质初态的另一参数有关. 所以与热量焔的情况不同, 即只有当给定循环工质初态的压力后, 还需给定初态的温度, 功量焔才会有唯一值. 对于正循环, 由于投入的是热量, 所以把热量输入和功量输出定义为正值. 而对于逆循环, 由于投入的是功量, 我们则把功量输入和热量输出定义为正值, 功量输出和热量输入定义为负值. 式(21)中, W_{out} 是逆 p - V 循环中向环境输出的无用功量, Q_{in} 是循环工质从资源中获取的热量.

借助于如图3所示的逆 p - V 循环来计算功量焔, 两等压过程的压力分别为输入功量的功源的壓力和接收无用功量的环境的壓力, 循环工质的初态为1点. $2 \rightarrow 3$ 是热量输入和功输出过程, $3 \rightarrow 4$ 是热量输入过程, $4 \rightarrow 1$ 是热量输出和功输入过程, $1 \rightarrow 2$ 是热量输出过程. 对过程 $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ 进行能量守恒分析, 可以得到循环吸入热量的表达式:

$$Q_{in} = -p_0(V_4 - V_2) + (U_2 - U_4), \quad (22)$$

结合输入和输出功量的表达式 $W_{in} = p(V_4 - V_2)$, $W_{out} = p_0(V_4 - V_2)$, 可以得到功量焔的表达式为

$$\begin{aligned} E_W &= p(V_4 - V_2) - p_0(V_4 - V_2) - [-p_0(V_4 - V_2) + (U_2 - U_4)] \\ &= p(V_4 - V_2) + (U_4 - U_2) \\ &= p(V_4 - V_2) + \frac{pV_4 - p_0V_2}{\gamma - 1} \\ &= \frac{\gamma}{\gamma - 1} W_{in} + \frac{(p - p_0)}{\gamma - 1} V_2 \\ &= \frac{\gamma p}{(\gamma - 1)(p - p_0)} W_{net} + \frac{(p - p_0)}{\gamma - 1} V_2, \end{aligned} \quad (23)$$

式中, γ 为循环工质的绝热指数. 可以看到, 对于相同的输入功量, 表现在 p - V 图上循环的形状及大小是固定的, 那么功量焔中由功本身转换得到的有用热量是固定的, 但循环中从冷源吸入的热量则与循环

图3 逆 p - V 循环的 p - V 图

Figure 3 p - V diagram of a reversed p - V cycle

工质初态参数有关. 这进一步表明了必须在循环工质初态给定的条件下讨论功量焔.

2.4 闭口系工质功焔

闭口系工质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时输出的功量, 通过一系列循环工质初态与闭口系工质状态相同的微逆 p - V 循环, 以及系统本身温度变化所能向外界输出的最大热量, 称为闭口系工质在给定状态下的功焔或功可用能. 如图4所示, 闭口系工质的参数为 U, V, S_T , 在可逆过程中的能量守恒关系为

$$\delta W - Q_{in} = dU + \delta Q_{max} = dU + \delta Q + Q_{u, max}, \quad (24)$$

这里同样将闭口系工质与循环工质组合为复合系统(研究对象). 由于是功转热过程, 式中, $Q_{u, max}$ 是复合

图4 闭口系工质功焔能量守恒关系图

Figure 4 Energy conservation relation diagram of work exergy of working medium in closed system

系统向外界提供的最大可资利用的热量,称为最大有用热, δW 是逆循环中向环境输出的功量, Q_{in} 是逆循环中从资源吸收的热量,式(24)中过程量符号的定义与式(14)相反.当闭口系工质温度高于环境时还能够向外界直接输出热量,其中的一部分 δQ 是闭口系工质与环境温度达到平衡时必须向环境输出的热量,应该被扣除.系统与环境达到平衡时向环境输出的热量等于环境吸收的热量:

$$\delta Q = -\delta Q_0, \quad (25)$$

在闭口系与环境达到平衡过程中由于过程可逆,闭口系的熵变与环境的熵变之和为零:

$$dS_T = -dS_{T_0}, \quad (26)$$

环境的热熵变为

$$dS_{T_0} = \frac{-\delta Q_0}{T_0} = \frac{\delta Q}{T_0}, \quad (27)$$

联合式(26)和(27)得

$$\delta Q = -T_0 dS_T, \quad (28)$$

把式(28)代入式(24)从而可得到闭口系工质经历某一微逆 p - V 循环后获取的最大可用热为

$$Q_{u,max} = -dU - \delta Q + \delta W - Q_{in} = -dU + T_0 dS_T - p_0 dV - Q_{in}. \quad (29)$$

