

系统的焓与可用焓

胡帼杰, 曹炳阳, 过增元*

清华大学航天航空学院, 热科学与工程教育部重点实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: demgzy@tsinghua.edu.cn

2011-01-21 收稿, 2011-05-18 接受

清华大学自主科研计划资助

摘要 焓是与做功无关的传热过程的核心物理量, 它具有势能意义, 表征物体传递热量的能力. 为了与热力学中的核心物理量熵进行对比, 用微分形式并从建立过程量与状态量关系的角度, 对焓的定义和概念重新进行了讨论. 对于可逆条件下固体中的导热, 焓量(过程量)等于固体(系统)某个状态量的变化, 所以可把其定义为系统焓. 对于可逆条件下气体中的热量交换, 由于系统与环境的功交换引起焓损失, 因此需要引入新的物理量——可用焓量和可用系统焓. 可用焓量是指能用于加热物体的最大焓量, 而且等于气体(系统)某个状态量的变化, 所以可把其定义为可用系统焓. 因此, 固体系统焓或气体可用系统焓都是状态量, 它们的变化分别与焓量或可用焓量相对应, 所以在传热学中没有必要强调区分过程量和状态量.

关键词

焓
可用焓
状态量
过程量

焓是传热学中一个新物理量, 它具有势能意义, 表征物体传递热量的能力^[1]. 在热质理论中, 焓是热量在温度场中具有的热势, 代表热质的势能^[2,3]. 而熵是热力学中除能量以外的一个核心概念, 它不仅是过程不可逆性的度量、系统的热平衡判据, 还可以表征系统的无序度. 同时, 建立在熵概念基础上的熵产最小原理是过程优化的重要准则. 基于熵的这些优异特性, 熵概念被推广到了许多研究领域, 比如热力学优化、量子理论、信息论^[4]以及系统论等. 熵的推广应用在这些领域取得了许多成果, 但是也引起了一些适用性方面的质疑, 比如在热设备节能优化方面, 熵产最小与性能最好并不完全对应^[5-7]. 焓概念的提出不仅使定义传热效率成为可能, 而且从傅里叶导热定律出发结合变分原理及焓平衡方程得到了焓耗散极值原理^[8], 这里的焓耗散是与做功无关的传热不可逆性度量. 焓概念及焓耗散极值原理已经用于导热^[9,10]、对流^[11,12]及辐射^[13,14]优化.

焓, 作为与做功无关的传热过程的核心物理量, 为了与热力学中核心物理量熵进行对比, 有必要讨论和回答两个问题: 一是, 焓是否是状态量? 二则是,

传热学中是否有状态量和过程量的区别? 如果有, 为什么传热学中从不强调区分状态量与过程量?

1 焓是否是状态量

1.1 系统的焓

文献[1]中定义了一个物体具有的焓

$$G = \frac{1}{2}UT, \quad (1)$$

其中, U 为系统的热力学能(即内能). 由于传热过程通常不考虑体积变化, 因此定义式(1)是系统无体积变化的焓. 由于 U, T 都是状态量, 显然这个表达式是状态量. 然而, 这种定义方式与熵定义方式有两方面的不同: 后者是用微分形式以及是通过过程量与状态量关系进行定义的. 为了与熵进行对比, 需要类似熵定义方式, 这也就有必要对焓的定义和概念作进一步的分析和讨论.

1.2 克劳修斯熵及其改进

克劳修斯把可逆过程中过程量 δQ 与状态量 T 的

组合量定义为熵^[15]

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = dS, \quad (2)$$

其中 $\delta Q/T$ 是熵量, 下标 rev 代表可逆, S 就是系统的熵.

吴晶等^[16]对熵的定义进行了改进, 有

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = dS = dS_u + dS_w = \frac{dU + pdV}{T}, \quad (3)$$

其中 $S_u = dU/T$, $S_w = pdV/T$ 分别是系统的内能温商和功温商, 它们都是系统的状态量.

我们应该看到, δQ 是过程量, 与状态量 $1/T$ 的乘积本质上仍然是过程量, 只不过在可逆条件下熵量 $(\delta Q/T)_{\text{rev}}$ 与系统的状态量相对应, 所以可以把 $(\delta Q/T)_{\text{rev}}$ 定义为 dS , 即系统状态量的微分.

