

热力学熵函数的基本微分关系与特征函数

韩光泽, 王小伍, 解新安, 华 贵

(华南理工大学应用物理系, 广东 广州 510640)

摘 要: 从熵的普遍化表达式出发, 推导出了热力学体系熵函数的第一二基本微分关系式, 这两个微分式将不可直接测量的熵表示为可测参数的函数。利用基本微分关系式不仅可以通过实验的方法研究体系熵函数的特性, 而且还可以求解体系的熵函数。在恰当的选择了自由变量之后, 体系的熵函数可以作为特征函数, 由此可求出所有其它热力学函数。

关 键 词: 热力学; 熵; 基本微分关系式; 特征函数

中图分类号: TK121; O414.1 文献标识码: A

1 引 言

热力学微分关系式在理论分析和实验研究方面具有十分重要的作用。利用热力学微分关系式, 不仅可以验证实验结果的正确性, 指导实验方向, 而且由热力学微分关系式还可以导出不可测参量与可测参量之间的关系式, 求解体系的热力学函数, 因而建立热力学微分关系式具有十分重要的意义。充分地利用特征函数, 也是进行热力学分析的一个重要方法。

熵是寂态热动力学中最基本、最重要的概念^[1~2]。体系的熵是指当系统经历了任意可逆过程到达它的寂态时, 向相关外界作出的有用功的和。对热力学体系熵函数的准确表述及其特性的深入理解, 对于科学的节能具有重要的理论意义和现实意义。文中将建立熵函数的基本微分关系式, 并研究基本微分关系式的作用和熵函数作为特征函数的意义和条件。

2 经典热力学中的基本微分关系与特征函数

为了与经典热力学中已有的基本关系式相协

调, 同时也为了在推导过程中引用的方便, 首先介绍一下在经典热力学中已经非常成熟的基本微分关系式与特征函数^[3~4]。在工程领域常常遇到以压强 P 、体积 v 和温度 T 为参量, 且只有两个参量独立的平衡系统。对于这样的系统, 由热力学第一、二定律可得热力学基本关系式 $du = Tds - Pd v$, 其中 u 是单位质量的热力学能(内能), s 表示熵。再利用单位质量焓 $h = u + Pv$ 、自由能 $f = u - Ts$ 和自由焓 $g = h - Ts$ 的定义, 由基本关系式 du 可分别得出 $dh = Tds + vdP$ 、 $df = -sdT - Pd v$ 和 $dg = -sdT + vdP$ 。这四个微分关系式合称为基本热力学等式。根据微分运算法则, 利用这四个基本等式还可推出四个麦克斯韦关系和八个非常有用的偏导数等式。

在选定两个独立参数后, 只要知道某个热力学函数与这两个参数之间的关系, 就可以完全确定简单可压缩纯物质的平衡性质, 这个函数称为特征函数。例如, 当取 s, v 为独立变量时, 由 $u = u(s, v)$ 利用上面提到的偏导数等式可分别求出 h, f 和 g , 所以 $u = u(s, v)$ 就是一个特征函数。同样的原因, $h = h(s, P)$, $f = f(T, v)$ 和 $g = g(T, P)$ 也都是相应于特定独立参数的特征函数。

熵同样是一个重要的状态函数, 取不同的参量为独立变量时, 可以推出几种不同形式的熵微分式。例如若取 $s = s(T, v)$, 则有 $ds = (\partial s / \partial T)_v dT + (\partial s / \partial v)_T dv$, 利用麦克斯韦关系式和定容摩尔热容的定义 $c_v = T(\partial s / \partial T)_v$, 该微分式可写为 $ds = (c_v / T)dT + (\partial p / \partial T)_v dv$, 这个微分式称为第一 ds 方程。类似地若取 $s = s(T, P)$, 利用麦克斯韦关系式和定压摩尔热容的定义 $c_p = T(\partial s / \partial T)_p$ 可得 $ds = (c_p / T)dT - (\partial v / \partial T)_p dP$, 这个微分式称为第二 ds 方程。这两个微分形式的 ds 方程将熵的变化同可测的状态参量关联起来, 是计算熵的一个重要关系

收稿日期: 2002-11-12; 修订日期: 2003-01-06

基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目(G2000026307)

