焓物理意义的再认识

李阳[†], 徐圣知^{†*}, 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

[†] 同等贡献

* 联系人, E-mail: szxu@tsinghua.edu.cn

2020-12-22 收稿, 2021-02-09 修回, 2021-02-18 接受, 2021-02-22 网络版发表

国家自然科学基金(52006116)、博士后创新人才支持计划(BX20190164)和清华大学“水木学者”计划(2019SM023)资助

摘要 焓可以评价热力学系统的作功能力和能量的可用性, 在能源科学及工程领域具有广泛的应用. 通过回顾热量焓、机械焓与热力学能焓的物理概念, 我们发现, 目前对焓表达式的推导过程缺少对热力学过程实现方式和系统模型的具体分析, 导致在理解焓的物理意义时误认为系统只与环境进行热、功相互作用. 为了明确闭口系与环境的热功交互方式并改进热力学能焓的推导过程, 本文提出了闭口系-辅助系统-环境的复合系统模型, 进一步阐明了热力学能焓的物理意义, 即在一定的环境条件下, 闭口系在借助辅助系统从给定状态可逆地变化到与环境相平衡的状态时, 通过闭口系边界的热量和功量经由辅助系统向复合系统以外输出功之和的最大理论限度. 考虑到系统给定状态和环境条件时热力学能焓在不同热力学过程中的等价性, 提出了热力学能焓在单一状态参数图上的唯一完整表示方法, 即热力学能焓在压容图上可以表示为定熵和定温过程的机械焓, 在温熵图上可以表示为定容和定压过程的热量焓.

关键词 热量焓, 机械焓, 热力学能焓, 复合系统模型, 状态参数图

热力学第一定律表明能量在“数量”上的守恒特性, 热力学第二定律表明能量在“质量”上的贬值特性, 只有综合考虑能量的“数量”与“质量”, 才能正确评价能量的可用性. 为此, 自19世纪以来, 众多学者对能量可用性的概念进行了研究^[1,2]. 直到1955年, Rant^[3]创造了exergy这个词, 焓才作为一种热力学参数得到了正式命名. 自此, 焓作为一种可以评价热力学系统作功能力和能量可用性的物理量, 在能源科学及工程领域得到了极其广泛的应用^[4,5]和发展^[6,7].

以闭口系为研讨对象, 目前热力学能焓(亦称为闭口系的焓)的具体定义是“闭口系只与环境作用, 从给定状态以可逆方式变化到与环境平衡的状态所能作出的最大有用功.”^[8]在仔细调研了国内外不同经典热力学教材^[8~18]中热力学能焓的定义描述以及推导方法后,

我们发现一些教材^[9~11]从系统与环境的可逆交互出发, 通过闭口系的输出功减去排开大气环境所需的功推导了热力学能焓的表达式, 但未描述系统与环境之间的相互作用是如何实现的. 大部分教材^[8,12~16]则在上述推导的基础上, 在系统与环境之间加入了可逆卡诺热机, 解释了系统与外界可逆热交换的实现方式, 通过将卡诺热机的输出功并入系统的输出功, 再直接减去排开大气环境所需的功得到有用功, 然而其既未说明功交换的实现方式, 也没有将环境纳入闭口系所在的复合系统. 还有一些教材^[17,18]则是通过系统与环境的最大输出功来推导热力学能焓, 但没有说明系统与环境之间的热交换与功交换是如何实现的. 文献^[19]认为, 热力学能焓可以分解为系统与环境单纯由热不平衡和单纯由力不平衡引起的两部分, 即热量焓和机

引用格式: 李阳, 徐圣知, 过增元. 焓物理意义的再认识. 科学通报, 2021, 66: 2486–2494

Li Y, Xu S Z, Guo Z Y. A revisit to the physical meaning of exergy (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2486–2494, doi: 10.1360/TB-2020-1643

械焔, 但并未分析不同热力过程引起的热量焔和机械焔的变化以及它们与热力学能焔变化的关系。由此可见, 尽管在不同文献中热力学能焔的最终表达式是一致的, 但推导该表达式采用的热力学系统模型和对该物理量的定义描述有所不同, 这对焔物理意义的理解和应用造成了一定的不便。

