

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

过增元*, 赵甜, 薛提微

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

2018-05-07 收稿, 2018-10-07 修回, 2018-10-10 接受, 2019-01-25 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 在回顾卡诺定理、热力学第二定律(正循环等价定律)以及核心物理量熵时, 发现它们主要讨论的都是热量通过可逆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. 然后以逆卡诺循环为例, 分析和证明了两温限下逆卡诺循环的性能系数不是最大而是最小. 随之提出了一个新的逆循环, 它是由两个等压和两个等容过程组成, 可称之为逆压容(p - V)循环. 在净功量给定和两温限条件下, 逆压容(p - V)循环的性能系数远大于逆卡诺循环的性能系数. 此结果表明, 逆循环中功量是有品位的, 压力就是功量的品位. 最后建立了逆循环的等价定律和逆循环等式, 并引入了功熵的概念. 基于逆循环的原理、定理、定律、核心物理量和循环性能等, 可望形成热功转换循环规律的另一半.

关键词 逆循环, 熵, 性能系数, 逆卡诺循环

工程热力学是研究热能与机械能相互转换的基本规律和方法, 以及提高转化效率途径的科学. 但是现有工程热力学有关文献中的卡诺定理、卡诺循环及其效率、热力学第二定律等, 讨论的都是热机中热量转换为功量的定理、定律、循环和效率等^[1-3]. 其核心物理熵的定义只与热量有关, 它的物理意义是指系统输出热量通过热机转换为功量的能力. 现有工程热力学文献中虽然已有很多关于逆循环(制冷和热泵循环)性能的分析 and 比较, 但实际上应用的仍然是正循环(热量转换为功量)的规律. 例如, 通常认为两温限下逆卡诺循环的性能系数COP(coefficient of performance)最大^[2-5]、功量本身没有品位、采用温熵图来分析逆循环的性能等. 因此可以认为现有工程热力学的研究和教学中, 包括卡诺定理和循环性能分析、热力学第二定律及其核心物理量熵

等, 关注的都是热量通过工质的循环转换为功量的规律.

然而, 众所周知系统做正循环时, 输入的热量不能全部转换为功, 即热效率不可能大于100%. 而系统做逆循环时输出的热量则可大于输入的净功, 即COP可以大于1. 这表明, 热与功的相互转换规律在逆循环与正循环中应有所不同. 因此, 两温限下卡诺循环的效率最高, 为什么两温限下逆卡诺循环的COP也是最高? 在热转功的循环中, 热量本身是有品位的, 即温度高时, 热量的品位就高, 转换为功的能力就强, 那么在功转热的逆循环中功量是否也应品位呢? 从以上这些问题看, 尚有必要在进一步回顾热转功正循环规律的基础上, 系统地研究逆循环的定理、定律和核心物理量, 以及提高逆循环COP的途径等.

引用格式: 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

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, doi: 10.1360/N972018-00456

1 卡诺循环与卡诺定理

法国工程师Carnot^[6]在深入考察蒸汽机工作的基础上,于1824年提出了一种理想的热机工作循环——卡诺循环.它由两个可逆的定温过程和两个可逆的定熵(绝热)过程组成.与此同时,他提出了热力(热转功)循环的原理,现称其为卡诺定理,其表述如下:(1)在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切可逆热机,其效率都相等,与工作物质无关,与可逆循环的种类也无关;(2)在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切不可逆热机,其效率都小于可逆热机的效率.

用反证法可以对卡诺定理进行证明^[3],过程简述如下.如图1所示,任意热机E及可逆热机R工作在温度为 T_1 及 T_2 的两个热源之间.假定任意热机E的效率超过可逆机R: $\eta_E > \eta_R$.以 W_E 表示热机E在吸收 Q_1 热量时对外输出的功量, W_R 表示热机R在吸收同样多热量 Q_1 时完成的功量.依据前述的假定,有 $W_E > W_R$.现在令E热机作正循环,R热机反向运转,且使R热机向 T_1 热源排出的热量正好等于E热机由 T_1 热源取得的热量 Q_1 .因为R热机为可逆热机,当其作逆循环而向热源 T_1 排出热量 Q_1 时其耗功仍为 W_R .这样,让两个热机联合工作(用E热机带动R制冷机)的最后结果是: T_1 热源未发生变化,但二机联合工作后有净功 $\Delta W = W_E - W_R$ 输出;E热机向冷源 T_2 放热量为 Q_{2E} ,而R机从冷源 T_2 吸热为 Q_{2R} ,因此冷源 T_2 的总效果为 $Q_{2R} - Q_{2E} = (Q_1 - W_R) - (Q_1 - W_E) = W_E - W_R = \Delta W$.因此,二机联合工作的总效果是从低温热源 T_2 吸热 $Q_{2R} - Q_{2E}$ 并对外做出净功 ΔW .这就构成了从单一热源取得热量而循环作功的第二类永动机.根据热力学第二定律的开尔文说法,这是不可能的,因此原假定 $\eta_E > \eta_R$ 不能成立.再进一步,考虑 R_1 及 R_2 任意两个在两个热源间工作的可逆热机.根据以上证明,由于 R_1 是可逆热机,故有 η_{R2} 不大于 η_{R1} ,反之亦然.故两台热机的效率必然相等,即 $\eta_{R1} = \eta_{R2}$.由于 R_1 及 R_2 为任意可逆热机,上述结果具有普遍性,从而可得出结论:在两个恒温热源间工作的一切可逆热机必具有相同的效率.利用类似的方法很容易推论出,在两个恒温热源间工作的一切不可逆热机的效率必小于可逆热机的效率,不再赘述.

