



普通高等教育“十三五”工科类规划教材

# 工程热力学

ENGINEERING THERMODYNAMICS

© 李永 宋健 编著



机械工业出版社  
CHINA MACHINE PRESS

普通高等教育“十三五”工科类规划教材

# 工程热力学

李永 宋健 编著

机械工业出版社

本书论述了传统能源热力学理论与新能源热力学基础理论,是热力学领域的一部创新型教材,根据国内外热力学领域的最新研究成果,在多年的教学实践的基础上编著而成。全书11章,总结为两篇。第一篇介绍了传统能源热力学,包括热力学的基本理论、基本概念,重点介绍热力学第一定律、热力学第二定律与卡诺定理等,理想气体的热力性质与热力过程等,第二篇介绍了新能源热力学,包括燃料电池热力学、锂电池热力学、太阳能电池热力学、固态电池热力学等。

本书可以作为高等学校车辆、力学、宇航、机械、能源、机电及控制等工科类专业的本科生和研究生的教材或教学参考书,也可作为相关工程技术与研究人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

工程热力学 / 李永, 宋健编著. —北京: 机械工业出版社, 2017.9

普通高等教育“十三五”工科类规划教材

ISBN 978-7-111-57976-2

I. ①工… II. ①李…②宋… III. ①工程热力学—高等学校—教材 IV. ①TK123

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第220025号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑: 何士娟 责任编辑: 何士娟

责任校对: 张晓蓉 封面设计: 张静

责任印制: 李飞

北京富生印刷厂印刷

2018年1月第1版第1次印刷

184mm×260mm·17印张·395千字

0001—1900册

标准书号: ISBN 978-7-111-57976-2

定价: 69.80元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010-88379833

机工官网: [www.cmpbook.com](http://www.cmpbook.com)

读者购书热线: 010-88379649

机工官博: [weibo.com/cmp1952](http://weibo.com/cmp1952)

教育服务网: [www.cmpedu.com](http://www.cmpedu.com)

封面无防伪标均为盗版

金书网: [www.golden-book.com](http://www.golden-book.com)

# 前 言

工程热力学是车辆、力学、宇航、机械、机电与控制等专业的学科技术基础课，在这些专业的人才培养中起着至关重要的作用。

随着教学改革和教学研究的深入，课堂学时数目前被压缩至 48 学时或 32 学时，教学困难突显。如何让同学们在很短的时间内熟练掌握热力学知识，是教师面临的新挑战，也是新机遇。编著者多年教学实践证明，不演算典型习题，不融入国内外新能源研究的热点与亮点，学生就很难产生兴趣，很难掌握基本概念与解题方法。编著者在多年授课心得的基础上，将学生感到疑难繁杂的内容进行梳理和提炼，精选汇集成此书，目的是使同学们较好、较快地掌握热力学思考和解决问题的实践方法，提高学生的工程思维分析能力。

本书自 2011 年在校内作为内部讲义使用以来，受到同学们普遍欢迎和好评，尤其是受到参加硕士研究生入学考试学生的高度评价。对于学生难以理解和感觉迷茫的热力学第二定律及熵增概念与理论，本书专门将其作为核心内容进行详细阐述，使学生熟练掌握重理论、重概念、重思路的热力学“三重”分析方法，解决了头绪多、公式多、记忆多的热力学授课“三多”问题。本书紧扣教学大纲，结合教改教研，力求重点突出，言简意赅，举一反三。第一篇为必须掌握的重中之重内容，第二篇为选择性掌握的前沿内容，适合新能源车辆、宇航、力学等专业学生开阔视野所用。

另外，鉴于学生们对工程热力学参考材料和扩大习题量的迫切要求，以及大量考生对考研与考博的需求，还编写了习题答案·大作业·模拟试卷，题目的范围较广，涉及工程计算和理论分析各方面，有助于大工科类专业的同学闭卷考试、考研、考博复习与自测使用。

本书由北京理工大学李永、清华大学宋健编著。

本书的研究工作得到汽车安全与节能国家重点实验室开放基金与北京理工大学科研项目(20160141090, GZ2017015105, 201720141052)资助。

本书所引用的文献尽可能列在参考文献中，但由于工作量大及作者不详，在此对没有说明的文献作者表示歉意和感谢。

由于编著者水平有限，难免有不当和疏漏之处，欢迎读者不吝指正。

编著者

# 目 录

前言	
绪论	1
第一节 工程热力学的发展与能源意义	1
第二节 热力学的历史沿革	5
第三节 热力学基本定律的形成	7
第四节 熵与能源	9
思考题	11

## 第一篇 基础理论与传统能源

第一章 基本概念	14
一、热能在热机中转变成机械能的过程	14
二、热力系统	18
三、工质的热力学状态及其基本状态参数	19
四、平衡状态、状态方程式、坐标图	22
五、工质的状态变化过程	24
六、过程功和热量	25
七、热力循环	27
思考题	29
习题	31
第二章 热力学第一定律及其应用	33
一、热力学第一定律的基本概论	34
二、热力学第一定律表达方法	37
三、准静态过程与可逆过程	38
四、恒容热和恒压热	41
五、热容, 恒容变温过程, 恒压变温过程	42
六、功	50
七、热力学第一定律的实质	52
八、焓	55
九、开口系统的能量方程式	55
十、能量方程式的应用	58
十一、热容	61
十二、绝热过程	63