为了解决上述问题, 本文首先回顾了热量焔和机械焔的物理概念, 分析了闭口系与环境之间可逆热交换和功交换过程的实现方式, 然后针对现有热力学能焔推导方法的系统模型总结了不足之处, 通过补充系统与环境之间的间接可逆交互方式, 提出了闭口系-辅助系统-环境的复合系统模型, 改进了热力学能焔的推导方法, 进而完善了对热力学能焔物理意义的描述。此外, 考虑到热力学能焔在不同热力学过程中的等价性, 提出了热力学能焔在压容图和温焔图上的唯一完整表示方法。

1 热量焔与机械焔

设一简单可压缩闭口系统的状态为*i*, 与环境相平衡的状态为*o*。在分析系统的热力学能焔时, 为了说明系统因与环境的热不平衡和力不平衡而各自具有的做功能力, 考虑到在定容过程中系统与环境之间只有热量的交换, 在定熵过程中系统与环境之间只有功量的交换, 可以将可逆过程*i-o*构建为定容过程*i-a*与定熵过程*a-o*的组合^[20], 如图1所示, 使系统与环境的熱交换和功交换过程分开进行。当闭口系经可逆过程达到与环境相平衡时, 将热力学能焔的变化(从给定系统状态到环境状态)分解为单纯热交换过程的热量焔和单纯功交换过程的机械焔。

1.1 热量焔

目前对热量焔物理意义的描述是, 在温度为*T₀*的环境条件下, 系统(*T*>*T₀*)所提供的热量中可转化为有用功的最大值^[8]。实际上, 对于图1中的*i-a*热交换过程, 热量焔的计算公式是

$$E_{x,Q}|_a^i = \int_a^i \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta Q, \quad (1)$$

即为通过以系统为热源、以环境为冷源的可逆卡诺循环, 从系统提供的热量中获得的最大功。推导式(1)的条件是: (1) 系统的热力过程和环境的状态给定; (2) 系统的热力过程完全可逆; (3) 当系统和环境存在温差时,

图1 (网络版彩色) 热力系统经定容和定熵过程达到与环境相平衡
Figure 1 (Color online) Thermodynamic system reaching equilibrium with the surroundings via isochoric and isentropic processes

它们须通过运行在对应温度下的一系列可逆卡诺热机进行间接的热交换, 即系统的放热过程与卡诺热机的吸热过程重合而方向相反。

然而, 现有文献的描述往往只强调过程可逆并直接结合卡诺循环提出最大有用功的概念, 较少在热量焔的概念中明确系统与环境的热交换方式。事实上, 推导热量焔的热力学系统模型应如图2(a)所示, 其中一系列卡诺热机作为辅助系统是保证系统过程可逆所不可或缺的。热量焔实质上是辅助系统(即卡诺热机)吸收了闭口系的热量*Q*并扣除卡诺热机排放给环境的热量*Q₀*后, 向系统和环境的外部输出的有用功:

$$E_{x,Q} = W_{\max} = Q - Q_0. \quad (2)$$

由上述分析可知, 热量焔的物理意义应补充为, 在温度为*T₀*的环境条件下, 系统与外界交换的热量通过一系列卡诺热机(辅助系统)转化为功向系统和环境以外输出的最大理论限度。

热量焔可通过温焔(*T-S*)图上的面积表示, 如图2(b)所示, 此时*i-a-o-3-i*为辅助系统卡诺循环的组合。在*i-a*定容过程中, 系统与环境通过辅助系统只有热量的交换, 即此过程中闭口系热力学能焔的变化(减小)量等于热量焔; 在*a-o*定熵过程中, 由于过程热量为0, 热量焔也为0。因此, 过程*i-a-o*的热量焔也可以通过*T-S*图上相同的面积表示。图2(b)中, 卡诺热机从系统*i-a*过程吸收的热量*Q*=面积*ia12i*; 卡诺热机向环境释放的热量*Q₀*=面积*o123o*; 热量焔*E_{x,Q}*=*Q-Q₀*=面积*iao3i*。