2 卡诺循环效率

卡诺循环效率的表达式是:

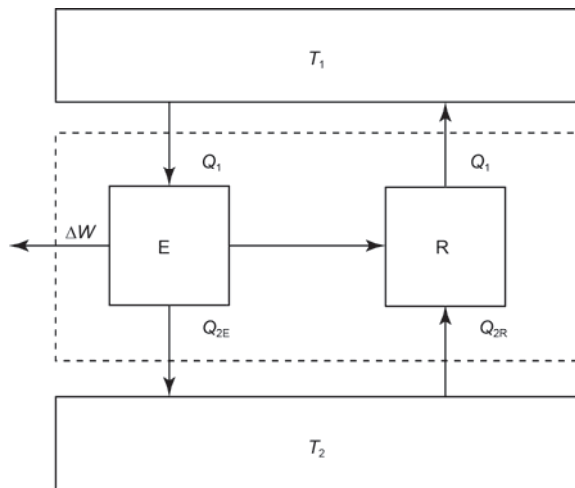


图1 卡诺定理证明示意图^[3]

Figure 1 The proof of Carnot's theorem^[3]

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1)$$

其中 T_1 是循环中高温热源温度, T_2 是低温热源温度.但值得注意的是,此效率表达式并非由卡诺提出,而是由克劳修斯提出.卡诺只给出了两热源温差无限小情况下卡诺循环效率的表达式^[7]:

$$\eta = \int F(t) dt, \quad (2)$$

其中 t 是温度(当时还没有热力学温度的概念), $F(t)$ 是温度的函数(后来称为卡诺函数).然而卡诺并不知道卡诺函数的具体形式.克劳修斯导出了克劳修斯等式后,才明确了卡诺函数就是高温热源绝对温度 T_1 的倒数^[7-9].由卡诺循环效率的表达式可知,与其他循环相比,在两个热源温限下,卡诺循环的效率是最高的.但在分析和比较不同循环的效率时应该注意两点:一是不同循环的前提条件要相同;二是循环性能的比较有两类:(1)相同形式的可逆与不可逆循环相比;(2)不同形式的可逆循环之间的比较.本文只讨论在相同前提下,不同形式的可逆循环之间的性能比较.对于相同温限条件下任何多热源可逆循环的效率与卡诺循环的效率的比较,可通过图2所引入的平均吸/放热温度和充满系数的方法进行分析.分析表明,相同温限条件下多热源可逆循环的平均吸热温度低于高温热源温度,或平均放热温度高于低温热源温度时,其充满系数必小于1,从而多热源可逆循环效率低于卡诺循环效率.因此,在两个温限条件下卡诺循环的效率是最高的.需要注意的是“两个温限”的定义,即:参与比较的不同循环中所有高

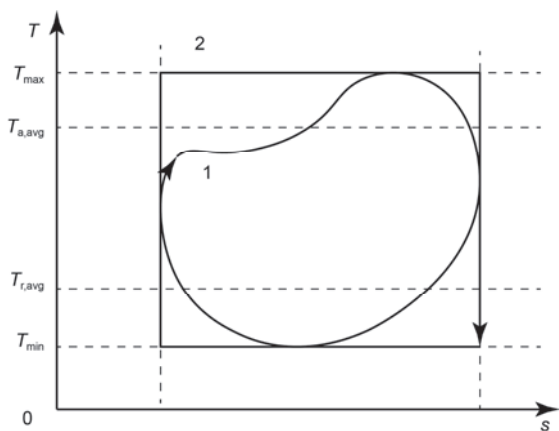


图2 充满系数及平均吸放热温度示意图

Figure 2 The filling factor and the average temperature of a thermodynamic cycle

温热源的温度均不高于卡诺循环的热源温度(高温温限);所有低温热源的温度均不低于卡诺循环的冷源温度(低温温限).由于可逆热力循环要求任何时刻体系处于平衡态,所以工质的温度与吸热/放热热源的温度总是相等(或温差无穷小),保证了所有参与比较的热力循环中工质和热源的温度均不会超出给定温限的范围.

3 正循环的核心物理量——熵

在十九世纪五六十年代,被称之为热力学第二定律的定律实际上是由克劳修斯^[8,9]提出的两种转换(热量转换为功和热量从高温转换到低温处)的等价定律.在此基础上,导得了克劳修斯等式:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (3)$$

通过此式引入了热力系统的另一个状态量,即热力学中的核心物理量——熵:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS_T. \quad (4)$$

鉴于熵的定义式(4)中只与热量有关而与功量无关,所以称等号左边的过程量为热熵量(或热熵流),等号右边是状态量熵的变化,现给它加一个下标 T ,并称它为热熵.克劳修斯称熵 S 为物体的转换含量^[8],其物理意义为,物体以热量输出,并通过可逆热机转换为功的能力之度量^[10];它的应用包括:(1)建立了温熵图,能用图形的方法直观和方便地描述可逆循环条件下的热功转换关系^[11];(2)熵与吸/放热量的

组合作为可逆过程和循环的作用量,它的极值可导出最优可逆热力过程和循环(卡诺循环)^[12,13];(3)熵产可作为过程不可逆性和热力学平衡的判据等^[11-3].

4 逆循环的规律及核心物理量

4.1 现有文献关于逆卡诺循环性能系数的论述

现有文献中通常认为在两个相同温限条件下的所有逆循环(制冷或热泵循环)中,逆卡诺循环的性能系数最大^[1-5].理由之一是,可用证明卡诺循环是两个相同温限条件下的最优正循环的方法证明逆卡诺循环是两个相同温限条件下的最优逆循环^[2,3];理由之二则是,通过直接比较性能系数的方法也可证明逆卡诺循环的性能系数最大^[1,4,5].以空气压缩制冷循环为例,图3是空气压缩制冷循环的 T - S 图,其制冷系数为

$$\varepsilon = \frac{1}{(p_1/p_2)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \quad (5)$$

而对于工作在环境温度 T_3 和冷库温度 T_1 之间的逆卡诺循环,按定义它的制冷系数为

$$\varepsilon_{\text{re,car}} = \frac{T_1}{T_3 - T_1}, \quad (6)$$

其中下标re,car表示逆卡诺循环.由于 $T_3 < T_2$,从而有 $\varepsilon_{\text{re,car}} > \varepsilon$,也就是说逆卡诺循环的性能系数大于空气压缩制冷循环的性能系数.

4.2 逆卡诺循环性能系数的正确论述

鉴于热量与功量在数量上可以相等,但在“质”

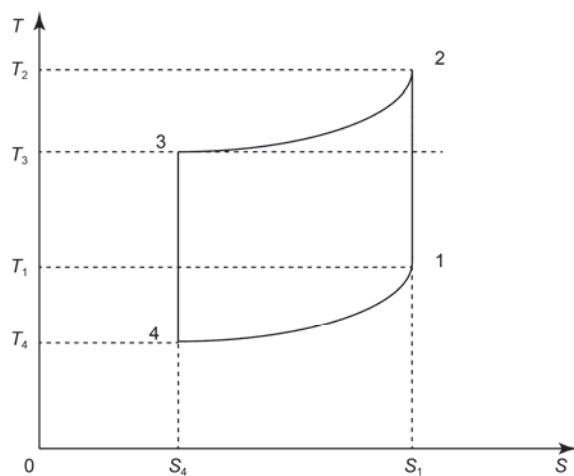


图3 空气压缩制冷循环的 T - S 图

Figure 3 The T - S diagram of the air compression refrigeration cycle

的方面不同,即品位不相同,因此功转热逆循环的规律与热转功正循环的规律应有所不同.在重新研究功转热的规律时发现,两个相同温限条件下逆卡诺循环的性能系数不是最大,而是最小^[14],以下给出具体证明过程.

