

§ 5.2 卡诺定理

热力学第二定律无论是利用两种表述，还是利用四种不可逆因素来判别可逆与不可逆都有很多局限性。

正如马克斯所说：一门学科只有在能成功地运用数学时，才可说它真正的发展了。

联想到第一定律是因为找到了态函数内能，建立了第一定律数学表达式才能成功地解决很多实际问题。

与此类似，若要方便地判断可逆与不可逆，要更进一步揭示不可逆性的本质，也应找到一个与可逆、不可逆性相联系的态函数——熵，

- 再在此基础上进一步建立第二定律 的数学表达式，以便运用数学工具来分析和判断可逆与不可逆过程。
- 为了能引入态函数熵，要分三步走：
- (1) 建立卡诺定理，这是本节讨论的主要内容；
- (2) 建立克劳修斯等式及不等式；
- (3) 引入熵并建立熵增加原理。

思 路

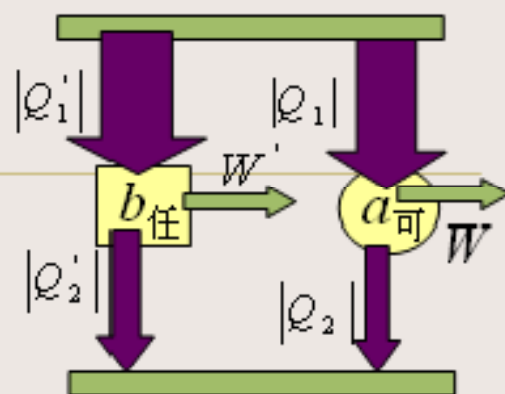
- 卡诺循环
- 卡诺定理
- 克劳修斯等式（不等式）
- 克劳修斯的熵—热力学态函数
- 玻尔兹曼的熵——熵的微观解释与本质
- 熵增原理
- 热力学第二定律

§ 5.2.1 卡诺定理(Carnot theorem)

- 卡诺定理表述如下：
 - (1) 在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的一切可逆热机其效率都相等，而与工作物质无关。
 - (2) 在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切热机中，不可逆热机的效率都不可能大于可逆热机的效率。
- 由于历史的局限性，卡诺信奉当时在科学界中据支配地位的“热质学”。卡诺是在“热质说的错误思想的指导下得出卡诺定理的。

反证法证明卡诺定理

现有两部热机，一为可逆机a. 以圆圈表示. 另有一任意热机b(是可逆的，也可是不可逆的)，以方框表示.

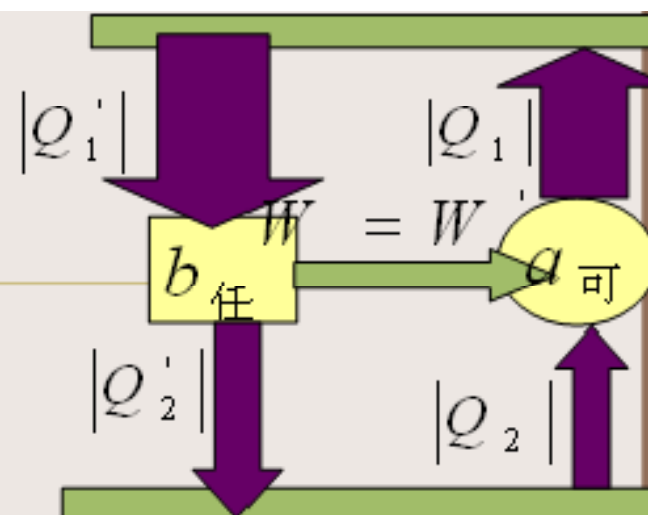


它们都工作在相同的高温热源(温度为 T_1)及低温热源(温度为 T_2)之间。

● 若热机a从高温热源吸热 Q_1 ，向外输出功 W 后，再向低温热源放出 Q_2 的热，如图(a)所示。

设可逆机a的效率为 η_a 它小于另一热机b的效率 η_b 即 $\eta_{a可} < \eta_{b任}$

- 调节热机b的冲程(即活塞移动的最大距离), 使两部热机在每一循环中都输出相同的功



- ($W = W'$)

- $|Q_1'| - |Q_2'| = |Q_1| - |Q_2|$

将它代入 $\eta_{a可} < \eta_{b任}$

- 利用热机效率的定义,

- 则有

$$|Q_1| > |Q_1'|$$

$$\frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} < \frac{|Q_1'| - |Q_2'|}{|Q_1'|}$$

