

# 物系有效能与状态关系的探讨

赵天源

(化工系)

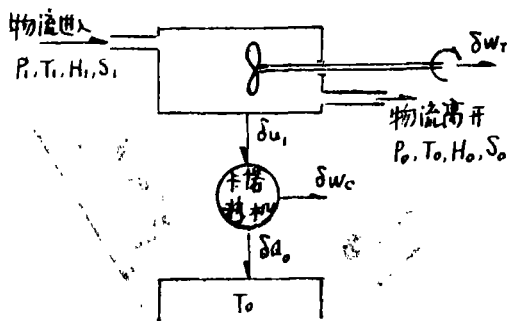
## 提 要

本文从有效能的基本概念出发,将有效能看作物系基本的热力学函数之一,用研究物系焓、熵的类似方法,讨论了物系有效能随温度、压力的变化规律,推导出了有关的热力学方程式,为有效能的研究和应用提供了某些方便。在此基础上,文中绘制了水的有效能—压力图,该图不仅证实了有效能变化的某些规律,而且为热工及化工过程中水蒸汽的合理利用提供了依据。这比把有效能看作复合函数的应用更为方便、更为清楚。

有效能的概念〔注〕自1932年由Keenen提出之后,目前已在热力学基础理论及许多工程领域的能量合理利用研究中得到了普遍应用。近年来,我国不少教授、学者及广大工程技术人员在有效能的理论研究〔1〕〔2〕〔3〕以及用有效能的观点分析评比化工、冶金、热力等生产过程和装置诸方面〔4〕〔5〕〔6〕,作了许多工作。有效能概念的广泛应用,对于热力学理论的发展,对于实际生产过程中能量的合理利用,都将具有很重要的意义,因此,对有效能概念的深入探讨是热力学的主要任务之一。笔者在教学和学习过程中发现,将物系的有效能看作象物系焓、熵一样的热力学函数并用来讨论有效能与状态的关系不仅是切实可行的,而且可以用很简便的方法推导出有效能随压力、温度变化的热力学关系式。在此基础上,指出了真实气体“转折压力”的存在并且具体考察了水的有效能随压力、温度的变化关系,作出了水的有效能—压力图。

## 一、物系的有效能是状态函数

我们首先考察一下一定状态下物系的有效能是否是状态的函数。为此,需要设想物系经过一系列的可逆过程(如图1—1)。设一定量物系以状态1(参数是 $P_1$ 、 $T_1$ 、 $H_1$ 、 $S_1$ )经过一系列的可逆变化,达到与环境处于平衡的状态(其参数是 $P_0$ 、 $T_0$ 、 $H_0$ 、 $S_0$ ),向外作



〔注〕有效能在国外称为:“Exergy”,“Availability”“экепзуя”等,国内有“有用能”“可用能”“效用”种种译法。

轴功 $W_T$ 并放出热量 $Q_1$ , 根据有效能的定义可知, 该过程的最大有用功即为物系的有效能。为了计算该过程的最大有用功, 除了考虑该过程所产生的最大轴功 $W_T$ 外, 还必须将放出的热量 $Q_1$ 通过卡诺热机传给环境所作的功 $W_C$ 也考虑在内, 这两方面所得可逆功的总和, 才是该过程产生的最大有用功—即该状态1下物系的有效能。

为了求出过程的最大有用功, 我们可设想该过程由无数个微小的可逆过程所组成。这样, 对于每一个微小变化的可逆过程, 其可逆轴功可由稳流体系的第一定律表示:

$$dH = \delta Q_1 - \delta W_T$$

$$\text{即 } \delta W_T = \delta Q_1 - dH$$

式中 $\delta Q_1$ 表示稳流体系与环境交换的热量。该热量是在与环境有一定温差的情况下传递的, 因而要设置卡诺热机回收其有用功。如设卡诺热机在吸收 $\delta Q_1$ 热量时, 作出的功是 $\delta W_C$ 并有热量 $\delta Q_0$ 排入环境, 按卡诺热机的能量恒算即可得回收的有用功:

$$\delta W_C = \delta Q_0 - \delta Q_1$$

由于该过程传热是可逆的, 所以

$$ds_{\text{体}} = ds_{\text{环}} = \delta Q_0 / T_0$$

$$\text{即 } \delta Q_0 = T_0 ds$$

$$\therefore \delta W_C = T_0 ds - \delta Q_1$$

由此可得:  $(\delta w_{\text{最大}})_{\text{有用}} = \delta w_T + \delta w_C = T_0 ds - dH$