(i) 分析证明一

工作在温度为 T_1 的高温热源和温度为 T_2 的低温热源之间的卡诺循环效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (7)$$

可将卡诺循环的输出净功与输出热量之比表示为

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} - 1, \quad (8)$$

其中 Q_1 和 Q_2 分别是循环中工质吸收和放出的热量, W 是循环输出的净功.现有文献都已证明,卡诺循环的效率总是高于两温限条件下任何非卡诺(多热源可逆)循环的效率,即卡诺循环效率最高:

$$\eta_{\text{car}} > \eta_{\text{non,car}}, \quad (9)$$

其中下标car表示卡诺循环,non,car表示非卡诺循环.这也就是说,卡诺循环输出的净功与输入热量的比值,以及输出的净功与输出热量的比值总是高于任何非卡诺循环:

$$\left(\frac{W}{Q_1}\right)_{\text{car}} > \left(\frac{W}{Q_1}\right)_{\text{non,car}}, \quad \left(\frac{W}{Q_2}\right)_{\text{car}} > \left(\frac{W}{Q_2}\right)_{\text{non,car}}, \quad (10)$$

对于逆循环,逆卡诺循环的供热系数(COP_{hp})和制冷系数(COP_{ref})分别为

$$\text{COP}_{\text{hp}} = \frac{Q_2}{W}, \quad (11)$$

和

$$\text{COP}_{\text{ref}} = \frac{Q_1}{W}, \quad (12)$$

其中 Q_1 和 Q_2 仍然分别是循环中工质吸收和放出的热量, W 是循环输出的净功.由于卡诺循环效率表达式中的热量、功量和温度之间的关系也适用于逆卡诺循环,在正循环中有关系式(10),因此逆循环中对应的关系式则为

$$\left(\frac{Q_1}{W}\right)_{\text{re,car}} < \left(\frac{Q_1}{W}\right)_{\text{re,noncar}}, \quad \left(\frac{Q_2}{W}\right)_{\text{re,car}} < \left(\frac{Q_2}{W}\right)_{\text{re,noncar}}, \quad (13)$$

新加入的下标re表示逆循环(reversed).由此可见,逆卡诺循环的供热系数不是大于,反而总是小于

两温限条件下任何可逆非卡诺(多热源)逆循环的供热系数,逆卡诺循环的制冷系数也总是小于两温限条件下任何可逆非卡诺(多热源逆循环)循环的制冷系数,即逆卡诺循环性能系数最小:

$$\text{COP}_{\text{re,car}} < \text{COP}_{\text{re,noncar}}, \quad \text{COP}_{\text{re,car}} < \text{COP}_{\text{re,noncar}}, \quad (14)$$

(ii) 分析证明二

图4为两温限下的逆卡诺循环和任意可逆非卡诺(多热源的逆循环)在温熵图上示意.

记 Q_1 是非卡诺逆循环的放热量, Q_2 是非卡诺逆循环的吸热量.令 $Q_1 = \alpha T_1 \Delta S$, $Q_2 = \beta T_2 \Delta S$,根据几何关系显然 $\alpha \leq 1$, $\beta \geq 1$, $\Delta S > 0$ 且 $T_1 \geq T_2$.注意到当且仅当逆循环为卡诺循环时, $\alpha = \beta = 1$.根据定义可得逆卡诺循环的供热系数为

$$\text{COP}_{\text{hp,car}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}, \quad (15)$$

任意非卡诺逆循环的供热系数则为

$$\text{COP}_{\text{hp,noncar}} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{\alpha T_1}{\alpha T_1 - \beta T_2}, \quad (16)$$

它们的差值为

$$\text{COP}_{\text{hp,car}} - \text{COP}_{\text{hp,noncar}} = - \left(\frac{(\beta - \alpha) T_1 T_2}{(\alpha T_1 - \beta T_2)(T_1 - T_2)} \right), \quad (17)$$

注意到 $\alpha T_1 - \beta T_2 = W_{\text{net}} / \Delta S > 0$,其中 W_{net} 为逆循环中输入系统的净功量大小,故

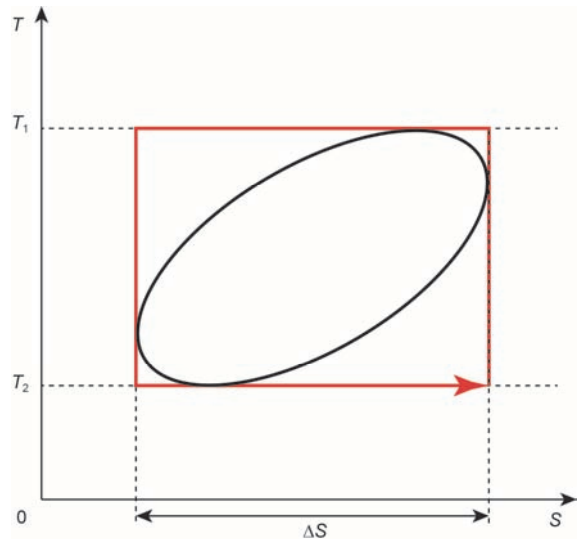


图4 (网络版彩色)逆卡诺与任意循环示意图

Figure 4 (Color online) The reversed Carnot cycle and an arbitrary reverse cycle

$$\text{COP}_{\text{hp,recar}} - \text{COP}_{\text{hp,non,recar}} = -\left(\frac{(\beta - \alpha)T_1T_2}{(\alpha T_1 - \beta T_2)(T_1 - T_2)}\right) < 0, \quad (18)$$

此式说明逆卡诺循环的供热系数总是小于任意非卡诺逆循环的供热系数. 用同样的方法可以证明逆卡诺循环的制冷系数总是小于任意非卡诺逆循环的制冷系数. 所以在两相同热源温限内的所有可逆的逆循环中, 逆卡诺循环的性能系数不是最大, 反而是最小的.