借助于如图5所示的一系列微逆 p - V 循环,类似地,循环的两等压过程压力分别为闭口系工质在输入功量时的压力和接收无用功量的环境的压力,然后对式(29)进行积分,便得到闭口系工质功焔的表达式.值得注意的是,由于其中 Q_{in} 和 $Q_{u,max}$ 是有限量,所以闭口系工质的最大可用热将为无穷大.这是由于逆循环性能系数的定义所引起的.热泵循环的

图5 一系列微逆 p - V 循环 p - V 图

Figure 5 p - V diagram of a series of micro reversed p - V cycle

COP等于输出热量与投入净功之比, Moran^[7]曾指出,当净功输入趋于零时,热泵的COP将趋于无穷大.因此只有在投入的净功为有限值时讨论热泵的COP才有实际意义.由于 Q_{in} 和 $Q_{u,max}$ 是有限量,所以闭口系工质功焔采用无穷多项加和,它的表达式为

$$\begin{aligned} E_m^W &= \sum_{i=1}^{\infty} Q_{u,max,i} = \sum_{i=1}^{\infty} (-\Delta U + T_0 \Delta S_T - p_0 \Delta V)_{\text{闭口系工质},i} \\ &+ \sum_{i=1}^{\infty} [p_0(V_4 - V_2) + (U_4 - U_2)]_{\text{循环工质},i} \\ &= [(U - U_0) - T_0(S_T - S_{T_0}) - p_0(V_0 - V)]_{\text{闭口系工质}} \\ &+ \sum_{i=1}^{\infty} [p_0(V_4 - V_2) + (U_4 - U_2)]_{\text{循环工质},i}, \end{aligned} \quad (30)$$

其中 E 的上标 W 表示闭口系工质以输出功量通过逆循环转换为热量,下标 m 表示工质,下标 i 表示第 i 个循环.由闭口系工质功焔定义可知

$$\sum_{i=1}^{\infty} p_0(V_4 - V_2)_{\text{循环工质},i} = p_0(V_0 - V)_{\text{闭口系工质}}, \quad (31)$$

从而闭口系工质功焔表达式可简化为

$$\begin{aligned} E_m^W &= [(U - U_0) - T_0(S_T - S_{T_0})]_{\text{闭口系工质}} \\ &+ \sum_{i=1}^{\infty} (U_4 - U_2)_{\text{循环工质},i}. \end{aligned} \quad (32)$$

至此可以发现,热焔和功焔的定义是不对称的.热焔是通过输出热到热转功循环而获得的最大净功量,而功焔则是通过输出功到功转热循环而获得的最大输出热量.一个是净输出功,一个是全部的输出热,分别对应热转功循环和功转热循环的收益.而净输出功量与循环工质无关,全部的输出热量除净输出热量外,还存在其他输出热量,这部分热量与循环工质有关.

3 物理意义

3.1 闭口系工质热焔的物理意义

前面已述及,闭口系工质从任意状态过渡到与环境相平衡的状态时输出的热量通过热机以及系统本身体积变化所能完成的最大功量,称为闭口系工质的热焔.热焔并不是系统的状态参数,由于它与环境参数有关,所以它是闭口系工质与环境所组成的复合系统的状态参数.