1.3 焓量是否与系统的状态量相对应

我们把可逆条件下热量与温度乘积称为焓量

$$(T\delta Q)_{\text{rev}} = \delta G^*. \quad (4)$$

由于并不知道焓量 G^* 是否与系统状态量相对应, 所以其前面不用微分号 d , 而用微小量号 δ .

对于无体积变化的系统, 根据热力学第一定律有

$$(\delta Q)_{\text{rev}} = dU. \quad (5)$$

进而有

$$(T\delta Q)_{\text{rev}} = \delta G^* = TdU = dG. \quad (6)$$

上式表明可逆条件下无体积变化的焓量与系统的状态量 G 相对应, 称之为系统焓.

对于有体积变化的系统, 根据热力学第一定律则有

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (7)$$

结合理想气体状态方程

$$PV = nRT. \quad (8)$$

可以得到下面的等式

$$(T\delta Q)_{\text{rev}} = TdU + T\delta W = TdU + T^2 \frac{nR}{V} dV, \quad (9)$$

其中, p, V, T, n, R 分别为系统的压力、体积、温度、摩尔量和气体常数, U 为系统的内能, W 为过程功.

由于等式右边第二项不能简化为某一状态量的单值函数, 因此过程量 $(T\delta Q)_{\text{rev}}$ 不能与系统的状态量

相对应. 因此, 不能把它定义为状态量.

2 可用焓

2.1 热力学中的可用能(焓)

在热力学中可用能包括热量的可用能和系统的可用能. 热量 Q 在环境温度 T_0 的条件下最大做功的能力, 称之为热量的可用能, 也称之为热量焓^[16,17]

$$E_{x,Q} = W_{\text{max}} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right), \quad (10)$$

其中, T 是取出热量的热源温度, $E_{x,Q}$ 是热量焓.

热力系(也称作闭口系)从给定状态以可逆方式变化到与环境平衡的状态所能做出的最大有用功, 称之为系统的可用能, 也就是系统焓^[16,17]

$$E_{x,U} = W_{u,\text{max}} = U - U_0 - T_0(S - S_0) + p_0(V - V_0), \quad (11)$$

其中, $(p_0, T_0, V_0, U_0, S_0)$ 是环境的状态, (p, T, V, U, S) 是系统的初始给定状态. 所以系统焓是复合系统(系统加环境)的状态量.

2.2 传热学中的可用能与可用焓

(i) 用于加热物体的热量可用能. 在热功转换过程中, 输入热量不可能百分之百用于对外做功. 热量的可用能(转换可用能)是指它的最大作功能力(即通过卡诺循环输出的功量). 类似于热力学, 在传热学中也存在可用能的概念. 对于体积无变化的系统, 输入的热量能全部用于系统温度的升高, 并等于系统内能的变化. 对于体积可变化的系统, 当与外界有功交换时输入的热量并不能全部用于系统温度的升高, 然而, 其最大可能用于加热物体的热量就等于输入热量本身(等容过程), 输入热量可百分之百用于物体的加热. 也就是说热量的传递可用能是百分之百, 而且与等容过程中系统的内能变化相对应, 即有

$$(\delta Q)_{\text{rev,ava}} = (dU)_V. \quad (12)$$

(ii) 可用焓. 对于体积可变化的系统, 从上面方程(9)可以看到, 焓量在传递过程中有一部分将转化为功积, $T\delta W$, 这部分对物体的加热或冷却是没有贡献的, 而 TdU 则就是焓量的可用部分, 称之为可用焓量, 所以

$$(T\delta Q)_{\text{rev,ava}} = TdU = dG_{\text{ava}}. \quad (13)$$

式(13)表明, 可用焓量与系统的状态量 G_{ava} 相对应, 称之为系统的可用焓. 在热力学中把系统对外最大

做功能力称为系统焓,也可称其为热功转换可用能,而在传热学中,系统对外传热最大能力是可用焓,也可称其为热量传递可用焓。

3 关于过程量与状态量

热力学中特别强调要区分过程量和状态量,这是因为,以气体为介质热功转换或功转热的热力循环过程中,热和功两个过程量与系统的一个状态量相对应,而且热和功这两个过程量不等价,不能简单相加,因此,一般情况下,某一个过程量的变化并不等于系统状态量的变化,从而在热功转换过程分析时必需区分状态量和过程量。