作者简介: 韩光泽(1964-), 男, 河南新县人, 华南理工大学副教授, 博士。

式。

3 封闭系统焓函数的基本微分关系式

根据文献[5~6]中提出了焓的普遍化表达式,并由此导出了热焓、压焓等各种具体形式焓的解析式,现讨论只有 P, v, T 发生变化的体系中焓函数的微分关系式。对于一个封闭的热力学系统,如果其状态由 P, v 和 T 确定,则系统总焓 ex 的微分式就是热焓和压焓微分的和:

$$dex = (T - T_0)ds - (P - P_0)dv \quad (1)$$

另一方面,如果选择以 s, v 为自变量,焓函数 $ex = ex(s, v)$ 的全微分为:

$$dex = \left(\frac{\partial ex}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial ex}{\partial v} \right)_s dv \quad (2)$$

比较式(1)和式(2)得:

$$T = T_0 + \left(\frac{\partial ex}{\partial s} \right)_v, P = P_0 - \left(\frac{\partial ex}{\partial v} \right)_s \quad (3)$$

这就是体系的焓 ex 与温度 T 及压强 P 之间的关系式。在 $ex = ex(s, v)$ 的函数关系已知的情况下,由这两个式子就可算出体系的温度和压强。式(3)中的第二式表示的是 P, v, T 之间某种函数关系,这就是体系的状态方程。

下面进一步推导焓函数的基本微分关系式。将焓的第一 ds 方程代入焓的微分式(1)中得:

$$dex = (1 - \frac{T_0}{T})c_v dT + [(T - T_0) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - (P - P_0)] dv \quad (4)$$

式中的偏导数可定义为 $\alpha = P^{-1}(\partial P / \partial T)_v$,称为定容压力系数或称弹性系数,表示的是在体积不变时压强随温度的变化率,是一个可用实验测量的量。通过这个关系式将封闭体系的焓与一些可在实验上测定的量联系起来,使得体系的焓可测量计算。这个关系式称为焓函数的第一基本微分关系式。

分析第一基本微分关系式的两个特例,工程上有时会遇到等温过程,此时式(4)成为:

$$\left(\frac{\partial ex}{\partial v} \right)_T = (T - T_0) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - (P - P_0) \quad (5)$$

这就是在等温条件下体系的焓随体积的变化率。对于不可压缩体系,例如固体和液体,式(4)成为:

$$\left(\frac{\partial ex}{\partial T} \right)_v = (1 - \frac{T_0}{T})c_v \quad (6)$$

即对于不可压缩体系,其体系的总焓变就是热焓的变化。

4 流动体系焓函数的基本微分关系式

对于控制体积的流动体系,系统总焓函数的微分是热焓、压焓和“流动功焓”的和^[5]:

$$dex_f = (T - T_0)ds - (P - P_0)dv + d[(P - P_0)v] = (T - T_0)ds + vdP \quad (7)$$

利用微分式(7),结合全微分的性质可得出流动体系的状态方程:

$$v = \left[\frac{\partial ex_f}{\partial P} \right]_s \quad (8)$$

将焓的第二 ds 方程代入式(7),得流动体系焓函数的基本微分关系式:

$$dex_f = (1 - \frac{T_0}{T})c_p dT + [v - (T - T_0) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P] dP \quad (9)$$

式中的偏导数可定义为 $\beta = v^{-1}(\frac{\partial v}{\partial T})_P$,称为热膨胀系数,它的物理意义是在压强不变时体积随温度的变化率,是一可测量。该式将流动体系的焓同体系的可测量参数联系起来,使得流动体系的焓成为可由实验确定的量。本文将这个关系式称为焓函数的第二基本微分关系式。

再分析第二基本微分关系式的两个特例。如果流动体系的温度不变,由式(9)得:

$$\left(\frac{\partial ex_f}{\partial P} \right)_T = v - (T - T_0) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (10)$$

这就是在等温条件下流动体系的焓随压强的变化率。对于等压过程则有:

$$\left(\frac{\partial ex_f}{\partial T} \right)_P = (1 - \frac{T_0}{T})c_p \quad (11)$$

即在流动体系的等压过程中,体系的总焓变就是热焓的变化。

5 利用基本微分关系式求解热力学体系的焓函数

利用焓函数的基本微分关系式,不仅可以通过实验测量体系焓函数与状态参量之间的变化关系,并拟合出复杂体系的焓函数,而且在状态方程已知的情况下,还可以通过积分求出系统焓函数的解析表达式。

