



## 第二篇

# 热学部分





# 第一章 气体动理论

## 第一节 平衡态、温度、理想气体状态方程

### 一、气体的物态参量

对系统在整体上表现出来的某些性质进行描述,来确定系统的宏观状态,相应的物理量叫做体系的宏观状态参量。系统的宏观状态参量可通过实验可较为方便地进行测定。

(一)气体压强  $P$ : 作用于容器壁上单位面积的正压力(力学描述)。

单位: 标准大气压: 纬度为 45 度时海平面, 0 摄氏度时的大气压  $1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$

(二)体积  $V$ : 气体所能达到的最大空间(几何描述)。

(三)温度  $T$ : 气体冷热程度的量度(热学描述)。单位: 摄氏温标; 二者关系。

### 二、平衡态

对系统宏观性质的研究发现, 在和外界没有物质和能量交换的条件下, 经过足够长的时间, 系统将达到一种其所有可观测的宏观性质都处处相同且不随时间变化的状态, 这样的状态称为热力学平衡态, 简称平衡态。(非平衡态)

对平衡态的宏观状态可用统一的宏观状态参量进行描述(可在  $PV$  图上用一个点表示一个平衡态)。显然, 非平衡态下系统内部存在着物质或能量的流动, 因此不可能用统一的宏观状态参量来描述非平衡态的整体性质。

这里需要强调的是, 平衡态中的平衡实质上是一种动态平衡。既然是动态平衡, 就可能出现相对于平衡态的微小偏差, 即系统的宏观性质并不是处处相同, 且会随时间而变化, 这种偏差叫做涨落。对由大量微观粒子组成的系统, 涨落并不能对系统平衡态的宏观性质产生可观测的影响。例如某容器中充满了  $1\text{mol}$  的氮气, 其含有  $6.02 \times 10^{23}$  个氮气分子, 平衡态下这些氮气分子将均匀分布在容器空间, 涨落可能使位于容器某一半体积中的氮气分子数量多于另一半, 但即使这种偏差小到只有  $10^{13}$  个氮气分子, 占分子总数不足  $10^{-10}$ , 发生



的概率却只有约  $10^{-217}$ 。

在本课程讨论范围内,将主要讨论系统平衡态的问题。

### 三、热力学第零定律:

其基本内容是:如果系统 A 和 B 分别和系统 C 处于热平衡,则系统 A 和 B 也必然处于热平衡。两个或多个系统处于平衡态时,必然具有某种共同的宏观性质,温度就是这种宏观性质的量度。

## 第二节 理想气体的压强、温度的微观意义

### 一、理想气体微观模型

- 1)理想气体分子是有质量、无体积的质点;
- 2)除分子间或分子与器壁间发生碰撞的瞬间外,分子间不存在相互作用,每个分子的运动都满足经典力学规律,两次相邻碰撞间,分子作匀速直线运动;
- 3)分子间及分子与器壁间发生的是完全弹性碰撞。
- 4)分子的运动遵从经典力学的规律。

在此基础上,可方便地得到如下理想气体平衡态下分子随位置及速度分布的统计性假设:

1)平衡态时,若忽略外力场(通常为重力场)影响,每个分子处在容器中任一位置的机会是相等的,即分子按位置的分布是均匀的,因此可定义单位体积内的分子数为分子数密度,则容器内部分子数密度应各处一样,即

$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V}$$

这里的  $dV$  是宏观小、微观大的体积元。

2)平衡态时,分子按速度方向的分布是均匀的,即每个分子沿各个方向运动的机会是相等的。因此速度沿任一方向的分量的平方的平均值应该相等。

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$$

上式只适用于由大量分子组成的系统;

组成系统的大量分子随系统整体的运动对其无规则热运动没有影响。

### 二、理想气体压强公式

推导公式(可用两种方法推导)

$$p = \frac{1}{3}nm\overline{v^2} = \frac{2}{3}n\left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right) = \frac{2}{3}n\overline{\epsilon_t}$$

其中  $\overline{\epsilon_t} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$  为分子的平均平动动能。

理想气体压强公式表明了宏观量压强的微观本质:分子数密度  $n$  越大,分子与器壁的碰撞频率越高,单位时间内给器壁的冲量越大,因而气体压强  $p$  就越大;而平均平动动能  $\overline{\epsilon_t}$  的增大,不仅能增大碰撞频率,而且使平均每次碰撞对器壁的冲量还增加,因而也导致气体宏观压强的升高。