十三、循环过程 .....	65
思考题 .....	67
习题 .....	68
第三章 理想气体的性质 .....	72
一、理想气体 .....	72
二、比定容热容和比定压热容 .....	73
三、定值比热容、真实比热容与平均比热容 .....	73
思考题 .....	75
习题 .....	76
第四章 理想气体的热力过程 .....	78
一、热力过程的方法概述 .....	78
二、基本热力过程 .....	80
三、多变过程 .....	89
四、压气机的理论压缩功 .....	101
思考题 .....	103
习题 .....	104
第五章 热力学第二定律 .....	107
一、自发过程和热力学第二定律 .....	107
二、卡诺热机 .....	110
三、熵增与熵变原理 .....	121
四、焓参数的基本概念、热量焓 .....	126
本章专题讨论 .....	133
思考题 .....	135
习题 .....	137
第六章 水蒸气性质和蒸气动力循环 .....	140
思考题 .....	145
习题 .....	147
第七章 实际空气性质和过程 .....	150
思考题 .....	157
习题 .....	157

## 第二篇 新能源热力学引论

第八章 锂电池热力学引论 .....	160
思考题 .....	163
第九章 燃料电池热力学引论 .....	164
一、质子交换膜燃料电池热力学引论 .....	164
二、石墨烯燃料电池热力学引论 .....	166
思考题 .....	166

# 绪 论

## 第一节 工程热力学的发展与能源意义

从历史来看,如图 0-1 所示,人类的工业化进程实际上是依靠化石燃料的消费来支撑的,整个阶段都离不开对能源的利用和开发。但是,以煤炭和石油为主的化石燃料,是人类健康的现实和潜在的威胁。能源消费与经济活动和破坏环境联系起来,经济增长就必须消耗一定规模的能源,与此同时就会牺牲一定的环境,如图 0-2 所示。能源是我国经济发展、社会进步的命脉,经济发展与能源结构密切相关,如图 0-3 所示。我国传统能源中石油结构如图 0-4 所示。能源问题关系到社会民生,关系到我国经济安全与可持续发展,具有极其重要的作用。

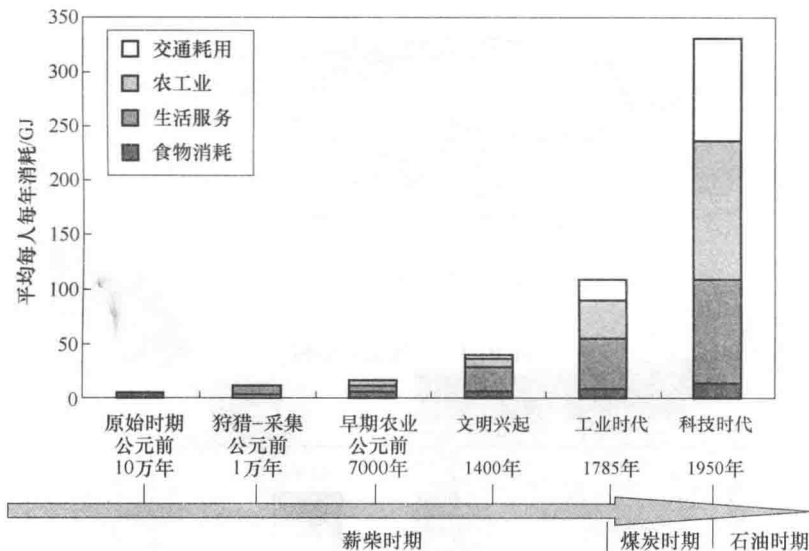


图 0-1 人类工业化进程与传统能源的关系

因此,理解和掌握工程热力学的能源研究对象、主要研究内容和研究方法,理解能源利用的两种主要方式(可再生和不可再生)及其特点,了解常用的能源动力转换装置的工作过程非常重要。从工程技术观点出发,需要研究物质的热力学性质、热能转换为机械能的规律和方法,以及有效、合理地利用能源的途径,开发应用。可利用的能源,如风能、