5.1 闭口体系的焓函数

设有1 mol理想气体组成的闭口热力学体系,处

于任意的状态 (P, v, T) 。利用理想气体的状态方程, 可将焓的第一基本微分关系式(4) 改写为:

$$dex = (1 - \frac{T_0}{T})c_v dT + (P_0 - \frac{RT_0}{v})dv \quad (12)$$

在寂态(体系与环境完全平衡的状态) 确定的条件下, 热力学体系的焓是一个状态函数, 对式(12) 积分的结果与积分过程(路径) 无关。为了方便地计算体系处于任意状态 (P, v, T) 的焓, 设想系统分两步从其寂态变化到该状态: 第一步系统从其寂态 (P_0, v_0, T_0) 等温地到达中间状态 (P_1, v, T_0) ; 第二步再从中间状态等容到达当前状态 (P, v, T) 。将微分关系式(12) 应用到第一步积分得 $ex_1 = -RT_0 \ln \frac{v}{v_0} + P_0(v - v_0)$; 应用到第二步积分得 $ex_2 = c_v(T - T_0) - c_v T_0 \ln \frac{T}{T_0}$ 。处于任意状态 (P, v, T) 理想气体的总焓等于 ex_1 和 ex_2 的和, 整理得:

$$ex = RT_0 \ln \frac{P}{P_0} - P_0(v_0 - v) + c_v(T - T_0) - c_p T_0 \ln \frac{T}{T_0} \quad (13)$$

这正是人们所熟知的闭口理想气体系统焓函数的关系式^[4,7], 习惯上也称“内能焓”。焓函数式(13) 等号右侧一、二项是与压强对应的压焓, 三、四项是与温度对应的热焓。

5.2 开口体系的焓函数

同样设 1 mol 理想气体组成的开口热力学体系, 处于任意的状态 (P, v, T) 。利用理想气体的状态方程, 可将焓的第二基本微分关系式(9) 改写为:

$$dex_f = (1 - \frac{T_0}{T})c_p dT + \frac{T_0 R}{P} dP \quad (14)$$

设开口稳流体系从其寂态 (P_0, v_0, T_0) 出发, 分两步到达当前状态 (P, v, T) 。第一步从状态 (P_0, v_0, T_0) 开始, 等温地到达中间状态 (P, v_1, T_0) ; 第二步再从中间状态等压地到达当前状态 (P, v, T) 。将微分式(14) 应用于第一步积分得 $ex_{f1} = RT_0 \ln \frac{P}{P_0}$, 应用到第二步积分得 $ex_{f2} = c_p(T - T_0) - c_p T_0 \ln \frac{T}{T_0}$ 。稳流体系处于任意的 (P, v, T) 状态的总焓函数就是 ex_{f1} 与 ex_{f2} 的和:

$$ex_f = RT_0 \ln \frac{P}{P_0} + c_p(T - T_0) - c_p T_0 \ln \frac{T}{T_0} \quad (15)$$

这就是由理想气体构成的流动体系的焓函数表达式^[4,7], 习惯上也称“焓焓”。

如果流动体系由不可压缩的液体组成, 可以采

用如理想气体相同的办法, 利用分部曲线积分求出体系的焓函数。由于液体的热容和体积可近似为常数, 将式(9) 应用于第一步积分得 $ex_{f1} = \int_{P_0}^P v dP = (P - P_0)v$, 第二步积分的结果同理想气体。所以由不可压缩液体组成的流动体系的焓函数是:

$$ex_f = c(T - T_0) - cT_0 \ln \frac{T}{T_0} + (P - P_0)v \quad (16)$$

6 特征函数

当选取 s, v 为独立变量时, 封闭体系的焓函数是一个特征函数。如果已知函数关系式 $ex = ex(s, v)$, 由此出发可求得其它热力学函数。例如, 利用关系式(3), 可由 $ex(s, v)$ 分别求出体系的温度和压强。下面再进一步利用 $ex(s, v)$ 求出其它的热力学函数。

利用热力学焓的关系式^[1,4,7] $ex = (u - u_0) - T_0(s - s_0) - P_0(v_0 - v)$, 可求得闭口体系的热力学能:

$$u = u_0 + ex + T_0(s - s_0) + P_0(v_0 - v) \quad (17)$$

将压强 P 的表达式(3) 和热力学能式(17) 代入焓的定义式 $h = u + Pv$ 中, 可得出体系的焓:

$$h = u_0 + ex + T_0(s - s_0) + P_0 v_0 - \left(\frac{\partial ex}{\partial v} \right)_s v \quad (18)$$

将热力学能式(17) 和温度 T 的表达式(3) 代入自由能的定义 $f = u - Ts$ 中, 可求出体系的自由能:

$$f = u_0 + ex - T_0 s_0 + P_0(v_0 - v) - \left(\frac{\partial ex}{\partial s} \right)_v s \quad (19)$$