- $|Q_1| - |Q_1'| = |Q_2| - |Q_2'| > 0$

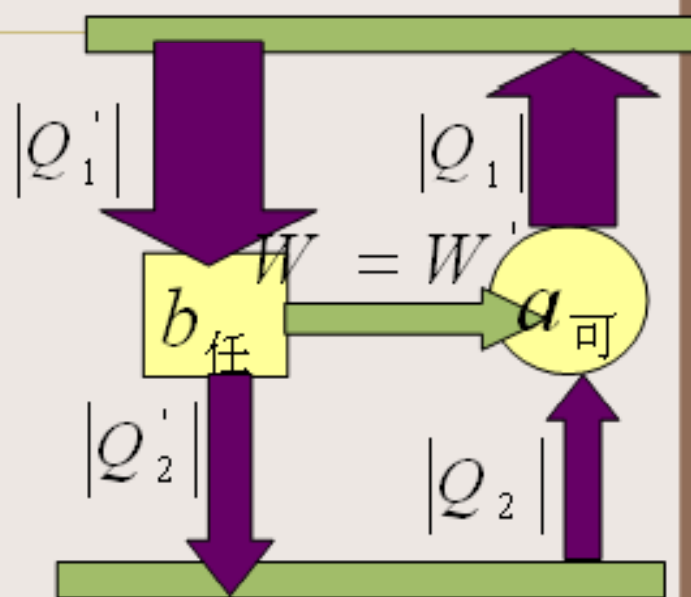
- 把a机与b机联合运转，这时热机b的输出功恰好用来驱动制冷机a。

联合运转净效果是，高温
热源净得热量

$$|Q_1| - |Q_1'|$$

低温热源净失热量，

$$|Q_2| - |Q_2'|$$



因， $|Q_1| - |Q_1'| = |Q_2| - |Q_2'|$ 则有热量 $|Q_2| - |Q_2'|$ 从低温热源不断流到高温热源去，而外界并未对联合机器做功，因而违背克氏表述。

说明前面的假定是错误的.

正确的只能是b机效率 不能大于a机的效率,
即

$$\eta_{B\text{任}} \leq \eta_{A\text{可}}$$

① 若b机也是可逆机, 按与上类似的证明方法, 也可证明

$$\eta_{A\text{任}} \leq \eta_{B\text{可}}$$

• 两个式分能同时成立的唯一可能是

•
$$\eta_{B\text{可}} = \eta_{A\text{可}}$$

• 也可以得到

•
$$\eta_{B\text{任}} \nless \eta_{A\text{可}}$$

• 这就是卡诺定理的表述(1), 和表述(2)。

任何可逆卡诺热机的效率

- 上述证明中并没有对工作物质作出任何规定，
- 任何可逆卡诺热机的效率应该等于利用理想气体作为工作物质的热机效率，所以有

- $$\eta_{\text{任}} \leq \eta_{\text{可卡}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

这是一个不等式，也即表述了某种不可能性。

这是第二定律所揭示的不可逾越的限度

不等式和热力学基本定律

热力学中还有其它的“限度”的表述，
例如：“任何机器不可能有大于1的效率”
实际上这就是第一类永动机不可能存在，
是热力学第一定律的另一表述方法。

- 其它如“绝对零度是不可能达到的”，这是热力学第三定律(third law of thermodynamics)
- 这种否定式的陈述方式，并不局限于热力学范围。

相对论和量子力学中的不可能性

- ⑩ ● 例如在相对论中的“真空中光速的不可逾越性”；
- 在量子统计中的“粒子的不可区分性”（即全同粒子性(indistinguishability of identical particles)）；
- I 在量子力学中的“不可能同时测准确一个粒子的位置和动量”[即测不准关系(uncertainty relation)]。
- 在热力学、相对论和量子力学中，正是由于发现了上述的“不可能性”，并将它们作为各自的基本假定，热力学、相对论与量子力学才能很准确地表述自然界的各种规律。

卡诺的功绩

10 ● 卡诺的伟大就在于，他早在1824年，即第二定律发现之前26年就得到了这一“不可能性”。假如年轻的卡诺不是因病于1832年逝世，他完全可以创立热力学第二定律。