因为过程的最大有用功体现了有效能的变化<sup>[1][3]</sup>, 如以B代表物系的有效能, 则可写出:

$$dB = -(\delta w_{\text{最大}})_{\text{有用}} = dH - T_0 ds \quad (1-1)$$

如将上式在稳流体系的进出口状态间积分, 就可得到:

$$B_1 - B_0 = (H_1 - H_0) - T_0 (S_1 - S_0)$$

式中 $B_0$ 为环境状态下物系的有效能, 根据定义可知:  $B_0 = 0$ , 故

$$B_1 = (H_1 - H_0) - T_0 (S_1 - S_0) = (H_1 - T_0 S_0) - (H_0 - T_0 S_0) \quad (1-2)$$

式(1-2)是计算一定状态下稳流物系有效能的基本关系式, 式中的 $H_1$ 和 $S_1$ 是物系的焓和熵, 如果物系的状态确定, 这些热力学性质也就一定。式中的 $H_0$ 、 $S_0$ 和 $T_0$ 则是物系变化到环境状态时物系的焓、熵和温度, 当然, 这也是热力学性质。由此可见, 物系的有效能也和焓、熵一样是热力学性质, 即决定于物系的状态, 同时又和周围环境参数 $T_0$ 、 $P_0$ 有着密切的关系, 因而我们说有效能是一个复合的状态函数, 或者说, 它是与和环境呈平衡的状态作为基态的一种状态函数。

式(1-1)则是反映物系有效能变化和焓、熵的热力学关系式, 从该式可清楚看出物系的有效能是状态的函数。式中 $T_0$ 是一个固定的环境温度, 它同计算物系的 $dH$ 与 $ds$ 的温度毫无关系。但该有效能热力学关系式是一个复合函数的形式, 用该式来讨论有效能随体系温度、压力的变化不甚方便, 因而在讨论有效能变化与温度、压力的关系时要进行适当的变换。

## 二、物系有效能的温度效应与压力效应

物系有效能既然是物系的状态函数, 对于定量的气体, 可写成如下形式:

$$B = f(T, P)$$

写作全微分形式即为:

$$dB = \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T dP$$

由此可知, 物系有效能的变化是由温度效应  $\left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_P dT$  和压力效应  $\left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T dP$  引起的, 我们不妨称  $\left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_P$  为温度效应系数, 称  $\left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T$  为压力效应系数。

(一) 温度效应系数  $\left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_P$  的热力学关系式

由式:  $dB = dH - T_0 dS$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_P &= \left( \frac{\partial H - T_0 S}{\partial T} \right)_P \\ &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - T_0 \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \end{aligned}$$

由Maxwell关系式:  $\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$ ,  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$

$$\therefore \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_P = C_P - T_0 \frac{C_P}{T} = C_P \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (2-1)$$

式(2-1)即为有效能的温度效应系数的热力学关系式。式中T为物系的温度,  $T_0$ 为物系所处环境的温度,  $C_P$ 是物系的恒压热容, 它是一个大于零的正数。因此从该式可看出:

当  $T > T_0$  时  $\left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_P > 0$

说明在物系的温度大于环境温度时, 物系在恒压下温度升高其有效能增加, 如在恒压下温度下降, 则物系的有效能减少。

当  $T < T_0$  时,  $\left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_P < 0$

说明在物系的温度低于环境温度时, 物系在恒压下温度升高, 其有效能反而减少, 如在恒压下温度降低, 则物系的有效能增加。

式(2-1)还可以写作:

$$dB = C_P \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) dT \quad (\text{压力一定}) \quad (2-1')$$

该式即有效能和温度的热力学关系式, 从该式可清楚看出物系有效能随温度之变化关系。

(二) 压力效应系数的热力学关系式

由(1-1)式, 在一定温度下的压力效应系数可表示为:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H - T_0 \partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

由热力学关系式  $dH = TdS + VdP$  可得:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

另由 Maxwell 关系式:  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

$$\text{故 } \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + T_0 \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + T_0 \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$= V - (T - T_0) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2-2)$$

该式即物系有效能的压力效应系数的热力学关系式。

### 1. 理想气体的压力效应系数

将 (2-2) 式应用于理想气体时, 因为对理想气体:  $V = \frac{RT}{P}$ ,  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$