3.2 热焔的宏观物理意义

工质热焔的表达式(20)中 $T_0(S_T - S_{T_0})$ 是正循环中

工质向环境输出的热量,它是当闭口系工质以热量输出通过热机对外界做功时所减少的内能中无法转化为有用功的那一部分.因此, $T_0(S_T - S_{T0})$ 就是闭口系工质热输出时的热不可用能, $E_{m,unQ}^Q(p_0(V_0 - V))$ 则是闭口系工质直接功输出时的功不可用能^[8,9]:

$$E_{m,unQ}^Q = Q_{m,unQ} - T_0(S_T - S_{T_0}), \quad (33)$$

其中上标 Q 表示闭口系工质以热量输出做功,下标 m 表示工质,下标 unQ 表示不能对外界做功而向环境输出的热量.上式表明闭口系工质的热熵愈大,则它从初态过渡到与环境相平衡的状态时,系统工质所能完成的功量就愈少.式(33)还可写为

$$S_{T_0} - S_T = \frac{E_{m,unQ}^Q}{T_0}. \quad (34)$$

通常情况下,环境参数 p_0 和 T_0 均为定值,因此对于给定的闭口系工质,它与环境相平衡状态下的热熵值 S_{T0} 也是确定的.此时,由式(34)可知,闭口系工质与环境热熵之差与环境温度的乘积就是系统输出热量做功时的不可用能,即热熵的物理意义为单位环境温度的系统工质的热不可用能,它的量纲与比热相同.

闭口系工质热熵的物理意义归结为:(1)工质的热熵愈大,则工质从任意状态过渡到与环境相平衡的状态时,所输出的热量的不可用能 $T_0(S_T - S_{T0})$ 就愈大,从而从工质输出的热量通过卡诺机以及系统本身体积变化所能对外界提供的最大功量就愈少;(2)单位环境温度的系统工质的热不可用能,由于它的量纲与比热相同,也可称其为比(热)不可用能.

3.3 闭口系工质功熵的物理意义

前面也已述及,闭口系工质从任意状态过渡到与环境相平衡的状态时输出的功量,通过热泵以及系统本身温度变化所能向外界输出的最大热量称为闭口系工质功熵.闭口系工质功熵并不是系统的状态参数,由于它与环境参数有关,所以它同样是闭口系工质与环境所组成的复合系统的状态参数.

3.4 功熵的宏观物理意义

工质功熵的表达式(30)中 $p_0(V_0 - V)$ 是逆循环中闭口系工质向环境输出的功量,称闭口系工质功输出时的功不可用能, $E_{m,un,W}$ (而 $T_0(S_T - S_{T_0})$)则是闭口系工质直接热输出时的热不可用能:

$$E_{m,un,W}^W = W_{m,un,W} = -p_0(V_0 - V), \quad (35)$$

其中 E 的上标 W 表示闭口系以功量输出转换为热量,下标 m 表示工质,下标 unW 表示须向环境做无用功.上式表明闭口系工质的功熵愈大,则它从初态过渡到与环境相平衡的状态时,闭口系工质向外界输出的热量就愈多.表达式 $W_{m,un,W} = -p_0(V_0 - V)$ 亦可以从功熵概念直接导出. $\delta W_{m,un,W}$ 是闭口系工质的输出功不能转化为热量的部分,称闭口系工质的功不可用能,它等于环境吸收的功量 $\delta W_{m,un,W_0}$:

$$\delta W_{m,un,W} = -\delta W_{m,un,W_0}, \quad (36)$$

把闭口系工质与环境合起来作为一个孤立系统.由于过程可逆,闭口系工质的体积变化与环境的体积变化之和为零:

$$dV = -dV_0, \quad (37)$$

因为 $V = S_p$,故

$$dS_p = -dS_{p_0}, \quad (38)$$

它表明,闭口系工质的功熵的变化与环境的功熵的变化数量上相等而方向相反.