卡诺只要彻底抛弃热质说的前提，同时引用热力学第一定律与第二定律，就可严密地导出卡诺定理。

事实上，克劳修斯就是从卡诺在证明卡诺定理的破绽中意识到能量守恒定律之外还应有另一条独立的定律。

- 也就是说作为热力学理论的基础是两条定律，而不是一条定律，于是克劳修斯于1850年提出了热力学第二定律。而当时第一定律才得到普遍公认。

正如恩格斯所说：“他(卡诺)差不多已经探究到问题的底蕴，阻碍他完全解决这个问题，并不是事实材料的不足，而只是一个先入为主的错误理论”。

这个错误理论就是“热质说”

卡诺的科学思维方法

卡诺英年早逝，他能在短暂的科学研究岁月中作出不朽贡献是因为

他善于采用科学抽象的方法，他能在错综复杂的客观事物中建立理想模型。

在抽象过程中，把热机效率的主要特征以纯粹理想化的形式呈现出来，从而揭示了客观规

卡诺热机与其他理想模型诸如质点、刚体、理想气体、理想流体、绝对黑体、理想溶液一样都是经过高度抽象的理想客体。它能最真实、最普遍地反映出客观事物的基本特征。



卡诺, S.

* § 5.2.2 卡诺定理的应用

卡诺定理有很多重要应用。

他除了给出了热机效率的极限之外，还可用于求出平衡物质所满足的某些基本关系式。

§ 5.2.3 热力学温标

(thermodynamical temperature scale)

- 在 § 1.3.2 中已提到热力学温标是一种不依赖于任何测温物质的，适用于任何温度范围的绝对温标。

实际上它是由开尔文于1848年在卡诺定理基础上建立起来的一种理想模型。

我们知道热机效率定义为

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

按卡诺定理，工作于两个温度不同的恒温热源间的一切可逆卡诺热机的效率与工作物质无关，仅与两个热源的温度有关，

- 说明它从两个热源吸收或者释放的热量的比值仅决定于两个热源的温度，

因而它仅是两个热源温度的函数。

为此开尔文建议建立一种不依赖于任何测温物质的温标。

设由这一温标表示的任两个热源的温度分别为 θ_1 及 θ_2 ，

- 在这两个热源间工作的可逆卡诺热机所吸、放的热量的大小分别为 $|Q_1|$ 及 $|Q_2|$ 。
- 为了简单起见，规定有如下简单关系

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

由 θ_1 及 θ_2 表示的温标称为热力温标，也称为开尔文温标。

因为可逆卡诺热机效率不依赖于任何测温物质的测温属性，而只与两个热源的温度有关，

因而热力学温标可作为适用于任何温度范围测温的“绝对标准”，故又称为绝对温标。

但注意到，在以前所有的可逆卡诺机效率公式中的温度都是用理想气体温标表示的，即

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

将它与

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

比较则有

$$\frac{\theta_2}{T_1} = \frac{\theta_2}{T_2} = \frac{\theta_{tr}}{T_{tr}} = A$$

(其中 θ_{tr} 及 T_{tr} 分别表示由热力学温标及理想气体温标所表示的水的三相点温度)

这说明用热力学温标及用理想气体温标表示的任何温度的数值之比是一常数。

为简单起见，历届国际度量衡会议上均统一规定 $\theta_{tr} = 273.16K$ 。

说明我们已设

$$\frac{\theta_1}{T_1} = \frac{\theta_2}{T_2} = \frac{\theta_{tr}}{T_{tr}} = A$$

中的常数 $A = 1$ ，

- 因而在理想气体温标可适用的范围内，热力学温标和理想气体温标完全一致，这就为热力学温标的广泛应用奠定了基础。

§ 5.3 熵与熵增加原理

§ 5.3.1 克劳修斯等式 (Clausius equality)

根据卡诺定理，工作于相同的高温及低温热源间的所有可逆卡诺热机的效率都应相等，即

$$\eta = 1 - |Q_1| / |Q_2| = 1 - T_1 / T_2$$

因为 $|Q_1|$ 、 $|Q_2|$ 都是正的，所以有

$$\frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0$$

因为式中的 Q_2 是负的，则上式可改写为

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

•注意到在两个绝热过程中无热量传递。可把

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{再改写为}$$

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^3 \frac{dQ}{T} + \int_3^4 \frac{dQ}{T} + \int_4^1 \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\oint_{\text{卡}} \frac{dQ}{T} = 0$$