潮汐能、太阳能、地热能、化学能和核能等。太阳能的利用方式与采集方式如图 0-5 和图 0-6 所示。

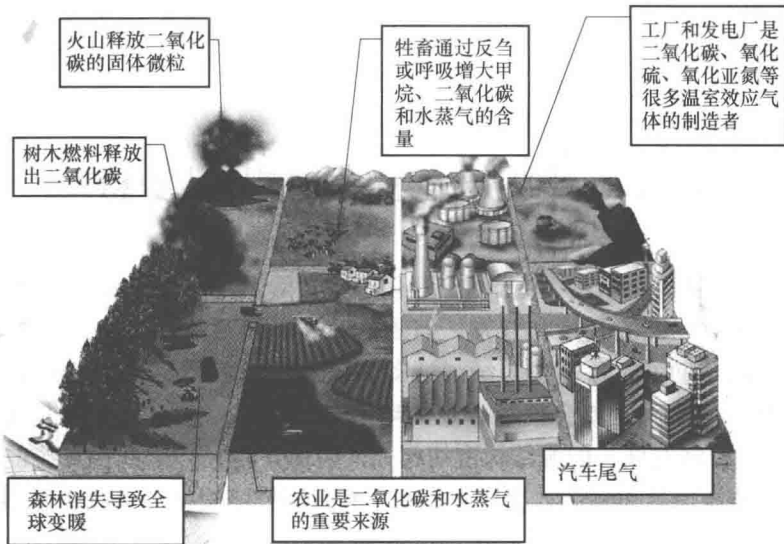


图 0-2 能源与环境的关系图

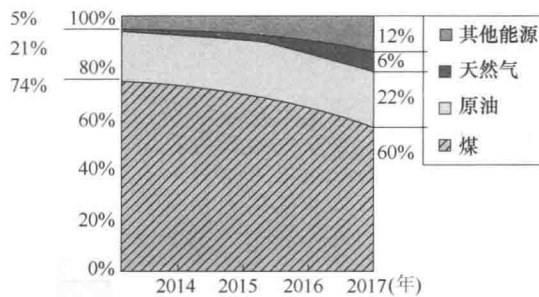


图 0-3 中国能源结构

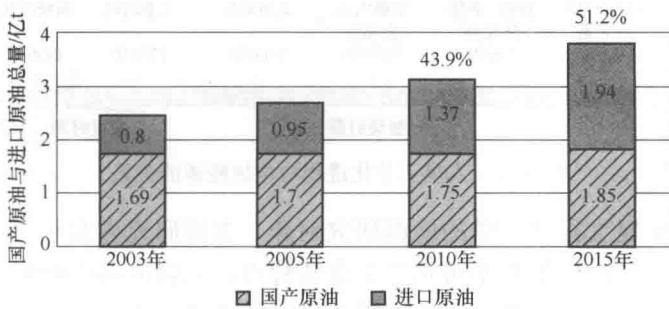


图 0-4 中国石油能源结构 (百分数为进口原油占比)

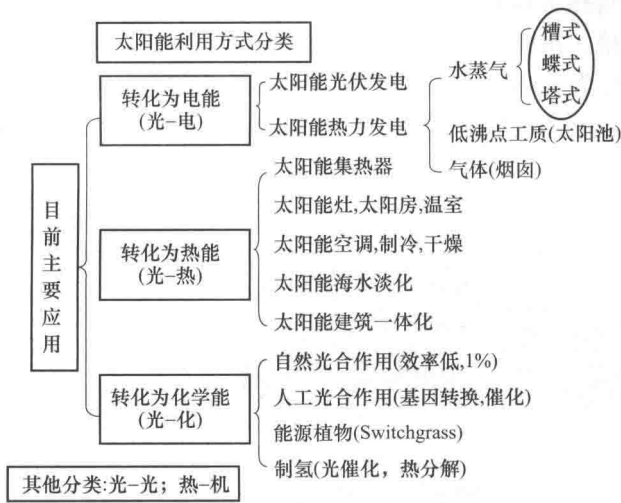


图 0-5 太阳能的利用方式分类

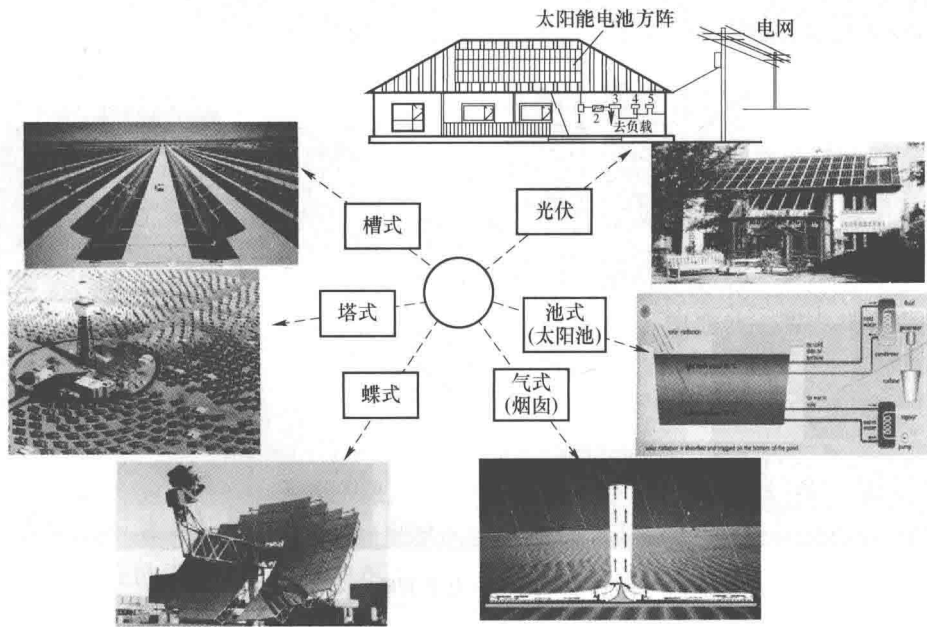


图 0-6 太阳能的采集方式

二次能源是由一次能源转换而来的能源，如机械能等。直接利用：将热能用来直接加热物体，如烘干、采暖、熔炼（能源消耗比例大）；间接利用：各种热能动力装置，将热能转换成机械能或者再转换成电能。

工程热力学的研究对象是与热现象有关的能量利用与转换规律的科学，如图 0-7 所示。



研究内容是能量转换的客观规律，即热力学第一与第二定律、工质的基本热力性质、各种热工设备的工作过程、与热工设备工作过程直接有关的一些化学和物理化学问题等。宏观热力学的优点是简单、明确、可靠、普遍；缺点是不能解决热现象的本质。微观热力学从物质的微观结构与微观运动出发，用统计的方法总结规律，又称统计热力学，优点是可解决热现象的本质，缺点是复杂、不直观等。