### 三、温度:

$$\text{由 } p = \frac{2}{3}n\overline{\epsilon_t} = nkT \Rightarrow \overline{\epsilon_t} = \frac{3}{2}kT$$

此式表明,平衡态下理想气体分子的平均平动动能只与温度有关,与气体热力学温度成正比。这说明了宏观状态参量温度的微观意义:温度是作无规则运动的大量分子平均平动动能的量度,气体的温度越高,气体分子的平均平动动能越大,分子无规则热运动就越剧烈。

### 四、方均根速率:

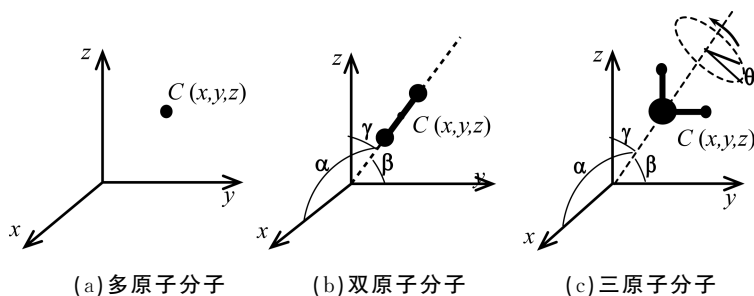
$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT, \text{ 于是有 } \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 1.73\sqrt{\frac{RT}{M}}$$

理想气体的压强和温度公式虽然都是在理想气体微观模型的假设下推导出来的,但只要在通常考虑的压强和温度范围内,即温度不太低和压强不太高的条件下,也同样适合于真实气体。

## 第三节 能量均分定理、理想气体的内能

### 一、自由度的概念

所谓自由度,就是确定物体空间位置所需要引入的独立坐标的数目。



描述刚性分子运动的自由度

分子结构	平动自由度 $t$	转动自由度 $r$	总自由度 $i$
单原子分子	3	0	3
刚性双原子分子	3	2	5
刚性多原子分子	3	3	6

在本课程讨论的范围内将不考虑分子的振动自由度。由量子理论可以知道,微观粒子的能量不是连续分布的,而是量子化的。分子的转动动能和振动动能也是量子化的,但要激发分子中原子间的振动需要较高的能量,只有在接近  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上的高温时,原子间的振动才能被激发起来。在室温及实际中通常的温度范围内,原子间的振动不被激发,所以分子可看作刚性分子。实际上,把分子看作是刚性也能给出与实验大致相符的结果。

## 二、能量均分定理

分子的平均平动能为

$$\overline{\epsilon_t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

又由理想气体关于速度的统计性假设,可得

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{1}{2} kT$$

总结起来,在温度为  $T$  的平衡态下,气体分子的每个自由度上的平均动能都相等,等于  $kT/2$ 。这就是能量按自由度均分定理,简称能量均分定理。能量均分定理是大量分子无规则热运动在能量分配上表现出来的统计规律性,这一定理可以通过经典物理的理论严格证明。能量均分定理除了适用于理想气体外,也同样适用于液体和固体分子的无规则热运动。

分子的平均总动能为

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{i}{2} kT$$

单原子分子

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2} kT$$

刚性双原子分子

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{5}{2} kT$$

刚性多原子分子

$$\bar{\epsilon}_k = 3kT$$

### 三、理想气体内能和

系统的内能是指组成系统的分子作无规则热运动的动能和分子间相互作用的势能的总和。

理想气体的内能就是其所有分子的动能的总和,就等于理想气体系统所包含的分子总数乘以分子的平均动能。

考虑由  $N$  个分子组成的理想气体系统,其总动能,也就是系统的内能为

$$E = N\bar{\epsilon}_k = N \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \nu N_A kT = \frac{i}{2} \nu RT$$

单原子分子气体:  $E = \frac{3}{2} \nu RT$

刚性双原子分子气体:  $E = \frac{5}{2} \nu RT$

刚性多原子分子气体:  $E = 3\nu RT$

## 第四节 麦克斯韦速率分布律

### 一、速率分布函数(概率密度函数)

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv \quad f(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta N}{\Delta v} = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dv}$$