其中 $\oint_{\text{卡}}$ 表示沿卡诺循环的闭合路径进行积分。

说明对于任何可逆卡诺循环， dQ / T 的闭合积分恒为零。

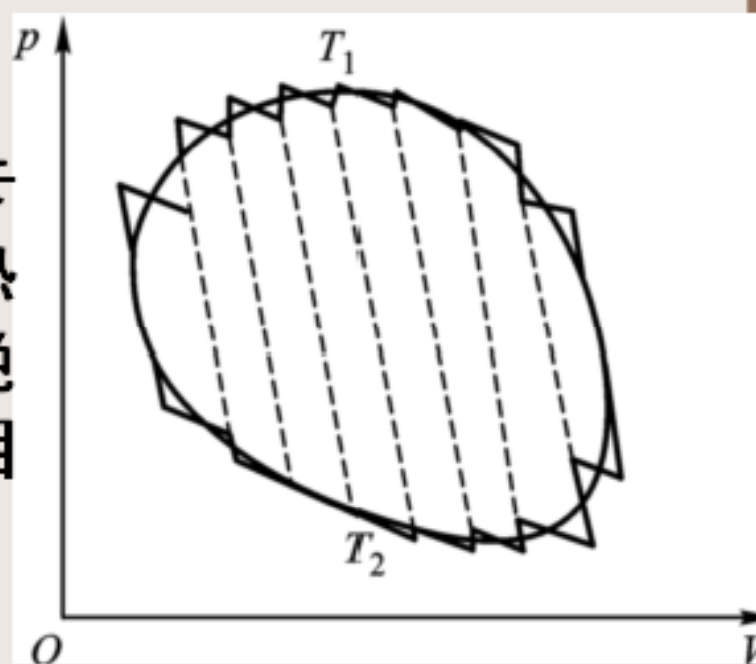
下面我们把上式推广到任何可逆循环。

设想有一在 $p-V$ 图上画出任意闭合曲线的可逆循环, 如图所示.

现再在图上画上许多条绝热线(以虚线表示), 它们与循环曲线相交点附近再作一系列等温线, 等温线又与绝热线相交。

等温线与绝热线可围成一个个微小的可逆卡诺循环 .

在任意两个相邻的微小卡诺循环中, 总有一段绝热线是重合的, 且这两个绝热过程所进行的方向都相反, 从而效果完全抵消



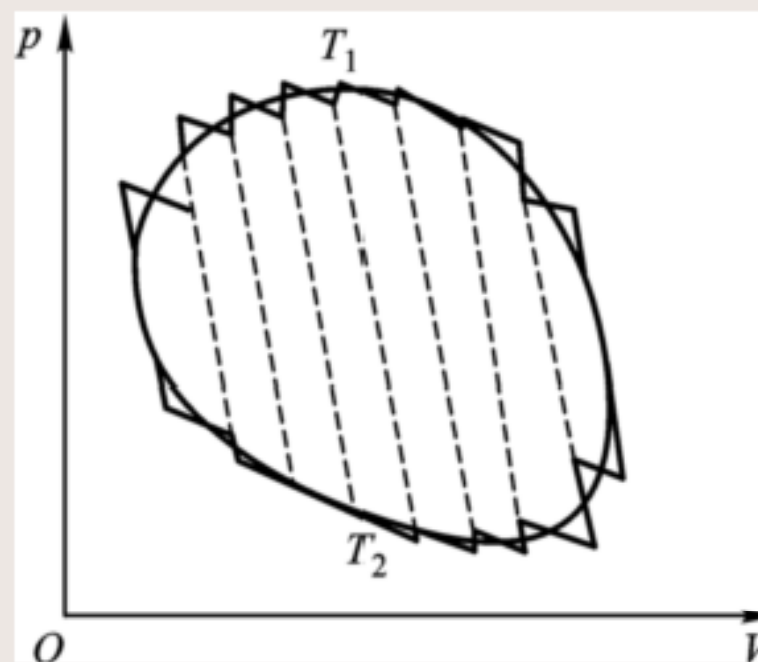
因此，这一连串微小的可逆卡诺循环的总效果就是图中所示锯齿形包络线所表示的循环过程。利用克劳修斯辅助定律可以证明：

只要这样的微小卡诺循环数目 n 足够多，它总能使锯齿形包络线所表示的循环非常接近于原来的可逆循环。

所

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T} = 0$$

• 这是克劳修斯等式。



克劳修斯的熵

§ 5.3.2 熵和熵的计算 (entropy)