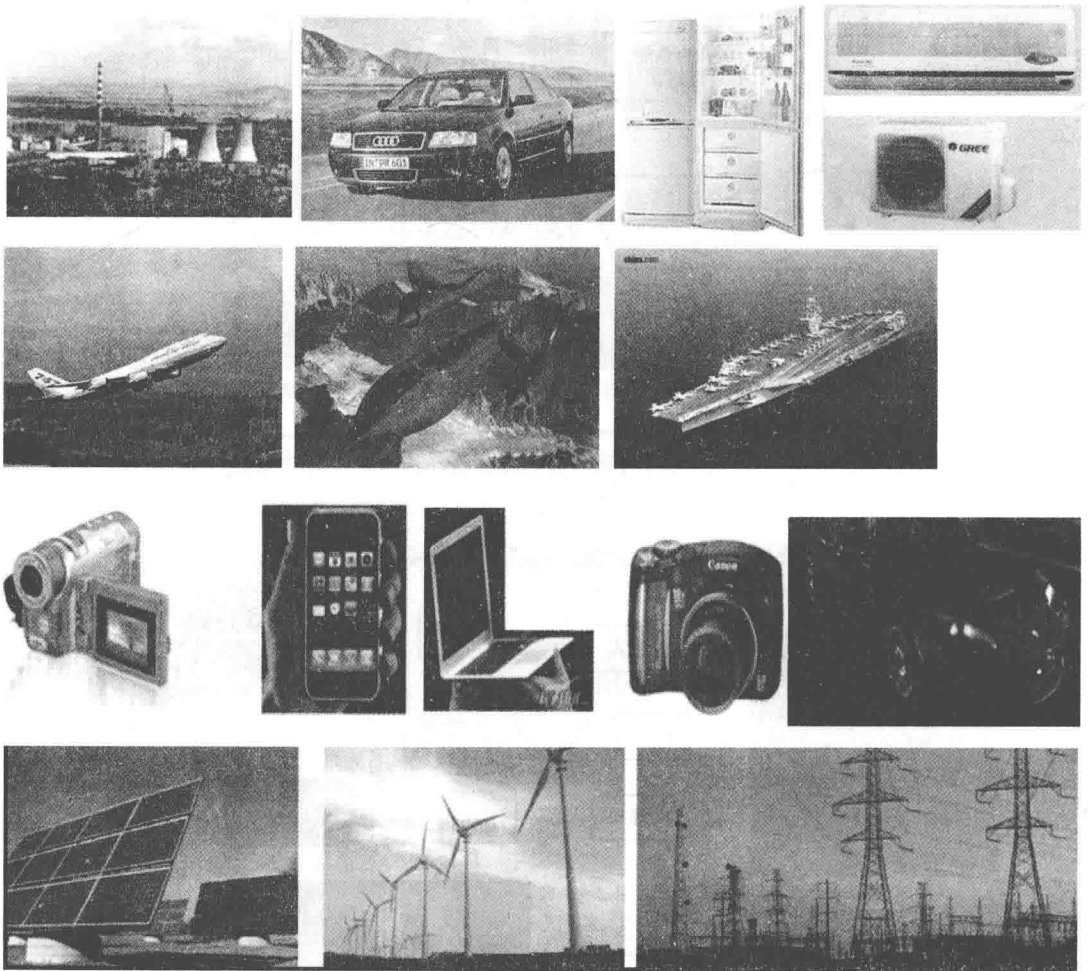


图 0-7 工程热力学的研究对象

热力学主要特点是内容多、概念多、公式多；联系工程实际面广；条理清楚，推理严格。应了解热传导过程的方向性；了解什么是第二类永动机，为什么第二类永动机不可制成；了解热力学第二定律的两种表述方法，什么是能量耗散，什么是能源，什么是传统能源；了解传统能源储备与人类需求间的矛盾；了解传统能源的使用与环境污染的关系；了解哪些能源是清洁能源，哪些能源可再生，就能源与环境问题开展研究性学习。

高温物体只能“自发地”将热量传给低温物体，而低温物体必须要依靠外界的辅助才能

将热量传给高温物体。机械能和内能的转化过程具有方向性，机械能可以全部转化为内能，但内能却不能全部转化为机械能，同时不引起其他变化。不可能使热量由低温物体传递到高温物体，而不产生其他变化（按热传导的方向性表述）。不可能从单一热源吸收热量并把它全部用来做功，而不引起其他变化（按能量转化的方向性表述）。自然界中进行的涉及热现象的宏观过程都具有方向性，因此能量在转化过程中不可能使转化后的能量全部加以利用，总有一部分能量会流散，这种现象叫能量耗散。传统能源有煤、石油、天然气等。新能源有风能、潮汐能、太阳能、原子能、沼气等。传统能源的环境污染的种类有大气污染、水污染、噪声污染，具体表现为温室效应、酸雨、光化学污染等。