将以上关系式代入 (2-2) 式即得:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} - (T - T_0) \frac{R}{P} = T_0 \cdot \frac{R}{P} \quad (2-3)$$

式 (2-3) 即是理想气体的压力效应系数热力学关系式, 从该式可看出, 定温下理想气体的有效能随压力的增加永远是增加。 ( $\because T_0 \frac{R}{P} > 0$ ) 而且增加的速率与压力成反比。

由式 (2-3) 还可写出:

$$dB = RT_0 \frac{dP}{P} = RT_0 d \ln P \quad (\text{温度一定}) \quad (2-4)$$

该式即为恒温下理想气体有效能与压力的热力学关系式。从此式可清楚的看出理想气体有效能与压力的关系。

### 2. 真实气体的压力效应系数

对于真实气体,  $\because V \neq \frac{RT}{P}$ , 因此  $\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$  不能写成一个简单的形式来直接观察恒温

下有效能随压力变化的情况, 但可以通过作图法看出其中的某些重要规律。

压力效应系数的图解法是在某真实气体的  $T-V$  图上作出的。图2 为某真实气体的  $T-V$

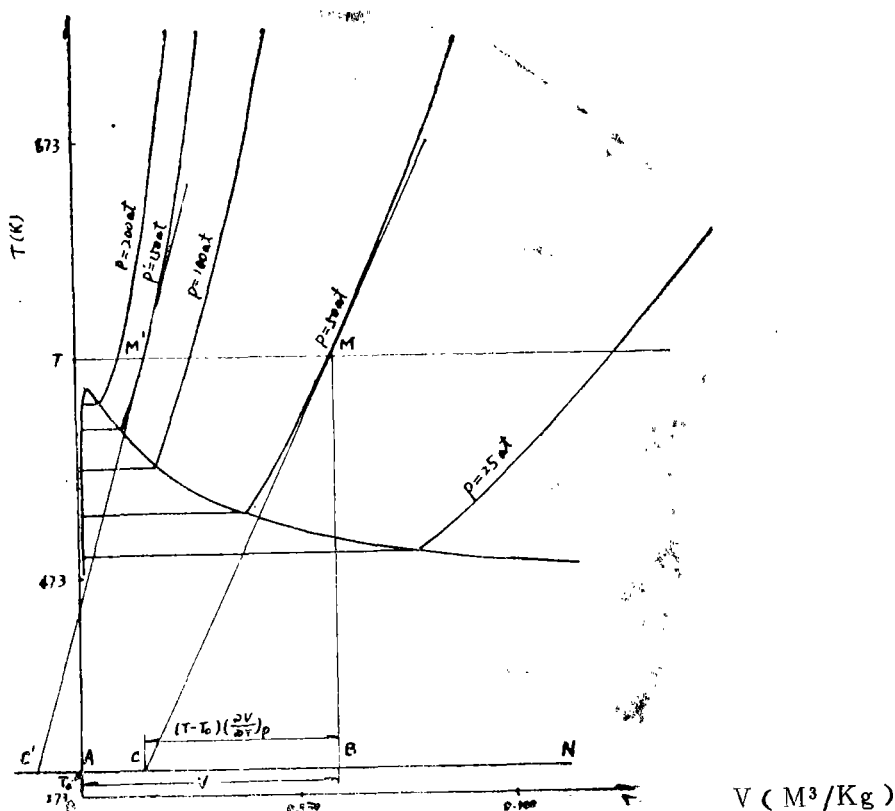


图2 真实气体压力效应系数图解法

图, (作者是按水蒸汽的数据作出的。)图中直线AN是温度为 $T_0$ 的等温线。若物系的温度为 $T$ , 压力为 $P$ , 则其状态点即为 $M$ 。显然可知,  $\overline{MB} = T - T_0$ ,  $\overline{AB} = V_0$ 。此时过 $M$ 点作等压线的切线并和AN线相交于点 $C$ , 因为该切线的斜率表示 $(\frac{\partial T}{\partial V})_P$ , 所以可知, :

$$\overline{CB} = (T - T_0) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{则 } \overline{AC} = V - (T - T_0) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

将该结果与 $(\frac{\partial B}{\partial P})_T$ 的热力学关系式(2-2)比较可知,  $(\frac{\partial B}{\partial P})_T = \overline{AC}$ , 且可知物系