但是为什么现有工程热力学文献中的论述是两热源温限下, 逆卡诺循环的性能系数是最大呢? 原因之一是, 认为功转热循环的规律与热转功循环的规律相同; 原因之二是, 在比较空气压缩制冷循环的制冷系数与逆卡诺循环制冷系数时没有将比较限制在相同的温限内. 当在相同温限之内进行比较时, 逆卡诺循环的性能制冷系数应是空气压缩制冷循环循环中最高温度与最高最低温度之差的比值:

$$\varepsilon_{\text{re,car}} = \frac{T_2}{T_4 - T_2}. \quad (19)$$

重新进行比较时可见, 正确的逆卡诺循环的制冷系数是小于空气压缩制冷循环的制冷系数:

$$\varepsilon_{\text{re,car}} = \frac{T_2}{T_4 - T_2} < \varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (20)$$

因此, 逆卡诺循环性能系数正确的论述应是: 在两相同热源温限内的所有可逆的逆循环中, 逆卡诺循环的性能系数最小; 在两相同热源温限外的所有可逆的逆循环中, 逆卡诺循环的性能系数才是最大. 以上分析表明, 功转热逆循环的规律不同于热转功正循环的规律. 因此, 有必要系统地研究功转热逆循环的规律.

4.3 功的品位与逆 p - V 循环

现有文献在描述和分析热机正循环时只有热源的概念而无功源的概念. 例如卡诺循环只有两个热源, 非卡诺循环则有多个热源(或变温热源). 由于卡诺循环是可逆循环, 为了保证系统与外界功(体积功)交换过程的可逆, 必须要有无穷多个功源, 在功交换过程中它与工质的压差为无限小. 所以要真正实现卡诺循环, 需要有两个热源和无穷多个功源. 对于一般的可逆正循环或逆循环, 理论上都需要无穷多个热源和功源.

两热源温限内卡诺循环的效率之所以最高, 其原因就在于循环中只含有两个热源, 热量都是在高品位(高温热源)处输入的, 与此同时热量都是在低品位(低温热源)处输出, 卡诺循环充分利用了热量的品位, 因此具有最好的热量做功性能. 对于体积功情形的功转热逆循环, 功量的品位以压力表征, 则性能功量本身转换为热量的最优循环自然只含有两个压力的功源(而热源则含有无穷多个), 如图5所示. 这一循环是由两个定压过程与两个定容过程组成的逆循环, 称逆 p - V 循环. 由于只有两个功源, 因而功量都是在高品位(高压功源)处输入, 功量都是在低品位(低压功源)处输出的, 从而充分利用了功量的品位, 所以逆 p - V 循环应是性能最优的功转热循环. 下文将进一步分析功的品位和逆 p - V 循环.

4.4 逆循环的原理和定理

经验表明, 热量总是从高温传向低温处. 与此类似, 经验也告诉我们, 功量(本文中特指体积功)也总是从高压传向低压处. 克劳修斯在提出热力学第二定律时用到了以下基本原理: “不可能把热从低温物体转换到高温物体而不引起其他变化”^[8]. 与此相对应, 容易看到有以下的基本原理: “不可能把体积功从低压系统转换到高压系统而不引起其他变化”. 需要强调的是此处是指功量的转换而非功量的传递.

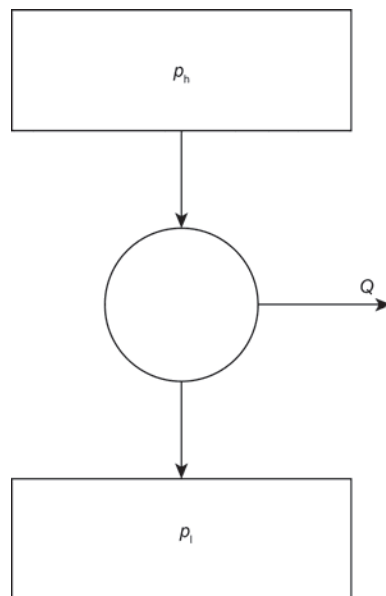


图5 逆 p - V 循环示意图

Figure 5 The diagram of a reversed p - V cycle

利用这一基本原理证明逆循环的原理需引入逆循环中的称之为功效率的物理量,它与正循环中的热效率相对应.正循环热效率的定义是输出净功量与输入总热量之比,逆循环功效率的定义是输出净热量与输入总功量之比.证明过程简述如下.

如图6所示,任意热泵E及可逆热泵R工作在压力为 p_1 及 p_2 的两个功源之间.假定任意热泵E的功效率超过可逆热泵R: $\eta_E > \eta_R$.以 Q_E 表示热泵E在输入功量 W_1 中本身转换为热量的那一部分,并可对外输出; Q_R 表示热泵R在输入同样的功量 W_1 中本身转换为热量的部分.依据前述的假定,有 $Q_E > Q_R$.现令E热泵作逆 p - V 循环, R作正向 p - V 循环,并使R机向 p_1 功源输出的功量等于E热泵由 p_1 功源取得的功量 W_1 .因为R热泵为可逆热泵,它作正向循环并向功源 p_1 排出功量 W_1 时其消耗热量仍为 Q_R .使两个热泵联合工作(用E带动R)的最后结果是: p_1 功源未发生变化,但二机联合工作后有净热 $\Delta Q = Q_E - Q_R$ 输出; E热机向功源 p_2 输出功量为 W_{2E} ,而R机从功源 p_2 获得的功量为 W_{2R} ,因此功源 p_2 的总效果为 $W_{2R} - W_{2E} = (W_1 - Q_R) - (W_1 - Q_E) = Q_E - Q_R = Q$.可见二机联合工作的总效果是从低压功源 p_2 获得功量 $(W_{2R} - W_{2E})$ 并对外做出净热 Q .这就构成了从单一功源取得功量而循环可逆转化为热量的永动泵,违反了“不可能把功量从低压系统转换到高压系统而不引起其他变化”的基本原理,这是不可能的,所以假定 $\eta_E > \eta_R$ 不成立.