## 第二节 热力学的历史沿革

人类很早就对热有所认识，并加以应用，但将热力学当成一门科学有定量研究，则是从17世纪末开始。热力学发展沿革可分成五个阶段：第一阶段为17世纪末到19世纪中叶，此时期累积了大量实验与观察结果，并制造出蒸汽机，对于热本质展开研究，提出了卡诺理论、热机理论和功热互换原理；第二阶段为19世纪中叶到19世纪末，此阶段热力学第一定律和第二定律完全理论化，由于功热互换原理建立了热力学第一定律，由第一定律和卡诺理论结合，导致热力学第二定律成熟，以牛顿力学为基础的气体动力学开始发展；第三个阶段为19世纪末到20世纪初，由波兹曼将热力学与分子动力学理论结合（使统计热力学诞生），提出非平衡态理论，吉布斯（Gibbs）建立统计热力学；第四个阶段为20世纪初到21世纪初，引入量子力学而建立了量子统计热力学，非平衡态理论进一步发展，形成了近代热力学理论与实验物理学中最重要一环；第五阶段为21世纪初至今，可再生与可持续新能源热力学起步与发展。

热力学是研究能量、能量转换以及与能量转换有关的物性间相互关系的科学。热力学（thermodynamics）一词是由热（thermo）和动力（dynamics）组成的，即由热产生动力，反映了热力学起源于对热机的研究。18世纪末到19世纪初，随着蒸汽机的广泛使用，如何充分利用热能来推动机器工作成为重要研究。1824年，法国的卡诺（Carnot）发表了“关于火的动力研究”的论文。他通过对自己构想理想热机分析得出结论：热机必须在两个热源之间工作，理想热机效率只取决于两个热源的温度，工作在两个热源之间的所有热机，其效率都无法超过可逆热机，热机在理想状态下也不可能达到100%，这就是卡诺定理。蒸汽机的发明，使工业革命在欧洲兴起。当时热机工程界对这样两个问题进行着热烈的讨论：热机效率是否有极限？什么样的热机工作物质是最理想的？卡诺采用了理想热机模型，提出了“卡诺热机”和“卡诺循环”概念及“卡诺定理”。根据卡诺热机理论，“卡诺热机”是一切工作于相同高温热源和低温热源之间的热机中效率最高的热机，是一种理想热机。“卡诺循环”是一种可逆循环，是熵保持不变的循环。“卡诺定理”论述：“热动力与用来产生它的工作物质无关，由在它们之间产生效力的物体（热源）温度来确定，还与热质的输运量有关。”随后，迈耶（Mayer）提出了迈耶公式。1847年，德国物理学家亥姆霍兹（Helmholtz, 1821—1894）发表了“论力的守恒”一文，全面论证了能量守恒和转化定律。1843—1848年，英国焦耳（James

Prescott Joule, 1818—1889)以确凿无疑的定量实验结果为基础,论述了能量守恒和转化定律。焦耳的热功当量实验是热力学第一定律的实验基础。根据热力学第一定律热功可以按当量转化,而根据卡诺定理热却不能全部变为功,当时不少人认为二者之间存在着根本性的矛盾。1850年,德国物理学家克劳修斯(Clausius, 1822—1888)进一步研究了热力学第一定律和卡诺定理,发现二者并不矛盾。他指出,热不可能独自地、不付任何代价地从冷物体转向热物体,并将这个结论称为热力学第二定律。克劳修斯在1854年给出了热力学第二定律的数学表达式,1865年提出“熵”的概念。1851年,英国物理学家开尔文(Lord Kelvin, 1824—1907)指出,不可能从单一热源取热使之完全变为有用功而不产生其他影响。这是热力学第二定律的另一种说法。1853年,他把能量转化与物系的内能联系起来,给出了热力学第一定律的数学表达式。1875年,美国耶鲁大学教授吉布斯(Josiah Willard Gibbs)发表了“论多相物质之平衡”的论文,他在熵函数基础上引出了平衡的判据;提出了热力学的重要概念,用以处理多组分的多相平衡问题,得到多相平衡规律。吉布斯的工作,把热力学和化学在理论上紧密结合起来,奠定了化学热力学的重要理论基础。

特别值得注意的是,卡诺循环和卡诺定理是热力学的重要基础理论。卡诺从热力学理论的高度着手研究热机效率,设计了两条等温线、两条绝热线构成的卡诺循环:第一阶段,温度为 $T_1$ 的等温膨胀过程,系统从高温热源 $T_1$ 吸收热量 $Q_1$ ;第二阶段,绝热膨胀过程,系统温度从 $T_1$ 降到 $T_2$ ;第三阶段,温度为 $T_2$ 的等温压缩过程,系统把热量 $Q_2$ 释放给低温热源 $T_2$ ;第四阶段,绝热压缩过程,系统温度从 $T_2$ 升高到 $T_1$ 。他研究的结论,就是人们总结的卡诺定理,其核心内容是,在相同高温热源 $T_1$ 和相同低温热源 $T_2$ 之间工作的一切可逆卡诺热机(在实现热的动力过程中,不存在任何不是由于体积变化而引起的温度变化的热机),不论用什么工作物质,效率 $\eta$ 均小于1。而在相同高温热源与相同低温热源之间工作的一切不可逆卡诺热机的效率总小于可逆卡诺热机的效率。卡诺从理论上论证了热机存在极限和可逆卡诺热机的效率最大,这为改进蒸汽机做出了重大的理论突破,同时为热力学的进一步发展奠定了坚实基础。卡诺在研究热机效率时,已经触及一条反映状态转化方向的自然规律。但遗憾的是,卡诺认为:单独提供热不足以给出推动力,只有热从高温传向低温的过程,才可能产生推动力。1850年,克劳修斯在卡诺的基础上统一了能量守恒和转化定律与卡诺定理,指出:一个自动运作的机器,不可能把热从低温物体移到高温物体而不发生任何变化,这就是热力学第二定律。不久,开尔文又提出:不可能从单一热源取热,使之完全变为有用功而不产生其他影响;或不可能用无生命的机器把物质的任何部分冷却至比周围最低温度还低,从而获得机械功。这就是热力学第二定律的“开尔文表述”。奥斯特瓦尔德则表述:第二类永动机不可能制造成功。