概率密度函数  $f(v)$  应满足的归一化条件:  $\int_0^\infty f(v)dv = 1$

强调:  $\frac{dN}{N} = f(v)dv$  的意义。

### 二、麦克斯韦速率分布律

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

麦克斯韦速率分布曲线:从麦克斯韦速率分布曲线可以形象地得到气体分子按速率分布的信息。分子在某一速率区间  $v \sim v + dv$  内出现的几率也可以形象地用此区间内曲线下的面积表示;麦克斯韦速率分布曲线在整个  $0 \rightarrow \infty$  速率区间下的面积为 1。



### 三、三种统计速率

(一)最概然速率。由  $df(v)/dv = 0$ , 求出  $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$

最概然速率的物理意义是:在一定温度下,在  $v_p$  附近单位速率间隔内分子出现的概率最大,

(二)平均速率  $\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$

(三)方均根速率  $\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m}$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

这一结果与直接用压强公式和温度公式推导出的式的结果相同。

这里得到的三种速率都反映了理想气体平衡态下大量分子的无规则热运动中的某种统计规律性,它们分别应用在不同的方面。在讨论分子数按速率的分布时,要用到最概然速率;在计算分子的平均平动动能时,要用到方均根速率;在计算分子运动的平均自由程时,则要用到平均速率。

## 第五节 气体分子的平均碰撞频率和平均自由程

平均自由程和平均碰撞频率间有如下关系  $\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}}$

碰撞频率  $\bar{z} = n u \pi d^2$  即  $\bar{z} = \sqrt{2} n \bar{v} \pi d^2$

则平均自由程得表达式  $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$



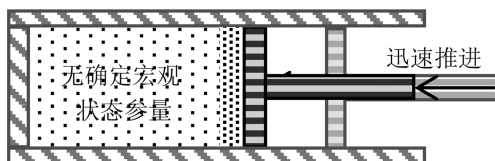


## 第二章 热力学基础

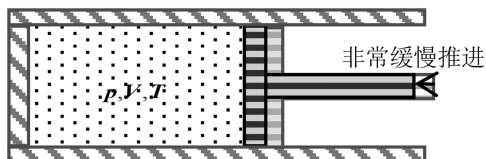
### 第一节 准静态过程 功 热量

#### 一、准静态过程

描述系统的宏观量  $p$ 、 $T$  等只在平衡态下才有意义。当热力学系统从一个平衡态变化到另外一个平衡态过程中,如果其经历的中间状态为非平衡态,这样的过程就是非准静态过程。实际中的热力学过程都是非准静态过程。由于非准静态过程中所经历的非平衡态没有统一的宏观状态参量来描述,所以不便从理论上对非准静态过程的变化规律进行讨论。为了研究热力学过程中存在的规律,可引入理想的准静态过程。当系统状态变化的过程进行得无限缓慢,过程中的每一个中间状态可视为平衡态,这样的过程就叫做准静态过程。



(a) 非准静态过程



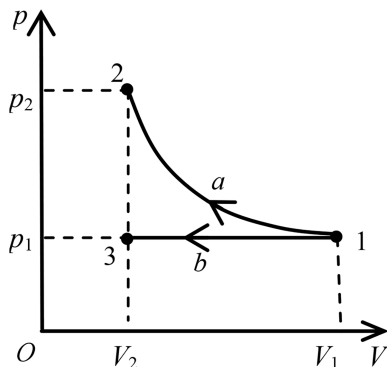
(b) 准静态过程

非准静态过程和准静态过程

准静态过程与非准静态过程的区别可通过活塞—气缸系统中气体的压缩来说明。

由于准静态过程中的每一中间状态都近似为平衡态,具有确定的宏观状态参量。因

此,准静态过程中的任意中间状态都可在以宏观参量为坐标轴的状态图中用一点来表示,准静态过程可在状态图上表示成一条过程曲线(非准静态过程不可以),如图所示。等温、等体、等压过程。



准静态过程在状态图上的过程曲线

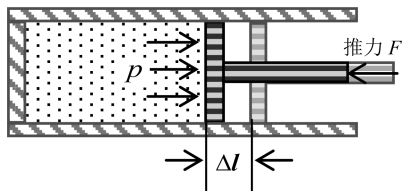
本章中,如不特别指明,所讨论的热力学过程都是指准静态过程。

## 二、功(体积功)(过程量)

实际中有两种方式可以使热力学系统的状态发生变化,一种是外界对系统做功,另外一种一种是系统和外界交换热量。

系统对外界做的元功:  $dW = p dV$

此公式虽然是以图示系统为特例推导出来的,但可以证明它是系统经准静态过程的体积功计算的普遍公式。



体积功的计算

当热力学体系经准静态过程,体积由  $V_1$  变化到  $V_2$  的时,系统对外界所做体积功:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