若考虑 R_1 及 R_2 为任意两个在两个功源间工作的可逆热泵.根据以上证明,由于 R_1 是可逆热泵,故有

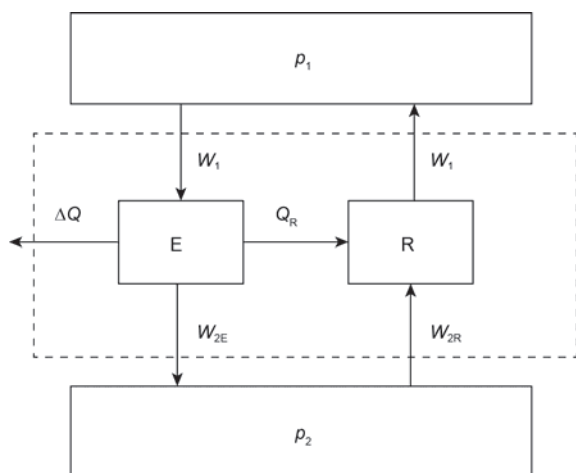


图6 逆循环定理证明示意图

Figure 6 The proof of the theorem of the reversed cycle

η_{R1} 不大于 η_{R2} ,反之亦然.故两台热泵的功效率必然相等,即 $\eta_{R1} = \eta_{R2}$.由于 R_1 及 R_2 为任意可逆热泵,上述结果具有普遍性,从而可得出结论:在两个恒温热源间工作的一切可逆热泵必具有相同的功效率.

根据以上论述,对逆循环可得到与卡诺定理相对应的“逆循环定理”如下:在相同的高压功源和相同的低压功源之间工作的一切可逆逆循环,其功效率相同,与可逆循环的工质和循环种类无关.

类似于克劳修斯研究热量转换为功量和热量从高温转换为低温处两种转换的等价关系^[8,9,15],我们则研究功量转换为热量和功量从高压转换为低压处两种转换的等价关系.

若将由热转换为功的“等价值”视为正值,那么功量从高压到低压转换的“等价值”也应为正值,反之则为负值.克劳修斯应用三个可逆的定温过程和三个可逆的定熵(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,可以利用如图7所示的由三个等压过程和三个等容过程组成的热泵循环导出相对应的等价定律.其中a-f、c-b、e-d是等压过程,压力分别为 p 、 p_1 、 p_2 ,交换的功量分别为 W 、 W_1 、 W_1 ,其他过程均为等容过程.

由于c-b过程的输入功量 W_1 等于e-d过程的输出功量 W_1 ,所以可将c-b过程和e-d过程的组合看作是相同大小的功量 W_1 在高低压之间的转换过程.从而a-f过程可看作是功向热的转换过程, W 就是转换为热的功量.对于热到功的转换,也就是a-f过程的逆过程,其等价值与功量 W 成正比,而且取决于转换过程的压力 p ,故可表示为 $Wf(p)$,其中 $f(p)$ 是压力 p 的函数.对于功量从高压至低压的转换,其等价值与功量

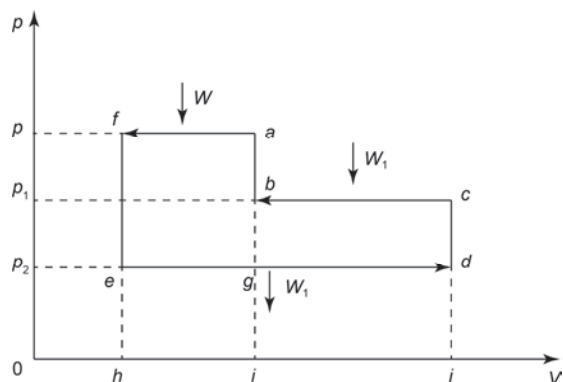


图7 三功源逆循环 p - V 图

Figure 7 The p - V diagram of a reversed cycle with three work sources

W_1 成正比,同时还取决于高压功源压力 p_1 和低压功源压力 p_2 ,故可表示为 $WF(p_1, p_2)$,其中 $F(p_1, p_2)$ 是压力 p_1 和 p_2 的函数.这两个等价值在数值上应相等.在上述可逆热力循环中功转换为了热,故热功转换的等价值应取负值.于是循环中两种转换等价值的代数和为零:

$$-Wf(p) + W_1F(p_1, p_2) = 0, \quad (21)$$

此式可以理解为两种转换的影响相互抵消了.也就是说两种转换是等价的,它们具有相同性质,可以相互替代.方程(21)即为逆 p - V 循环转换等价定理的数学表达式.上述分析表明功量是有品位的,它的品位就是压力.

再次考虑图7所示的循环过程,若 p 变为 p' ,则 W 相应变为 W' ,于是有

$$-W'f(p') + W_1F(p_1, p_2) = 0, \quad (22)$$

若 p' 大于 p ,则令包含 p 的循环反向,则分别包含 p' 和 p 的两个循环可叠加为一个新的逆 p - V 循环,其中等压过程的两个压力分别为 p' 和 p ,同时联立方程(21)和(22)可得到如下关系:

$$\frac{W}{W'} = \frac{f(p')}{f(p)}, \quad (23)$$

在这一循环中, W' 可视为包含两部分: $W' - W$ 和 W ,第一部分为热功转换中的功量,第二部分为在压力 p' 和 p 之间转换的功量.类似于方程(21)可以得到如下关系:

$$-(W' - W)f(p') + WF(p', p) = 0, \quad (24)$$

联立方程(23)和(24)得到:

$$F(p', p) = f(p) - f(p'), \quad (25)$$

于是,功量在两个压力间转换的等价值可表达为

$$WF(p_1, p_2) = Wf(p_2) - Wf(p_1). \quad (26)$$

根据方程(26),功量在两个压力间的转换可理解是两个相反热功转换过程的组合.对于压力连续变化的情形,所有转换的等价值相加即为

$$N = \int f(p) \delta W. \quad (27)$$

对于可逆循环过程,各种转换的影响必然恰好相互取消,即 $N=0$.此结论同样可通过反证法证明.同时可以证明, $f(p)$ 就等于压力 p 的倒数.从而导得了任意可逆逆循环均满足的等式:

$$\int \frac{\delta W}{p} = 0, \quad (28)$$

容易看到逆循环的等式(28)与任意可逆正循环的克劳修斯等式(3)相对应.

4.5 逆 p - V 循环的性能

(i) 逆 p - V 循环的性能系数

图8(a)和(b)给出了可逆的逆 p - V 循环在 p - V 图和 T - S 图上的示意图,它由两个等容过程与等压过程组成,其中工质质量为 m ,等压过程的高压为 p_h ,低压为 p_l .