克劳修斯是热力学理论的奠基者之一,它最著名的成就是提出了热力学第二定律。人类科学发展到19世纪,蒸汽机的应用已经十分广泛,如何进一步提高热机的效率问题越来越受到人们的重视,成了理论物理研究的重点课题。1824年,卡诺在永动机不可能的基础上证明了后来著名的卡诺定理,这不仅推论出了热机效率的最上限,而且也包含了热力学第二定律的若干内容。此后,经过许多科学家长期的研究,到19世纪中叶,建立了能量转化和守恒定律,这是物理学中极其重要的普遍规律,很快就成为研究热和其他各种运动形式相互转化的坚实基础。克劳修斯从青年时代起,就决定对热力进行理论上的研究,他认为在理论上有了

突破，提高热机的效率问题就可以迎刃而解。1850年，克劳修斯发表了第一篇关于热的理论的论文——《论热的动力以及由此推出关于热本身的定律》。在论文里，他首先以当时焦耳用实验方法所确立的热功当量为基础，第一次明确提出了热力学第一定律：在一切由热产生功的情况下，必有和所产生的功成正比的热量被消耗掉；反之，消耗同样数量的功，也就产生同样数量的热。按照这个基本定律，克劳修斯又以理想气体为例，进行了进一步的论述。

19世纪50年代，克劳修斯等建立了热力学理论，并用热的运动学说作为基础来进行分子运动研究，这大大促进了分子运动学说的发展。1857年，克劳修斯发表了一篇具有奠基性质的论文《论我们称之为热的那种运动》。论文内容丰富，阐述了多个有关分子运动的问题。克劳修斯从气体是运动分子集合体的观点出发，认为考察单个分子的运动既不可能也毫无意义，系统的宏观性质不是取决于一个或某些分子的运动，而是取决于大量分子运动的平均值。因此，他提出了统计平均的概念，这是建立分子运动论的前提。根据这个前提，克劳修斯建立了理想气体分子运动的模型，并强调分子的动能不仅是它们的直线运动，而且是分子中原子旋转和振荡的运动，从而确定了实际气体和理想气体的区别。在此基础上，克劳修斯计算了碰撞器壁的分子数和相应分子的动量变化，并通过一系列复杂的演算和论证，最终得出了因分子碰撞而施加给器壁的压强公式，从而揭示了气体定律的微观本质。1879年，克劳修斯荣获了著名的英国皇家学会科普利奖章，他提出了热力学第二定律和熵的概念，还计算得出了分子运动速度，并揭示出分子运动速度和气体扩散两者快慢不一的原因，从而成为分子运动论的奠基者之一。

开尔文是英国著名物理学家，1890—1895年任伦敦皇家学会会长，1877年被选为法国科学院外籍院士，1904年任格拉斯哥大学校长。开尔文是热力学的主要奠基人之一，在热力学的发展中做出了一系列的重大贡献。他根据盖·吕萨克、卡诺和克拉珀龙的理论，于1848年提出并于1854年修改的绝对热力学温标，是现代科学上的标准温标。开尔文指出：“这个温标的特点是它完全不依赖于任何特殊物质的物理性质。”这是现代科学上的标准温标。开尔文是热力学第二定律的两个主要奠基人之一（另一个是克劳修斯），1851年他提出热力学第二定律：“不可能从单一热源吸热使之完全变为有用功而不产生其他影响。”这是公认的热力学第二定律的标准说法。并且指出，如果此定律不成立，就必须承认有一种永动机，它可以借助于使海水或土壤冷却而无限制地得到机械功，即所谓的第二种永动机。他从热力学第二定律断言，能量耗散是普遍的趋势。

热力学基本定律反映了自然界的客观规律，以这些定律为基础进行演绎、逻辑推理而得到的热力学关系与结论，显然具有高度的普遍性、可靠性与实用性，可以应用于机械工程、车辆工程、宇航工程、化学工程等各个领域。工程热力学主要研究热动力装置中工作介质的基本热力学性质、各种装置的工作过程以及提高能量转化效率的途径等。