环境的功熵变为

$$dS_{m,p_0} = \frac{-\delta W_{un,W_0}}{p_0} = \frac{\delta W_{un,W}}{p_0}, \quad (39)$$

联合式(34)~(37)并进行积分可得

$$W_{m,un,W} = -p_0(S_{p_0} - S_p) = -p_0(V_0 - V), \quad (40)$$

闭口系工质的功熵则可写为

$$E_m^W = \left[(U - U_0) - T_0(S_T - S_{T0}) - p_0(S_{p_0} - S_p) \right]_{\text{闭口系工质}} + \sum_{i=1}^{\infty} [p_0(V_4 - V_2) + (U_4 - U_2)]_{\text{循环工质}, i}, \quad (41)$$

闭口系工质以功输出时的功不可用能也可写为

$$E_{m,un,W}^W = W_{m,un,W} = -p_0(S_{p_0} - S_p), \quad (42)$$

式(42)可改写为

$$S_p - S_{p_0} = \frac{E_{m,un,W}^W}{p_0}, \quad (43)$$

通常情况下,环境参数 p_0 和 T_0 均为定值,因此对于给定的闭口系工质,它与环境相平衡状态下的熵值 S_{p0} 也是确定的.此时,由式(43)可知,闭口系工质与环境功熵之差与环境压力的乘积就是闭口系工质输出功量转化为热量时的功不可用能.因此闭口系工质的功熵愈大,则它从初态过渡到仅与环境相平衡的状态时,所能向外界输出的热量就愈多.

闭口系工质功熵的物理意义归结为:(1)功熵愈大,则工质从任意状态过渡到与环境相平衡的状态

时, 由于系统所输出的功量的不可用能就愈小, 所以输出的功量通过逆 p - V 循环以及系统本身温度变化所能向外界输出的热量就愈多; (2) 单位环境压力的系统工质的(功)不可用能, 也可称其为比(功)不可用能.

4 功熵和功焓在可逆过程分析中的应用

4.1 判断工质系统的热功转换能力

当闭口系工质系统的热熵愈大, 它从初态可逆变化到环境态时以热量输出通过热机对外界做功时, 必须向环境输出的热量就愈大, 从而闭口系工质的热不可用能就愈大, 热焓就愈小.

当闭口系工质系统的功熵愈大, 它从初态可逆变化到环境态时以功量输出通过热泵向外界输出热量时, 必须向环境输出的功量就愈小, 从而闭口系工质的功不可用能就愈小, 功焓就愈大.

4.2 建立压-功熵状态图

热熵的提出从而建立了 T - S 图, 即温-热熵图, 它能够用图示的方法直观和方便地分析热转功的规律. 它们包括: (1) 温-热熵图上工质循环曲线所围面积就是输入的净热量, 它等于输出的净功量; (2) 可以用温-热熵图证明卡诺定理(见下节); (3) 从温-热熵图上能分析出, 两温限下卡诺循环热效率最高的原因是由于热量的输入都是在高温(品位)处, 而热量的输出都是在低温(品位)处.

功熵的提出从而阐明了 p - V 图就是压-功熵图, 压-功熵图(图2和3)能够用图示的方法直观和方便地分析功转热的规律. 它们包括: (1) 与温-热熵图相对应, 压-功熵图上工质循环曲线所围面积就是输入的净功量, 它等于功量本身转换所得到的净热量; (2) 与卡诺循环相对应, 在可逆逆循环条件下, 提出了一个理想新循环, 它是由两个等压过程和两个等功熵(等容)过程组成, 称逆 p - V 循环. 它是两压力限下所有逆循环中的性能系数最大者. 这是因为功量的输入都是在高压功源处, 而功量的输出都是在低压功源处, 这表明功量本身也是有品位的, 压力就是膨胀功量的品位; (3) 可用压-功熵图证明逆 p - V 循环定理(见下节).

4.3 提出可逆热力学过程的最小作用量原理

4.3.1 热转功过程

对于起点为A的系统状态给定的吸热做功的可

逆热力学过程, 可分为两种情形. 第一种情形是终点B的温度和热熵值均给定, 如图6所示. 根据热力学第一定律, 我们有

$$\Delta U = U_A - U_B = Q - W. \quad (44)$$

由于起终点的内能差已给定, 当系统从外界吸热量 Q 愈大, 系统对外输出功 W 就愈大. 此时系统的吸热量(等于输出功量)只与过程有关, 由于此类过程的目的是向外界做功, 所以系统对外做功(即从外界吸热量)愈多, 过程的性能就愈好. 通过 T - S 图我们知道系统从外界的吸热量即为AB过程曲线在 T - S 图上 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ 的面积, 因此我们希望 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ 面积愈大愈好. 由于过程的温差已给定, 所以所围面积最大所对应的路径即为最优过程, 如图6中红线所示.