1.2 机械焔

目前一般认为, 对于压力大于环境压力且动能和势能可以忽略的闭口系, 机械焔是系统作出的过程功

扣除反抗大气压力耗费的功之后剩余的部分, 亦即有用功的概念^[8]. 因此, 就图1中的a-o过程, 机械焔的计算公式为

$$W_{u|a}^o = \int_a^o \delta W - p_0 dV. \quad (3)$$

然而, 现有文献的描述未提及系统与环境的功交换是如何进行的. 当系统与环境存在压差时, 它们须借助理想蓄能器(如一系列无摩擦的弹簧、重力或气体加载式蓄能器等)进行间接的功交换, 从而确保系统状态变化过程的可逆. 因此, 机械焔的热力学系统模型应如图3(a)所示, 其中包含辅助系统, 即蓄能器. 机械焔则是辅助系统(蓄能器)吸收了闭口系的功量 W 并扣除蓄能器由于系统边界移动须排开大气向环境输出的功量 W_0 后, 向系统和环境的外部输出的功:

$$E_{x,W} = W_{\max 2} = W - W_0. \quad (4)$$

类似于热量焔, 机械焔的物理意义应补充为, 在压

力为 p_0 的环境条件下, 系统(忽略动能和势能)与外界交换的功量通过一系列蓄能器(辅助系统)向系统和环境以外输出的最大理论限度.

机械焔可通过压容(p - V)图上的面积表示, 如图3(b)所示, 在i-a定容过程中, 由于过程功量为0, 机械焔也为0; 在a-o定熵过程中, 系统与环境通过辅助系统只有功量的交换, 即此过程中闭口系热力学能焔的变化(减小)量等于机械焔. 因此, 过程i-a-o的机械焔也可以通过 p - V 图上相同的面积表示. 图3(b)中, 蓄能器从系统a-o过程吸收的功量 W =面积ao45a; 蓄能器向环境释放的功量 W_0 =面积o456o; 机械焔 $E_{x,W}=W-W_0$ =面积ao6a.

通过以上分析可以发现, (1) 系统与环境之间存在温差或压差时, 通过辅助系统(卡诺热机或蓄能器)才能获得最大有用功; (2) 热量焔和机械焔均是指辅助系统对系统和环境的外部作出的最大有用功, 在推导焔时需要以闭口系、辅助系统和环境的复合系统为研究对象.

图2 (网络版彩色)系统与环境的焔相互作用. (a) 热量焔的热力学系统模型; (b) 热量焔在温焔图上的表示

Figure 2 (Color online) Heat interaction between the system and the surroundings. (a) Thermodynamic system model of thermal exergy transfer; (b) representation of thermal exergy transfer on T - S diagram

图3 (网络版彩色)系统与环境的功相互作用. (a) 机械焔的热力学系统模型; (b) 机械焔在压容图上的表示

Figure 3 (Color online) Work interaction between the system and the surroundings. (a) Thermodynamic system model of mechanical exergy transfer; (b) representation of mechanical exergy transfer on p - V diagram

2 热力学能焔的现有推导方法

前文在回顾热量焔和机械焔的物理概念时,发现辅助系统的引入是获得最大有用功的必要条件. 为了进一步阐明辅助系统在热力学能焔推导中的角色,本节回顾并总结了现有热力学著作中推导热力学能焔的方法和模型: 其一是以闭口系和卡诺热机为研究对象^[8,16], 其二是以闭口系和环境组成的复合系统为研究对象^[17,18], 分别如图4(a)和(b)所示.