### 第三节 热力学基本定律的形成

卡诺（Carnot，1796—1832）指出热不是一种物质而是一种能量的形成，他是最早

有能量守恒概念的人。19世纪中叶以后，卡诺理论被人们再次重视，加上德国迈耶和英国物理学家焦耳的努力才改变了人们的观念，促使了热力学第一定律和第二定律成熟的产生。迈耶和焦耳提出功能互换的原理。1840年左右，迈耶的第一篇论文寄给德国物理年鉴，文中提出能量守恒和转换的概念，认为运动、热、电等都可以归结为一种力的现象，它们有一定的规律转换，但此论文被退回并未发表。1842年，迈耶又投稿到化学年鉴，除了重述能量守恒的概念，还提出热可以做功，功也可以产生热的能量等价的概念，并根据比热实验数据推出热功当量。他于1845年印发了第三篇论文，明确指出是如何计算热功当量的，是气体在等压膨胀过程中所做的功等于定压下所吸收热量与定容下所吸收的热量之差。后来称  $C_p - C_v = R$  为迈耶公式。英国焦耳证明由功转换成热时，功和所产生热之比是一个恒定的值，即热功当量。他从1843年开始发表了一系列论文，描述了如何测热功当量，到1878年得到当量值  $4.154\text{J/cal}$ ，与现今的标准值误差在1%之内。与焦耳同时期，德国的亥姆霍兹也对能量守恒和转换定律做了巨大的贡献，他将能量形成及守恒的理论进行了系统整合。

因为功、能互换及能量守恒的概念在1845年左右已形成，故热力学第一定律数学式也呼之欲出。德国科学家克劳修斯是第一位把热力学第一定律用数学形式表达出来的人。1850年，在克劳修斯所发表论文中，以水蒸发为例，认为物体热量的增加量  $dQ$  等于物体中热量的变化  $dH$ 、内功的变化  $dJ$  和外功变化  $dW$  的和，即

$$dQ = dH + dJ + dW$$

他把物体中存在的热，解释成物体组成粒子的动能，与温度相关，而内功则是由粒子系统所定的状态函数。但因不知这两者具体表达式，而将上式写成

$$dQ = dU + dW$$

克劳修斯没有对  $U$  命名，后来开尔文称  $U$  为内能。

热力学第二定律的发现与提高热机效率的研究有密切的关系。蒸汽机在18世纪就已经发明了，瓦特在1765年和1782年两次改进蒸汽机的设计，但效率不高。1824年，卡诺发表了论文即卡诺定理，对于热力学第二定律的热机理论有重要作用。此论文提出可逆的卡诺循环，得知理想发动机效率取决于热质的转移过程，且与两个温度差有关。同时推论出永动机是不可能实现的，并证明此种循环是具有最大效率的循环。在表示出热力学第一定律的1850年的论文中，克劳修斯也用能量守恒和转换的观点重新验证了卡诺定理，并提出热力学第二定律。在其1854年的论文中提到“如果没有外界做功，热永远不能由冷的物体传向热的物体”。到了1865年，第二定律概念更加成熟，克劳修斯提出熵的概念，而写出另一种形式的热力学第二定律，即对于所有可逆循环过程中，有

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

几乎与克劳修斯同时间，开尔文研究卡诺循环也提出热力学第二定律，同时，定出绝对温标，又称热力学温标  $K$ 。

## 第四节 熵与能源

熵的概念对许多人是陌生的，它很抽象，也极其令人费解。其实，熵的规律对我们每个人来说都有着不少的感性认识。当把一杯开水放到桌子上，通过热传导，热量从水传到空气中，最后水温与空气温度一致。在自然状态下，绝不会出现与此相反的过程，把热量从空气传到水，使水升温成沸水，而空气的温度则自动降低。当把几滴墨水滴入一杯清水中，墨水分子会自动在水中扩散，最后水的颜色处处均匀一致，变成一杯黑色溶液。与之相反，要墨水分子从这种均匀混合的状态中自动聚集起来，凝成几滴墨水的过程是绝不会发生的。一辆沿一个方向运动着的汽车，由于车轮与地面的摩擦，会不断地把它的动能转变成使车轮和地面发热的热能，这意味着汽车一个自由度上的能量被分配到许多自由度上，使车轮和地面的无数粒子做无规则的热运动。而相反的过程则是无法实现的，即不能通过加热车轮和地面使汽车获得动能。这些都是不可逆过程的例子。伴随着不可逆过程的进行，有一个量在一直增加着，这就是熵。所有参与不可逆过程的物体的熵之和是单调增加的，这就是熵演变的规律，它概括了不可逆过程的普遍特征。

熵的概念一开始就和能的概念关系密切。克劳修斯把它定名为 *Entropie*，是德语“能量”的词冠“En”和变异的词根“tropien”相组合。他说：“有意把这个词拼成 *Entropie*，以便与 *Energie*（能量）尽可能地相似，因为这两个词表示的量在物理学上都有重要意义而且关系密切，所以名称上的相似，是有好处的。”从热力学意义上看，熵与能的关系是这样的：熵增加意味着系统的能量从数量上讲虽然守恒，但“品质”却越来越差，越来越不中用，被用来做功的可能性越来越小，不可用程度越来越高，这就是“能量退化”。例如，汽车车轮与地面摩擦生热的过程就是个熵增加的过程，摩擦的机械运动变成分子的热运动，机械能变成热能；虽然能量守恒，但不可能让热能做功，再完全自动地变成机械能。显然，热能的“品质”要比机械能差，热能的不可用程度比机械能高。熵的增加意味着能量在质方面的“退化”。因此，熵和不可用能的关系十分密切。从统计意义上看，熵反映了分子运动的混乱程度，它是混乱程度的量度。熵增加反映自发过程总是从热力学概率小（或微观态数少，即混乱度低）的宏观态向热力学概率大（或微观态数多，即混乱度高）的宏观态进行。系统的最终状态是对应于热力学概率最大，即最混乱的状态——平衡状态。墨水分子在清水中的扩散，就是从有序到无序（混乱）、从概率小的状态向概率大的状态的演变。