根据能量守恒可以建立逆 p - V 循环中热量与功量的关系式:

$$Q_{\text{out}} = W_{\text{net}} + Q_{\text{in}}, \quad (29)$$

其中 Q_{out} 是循环介质输送至各个高温热源的热量, Q_{in}

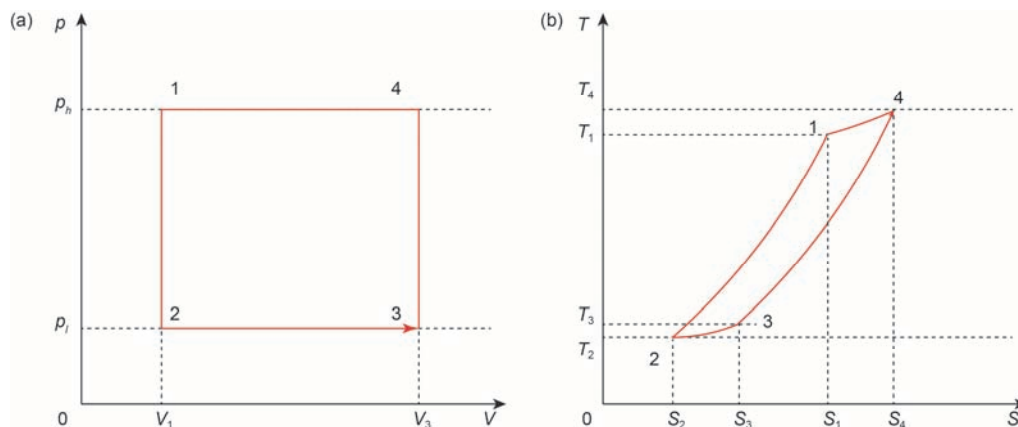


图8 (网络版彩色)逆 p - V 循环. (a) 逆 p - V 循环的 p - V 图; (b) 逆 p - V 循环的 T - S 图

Figure 8 (Color online) The reversed p - V cycle. (a) The p - V diagram of a reversed p - V cycle; (b) the T - S diagram of a reversed p - V cycle

是循环介质从各个低温热源吸收的热量, W_{net} 为输入循环的净功. 从逆 p - V 循环图示可得到净功 W_{net} 转化的热量与输入功 W_{in} 的关系为

$$W_{\text{net}} = Q_{\text{net}} = W_{\text{in}} \left(1 - \frac{p_1}{p_h} \right), \quad (30)$$

其中 Q_{net} 是从系统输出的净热量, W_{in} 是等压压缩过程输入到系统中的功量, 其表达式为

$$W_{\text{in}} = p_h (V_4 - V_1), \quad (31)$$

(30)式可改写为

$$\eta_w = \frac{Q_{\text{out}} - Q_{\text{in}}}{W_{\text{in}}} = \frac{Q_{\text{net}}}{W_{\text{in}}} = 1 - \frac{p_2}{p_1}, \quad (32)$$

可见它就是逆 p - V 循环的功效率, (32)式表明输入功本身在可逆循环中不可能全部转换为热, 因为总有一部分功量将输出到低压功源中去. 因此, 还可看到在相同的功源压力限内, 逆 p - V 循环的功效率最高.

循环介质在等压过程 2-3 和等容过程 3-4 过程中的吸热量为

$$Q_{\text{in}} = mc_p (T_3 - T_2) + mc_v (T_4 - T_3), \quad (33)$$

应用定压比热容与定容比热容的关系 $c_p = c_v + R$ 以及理想气体的状态方程 $pV = mRT$ 可得:

$$mc_p (T_3 - T_2) = mc_v (T_3 - T_2) + p_1 (V_3 - V_2). \quad (34)$$

由于系统在等容过程中与环境无功交换, 只是在等压过程中对外做功, 因此输出功为

$$W_{\text{out}} = p_1 (V_3 - V_2). \quad (35)$$

综合以上各式可将式(29)改写为

$$Q_{\text{out}} = W_{\text{in}} + mc_v (T_4 - T_2). \quad (36)$$

再次应用理想气体状态方程可得:

$$mc_v (T_4 - T_2) = \frac{c_v}{R} W_{\text{in}} + \frac{c_v}{R} V_2 (p_h - p_1). \quad (37)$$

从而可将式(36)改写为由压差表示的关系:

$$\begin{aligned} Q_{\text{out}} &= W_{\text{in}} + mc_v (T_4 - T_2) \\ &= \left(1 + \frac{c_v}{R} \right) W_{\text{in}} + \frac{c_v}{R} V_2 (p_h - p_1) \\ &= \frac{c_p}{R} W_{\text{in}} + \frac{mRT_2 (p_h - p_1)}{(\gamma - 1)p_1}. \end{aligned} \quad (38)$$

最终得到逆 p - V 循环的性能(供热)系数表达式为

$$\text{COP} = \frac{Q_{\text{out}}}{W_{\text{net}}} = \frac{p_h \gamma}{(p_h - p_1)(\gamma - 1)} + \frac{V_2}{(V_4 - V_2)(\gamma - 1)}, \quad (39)$$

与卡诺循环的效率只与两个温限有关不同, 逆 p - V 循环的性能系数的表达式中不仅有两个压力限, 还有两个容积限.

(ii) 逆 p - V 循环与逆卡诺循环的性能比较

下面给出两温限下逆 p - V 循环的性能系数的一个算例, 并与逆卡诺循环的性能系数进行比较. 算例中工质为 1 kg 理想气体, 其气体常数取为空气的气体常数: $R_g = 287.05 \text{ J/(kg K)}$, 比热比为 $\gamma = 1.4$. 可算得其定压比热和定容比热分别为 $c_p = \gamma R_g / (\gamma - 1) = 1004.7 \text{ J/(kg K)}$, $c_v = R_g / (\gamma - 1) = 717.625 \text{ J/(kg K)}$. 两个温限分别为高温热源温度 609.65 K 和低温热源温度 250 K. 图 9 是 T - S 图上两温限下相应的逆 p - V 循环和逆卡诺循环的图示, 逆卡诺循环中各点参数如表 1 所示, 其中下标 c 代表卡诺 (Carnot) 循环. 由于熵的取值具有相对性, 故可取 1c 点的熵为 $S_1 = 1000 \text{ J K}^{-1}$.