2.1 以闭口系和卡诺热机为研究对象

如图4(a)所示, 以闭口系和卡诺热机为研究对象推导热力学能焔时, 系统从给定状态(p, T, V)可逆地变化到与环境相平衡的状态(p_0, T_0, V_0), 由式(3)结合热力学第一定律, 可得闭口系膨胀对外输出的有用功为

$$\begin{aligned} W_{u,\text{sys}} &= W - p_0(V_0 - V) \\ &= -Q - \Delta U - p_0(V_0 - V). \end{aligned} \quad (5)$$

由式(1)可得, 卡诺热机输出的有用功为

$$W_{\text{Carnot}} = \int_i^o \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta Q. \quad (6)$$

结合式(5)和(6), 以及系统放热过程中的焔变 $dS = -\delta Q/T$, 闭口系与卡诺热机输出的最大有用功为

$$\begin{aligned} W_{u,\text{max}} &= W_{\text{Carnot}} + W_{u,\text{sys}} \\ &= -\Delta U + \int_i^o T_0 dS - p_0(V_0 - V). \end{aligned} \quad (7)$$

将式(7)由给定状态到环境状态积分, 即可得到热力学能焔的表达式:

$$E_{x,U} = U - U_0 - T_0(S - S_0) + p_0(V - V_0). \quad (8)$$

2.2 以闭口系和环境的复合系统为研究对象

如图4(b)所示, 以闭口系-环境所组成的复合系统为研究对象推导热力学能焔时, 系统从给定状态(p, T, V)可逆地变化到与环境相平衡的状态(p_0, T_0, V_0). 若将闭口系和环境作为复合系统, 则该复合系统为绝热系.

根据热力学第一定律, 复合系统输出的功为

$$W_c = -\Delta U_c = -\Delta U - \Delta U_0, \quad (9)$$

式中, ΔU 为闭口系的热力学能变化, ΔU_0 为环境的热力学能变化.

复合系统的焔变为

$$\Delta S_c = \Delta S + \Delta S_0 = S_g, \quad (10)$$

式中, ΔS 为闭口系的焔变, ΔS_0 为环境的焔变, S_g 为复合系统的焔产.

对于环境, 其热力学能变化为

$$\Delta U_0 = Q_0 + W_0 = T_0 \Delta S_0 - p_0 \Delta V_0. \quad (11)$$

假设闭口系与环境的总体积不变, 则有

$$\Delta V = -\Delta V_0. \quad (12)$$

将式(10)和(11)代入式(9), 可得复合系统输出功的表达式为

$$\begin{aligned} W_c &= -\Delta U - T_0 \Delta S_0 + p_0 \Delta V_0 \\ &= U - U_0 - T_0(S - S_0) + p_0(V - V_0) - T_0 S_g. \end{aligned} \quad (13)$$

当焔产为0时, 复合系统有最大输出功, 则热力学能焔为

$$E_{x,U} = W_{c,\text{max}} = U - U_0 - T_0(S - S_0) + p_0(V - V_0). \quad (14)$$

图4 现有的热力学能焔推导系统模型. (a) 以闭口系和卡诺热机为研究对象; (b) 以闭口系-环境复合系统为研究对象

Figure 4 Existing system models for derivation of the exergy of a closed system. (a) Taking the closed system and the Carnot engines as the research object; (b) taking the combined system of the closed system and the ambient as the research object

2.3 现有推导方法的问题

可以发现, 以上两种现有的热力学能焓推导方法从不同的研究对象出发, 获得了相同的热力学能焓表达式. 但是, 这两种现有的推导方法都存在一定的不足之处.

在第一种以闭口系和卡诺热机为研究对象的推导方法中, 通过在闭口系与环境的热交换过程中加入一系列卡诺热机, 说明了闭口系与环境之间可逆热交换的实现方式, 也明确了闭口系与环境之间的热交换过程是间接的. 但是, 在计算闭口系输出功对热力学能焓的贡献时, 直接引入了有用功的概念, 扣除了排开大气环境所需的功, 获得了正确的表达式, 但未说明系统与外界之间的可逆功交换是如何实现的, 也未具体解释闭口系的输出功作为高品位能量却仍要扣除不可用部分的原因.

在第二种以闭口系和环境的复合系统为研究对象的推导方法中, 不再直接引入卡诺热机和有用功的概念, 而是独立分析了闭口系和环境的热力学能、熵和体积的变化, 最后基于复合系统熵产为0和总体积不变的假设, 通过最大输出功导出了热力学能焓的正确表达式. 但是, 推导过程中既没有提及复合系统熵产为0以及闭口系与环境之间可逆热交换和功交换的实现方式, 也没有说明复合系统总体积不变这一假设的具体依据.