图中的窄条矩形的面积表示系统体积从  $V$  变化到  $V + dV$  的元过程中系统对外界所做元功的大小。因此,系统经准静态过程对外界所做体积功的大小可用  $p-V$  图中过程曲线下的面积表示。

功是“过程量”。

功是能量传递和转换的量度,通过做功,能量可以从一种形式转换成另外一种形式。热力学系统和外界交换的体积功本质上是组成系统的微观粒子有规则运动的机械能和无规则

运动的内能之间的转换过程。

### 三、热量 (过程量)

除做功外,系统还可以通过和外界交换热量来改变自身的状态。

传热过程中所传递的能量的多少叫做热量,用  $Q$  表示,其 SI 单位为焦耳(J)。热量传递的方向则用正负号来表示。通常规定:当系统从外界吸热时,  $Q > 0$ ; 当系统向外界放出热量时,  $Q < 0$ 。

## 第二节 内能 热力学第一定律

### 一、内能 (状态量)

表征系统状态的单值函数,理想气体的内能仅是温度的函数。  $E = \frac{i}{2} \nu RT$

系统内能的增量只与系统起始和终了状态有关,与系统所经历的过程无关。

### 二、热力学第一定律

由于做功和传热是系统和外界交换能量的两种方式,而能量的传递和交换应服从守恒定律,因此有

$$Q = E_2 - E_1 + W$$

即,系统内能的增量等于系统从外界吸收的热量减去对外界做的功,这就是热力学第一定律的基本内容。

热力学第一定律适用于任意的热力学过程,无论它是准静态过程还是非准静态过程。考虑理想气体系统中发生的一个准静态过程,

$$Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

对于一个无限小的过程,热力学第一定律可写成如下微分形式

$$dQ = dE + dW = dE + p \, dV$$

## 第三节 等压、等体、等温和绝热过程

对于热力学系统的某一热力学过程,可定义热容来表示系统升高单位温度从外界吸收热量的多少。热容用  $C$  表示,SI 单位为 J/K,即



$$C = \frac{dQ}{dT}$$

摩尔热容:  $C_m = \frac{1}{\nu} \frac{dQ}{dT}$  单位为  $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

比热容用  $c$  表示, SI 单位为  $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

定体摩尔热容:  $C_{V,m} = \frac{1}{\nu} \frac{dQ_V}{dT}$

定压摩尔热容:  $C_{p,m} = \frac{1}{\nu} \frac{dQ_p}{dT}$

## 一、等体过程

特性:  $V$  为常量,  $dv=0$ ;  $W=0$

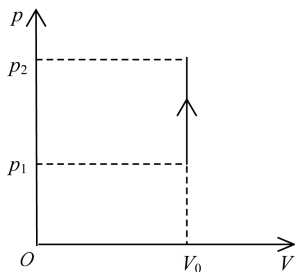
过程方程为  $\frac{p}{T} = C$

第一定律:  $dQ_V = dE = \frac{m}{M} C_{V,m} dT$

$$Q_V = \frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1) = E_2 - E_1$$

$\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T$  注意此公式不仅仅适用于等体过程, 对任意的热力学过程都成立。

等体升压; 等体降压。



等体过程在  $p-V$  图上的过程曲线

## 二、等压过程

特性: 即  $p$  为常量,  $dp=0$ 。  $W = p(V_2 - V_1)$

其过程方程为  $\frac{V}{T} = C$

第一定律:  $dQ_p = dE + dW$

$$Q_p = \frac{m}{M} C_{p,m} (T_2 - T_1)$$

$$E_2 - E_1 = \frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$W = \frac{m}{M} R (T_2 - T_1)$$

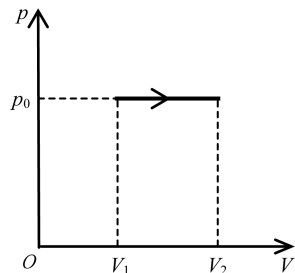
等压膨胀; 等压压缩。

$$dQ_p = \nu C_{p,m} dT = dE + p dV \quad (1)$$

$$dE = \nu C_{V,m} dT \quad (2)$$

$$p dV = \nu R dT \quad (3)$$

推出: 迈耶公式:  $C_{p,m} = C_{V,m} + R$ 。迈耶公式可通过对摩尔定压热容和摩尔定体热容的



等压过程在  $p-V$  图上的过程曲线

实验测定来验证。

比热容比或泊松比,用  $\gamma$  表示,  $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$