此最优过程是一个等温过程与一个等熵过程的组合:

$$T = T_A + (T_B - T_A)H(S_B), \quad (45)$$

其中的 $H(S)$ 是Heaviside阶梯函数. 注意到此过程的初末态的热熵增 ΔS 给定, 而吸热量最大. 因此, 当过程中单位吸热量引起的热熵增 $\Delta S/Q$ 取得极小值时, 就是最优的吸热过程.

另一种情形是起点A状态给定, 但终点状态仅给定其温度的情形, 因此对于这种情况还需给定系统从外界吸收的热量. 如图7所示, 此时终态可以在等温线上滑动, 而系统的热熵增必然与具体过程有关. 根据热力学第一定律:

$$W = Q - \Delta U. \quad (46)$$

由于系统起终点的内能差和吸热量给定, 即给定了向外界输出的功量, 但不同的路径的热熵增则不同, 因此在相同吸热量(即输出功)的条件下热熵增最小的过程, 即单位吸热量引起的热熵增 $\Delta S/Q$, 取得极小值时, 就是最优的吸热做功过程. 此时的最优路径如图7中蓝线所示, 与第一种情形相同, 也是一个等温过程与一个等热熵过程的组合.

因此, 单位吸热量引起的热熵增 $\Delta S/Q$ 就是可逆热力学(热转功)过程的作用量, 当热力学过程的作用量取得极小值时, 过程最优即单位吸热量(做功量)引起的热熵增最小, 它就是可逆热力学(热转功)过程的最小作用量原理^[10].

4.3.2 功转热过程

对于起点为A的系统状态给定, 系统从外界接收功量, 并向外放热的可逆热力学过程也可分为两种情形. 第一种情形是终点B的压力和体积均给定, 如

图6 起点/终点均给定的可逆热力学过程及其最优过程

Figure 6 Reversible thermodynamic processes and its optimal process with fixed starting point and ending point

图7 起点固定、终点温度固定的可逆热力学过程及其最优过程

Figure 7 Reversible thermodynamic processes and its optimal process with fixed starting point and fixed temperature of ending point

图8所示. 同样由热力学第一定律即公式(44), 由于起终点的状态是给定的, 所以它们的内能差也已给定, 因此当系统从外界接收的机械功越大, 系统对外放热就愈大, 即此时系统的受功量(等于放热量)只与过程有关. 由于此过程的目的是向用户放热, 所以系统向用户放热量(即从功源接收功量)愈多, 过程的性能就愈好. 通过 p - V 图我们知道系统从功源接收的功量即为 AB 过程曲线在 p - V 图上 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ 围成的面积, 因此我们希望过程线 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ 的面积愈大愈好. 由于过程的压力差已给定, 所以所围面积最大所对应的路径即为最优过程, 如图8中红线所示.

图8 起点/终点均给定的可逆功转热过程及其最优过程

Figure 8 Reversible reversed thermodynamic processes and its optimal process with fixed starting point and ending point

此最优过程是一个等压过程与一个等容过程的组合:

$$p = p_A + (p_B - p_A)H(V_B), \quad (47)$$

其中的 $H(V)$ 是Heaviside阶梯函数. 此过程初末态的功熵增 $\Delta V(\Delta S_p)$ 给定, 而吸收功量 W 最大. 因此, 当过程中单位吸收功量引起的功熵增 $\Delta V/W$ 取得极大值时, 就是最优的功转热过程.