为了解决现有推导方法中的上述问题, 本文将对目前的热力学能焓推导模型进行改进, 并对热力学能焓的物理意义进行补充.

3 热力学能焓推导模型的改进

基于前文对系统与环境通过辅助系统进行间接热交换和功交换过程中热量焓和机械焓的分析, 结合对现有热力学能焓推导模型中存在问题的总结, 本文以闭口系、辅助系统和环境的复合系统为研究对象, 给出了改进的热力学能焓推导系统模型, 如图5所示.

在闭口系-辅助系统-环境复合系统中, 闭口系与环境之间存在热相互作用和功相互作用, 这些相互作用分别通过辅助系统, 即一系列卡诺热机和蓄能器进行. 在闭口系与环境存在温差和压差时, 它们之间没有直接的热交换和功交换, 而是通过辅助系统进行间接的热交换和功交换, 从而保证了过程的可逆.

闭口系-辅助系统-环境复合系统的最大输出功包

图5 改进的热力学能焓推导系统模型

Figure 5 Improved system model for derivation of the exergy of a closed system

含两部分: 其一是闭口系与外界交换的热量通过一系列卡诺热机(辅助系统)转化为功向系统和环境以外输出的最大值 $W_{\max 1}$; 其二是闭口系与外界交换的功量通过一系列蓄能器(辅助系统)向系统和环境以外输出的最大值 $W_{\max 2}$. 这两部分组成了系统的热力学能焓:

$$\begin{aligned}
 E_{x,U} &= W_{\max 1} + W_{\max 2} \\
 &= Q - Q_0 + W - W_0 \\
 &= (U - U_0) - Q_0 - W_0 \\
 &= \int_i^o \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \delta Q + \delta W - p_0 dV \\
 &= U - U_0 - T_0(S - S_0) + p_0(V - V_0),
 \end{aligned} \quad (15)$$

式中, Q 为闭口系与辅助系统(卡诺热机)交换的热量; Q_0 为卡诺热机排放给环境的热量; W 为闭口系与辅助系统(蓄能器)交换的功量; W_0 为蓄能器由于系统边界移动须排开大气向环境输出的功量. 注意, $Q_0 = T_0(S - S_0)$ 和 $W_0 = p_0(V_0 - V)$ 不是闭口系与环境之间直接发生的热交换量和功交换量, 而是闭口系与辅助系统之间发生的热交换量和功交换量.

上述热力学能焓的推导方法完全基于图5给出的热力学系统模型. 在推导过程中, 没有直接引入有用功的概念, 没有在未说明原因的情况下假定过程可逆且熵产为0, 也没有假设闭口系与环境的总体积不变, 解决了以往推导方法的不足.

基于以上分析, 热力学能焓的物理意义可以补充为, 在一定的环境条件(p_0, T_0)下, 闭口系在借助辅助系统(一系列卡诺热机和蓄能器)从给定状态可逆地变化到与环境相平衡的状态时, 通过闭口系边界的热量和功量经由辅助系统向复合系统(闭口系、辅助系统和环境)以外输出功之和的最大理论限度. 因此, 热力学能焓实际上是复合系统的状态参数.

4 热力学能焓在状态参数图上的表示

系统在从给定状态可逆地变化到与环境相平衡的状态时, 对于不同的热力学过程路径, 通过系统边界的热量和功量是不同的. 为了便于理解热力学能焓的含义, 本节将选取典型的热力学过程, 将热力学能焓在状态参数图上表示出来.

4.1 热力学能焓在单独热功交换过程中的分解

以图1中的定容过程i-a和定熵过程a-o为例, 将热力学能焓分解为单独热交换过程和单独功交换过程两部分.