将焓的表达式(18) 和温度 T 的表达式(3) 代入自由焓的定义 $g = h - Ts$, 可得出体系的自由焓:

$$g = u_0 + ex - T_0 s_0 + P_0 v_0 - \left(\frac{\partial ex}{\partial v} \right)_s v - \left(\frac{\partial ex}{\partial s} \right)_v s \quad (20)$$

以上各热力学函数都只与 s 和 v 相关, 如 $ex(s, v)$ 已知则被完全确定。与对封闭体系的讨论相似, 当选取 s, P 为自由变量时, 开口流动体系的焓函数 $ex_f = ex_f(s, P)$ 也是一个特征函数, 由该函数出发可以求出开口系的其它热力学态函数, 在此不再列出。

(下转第 511 页)

色的是输入区。上部有两个复选框控件, 从这可以选择使用智能决策算法还是平均分配算法。若当前负荷处于对应上下限负荷之间, 则按“确认”可得到调整后的 4 台机组负荷与每台机组负荷的改变量。

按“设定机组上下限”按钮, 可进行各台机组上下限负荷的设定。当上限设为零时, 即可表示该机组停机。图 2 中的该机组当前负荷输入框也自动变为只读区。

5.2 数据库界面

本软件的决策规则存放于动态数据库中, 数据库是非封闭式的, 可以显示, 按任何一列排序, 并且根据需要, 可以实现删除、添加的功能, 如表 4。

5.3 软件的运行环境

本软件的硬件要求: 可以运行在 Windows 98、Windows 2000 等操作系统下, 无需特殊的硬件辅助。

6 结 论

(1) 采用智能决策的方法进行负荷优化分配, 可以完全不受机组特性曲线形状的限制, 因而具有通用性。

(2) 采用智能决策的方法进行负荷优化分配,

对于较小负荷变化做了较好的处理, 避免了机组负荷频繁变动, 有利于机组运行的经济性。

(3) 编程实现智能决策算法, 友好的可视化界面, 方便、易懂和易用。所有功能均可根据屏幕提示轻松完成, 极大地减轻运行人员频繁操作的劳动负担。

(4) 该算法简单准确, 负荷运行人员的操作习惯, 便于被运行人员接受, 并且分配结果准确、科学, 经济效益也很明显。

(5) 本软件具有良好的推广前景。把算法改进, 或者采用神经网络等先进算法, 本软件可以运用于电网的负荷调度等其它需要优化分配的领域。

参考文献:

- [1] 郭 斌, 康 松. 火电厂各机组间负荷调度实时优化自动控制系统的研究[J]. 发电设备, 2001(6): 26—30.
- [2] 李德存. 电厂经济负荷调度曲线的编制[J]. 山东电力技术, 1997(5): 80—92.
- [3] 陈世福, 陈兆乾. 人工智能与知识工程[M]. 南京: 南京大学出版社, 1997.
- [4] 李士勇. 模糊控制、神经控制和智能控制论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.
- [5] 徐晓刚, 高兆法, 王秀娟. VC++ 6.0 入门与提高[M]. 北京: 清华大学出版社, 1999.

(何静芳 编辑)

(上接第 492 页)

7 结 论

从焓的普遍化表达式出发, 推导出了热力学体系焓函数的第一、二基本微分关系式。这两个基本微分关系式将焓这个不可测物理量表示为可测参数或可测参数之间偏导数的微分式。利用这两个基本微分关系式不仅可以通过实验的方法研究体系焓函数的特性, 而且只要结合物质的状态方程式和比热容数据, 积分求解后就可以得到体系的焓函数。对于结构复杂的体系, 如果其状态方程无法确定, 则可以利用基本微分关系式通过实验的方法拟合出焓函数的解析式。上述各微分式的导得, 除根据焓的普遍化表达式、热力学基本定律和状态参数的性质外, 没有涉及具体工质的特殊性质。这些关系式对于各种工质是普遍适用的, 可称为热力学一般关系式, 可用于研究工质的焓性质, 制作工质的

焓图表等。如恰当的选择了自变量, 体系的焓函数可以作为特征函数。只要已知焓与选定的自由变量之间的函数关系, 可由此求出所有其它热力学函数。

参考文献:

- [1] 华 贲. 工艺过程用能分析与综合[M]. 北京: 石油化工出版社, 1995.
- [2] 王松平. 寂态热力学发展的新趋势[J]. 自然杂志, 1998, 20(2): 79—81.
- [3] 汪志诚. 热力学·统计物理[M]. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [4] 朱明善, 陈宏芳. 热力学分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992.
- [5] 韩光泽, 华 贲, 陈清林, 等. 热力学中焓的普遍化表达式[J]. 中国科学(A 辑), 2001, 31(10): 934—938.
- [6] HAN GUANGZE, HUA BEN, CHEN QINGLIN, et al. Generalized expression of exergy in the thermodynamics[J]. Science in China(Series A), 2002, 45(1): 70—75.
- [7] 布罗章斯基 B M. 焓方法及其分析[M]. 王加璇, 译. 北京: 中国电力出版社, 1996.