第二种情形是起点为 A 的系统状态给定, 但终点状态仅给定压力的情形, 因此对于这种情况还需给定系统从外界吸收的功量, 如图9所示. 此时终态可

图9 起点固定、终点压力固定的可逆功转热过程及其最优过程

Figure 9 Reversible reversed thermodynamic processes and its optimal process with fixed starting point and fixed pressure of ending point

以在等压线上滑动, 系统的体积(功熵)增加必然与过程有关。

虽然系统起终点的压力差和从功源接收的功量给定, 但不同的路径引起的功熵增则不同。因此在相同吸收功量的条件下功熵增最大的过程, 即单位吸收功量引起的功熵增 $\Delta V/W$ 取得极大值时, 就是最优的受功且对外放热的过程。此时的最优路径如图9中的蓝线所示。这一路径与第一种情形相同, 也是一个等压过程与一个等容过程的组合。因此, 单位接收功量引起的功熵增 $\Delta V/W$ 就是可逆热力学(功转热)过程的作用量。当热力学过程(功转热)的作用量 $\Delta V/W$ 取得极大值时过程最优, 即单位吸收功量(放热量)引起的功熵增最大, 它就是可逆热力学(功转热)过程的最小作用量原理。

5 结论

(1) 类似于正循环中热转功的等价定律, 以及克劳修斯等式, 热熵和热焔等物理量, 在逆循环中则有功转热的等价定律, 以及逆循环等式, 功熵和功焔等物理量。功熵就是体积, 它虽不是新的物理量, 但赋予了体积具有与热熵相对应的新的物理意义。

(2) 热熵的物理意义是, 当闭口系工质从任意状态可逆过渡到与环境相平衡的状态时, 其热熵愈大,

系统所输出的热量通过正循环做功中的不可用能 $T_0(S_r - S_{r0})$ 就愈大, 工质的热焔就愈小。与之相对应, 功熵的物理意义是, 当工质从任意状态过渡到与环境相平衡的状态时, 系统的功熵愈大, 系统所输出的功量通过逆循环产热中的不可用能 $p_0(V_0 - V)$ 就愈小, 闭口系工质的功焔就愈大。

(3) 热焔的物理意义是, 闭口系工质从任意状态可逆过渡到与环境相平衡的状态时输出的热量通过热机以及系统本身体积变化所能完成的最大功量, 称为闭口系工质的热焔。功焔的物理意义是, 工质从任意状态可逆过渡到与环境相平衡的状态时输出的功量通过热泵以及系统本身温度变化所能向外界输出的最大热量, 称为闭口系工质的功焔。

(4) 与热熵和热焔的应用相对应, 功熵和功焔的应用包括: 功熵能度量闭口系工质功转热时的功不可用能, 功焔则能度量闭口系工质功转热时的可用能; 所建立的压-功熵图能够直观和方便地分析功转热的规律。

(5) 提出了可逆热力学过程的最小作用量原理, 即热转功过程的作用量, $\Delta S/Q$ 最小时, 可导得最优的热转功过程是一个等温过程与一个绝热过程的组合; 功转热过程的作用量, $\Delta V/W$ 最大时, 可导得最优的功转热过程是一个等压过程与一个等容过程的组合。