根据焓平衡方程, 在系统从给定状态变化到与环境相平衡状态的可逆过程中,

$$E_{x,U} - 0 = E_{x,Q} + E_{x,W} \\ = (E_{x,Q} \Big|_i^a + E_{x,W} \Big|_i^a) + (E_{x,Q} \Big|_a^o + E_{x,W} \Big|_a^o). \quad (16)$$

可见, 图1中状态点i的热力学能焓的变化可分解为单独热交换过程i-a中的热量焓和单独功交换过程a-o中的机械焓.

在i-a定容过程中, 机械焓为0, 热力学能焓的变化全部为热量焓:

$$E_{x,Q} \Big|_i^a = \int_i^a \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta Q = U_i - U_a - T_0(S_i - S_a). \quad (17)$$

在a-o定熵过程中, 热量焓为0, 热力学能焓的变化全部为机械焓:

$$E_{x,W} \Big|_a^o = \int_a^o \delta W - p_0 dV = U_a - U_o + p_0(V_a - V_o). \quad (18)$$

将式(17)和(18)代入式(16), 结合 $V_a = V_i, S_a = S_o$, 可得系统在状态i的热力学能焓为

$$E_{x,U} = U_i - U_o - T_0(S_i - S_o) + p_0(V_i - V_o). \quad (19)$$

结合图2(b)中i-a过程的热量焓和图3(b)中a-o过程的机械焓在T-S图和p-V图上的表示, 可以发现, 当将可

逆过程划分为定容过程与定熵过程时, 热力学能焓在状态参数图上可表示面积ao6a与面积iao3i之和.

4.2 热力学能焓在单一状态参数图上的完整表示

除了可以将热力学能焓分解为单独热交换过程中的热量焓和单独功交换中的机械焓, 并分别在T-S图和p-V图中表示, 通过选取合适的热力学过程, 还能将热力学能焓在单一状态参数图上完整表示.

根据式(16)可知, 为了在T-S图上完整表示热力学能焓, 需要使系统在从给定状态变化到与环境相平衡状态的可逆过程中的机械焓始终为0; 为了在p-V图上完整表示热力学能焓, 需要使可逆过程中的热量焓始终为0. 结合式(15), 下文首先对不同可逆过程i-o中热力学能焓的变化与热量焓和机械焓的关系进行分析.

对于定容过程, 由于系统与外界只有热交换, 因此该过程中没有机械焓, 只有热量焓:

$$E_{x,U} - E_{x,U}^o = E_{x,Q}, \quad V = \text{const}. \quad (20)$$

对于定熵过程, 由于系统与外界只有功交换, 因此该过程中没有热量焓, 只有机械焓:

$$E_{x,U} - E_{x,U}^o = E_{x,W}, \quad S = \text{const}. \quad (21)$$

对于定压过程, 当系统压力与环境压力不相等时, 系统与外界同时存在热交换和功交换, 热量焓和机械焓均不为0; 当系统压力与环境压力相等时, 尽管系统与外界有功交换, 但对应的机械焓为0, 因此该过程只有热量焓:

$$\begin{cases} E_{x,U} - E_{x,U}^o = E_{x,Q} + E_{x,W}, & p = \text{const} \neq p_0. \\ E_{x,U} - E_{x,U}^o = E_{x,Q}, & p = p_0. \end{cases} \quad (22)$$

对于定温过程, 当系统温度与环境温度不相等时, 系统与外界同时存在热交换和功交换, 热量焓和机械焓均不为0; 当系统温度与环境温度相等时, 尽管系统与外界有热交换, 但对应的热量焓为0, 因此该过程只有机械焓:

$$\begin{cases} E_{x,U} - E_{x,U}^o = E_{x,Q} + E_{x,W}, & T = \text{const} \neq T_0. \\ E_{x,U} - E_{x,U}^o = E_{x,W}, & T = T_0. \end{cases} \quad (23)$$

通过以上分析可以发现, 为了在p-V图上完整表示任意i'状态点的热力学能焓, 必须通过先定熵后定温(环境温度 T_0)的两段过程来实现, 此时可逆过程热力学能焓的变化全部为机械焓, 如图6(a)中的面积i'a'oc'i'所示.