### 三、等温过程

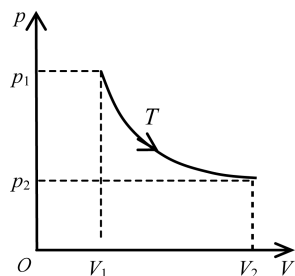
特性:  $T$  为常量,  $dT = 0$ ;  $\Delta E = 0$ 。

过程方程:  $pV = C$

第一定律:  $dQ_T = dW$

$$Q_T = W = \frac{m}{M}RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M}RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

等温膨胀;等温压缩。



等温过程在  $p-V$  图上的过程曲线

### 四、绝热过程

与外界不交换热量的过程,叫做绝热过程。

特性:即  $Q = 0$ 。

过程方程:

第一定律:  $dW = -dE$

$$W = -\Delta E = -\frac{m}{M}C_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

绝热膨胀;绝热压缩。利用绝热过程是获得高温和低温的一个重要手段。

绝热过程方程推导。

由  $p dV = -\frac{m}{M}C_{V,m}dT$  和  $pV = \frac{m}{M}RT$  得到:

$$p \cdot V^\gamma = C_1 \text{ (泊松公式)}$$

$$T \cdot V^{\gamma-1} = C_2 \quad p^{\gamma-1} \cdot T^{-\gamma} = C_3$$

### 五、绝热线与等温线

绝热过程曲线的斜率:  $p \cdot V^\gamma = C_1$

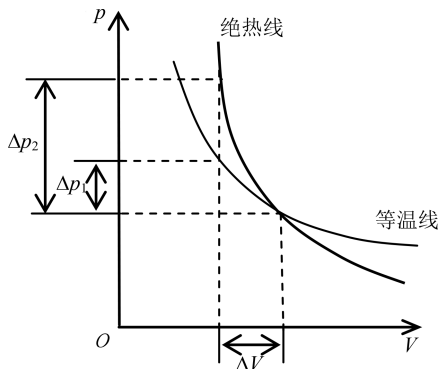
$$\gamma p V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_a = -\gamma \frac{p_A}{V_A}$$

等温过程曲线的斜率:  $pV = C$

$$p dV + V dp = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{p_A}{V_A}$$



$p-V$  图中的绝热线和等温线



## 第四节 循环过程 卡诺循环

### 一、循环过程及其效率

系统经历一系列热力学过程后又回到初始状态,这样的过程就叫做循环过程,简称循环。

循环特性:一个循环过程之后,内能不变。

理想气体准静态循环过程,就是循环中的每一过程都是准静态过程。准静态循环过程可在状态图上表示成一条闭合曲线。循环过程中系统对外界做的净功可用  $p-V$  图上闭合曲线围成的面积表示,功的正负决定于循环进行的方向。

正循环和负循环

为什么要研究循环过程

为了研究一种机器——热机的工作原理。所谓热机就是能持续把热转换成功的机器,比如蒸汽机、内燃机、汽轮机等。

热机将热转化成功的能力的高低用热机效率来表征。热机效率定义为热机经一次循环过程对外作的功  $W$  占它从高温热源吸收热量  $Q_1$  的比值,用  $\eta$  表示,即

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

注意: $Q_1$  和放热  $Q_2$  都是正值。

制冷机的制冷能力用制冷系数表示,它等于从低温热源吸收的热量与外界对工质做功的比值,制冷系数用  $e$  表示,则有

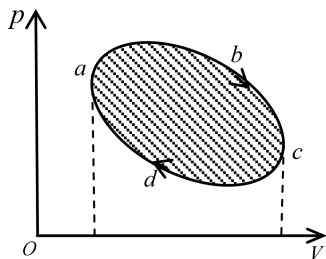
$$e = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

### 二、卡诺循环

19 世纪初期,不少人致力于研究如何提高热机效率。1924 年,法国工程师卡诺(N. L. Sadi Carnot)提出了一个理想循环。该循环以理想气体为工质,由两个等温过程和两个绝热过程组成,循环中工质只分别和温度恒定的高温热源及低温热源交换热量。这样的循环被后人称之为卡诺循环,按卡诺循环工作的热机叫做卡诺热机。