对于热量传递过程,通常不需考虑介质(系统)的体积变化,因此,系统的状态量只与一个过程量相对应,也就是说过程量的变化就等于相应状态量的变化,因此没有必要区分过程量和状态量。即使对于介质(系统)体积有变化的传热问题,由于体积变化的功交换对物体加热或冷却的能力无贡献,我们关心的是热量和焓的可用部分,并且可逆条件下的热量可

用能和可用焓量与系统的内能和可用焓是一一对应的,因此在传热过程中没有必要区分过程量和状态量。

4 结论

(1) 传热学中亦有过程量与状态量之分。过程量 δQ 与状态量 T 之商,即熵量 $\delta Q/T$ 本质上仍然是过程量,只是在可逆条件下,它与系统的状态量相对应,所以可定义为系统的状态量熵。过程量 δQ 与状态量 T 之积,即焓量 $T\delta Q$,是过程量,对于可逆条件下无体积变化的热量交换,它与系统的状态量 G 对应,所以可把它定义为系统焓。

(2) 引入了热量传递可用能和可用焓的物理量。对于气体,虽然热量或焓量在可逆条件下仍不能与系统的状态量对应,但是,热量传递可用能和可用焓量分别与系统的内能变化和可用系统焓相对应。

(3) 鉴于传热过程只需考虑可用热和可用焓,而且它们都与系统的状态量相对应,因此在传热学中没有必要强调区分过程量与状态量。

参考文献

- Guo Z Y, Zhu H Y, Liang X G. Entropy—A physical quantity describing heat transfer ability. *Int J Heat Mass Transfer*, 2007, 50: 2345–2556
- Cao B Y, Guo Z Y. Equation of motion of a phonon gas and non-Fourier heat conduction. *J Appl Phys*, 2007, 102: 053503
- 过增元, 曹炳阳. 基于热质运动概念的普适导热定律. *物理学报*, 2008, 57: 4273–4280
- Shannon C E. A mathematical theory of communication. *Bell Syst Tech J*, 1948, 27: 379–423, 623–656
- Liu X B, Meng J A, Guo Z Y. Entropy generation extremum and Entropy dissipation extremum for heat exchanger optimization. *Chinese Sci Bull*, 2009, 54: 943–947
- Guo Z Y, Liu X B, Tao W Q, et al. Effectiveness-thermal resistance method for heat exchanger design and analysis. *Int J Heat Mass Transfer*, 2010, 53: 2877–2884
- 柳雄斌, 过增元. 换热器性能分析新方法. *物理学报*, 2009, 58: 4766–4771
- 程新广. 焓及其在传热中的应用. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2004
- Guo Z Y, Cheng X G, Xia Z Z. Least dissipation principle of heat transport potential capacity and its application in heat conduction optimization. *Chinese Sci Bull*, 2003, 48: 406–410
- Chen L G, Wei S H, Sun F R. Constructal entropy dissipation minimization for ‘volume-point’ heat conduction. *J Phys D: Appl Phys*, 2008, 41: 195506
- 陈群, 吴晶, 任建勋. 对流传热的热力学优化与传热学优化. *工程热物理学报*, 2008, 29: 271–274
- 陈群. 对流传热过程的不可逆性及其优化. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2008
- Wu J, Liang X G. Application of entropy dissipation extremum principle in radiative heat transfer optimization. *Sci China Ser E-Tech Sci*, 2008, 51: 1306–1314
- Cheng X T, Liang X G. Entropy flux of thermal radiation and its application to enclosures with opaque surfaces. *Int J Heat Mass Transfer*, 2011, 54: 269–278
- Clausius R. Über die bewegende Kraft der Wärme, Part I, Part II. *Annal Phys*, 1850, 79: 368–397, 500–524
- 吴晶. 热学中的势能(焓)及其应用. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2009
- 沈维道, 蒋智敏, 童钧耕. 工程热力学. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2001