由各点参数可求得此循环中吸热过程的熵变量为

$$\Delta S = R_g \ln \frac{V_4}{V_1} = 61.62 \text{ J K}^{-1}. \quad (40)$$

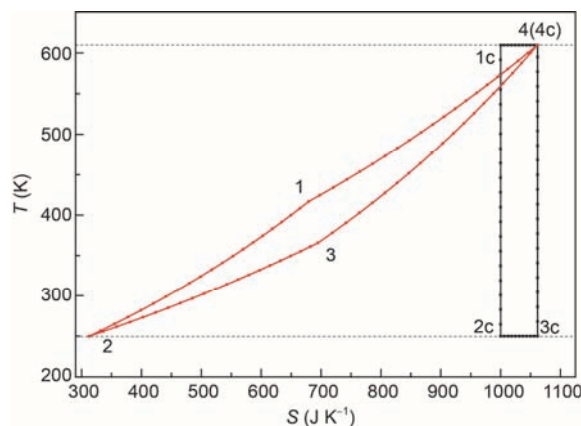


图 9 (网络版彩色) 逆 p - V 循环和逆卡诺循环的 T - S 图

Figure 9 (Color online) The T - S diagram of a reversed p - V cycle and a reversed Carnot cycle

表 1 逆卡诺循环中各点的参数

Table 1 Parameters of states in the reversed Carnot cycle

	压力(kPa)	体积(m³)	温度(K)
1c	6.20	28.24	609.65
2c	0.273	262.5801	250
3c	0.221	325.0269	250
4c	5.0	35.0	609.65

由此可求得工质从低温热源吸收的热量为 $Q_2=15.405$ kJ, 工质向高温热源放热量 $Q_1=37.567$ kJ, 输入净功量为 $W=Q_1-Q_2=22.162$ kJ, 所以循环的供热系数为

$$\text{COP}_{\text{hp, re, car}} = \frac{Q_1}{W} = 1.695. \quad (41)$$

下面构造一个与逆卡诺循环在相同温限内运行的逆 p - V 循环进行比较. 由温度限制可知这一逆 p - V 循环中温度最高点4点的温度为609.65 K, 温度最低点2点温度为250 K. 为方便与逆卡诺循环比较, 可令4点状态与4c点状态相同, 并且消耗的净功量与逆卡诺循环净耗功相等, 由此可计算得到逆 p - V 循环的各点参数如表2所示.

逆 p - V 循环所消耗的净功量为

$$W_{\text{net}} = \Delta p \Delta V = 22.16 \text{ kJ}, \quad (42)$$

循环的放热量为

$$Q_{\text{out}} = c_p(T_4 - T_1) + c_v(T_1 - T_2) = 313.50 \text{ kJ}, \quad (43)$$

因此这一逆 p - V 循环的供热系数为

$$\text{COP}_{\text{hp, re, pv}} = \frac{Q_{\text{out}}}{W_{\text{net}}} = 14.15. \quad (44)$$

可见本例中逆 p - V 循环的供热系数约为两同温限下的逆卡诺循环的供热系数的8倍左右. 从图9可见, 两温限下的逆 p - V 循环可被近似看作为由无穷多个小逆卡诺循环所组成, 这些小逆卡诺循环的两个热源温度之差近似相等, 更重要的是它们(或平均温差)均远小于两个温限温度之差. 由于当高温热源温度给定时, 逆卡诺循环的供热系数与两热源的温度差成反比, 所以两个相同温限下的逆 p - V 循环的供热系数必然远大于逆卡诺循环.

4.4节中已导出任意可逆逆循环满足的等式为 $\oint \delta W/p = 0$. 根据状态函数的性质可知表达式 $\delta W/p$ 是某个状态量的全微分:

$$\frac{\delta W}{p} = dS_p. \quad (45)$$

由于它只与功量有关, 可把状态量 S_p 称之为功熵, 而把 S_T 称之为热熵. 由于只有体积功时 $\delta W=pdV$, 故:

$$\frac{\delta W}{p} = \frac{pdV}{p} = dV, \quad (46)$$

也就是说 $V=S_p$. 这表明功熵 $S_p=V$ 也可从过程量 $\delta W/p$ 直接导出, 它就是体积 V . 虽然体积 V 不是新物理量, 但是通过逆循环中的两种转换(功量转换为热量和功量从高压转换为低压处)的等价赋予了它新的物理意义. 关于功熵的物理意义以及它的应用将另文阐述.

综合以上内容可见现有热力学文献中大都是采用正循环的规律来分析逆循环的性能, 但实际上逆循环有它自己的规律, 包括循环的原理、定理、定律以及核心物理量等, 从而可望构成热功转换规律的另一半, 如表3所示.

5 结论

(1) 现有热力学文献中的卡诺定理、卡诺循环及其效率、热力学第二定律及其核心物理量——熵等, 主要都是属于描述热量可逆转换为功量的规律. 虽然也有很多关于很多可逆的逆循环(制冷和热泵)性能的分析, 但采用的仍然是热量转换为功量的规律, 从而导致认为两热源温限下逆卡诺循环的COP最大、功量没有品位等. 分析表明两热源温限内逆卡诺循环的COP最小, 而两热源温限外逆卡诺循环的COP最大.

(2) 提出了一种新循环, 称之为逆 p - V 循环, 它是由两个等容过程与两个等压过程组成. 分析表明, 两压力限下逆 p - V 循环效率最大, 而且当功量给定时, 两温限条件下逆 p - V 循环的性能系数(COP)远大于逆卡诺循环的COP, 从而表明逆循环中功也是有品位的, 压力就是功量的品位.

(3) 建立了功量转换为热量, 以及功量从高压转换为低压处两种转换的等价定律, 导得了逆循环的等式, 从而引入了逆循环的核心物理量——功熵, 它就是系统的体积. 虽然体积不是新物理量, 但赋予了它新的物理意义.

(4) 系统地揭示了可逆功转热循环(逆循环)的规律, 包括提出了逆循环的效率、原理、定理、定律、核心物理量、功的品位以及逆循环性能等, 从而可望形成热功转换循环规律的另一半.