经计算卡诺循环的效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



$p-V$  图上的准静态循环过程

上式表明,以理想气体为工质的卡诺循环的效率只由两个热源的温度决定。

在目前普遍运行的燃煤电厂中利用的蒸汽的最高温度是  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,冷凝的温度一般在环境温度,约  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。其可能达到的最大效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{30 + 273}{540 + 273} = 62.7\%$$

而实际电厂的效率约在  $40\%$  左右,比卡诺循环的效率低很多。因为使用的工质是水和水蒸气,不是理想气体,而且循环过程不是准静态的,其间不可避免地存在能量损耗。尽管如此,卡诺循环的效率公式还是为实际中如何提高燃煤电厂的效率指明了发展方向。降低冷凝温度虽然在理论上可以提高效率,但要将冷凝温度降低到环境温度以下,这在实际中是非常困难和不经济的,所以靠降低冷凝温度来提高效率并无实际意义。实际中需要不断提高工质工作的最高温度状态,即水蒸气的温度状态。目前正在研制的具有最高蒸汽温度的燃煤电厂,其蒸汽温度可达  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,效率因此可提高到  $50\%$  以上。

如果让循环沿反方向进行,就形成一种致冷循环,按这样的循环工作的机器就是致冷机。在一个致冷机循环中,外界对工作物质做功,使工作物质从低温热源吸收热量  $Q_2$ ,再向高温热源放出热量  $Q_1$ 。很容易证明,卡诺致冷循环的致冷系数为

$$e = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

冰箱和空调就是常见的致冷机,

## 第五节 热力学第二定律的表述 卡诺定理

大量实验事实表明,实际中自发进行的热力学过程都具有方向性,并不是只要满足能量守恒的过程就一定能够发生。热力学第二定律就是关于自然宏观过程进行的方向性的规律,它决定了实际自发过程是否能够发生及沿什么方向进行。热力学第二定律也是自然界的一条基本规律。

### 一、自然过程的方向性

自然界的一切实际热力学过程都是按一定方向进行的,反方向的逆过程是不可能自动进行的,例如:

(一)功热转换的方向性:实际中功全部转变成热的过程是可以自发进行的,但唯一效果是热全部转变成功的过程是不可能发生的。注意这里所说的唯一效果是指热(内能)全部转变成功而不引起其它变化。热全部转变成功的过程是可能发生的,比如等温膨胀过程,此过程中系统从外界吸收的热量全部转变成对外界做的功。但此转变过程必然伴随着体积的增



大,热全部转变成功并不是过程的唯一效果。

(二)热传导的方向性。

(三)气体绝热自由膨胀的方向性。

这里通过三个实例看见了实际的热力学过程是按一定方向进行的,是不可逆的,其逆过程是不能自动发生的。

## 二、热力学第二定律及其微观意义

自然宏观过程是不可逆的,是按确定的方向进行的。说明自然宏观过程进行的方向性的规律就叫做热力学第二定律。

1950 年,克劳修斯提出:“不能把热从低温物体传给高温物体,而不引起其它变化。”这就是热力学第二定律的克劳修斯表述。

1951 年,开尔文提出:“不可能从单一热源吸取热量,使之完全转化成有用功,而不产生其它影响。”这就是热力学第二定律的开尔文表述。

▲开尔文表述也可以表述成:“第二类永动机是不可能造成的”。开尔文表述中的“能从单一热源吸取热量,使之完全转化成有用功而不产生其它影响的装置”可称之为单热源热机,也叫第二类永动机。显然,第二类永动机就是效率为 100% 的热机,它虽然不违反热力学第一定律,却违反了热力学第二定律,因而是不可可能的。

热力学第一定律定律也可以表述成:“第一类永动机是不可能造成的。”

▲一切自然宏观过程总是沿着分子热运动的无序性增大的方向进行。这就是自然过程方向性的微观本质,也是热力学第二定律的微观意义。

## 第六节 熵 熵增加原理

熵(S)是分子热运动无序性或混乱性的量度。它是状态函数,某一系统的熵值越大,它所对应的宏观状态越无序。

在孤立系统中所进行的自然过程总是沿着熵增加的方向进行。它是不可逆的。平衡态相应于熵最大的状态。热力学第二定律的这种表述叫熵增加原理。其数学表示式为: $\Delta S > 0$