在该状态的 $(\frac{\partial B}{\partial P})_T > 0$  ( $\because \overline{AC}$ 为正值。)

如用同样办法求取温度仍为 $T$ , 压力为 $P'$  ( $P' > P$ ) 的对应物系 $M'$ 之 $[V - (T - T_0) (\frac{\partial V}{\partial T})_P]$ 之值, 从图中看出, 此值为 $\overline{C'A}$ 且为负值, 说明物系在状态 $M'$ 下的压力效应系

数  $(\frac{\partial B}{\partial P})_T < 0$ 。

由此可以发现,在压力  $P'$  与  $P$  之间必然对应有一压力,在此压力下的  $[V - (T - T_0) \cdot (\frac{\partial V}{\partial T})_P]$  之值等于零,即其切线交于竖轴上的 A 点,此时的  $(\frac{\partial B}{\partial P})_T = 0$ 。该压力笔者取名为某温度  $T$  下的“转折压力”。它说明在一定温度  $T$  下,如物系所处的压力小于“转折压力”时,有效能的压力效应系数为正值,即物系有效能随压力的增加而增加;如物系所处的压力大于“转折压力”时,则压力的增加反而使物系的有效能减少。

或者说:在某一温度下,物系如处于“转折压力”以下时,有效能将随压力的增加而增加,当压力增加至“转折压力”时,其压力效应系数等于零。此时物系在该温度下的有效能达到最大值,如再继续提高压力,物系的有效能不仅不会增加,反而要降低。

真实气体“转折压力”的存在是由真实气体分子间有作用力和分子本身占有体积引起的。因此,它的大小和物系的性质有关。同时,“转折压力”还与物系的温度有关,这是因为温度的高低对分子之间的作用力有着直接影响的缘故。某恒定温度下,物系的“转折压力”所对应的有效能为最大值,这是“转折压力”的特征。

“转折压力”的存在及其受温度的影响在后面对水的  $B-P$  图的分析中给予了明确的答复。

还需指出的是,在物系温度很高的情况下,因真实气体与理想气体的偏离不大,其“转折压力”可能是不存在的。

### 3. 液体的压力效应系数:

对于液体,在工程上一般认为其体积受温度的影响可以忽略不计,即认为  $(\frac{\partial V}{\partial T})_P \approx 0$ , 将该关系式代入 (2-2) 式可得:

$$(\frac{\partial B}{\partial P})_T \approx V \quad (2-5)$$

该式即为液体在定温下的压力效应系数热力学关系式。

$$\text{或写作: } dB = V dP \quad (\text{温度一定}) \quad (2-6)$$

该式即为恒温下液体的有效能与压力的热力学关系式。

## 三、水的有效能—压力图 ( $B-P$ 图)

图3是水的有效能—压力关系图,或称作  $B-P$  图。该图的竖坐标表示物系的有效能,横坐标表示物系的压力。图中的有效能  $B$  是按式 (1-2) 计算的。其中不同温度、压力下的焓、熵之值取自文献[7],基态(环境状态)取  $1\text{atm } 25^\circ\text{C}$  的液体水。为了清楚的看出有效能随压力的变化关系,图中作出了  $t = 200^\circ\text{C}; 250^\circ\text{C}; 300^\circ\text{C}; 374.15^\circ\text{C}; 400^\circ\text{C}; 500^\circ\text{C}; 600^\circ\text{C}; 800^\circ\text{C}$  八条等温线。(数据从略)。