如上所说，不可逆过程的熵增加意味着宏观能量的退化和微观混乱的增加，可见这两者是一致的。汽车车轮与地面摩擦生热，把机械能变成热能；与之相应，微观上，车轮一个自由度上的机械运动变成了地面及轮子分子多个自由度上的热运动，混乱程度显然是增加了。总之，热力学第一定律反映了能量转化的等值性，而热力学第二定律则反映了能量转化的不可逆性。能量与熵这两个物理量，它们既有密切联系又有本质的不同。“能源”的本意是指能量的来源。例如，太阳辐射到地球表面上的能量，就是人类使用的能量的主要来源。“能源”的另一层意思，是指能量资源。例如，存在于自然界中的煤、石油、天然气等化石燃料，铀、钍等核燃料，以及生物体等都属于能源；由这些物质加工而得的焦炭、煤油、电、



沼气等也是能源。前者以现存的形式存在于自然界中，为一次能源。后者为从一次能源直接或间接转换而来的人工能源，为二次能源。根据能源本身性质的不同，我们把能量比较集中的含能物质，如化石燃料、核燃料、生物体、地热蒸气、高位水库等称为“含能体能源”，而把能量比较集中的物质运动过程，如流水、潮汐、风、地震、太阳能等称为“过程性能源”，而把可以直接用来驱动机器做功的能源称为“动力性能源”。前者的例子是煤、天然气等，后者的例子如电、高压水、压缩空气等。能源是人类生活和生产资料的来源，是人类社会和经济发展的物质基础。随着科学的进步，经济的飞速发展，以及人口的急剧增长，人们已经开始认识到能源是有限的，如果不高度重视能源枯竭问题，将会出现不堪设想的后果。能源问题的物理实质是物质与能量的转化问题，这些转化都为以下三条基本规律所支配：

(1) 物质守恒定律。物质可以从一种形式转化为另一种形式，但它既不能产生，也不能消灭。

(2) 能量守恒定律。普遍的能量守恒与转化定律是大家所熟悉的，对一个孤立系统，其总能量是一个恒量。力学中的机械能守恒定律、流体力学中的伯努利过程、热学中的热力学第一定律、电学中基尔霍夫第一定律、量子物理中的爱因斯坦光电效应方程等，都是能量守恒定律在不同物理过程中的具体表现。历史上，有不少人为解决能源问题而试图设计一种无须输入能量而不断对外做功的机器，这种“第一类永动机”之所以失败，就是因为违背了能量守恒定律。

(3) 熵增加原理。效率为 100% 的循环动作的热机，即所谓第二类永动机的失败，导致了热力学第二定律的发现。不论是热量传递还是热、功转换，这些不可逆过程的非对称性行为，相当于孤立系统中熵总是增加的（至少是保持不变），这就是熵增加原理。

熵增加原理是个统计性原理，它指出一切宏观自发过程都是沿着从低概率到高概率、从有序到无序的方向进行的。用这个原理考察涉及物质转化和能量转化的各种过程时，可以发现，一切宏观自发过程的结果，必然是导致物质密度的均值化（均匀分布）和分子能量的均值化。我们以燃煤火力发电为例对此予以说明。煤炭是一种植物化石燃料，燃烧过程中释放出来的热能实际上是储存在古代植物体中又在地下保存了千百多年的太阳能。在火力发电过程中，由于受汽轮发电机的效率及燃烧的不完全性等因素的制约，储存在煤炭中的化学能只有一小部分转变成了有用能——电能，而大部分热能（存在于废气、冷却剂中的热能以及机械部件摩擦产生的热能等）却被排放入周围环境（空气、水和大地）中，成了不可用能。由此可见，人类利用能源的过程，实际上是一种能量转化过程。在此过程中，总能量保持不变，但集中在能源中的有用能的数量在不断减少，而均匀分布在环境中的不可用能的数量在不断增加（熵增加原理）。因此，所谓能源枯竭、能源危机，只是能源消耗而导致有用能急剧减少、不可用能急剧增加的代名词，是熵增加原理的反映，并不违背能量守恒定律。另一方面，煤的燃烧是一种氧化反应，其生成物  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$  等的总质量等于燃烧前煤和氧的总质量，这些生成物排放到环境中以后，扩散开来均匀分布，造成间接污染。由此可见，人类利用能源的过程，又是一种物质转化过程，在此过程中物质总量保持不变，但集中的能源的数量不断减少，而均匀分布在环境中的无用物、废物、污染物的数量在不断增加，这也是熵增加原理的一种反映。

人类开发和利用能源，实现能量与物质的转化，在取得巨大经济效益的同时，也带来了能源枯竭和环境污染两大问题。



**【思考题 0-1】** 简述雾霾的起因、发展与应对措施。

**【思考题 0-2】** 构思简易太阳能汽车，分析太阳能电池的布置方式。

**【思考题 0-3】** 简述太空太阳能发电站的工作原理。

**【思考题 0-4】** 汽车和手机无线充电的电能从哪里来？

**【思考题 0-5】** 压电材料可否用作高速公路材料为汽车充电，试论述。