参考文献

- 1 Zhu M S, Liu Y, Lin Z Z, et al. Engineering Thermodynamics (in Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 1994 [朱明善, 刘颖, 林兆庄, 等. 工程热力学. 北京: 清华大学出版社, 1994]
- 2 Clausius R. The Mechanical Theory of Heat, With Its Applications to The Steam-engine and to The Physical Properties of Bodies. London: John Van Voorst, 1867
- 3 Clausius R. The Mechanical Theory of Heat. London: Macmillan and Co, 1879
- 4 Guo Z Y, Zhao T, Xue T W. The performance analysis of reversed Carnot cycle and reversed p - V cycle (in Chinese). Sci China Sin Tech, 2018, 48: 1190-1198 [过增元, 赵甜, 薛提微. 逆卡诺循环与逆 p - V 循环性能分析. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 1190-1198]
- 5 Guo Z Y, Zhao T, Xue T W. The other half of the principle of heat-work conversion cycles: The theorem, principle and core physical quantity of reversed cycles (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 600-610 [过增元, 赵甜, 薛提微. 热功转换循环规律的另一半: 逆循环的定理、定律和核心物理量. 科学通报, 2019, 64: 600-610]
- 6 Zeng D L, Ao Y, Zhang X M, et al. Engineering Thermodynamics (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2002 [曾丹苓, 敖越, 张新铭, 等. 工程热力学. 北京: 高等教育出版社, 2002]
- 7 Moran M J, Shapiro H N, Boettner D D, et al. Fundamentals of Engineering Thermodynamics. New York: John Wiley & Sons, 2010
- 8 Wu J, Guo Z Y. An exploration for the macroscopic physical meaning of entropy. Sci China Technol Sci, 2010, 53: 1809-1816
- 9 Wu J, Guo Z Y. An exploration for the macroscopic physical meaning of entropy (in Chinese). Sci China Technol Sci, 2010, 9: 1037-1043 [吴晶, 过增元. 熵的宏观物理意义的探索. 中国科学: 技术科学, 2010, 9: 1037-1043]
- 10 Zhao T, Hua Y C, Guo Z Y. The principle of least action for reversible thermodynamic processes and cycles. Entropy, 2018, 20: 542

Summary for “功熵与功焔”

Work entropy and work exergy

Tiwei Xue, Tian Zhao & Zengyuan Guo*

Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding author, E-mail: demgzy@tsinghua.edu.cn

Clausius proposed a reversible thermodynamic cycle made up of three isothermal processes and three adiabatic processes to establish the theorem of the equivalence of the transformation of heat to work and the transformation of heat at a higher temperature to a lower temperature. Then, he derived the Clausius equality and the concept of entropy (later called thermal entropy to prevent confusion). Similarly, this study uses a reversible reversed thermodynamic cycle made up of three isobaric processes and three isochoric processes to establish the theorem of the equivalence of the transformation of work to heat and the transformation of work at a higher pressure to a lower pressure, and then derives a corresponding equality for a reversed thermodynamic cycle and the concept of work entropy. The work entropy is shown to be equal to the system volume which is the core physical quantity of a reversed thermodynamic cycle. Although this is not a new quantity, the work entropy gives the volume a new physical interpretation corresponding to thermal entropy. Next, by analogy with the definition of exergy (later called thermal exergy to prevent confusion), the work exergy is defined as the maximum heat output that can be transformed from the work in a system at pressure p through a reversed p - V cycle under ambient pressure. Furthermore, the work exergy of the working medium is defined as the sum of the heat that the working medium outputs through a series of reversed p - V cycles and the heat that the working medium outputs directly as the temperature varies, as the working medium changes reversibly from any state to the state in balance with the environment. The physical meanings of the work entropy and the work exergy are illustrated with comparisons to the thermal entropy and the thermal exergy. When it changes reversibly from any state to the state in balance with the environment, the working medium with more thermal entropy will have more unavailable energy $T_0(S_T - S_{T0})$ and, thus, less thermal exergy, if the system outputs work through a reversible thermodynamic cycle. In contrast, the working medium with more work entropy will have less unavailable energy $p_0(V_0 - V)$ and, thus, more work exergy, if the system outputs heat through a reversible reversed thermodynamic cycle. Thus, the work entropy can measure the unavailable energy of the working medium while the work exergy can measure the available energy of the working medium. The “pressure-work entropy diagram” can be used to intuitively analyze a reversed thermodynamic cycle. Finally, a least action principle is proposed for reversible thermodynamic processes. When the heat-to-work action, $\Delta S/Q$ reaches a minimum, the optimal heat-to-work process is obtained that is the combination of an isothermal process and an adiabatic process. When the work-to-heat action, $\Delta V/W$ reaches a maximum, the optimal work-to-heat process is obtained that is the combination of an isobaric process and an isochoric process.

work entropy, work exergy, reversed p - V cycle, reversible reversed thermodynamic cycle, theorem of the equivalence of the transformations

doi: 10.1360/N972018-00945