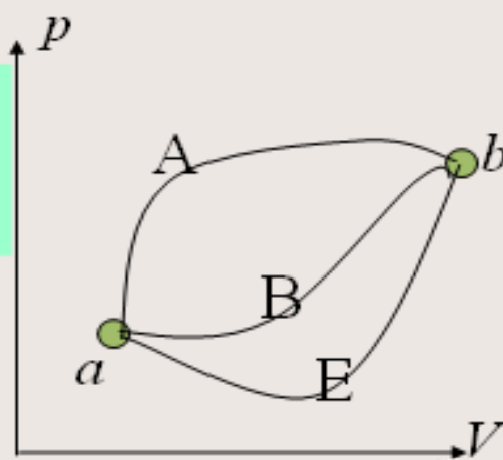
(一) 态函数熵的引入

设想在 p - V 图上有 $a \rightarrow A \rightarrow b \rightarrow B \rightarrow a$ 的任意循环，它由路径A与B 所组成，按克劳修斯等式，有

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{a(A)}^b \frac{dQ}{T} + \int_{b(B)}^a \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\therefore \int_{b(B)}^a \frac{dQ}{T} = - \int_{a(B)}^b \frac{dQ}{T}$$

$$\therefore \int_{a(A)}^b \frac{dQ}{T} = \int_{a(B)}^b \frac{dQ}{T}$$



若在a、b两点间再画任意可逆路径E，则

必然有
$$\int_{a(A)}^b \frac{dQ}{T} = \int_{a(B)}^b \frac{dQ}{T} = \int_{a(E)}^b \frac{dQ}{T}$$

这就是说，积分 $\int_a^b dQ / T$

值仅与处于相同初末态的 dQ / T 值有关，而与路径无关。这个结论对任意选定的初末两态(均为平衡态)都能成立。

在第一定律中也曾指出，

功和热量都与变化路径有关，它们都不与系统状态有一一对应关系，因而都不是态函数。

$$\int_{a(A)}^b \frac{dQ}{T} = \int_{a(B)}^b \frac{dQ}{T} = \int_{a(E)}^b \frac{dQ}{T}$$

擦上式可见， dQ / T 可逆变化 仅与初末状态有关，与所选变化路径无关，

说明 dQ / T 是一个态函数的微分量，我们把

$$S_b - S_a = \int_{a \text{ 可逆}}^b \frac{dQ}{T}$$

• 这个态函数称为熵，以符号 S 表示。它满足如下关系：

对于无限小的过程，上式可写为

$$TdS = (dQ)_{\text{可逆}}$$

$$dS = (dQ)_{\text{可逆}} / T$$

克劳修斯熵公式

◆ 克劳修斯的熵

熵(以 S 表示)是一个重要的状态参量,
熵定量描述状态的无序性,
熵的变化(ΔS)描述过程的方向性.

此积分只和始、末态有关，
和过程无关。熵是状态量。

$$S_2 - S_1 = \int_{(R)}^2 \frac{dQ}{T}$$

熵的单位： J/K （焦耳/开）

◆对可逆绝热过程：

因为

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

熵增为零。

∴可逆绝热过程又称等熵过程。

◆对可逆循环： 熵增为零。因为熵是状态量。

◆对可逆元过程： 熵增 $dS = (dQ/T)$

用熵表示热力学基本微分方程

$$T dS = dU + p dV$$

这是同时应用热力学第一与第二定律后的基本微分方程，它仅适用于可逆变化过程。

虽然 dQ 不是态函数，但在可逆变化过程中的 dQ 被温度 T 除以后就是态函数熵的全微分。

在数学上把具有这类性质的因子(这里就是 dQ/T)称为积分因子。

关于熵的说明

(1) 若系统的状态经历一可逆微小变化，它与恒温热源 T 交换的热量为 dQ ，则该系统的熵改变了 $dS = dQ/T$ 。

- (2) 克劳修斯于1854年引入了熵这一状态参量，1865年他把这一状态参量称为 Entropie，并说明它的希腊文原名是 Entropy，它的词意是转变，指热量转变为功的本领。