图 6 (网络版彩色)热力学能焓在单一状态参数图上的完整表示。(a) 压容图; (b) 温焓图

Figure 6 (Color online) Complete representation of the exergy of a closed system on the single property diagram. (a) p - V diagram; (b) T - S diagram

为了在 T - S 图上完整表示任意 i'' 状态点的热力学能焓, 必须通过先定容后定压(环境压力 p_0)的两段过程来实现, 此时可逆过程热力学能焓的变化全部为热量焓, 如图 6(b) 中的面积 $i''a''oc''i''$ 所示。因此, 热力学能焓在两种状态参数图上的表示具有唯一性。

5 结论

(1) 在现有的推导焓的热力学系统模型中, 缺少对热力学过程实现方式和系统模型的具体分析, 导致了系统与环境之间是直接热、功相互作用的误解。本文通过提出辅助系统(卡诺热机或蓄能器)的概念, 明确了当系统与环境之间存在温差或压差时, 其间的可逆热功交换需要借助辅助系统, 具有间接特性, 继而补充了热量焓和机械焓的物理含义: 热量焓/机械焓是系统与外界交换的热量/功量通过辅助系统向系统和环境以外输出功的最大理论限度。

(2) 目前认为, 热力学能焓是闭口系只与环境作用

时所能作的最大有用功。本文通过提出闭口系-辅助系统-环境的复合系统模型, 避免了在推导热力学能焓时引入假定, 明确了闭口系是与辅助系统直接作用而非只与环境作用, 进而阐明热力学能焓的物理意义应为: 在一定的环境条件下, 闭口系在借助辅助系统从给定状态可逆地变化到与环境相平衡的状态时, 通过闭口系边界的热量和功量经由辅助系统向复合系统以外输出功之和的最大理论限度。

(3) 热力学能焓的变化虽然与闭口系经历的热力学过程无关, 但其物理含义与闭口系本身、辅助系统和环境都是密不可分的, 因此热力学能焓应是复合系统的状态参数。考虑到热力学能焓在从给定系统状态变化到与环境相平衡状态时的不同热力学过程中的等价性, 本文以典型的先定容后定熵、先定熵后定温、先定容后定压过程为例, 给出了热力学能焓在 p - V 图或 T - S 图上的表示, 并确定了其在单一状态参数图上的唯一完整表示方法。

参考文献

- Gibbs J W. A method of geometrical representation of the thermodynamic properties by means of surfaces. *Trans Conn Acad Arts Sci*, 1873, 2: 382–404
- Keenan J H. Availability and irreversibility in thermodynamics. *Br J Appl Phys*, 1951, 2: 183–192
- Rant Z. Exergy, a new word for technical available work. *Forsch Ing Wes*, 1956, 22: 36–37
- Szargut J, Morris D R, Steward F R. *Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes*. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1987. 66
- Hermann W. Quantifying global exergy resources. *Energy*, 2006, 31: 1685–1702
- Xue T W, Zhao T, Guo Z Y. Work entropy and work exergy (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 1309–1318 [薛提微, 赵甜, 过增元. 功熵与功焓. 科学通报, 2019, 64: 1309–1318]
- 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: 600–609 [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: 600–609]
- Shen W D, Tong J G. *Engineering Thermodynamics* (in Chinese). 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2016. 177 [沈维道, 童钧耕. 工程热力