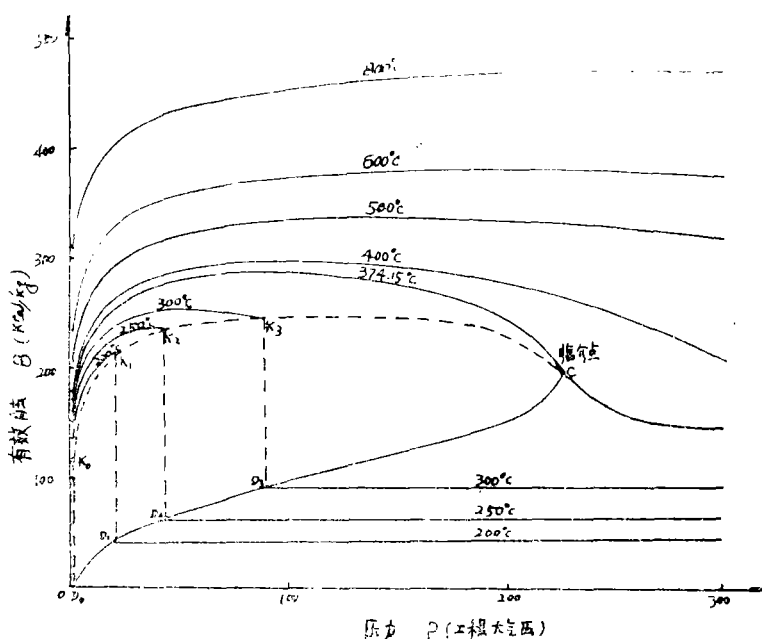


图3 水的有效能—压力图(B—P图)

图中点 $D_0$ 为环境状态点(即 $P=1\text{atm}$ ,  $t=25^\circ\text{C}$ 液态水)。该点的有效能 $B_0=0$ ; 点 $K_0$ 为 $P=1\text{atm}$ 饱和水蒸汽状态点, 该点 $t=100^\circ\text{C}$ ,  $B_{K_0}=116.8\text{Kcal/Kg}$ ; C点为水的临界点( $P_C=225.56\text{at}$ ,  $t_C=374.15^\circ\text{C}$ ), 其 $B_C=188.02\text{kcal/kg}$ 。

图中曲线 $K_0K_1K_2K_3C$ 为饱和蒸汽曲线, 该曲线上每一点表示对应压力下的饱和蒸汽状态。从每点对应竖坐标可知该饱和蒸汽具有的有效能。通过等温线内插还可知道对应的饱和温度。

曲线 $D_0D_1D_2D_3C$ 为饱和液体曲线, 同样可从图中很快确定曲线上某一点所处的状态及对应的有效能数值。

这两条曲线将该图中 $P < P_C$ 部分划分为三个区域:

①曲线 $D_0D_1D_2D_3C$ 的下部为液体区。从该区域的等温线可以看出, 在相同温度下, 水的有效能随压力的增加而稍有增加, 且其变化的速率近似为一常数。基本符合热力学关系

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = V。$$

②曲线 $K_0K_1K_2K_3C$ 及曲线 $D_0D_1D_2D_3C$ 之间的区域, 表示湿蒸汽区。在该区域内还可作出若干条等干度线(本文图中未作出)。对于不同干度的湿蒸汽, 可从图中所处的温度或压力查出其状态并确定具有的有效能数据。从图中还可看出, 相同温度及压力下的湿蒸汽的有效能随干度的增加而增加并以饱和蒸汽的有效能为最大。

③曲线 $K_0K_1K_2K_3C$ 以上为过热蒸汽区。从该区域内的几条等温线(温度在 $300^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 范围内)可明显看出, 在相同温度下水蒸汽的有效能随压力的变化是一条曲线。当压力较低时( $P < 50\text{at}$ ), 曲线的斜率较大且为正值, 说明有效能随压力的增加明显增大。当压力增大至 $50\text{at}$ 后, 曲线趋于水平, 说明有效能随压力的增加虽有增加, 但增加不大; 当压

力增至某一压力时, 该曲线出现转折, 此时曲线的斜率等于零, 即  $(\frac{\partial b}{\partial p})_T = 0$ 。因此,

该点所对应的压力即为对应温度 $T$ 下的“转折压力”, 该压力所对应的有效能即为温度 $T$ 下的最大有效能。当压力再继续增加时, 有效能随压力的增加不再增加, 而是减少了。

该区域的等温线斜率的变化反映出了水蒸汽有效能的压力效应系数随压力的变化规律。在物系所处的压力小于“转折压力”时, 有效能的压力效应系数为正值; 在物系所处的压力为“转折压力”时, 有效能的压力效应系数等于零, 在物系所处的压力大于“转折压力”时, 有效能的压力效应系数小于零。这和上节对真实气体有效能压力效应系数的讨论是完全一致的。

如将不同温度的“转折压力”进行比较还可发现, 水蒸汽的“转折压力”随温度的增加而增高。从图中可得到的近似数据见表1。

表1

温 度( $^{\circ}\text{C}$ )	转 折 压 力 (at)	有 效 能(kcal/kg)
250	41(饱和压力)	237
300	58	256
374	85	288
400	95	299
500	162	340
600	200	380
800	/	/