熵的中文词意是热量被温度除的商。

- (3) 因 dQ 是广延量， T 是强度量，故熵也是广延量，显然1摩尔物质的熵 S_m 是强度量。

(二) 关于熵应注意以下几点

(1) 熵的计算只能按可逆路径进行。

(2) 熵是态函数。系统状态参量确定了，熵也就确定了

(3) 若把某一初态定为参考态，则任一状态的熵可表示为

$$S = \int \frac{1}{T} dQ + S_0 \quad (\text{可逆过程})$$

其中积分应是从参考态开始的路径积分。

S_0 是参考态的熵，是任意常数。

(4) 热力学只能对熵作如下定义，

$$z = \int \frac{1}{T} + z^0$$

并由此计算熵的变化，它无法说明熵的微观意义，这是热力学这种宏观描述方法的局限性所决定的。

(5) 虽然“熵”的概念比较抽象，很难一次懂得很透彻，但随着科学发展和人们认识的不断深入，人们已越来越深刻地认识到它的重要性不亚于“能量”，甚至超过“能量”。

1938年，天体与大气物理学家埃姆顿(R·Emden)在“冬季为什么要生火？”一文中写道：“在自然过程的庞大工厂里，熵原理起着经理的作用，因为它规定整个企业的经营方式和方法，而能原理仅仅充当簿记，平衡贷方和借方”。

内能与熵

沃尔德 F. Wald: 《宇宙的女主人和她的影子》:

女主人: 能, 影子: 熵

埃姆顿 R. Emden: 《冬季为什么生火》:

“熵原理起着经理的作用，因为它规定整个企业的经营方式和方法，而能原理仅仅充当会计，平衡贷方和借方”

熵恒增 = 能贬值

一切自然界的过程都是不可逆的。熵可以作为能量的不可用的程度的度量。换言之，在一切实际过程当中，能量的总值虽然保持不变，但其可资利用的程度总随熵的增加而降低。就数量而言，能量保持不变，而就其质量而言，价值贬低了，其贬值量：

$$F=U-TS$$

即： TS为能量的不可用部分的增加

- 如果我们需要考虑的仅仅是热力学第一定律，那我们滥用那万世不竭的能源也没有什么奥妙了。然而我们知道世界并非如此。比如我们烧掉一块煤，它的能量虽然没有消失，但却经过转化随着二氧化碳和其他气体一起散发到空中去了。虽然燃烧过程中能量并没有消失，但我们却再也不能把同一块煤重新烧一次来做同样的功。热力学第二定律解释了这个现象。它告诉我们每当能量从一种状态转化到另一种状态时，我们会“得到一定的惩罚”。这个惩罚就是我们损失了能在将来用于做某种功的一定能量。这就是所谓的“熵”。熵是不能再被转化做功的能量总和的测定单位。这个名称是由德国物理学家鲁道尔夫·克劳修斯（鲁道尔夫·克劳修斯**(1822—1888)**德国物理学家，热力学的奠基人之一）于**1868**年第一次提出来的。

熵与污染

- 熵的增加就意味着有效能量的减少。每当自然界发生任何事情，一定的能量就被转化成了不能再做功的无效能量。被转化成了无效状态的能量构成了我们所说的污染。许多人以为污染是生产的副产品，但实际上它只是世界上转化成无效能量的总和。耗散了的能量就是污染。根据热力学第一定律，能量既不能被产生又不能被消灭，而根据热力学第二定律，能量只能沿着一个方向——即耗散的方向——转化，那么污染就是熵的同义词。它是某一系统中存在的一定单位的无效能量。

玻耳兹曼的熵

自然过程的方向性是

有序 \rightarrow 无序 (微观定性表示)
 Ω 小 \rightarrow Ω 大 (微观定量表示)

玻耳兹曼引入了熵 S

$$S = k \ln \Omega$$


此式称玻耳兹曼熵公式, 式中 k 是玻耳兹曼常数.


熵 (和 Ω 一样) 的微观意义也是:

系统内分子热运动的无序性的一种量度.

对熵的本质的这一认识, 现已远远超出分子运动的领域, 如对信息也用熵的概念来分析研究。

☆ 整洁的宿舍  杂乱的宿舍

热力学概率小  热力学概率大

玻耳兹曼熵小  玻耳兹曼熵大

信息量大  信息量小

如果定义一个信息熵, 而且信息熵也是沿着增大的方向发展的话,

信息熵小  信息熵大

信息量越大, 信息熵越小 ---- 信息是负熵!

后续再细讲

思路与总结

- 卡诺循环
- 卡诺定理
- 克劳修斯等式（不等式）
- 克劳修斯的熵——热力学态函数
- 玻尔兹曼的熵——熵的微观解释与本质
- 熵增原理
- 热力学第二定律