(何静芳 编辑)

The heat resistance losses of working mediums in high and low temperature-side heat exchangers, regenerative heaters and intercoolers have been taken into account for an endoreversible closed Brayton cycle under constant-temperature heat source conditions. With power output serving as an objective of optimization the authors have optimized the distribution of thermal conductivity values and intermediate pressure ratios for the above-mentioned items. Through the use of numerical calculations analyzed is the impact of several main cycle characteristic parameters on the distribution of maximum power, corresponding magnitudes of thermal conductivity, intermediate pressure ratios and the double maximum power. **Key words:** finite time thermodynamics, Brayton cycle, intercooling and regenerative heating, power optimization

光管和斜槽管降膜吸收数学模型及实验研究 = **Mathematical Model for and Experimental Study of the Falling Film Absorption of Bare Tubes and Skewed-slot Low-ribbed Tubes** [刊, 汉] / WANG Mei-xia, ZHOU Qiang-tai (Power Engineering Department, Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096), LIU Cun-fang (College of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan, China, Post Code: 250061) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(5). — 486 ~ 489

A mathematical model dealing with the falling film absorption of bare tubes and skewed-slot low-ribbed tubes has been set up. A numerical calculation method was used to solve for the outer layer model of bare tubes and skewed-slot low-ribbed tubes while an analytical method employed to solve for the velocity, temperature and concentration equation of the inner layer of the above-mentioned tubes. The calculated results were compared with those of tests, revealing a basic agreement between them with all errors being assessed at less than 10%. Causes leading to the errors were analyzed. It is concluded that the skewed-slot low-ribbed tubes can serve as intensification tubes suitable for use in absorption devices. **Key words:** skewed-slot low-ribbed tube, absorption, mathematical model, numerical calculation

热力学焓函数的基本微分关系与特征函数 = **The Basic Differential Equations of Thermodynamics Exergy Function and Its Characteristic Functions** [刊, 汉] / HAN Guang-ze, WANG Xiao-wu, XIE Xin-an, et al (Department of Applied Physics, South China University of Science & Technology, Guangzhou, China, Post Code: 510640) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(5). — 490 ~ 492, 511

Proceeding from a universal expression of exergy, the authors have derived the first and second basic differential equations for the exergy function of a thermodynamics system. These two equations make it possible to change the exergy unfit for direct measurement into a function of measurable parameter. Through the use of basic differential relations the characteristics of system exergy function can be studied by experimental means. Moreover, it is also feasible to solve for the exergy function of a system. After a proper selection of free variables the exergy function of a system can serve as a characteristic function, from which all other thermodynamic functions may be determined. **Key words:** thermodynamics, exergy, basic differential equation, characteristic function

一种新型锅炉给水除氧器的研究 = **A Study of a New Type of Boiler Feedwater Deaerator** [刊, 汉] / ZHANG Lin-hua (College of Environmental Engineering under the Xi'an University of Architectural Science & Technology, Xi'an, China, Post Code: 710055), CUI Yong-zhang, QU Yun-xia, et al (Department of Air Conditioning & Refrigeration Engineering, Shandong Institute of Architectural Engineering, Jinan, China, Post Code: 250014) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(5). — 493 ~ 496

The study results of an innovative boiler feedwater deaerator, which removes oxygen by a process of hydrogenation, are presented. Its operation principles and main components are described and compared with those of other deaeration methods. The factors affecting deaeration effectiveness are analyzed. Tests have shown that the hydrogenated deaerator features a stable and reliable operation and high deaeration effectiveness with the content of residual dissolved oxygen in the outgoing water fully complying with boiler feedwater quality standards. Such deaerators can be widely used in boiler feedwater systems and for supplying make-up water to hot water boilers and heat supply systems. **Key words:** deaeration, deaerator, catalysis, hydrogenation, dissolved oxygen

循环流化床锅炉 J 形返料阀的设计 = **Design of a J-shaped Refeed Valve for a Circulating Fluidized Bed Boiler**