需要说明的是, 在下列两种情况下, “转折压力”是不存在的。

其一, 水蒸汽的温度较低时, 因对应的饱和蒸汽压力较小, 在压力不太高时, 水蒸汽即开始液化。对于这样温度虽较低, 压力不高的水蒸汽, 不存在“转折压力”。所以, 低温度的水蒸汽的最大有效能所对应的压力是饱和水蒸汽压而不是“转折压力”。

其二是当水蒸汽的温位足够高(如 $t \geq 800^{\circ}\text{C}$ )时, 因过热蒸汽的性质偏离理想气体不远, 其有效能压力效应系数虽不同于理想气体, 但却也不存在转折压力。也就是说, 有效能随压力的增加永远是增加的。

对于图3中 $P \geq P_c$ 的区域, 是水的流体区, 有效能随压力的变化(特别是在临介点附近)不甚符合规律, 尚需进一步研究之。

大家知道, 水作为一种能量转换的工质和化工原料, 被广泛应用于热工过程和化工过程, 因而, 研究水的有效能与状态的关系甚有必要。水的有效能—压力图作为研究各种工况下水的有效能提供了一个简明、可靠的工具。从图中可明显看出: 在一定压力下, 提高过热蒸汽的温位是提高蒸汽有效能的有效途径, 特别是在 $P > 50\text{at}$ 的情况下尤其如此。同时, 图中指出, 在 $250^{\circ}\text{C}$ 到 $600^{\circ}\text{C}$ 范围内, 过热蒸汽的有效能并不是随压力的提高而总是增加的, 其中有一“转折压力”存在。因此, 在应用此范围内的过热蒸汽作为工质时, 其压力的选择应略低于或等于“转折压力”, 否则, 盲目地提高压力, 很可能得到事倍功半的效果。

当然, 水的有效能—压力图的应用是多方面的, 本文不再详细叙述了。

## 四、结 论

1. 物系的有效能和物系的焓、熵一样, 是物系的热力学性质, 是状态的函数。但该函数是



与环境有密切关系的复合函数。或者说, 它是以和环境呈平衡的状态作为基态的状态函数。

2. 物系有效能的温度效应系数:  $(\frac{\partial B}{\partial T})_P = C_P (1 - \frac{T_0}{T})$ , 因此可知, 定压下有效能随温度变化的热力学关系式为:

$$dB = C_P (1 - \frac{T_0}{T}) dT \quad (\text{压力一定})$$

3. 物系有效能的压力效应系数:

$$(\frac{\partial B}{\partial P})_T = V - (T - T_0) (\frac{\partial V}{\partial T})_P$$

因此可知, 在定温下有效能随压力变化的热力学关系式为:

$$dB = [V - (T - T_0) (\frac{\partial V}{\partial T})_P] dP \quad (\text{温度一定})$$

4. 本文定义在某温度 $T$ 下真实气体的有效能压力效应系数为零时  $(\frac{\partial B}{\partial P})_T = 0$  的压力为某温度 $T$ 下的“转折压力”。物系处于转折压力下所具有的有效能为该温度下物系的最大有效能。物系的“转折压力”可根据物系的 $P-V-T$ 关系用图解法求取。

5. 水的有效能—压力图 ( $B-P$ 图) 反映了有效能随温度、压力的变化规律并验证了“转折压力”的存在。该图除告诉我们提高过热水蒸汽的温位是提高蒸汽有效能的有效途径外, 还特别指出在使用温度在 $250 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内的过热蒸汽作为热力循环的工质时, 蒸汽的压力应选择对应温度下的“转折压力”(或稍低于“转折压力”)才使适宜的。

本文承华克刚教授审阅并提出不少宝贵意见。在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 袁一, “可用能分析法理论”, 氮肥设计 1981年 第1、2期。
- [2] 何耀文、陈露璠, “有效能分析法讲座”, 化学工程 1979年第1、2期。
- [3] 蒋楚生, “焓平衡”, 化学工程 1979年第2、3期。
- [4] 袁一、俞裕国, “大型合成氨装置的有用能分析” 大氮肥 1980年第5期。
- [5] 郑焕莪、张联科, “制氮过程的理论能耗、理想功及其计算”。
- [6] 尹潜, “用有用能分析法评价煤气化炉”, 氮肥设计1983年第4期。
- [7] 西德工程师学会, “水和水蒸汽热力学性质图表”, 水力电力出版社(1974)。