表2 逆 p - V 循环的各点参数

Table 2 Parameters of states in the reversed p - V cycle

	压力(kPa)	体积(m ³)	温度(K)
1	5.0	23.92	416.65
2	3.0	23.92	250.00
3	3.0	35.0	365.79
4	5.0	35.0	609.65

表 3 热力正循环/逆循环规律对比

Table 3 The comparison of the principles of thermodynamic cycles and reversed cycles

	热功转换规律	
	热转功(正循环)规律	功转热(逆循环)规律
输入量的品位(强度量, 状态量)	T	p
商量(比值量)(广延量, 过程量)	$\delta Q/T$	$\delta W/p$
熵(广延量, 状态量)物理意义	热熵 S_T 系统输出的热量通过热机转换为功量的能力	功熵 $S_p=V$ 系统输出的功量通过热泵转换为热量的能力
定理	卡诺定理: 工作在两个相同热源间的一切可逆循环其热效率相等	逆 p - V 循环定理: 工作在两个相同功源间的一切可逆逆循环其功效率相等
原理	不可能将热量从低温转换至高温而无其他变化	不可能将功量从低压转换至高压而无其他变化
定律	热力学第二定律(热转功的等价定律) 输入热量不能全部转化为功量, $\eta_T = W_{\text{net}}/Q_{\text{in}} = 1 - T_2/T_1$ 克劳修斯等式 $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$	逆 p - V 循环定律(功转热等价定律) 输入功量不能全部转化为热量, $\eta_p = Q_{\text{net}}/W_{\text{in}} = 1 - p_2/p_1$ 逆循环等式 $\oint \frac{\delta W}{p} = 0$
循环性能	两温限下卡诺循环热效率最高	两压力限下逆 p - V 循环功效率最大

参考文献

- Wang B X. Engineering Thermodynamics (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2011. 12–20 [王补宣. 工程热力学. 北京: 高等教育出版社, 2011. 12–20]
- Shen W D, Tong J G. Engineering Thermodynamics (in Chinese). 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 2007. 24 [沈维道, 童钧耕. 工程热力学. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2007. 24]
- Zeng D L, Ao Y, Zhang X M, et al. Engineering Thermodynamics (in Chinese). 3th ed. Beijing: Higher Education Press, 2002. 40 [曾丹苓, 敖越, 张新铭, 等. 工程热力学. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2002. 40]
- Moran M J, Shapiro H N, Boettner D D, et al. Fundamentals of Engineering Thermodynamics: SI Version. 8th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014
- Wark K. Advanced Thermodynamics for Engineers. New York: McGraw-Hill, 1995
- Carnot S. Reflections on the Motive Power of Heat and on Machines Fitted to Develop that Power. New Jersey: John Wiley & Sons, 1890
- Müller I. A History of Thermodynamics: the Doctrine of Energy and Entropy. Berlin: Springer, 2010
- 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
- Clausius R. The Mechanical Theory of Heat. London: Macmillan and Co, 1879
- Wu J, Guo Z Y. An exploration for the macroscopic physical meaning of entropy (in Chinese). Sci China Tech Sci, 2010, 53: 1809–1816 [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, 53: 1809–1816]
- Napier S. Manual of Meteorology. Cambridge: Cambridge University Press, 2015
- Zhao T, Guo Z Y. Least action principle for reversible thermodynamic processes. In: Proceedings of the 1st Asian Conference on Thermal Sciences. March 2017, Jeju Island, Korea
- Zhao T, Hua Y C, Guo Z Y. The Principle of Least Action for Reversible Thermodynamic Processes and Cycles. Entropy, 2018, 20: 542
- Guo Z Y, Zhao T, Xue T W. The performance analysis of reversed Carnot cycle and reversed p - V cycle (in Chinese). Sci China Tech Sci, 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]
- Xue T W, Guo Z Y. The misunderstanding of Clausius statement of the second law of thermodynamics and its aftermath (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2666–2672 [薛提微, 过增元. 热力学第二定律克劳修斯表述的误解及其后果. 科学通报, 2018, 63: 2666–2672]

Summary for “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”

The other half of the principle of heat-work conversion cycles: The theorem, principle and core physical quantity of reversed cycles

Zengyuan Guo^{*}, Tian Zhao & Tiwei Xue

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

Engineering thermodynamics mainly focuses on the principles and methods for the heat-work conversion and to improve heat-work conversion efficiency. In current literatures, discussions are mainly focused on the heat-work cycles, which converts heat to work. Besides, the core physical quantity of heat-work cycles is entropy, which presents the heat-work conversion ability of the system. As for reversed cycles, the discussions are not quite detailed, and most of them applied the theory for heat-work cycles directly on reversed cycles.

However, it's well known that heat cannot be fully converted to work in a reversible thermodynamic cycle, which leads an efficiency less than 1. For reversed cycles, the heat output from the cycle can be much more than the net work the cycle costs, which derives a coefficient of performance (COP) more than 1. This phenomenon implies the principles of heat-work conversion in ordinary heat-work cycles and reversed cycles are somehow different, and some problems are naturally drawn as follows: (1) Is the COP of the reversed Carnot cycle the maximum possible COP for all reversed cycles within two temperature limits? (2) Heat can be judged from its quality, i.e. its temperature, and does the mechanical work have its quality?

To answer these questions, this work analyzed and discussed the theorem, principle, and core physical quantity of reversed thermodynamic cycles. First, the principle for ordinary thermodynamic cycles are briefly reviewed, including the Carnot theorem and its proof, and the derivation of the concept of entropy from the Clausius' original approach. Second, current conclusions of reversed cycles are reviewed and the air compression refrigeration cycle is taken as an example. The analysis comparing two cycles within given temperature limits presented that for given two temperature limits, the COP of the reversed Carnot cycle is the minimum possible COP, which is different from current conclusions. The quality of volumetric work is then discussed, and a new reversed cycle named reversed p - V cycle is proposed, which operates between two given pressure limits. The analysis indicates that this cycle is the best reversed cycle operating between two given pressure limits. Based on these discussion, the theorem and principle for reversed cycles corresponding to the second law and the Carnot's theorem are derived and proved using the Clausius' approach. The performance of the newly proposed reversed p - V cycle is investigated and compared with the reversed Carnot cycle operating within the same temperature limits, and results present that the COP of the reversed p - V cycle is much higher than the COP of the reversed Carnot cycle within the same temperature limits. Finally, from the equation of an arbitrary reversed cycle, it can be seen that the volume has a similar physical interpretation in the reversed cycles to the entropy in thermodynamic cycles, and it can be named as the work-entropy. In summary, the reversed cycles are analyzed, and its theorem, principles and core physical quantity are investigated.

reversed thermodynamic cycle, entropy, coefficient of performance, Carnot theorem

doi: 10.1360/N972018-00456