- 学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2016. 177]
- 9 Bejan A. *Advanced Engineering Thermodynamics*. 4th ed. New York: Wiley, 2016. 100
 - 10 Dincer I, Rosen M A. *Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development*. 2nd ed. Oxford: Elsevier Science & Technology, 2012. 24
 - 11 Zeng D L, Ao Y, Zhang X M, et al. *Engineering Thermodynamics (in Chinese)*. 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 2002. 84 [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. 84]
 - 12 Kotas T J. *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. London: Butterworths, 1985. 29
 - 13 Winterbone D, Turan A. *Advanced Thermodynamics for Engineers*. 2nd ed. England: Butterworth-Heinemann, 2015. 62
 - 14 Kenneth W, Donald E R. *Thermodynamics*. New York: McGraw-Hill, 1999. 332
 - 15 Cengel Y A, Boles M A. *Thermodynamics: An Engineering Approach*. 9th ed. New York: McGraw-Hill, 2007. 413
 - 16 Zhu M S, Liu Y, Lin Z Z, et al. *Engineering Thermodynamics (in Chinese)*. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2011. 105 [朱明善, 刘颖, 林兆庄, 等. 工程热力学. 第2版. 北京: 清华大学出版社, 2011. 105]
 - 17 He Y L. *Brief Analysis of Engineering Thermodynamics and Detailed Explanation of Typical Questions (in Chinese)*. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2000. 77 [何雅玲. 工程热力学精要分析及典型题精解. 西安: 西安交通大学出版社, 2000. 77]
 - 18 Moran M J, Bailey M B, Boettner D D, et al. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. 5th ed. New York: Wiley, 2006. 273
 - 19 Zhu M S. *Exergy Analysis of Energy Systems (in Chinese)*. Beijing: Tsinghua University Press, 1988. 36 [朱明善. 能量系统的焓分析. 北京: 清华大学出版社, 1988. 36]
 - 20 Wu J, Guo Z Y. An exploration for the macroscopic physical meaning of entropy (in Chinese). *Sci Sin Technol*, 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]

Summary for “焓物理意义的再认识”

A revisit to the physical meaning of exergy

Yang Li[†], Shengzhi Xu^{†*} & Zengyuan Guo*Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*[†] Equally contributed to this work* Corresponding author, E-mail: szxu@tsinghua.edu.cn

Generally, thermodynamic analyses involve two perspectives, namely the first and the second laws of thermodynamics. The first law of thermodynamics concerns the conservation of the energy “quantity”, and the second law of thermodynamics focuses on the degradation of the energy “quality”. To consider both the “quantity” and “quality” of energy, the concept of exergy is introduced for evaluation of the availability of energy, which has been widely applied in energy science and engineering fields. Currently, the exergy of a closed system is defined as the maximum useful work done by the system when it merely interacts with the surroundings and reversibly changes from its given state to a state in equilibrium with the surroundings. By reviewing the physical concept of the exergy, it is found that the existing derivation of the exergy expression lacks the detailed analysis of the thermodynamic process implementation and system model, which leads to the misunderstanding that the system only has heat and work interaction with the ambient. To clarify how the system interacts with the surroundings and improve the derivation method of the exergy of a closed system, the combined system model including the closed system, the auxiliary system, and the ambient is proposed. The auxiliary system, including a series of reversible Carnot engines or energy accumulators, is essential to realize the reversible heat and work transfer between the closed system and the ambient. Thus, the physical meaning of exergy is supplemented. Thermal exergy transfer (exergy transfer accompanying heat) / mechanical exergy transfer (exergy transfer accompanying work) is the maximum theoretical limit of the work output to the outside of the system and the ambient by the auxiliary system if the heat/work transfer between the system and its exterior happens via the auxiliary system. As for the exergy of a closed system, its physical meaning is also improved based on the combined system model. Under the specific ambient conditions, the exergy of a closed system is the maximum theoretical limit of the sum of the work output to the outside of the combined system when it reversibly changes from its given state to a state in equilibrium with the ambient if the heat and work transfer across the boundary of the closed system happens via the auxiliary system. Although the exergy of a closed system is independent of the thermodynamic process that the system undergoes, its physical meaning is inseparable from the closed system itself, the auxiliary system, and the ambient. Therefore, the exergy of a closed system should be a property of the combined system. Finally, considering the equivalence of the exergy of a closed system for different processes through which the system changes from its given state to a state in equilibrium with the ambient, the representation of the exergy of a closed system on T - S diagram or p - V diagram is demonstrated. The exergy of a closed system can be completely and uniquely represented by the area on p - V diagram of the mechanical exergy transfer in the isentropic and isothermal processes, or by the area on T - S diagram of the thermal exergy transfer in the isochoric and isobaric processes.

thermal exergy transfer, mechanical exergy transfer, exergy of a closed system, combined system model, property diagram

doi: [10.1360/TB-2020-1643](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1643)