第二章 热力学第二定律

§2.1 引言

- 热力学第一定律（热化学）告诉我们，在一定温度下，化学反应 H_2 和 O_2 变成 H_2O 的过程的能量变化可用 ΔU（或ΔH）来表示。
- 但热力学第一定律不能告诉我们：
  - 什么条件下，H_2 和 O_2 能自发地变成 H_2O
  - 什么条件下，H_2O 自发地变成 H_2 和 O_2
  - 以及反应能进行到什么程度

- 而一个过程能否自发进行和进行到什么程度为止（即过程的方向和限度问题），是（化学）热力学要解决的主要问题。

一、自发过程

- 人类的经验告诉我们，一切自然界的过程都是有方向性的，例如：

  i）热量总是从高温向低温流动；

  ii）气体总是从压力大的地方向压力小的地方扩散；

  iii）电流总是从电位高的地方向电位低的地方流动；

  iv）过冷液体的“结冰”，过饱和溶液的结晶等。

- 这些过程都是可以自动进行的，我们给它们一个名称，叫做“自发过程”——在一定条件下能自动进行的过程。从上述实例我们可以得到一个推论：

推论：

- **一切自发过程都是有方向性的，人类经验没有发现哪一个自发过程可以自动地回复原状。**

二、决定自发过程的方向和限度的因素

- 究竟是什么因素决定了自发过程的方向和限度呢？从表面上看，各种不同的过程有着不同的决定因素，例如：
  - i）决定热量流动方向的因素是温度T；
  - ii）决定气体流动方向的是压力P；
  - iii）决定电流方向的是电位V；
  - iv）而决定化学过程和限度的因素是什么呢？

- 有必要找出一个决定一切自发过程的方向和限度的共同因素
- 这个共同因素能决定一切自发过程的方向和限度（包括决定化学过程的方向和限度）。
- 这个共同的因素究竟是什么，就是热力学第二定律所要解决的中心问题。

§2.2 自发过程的特点

自发过程：

“在一定条件下能自动进行的过程。”

- 要找出决定一切自发过程的方向和限度的共同因素，首先就要弄清楚所有自发过程有什么共同的特点。

分析：

- 根据人类经验，自发过程都是有方向性的（共同特点），即自发过程不能自动回复原状。
- 但这一共同特点太抽象、太笼统，不适合于作为自发过程的判据。
- 我们逆向思维，考虑如果让一自发过程完全回复原状，而在环境中不留下任何其他变化，需要什么条件？
- 兹举几个例子说明这一问题。

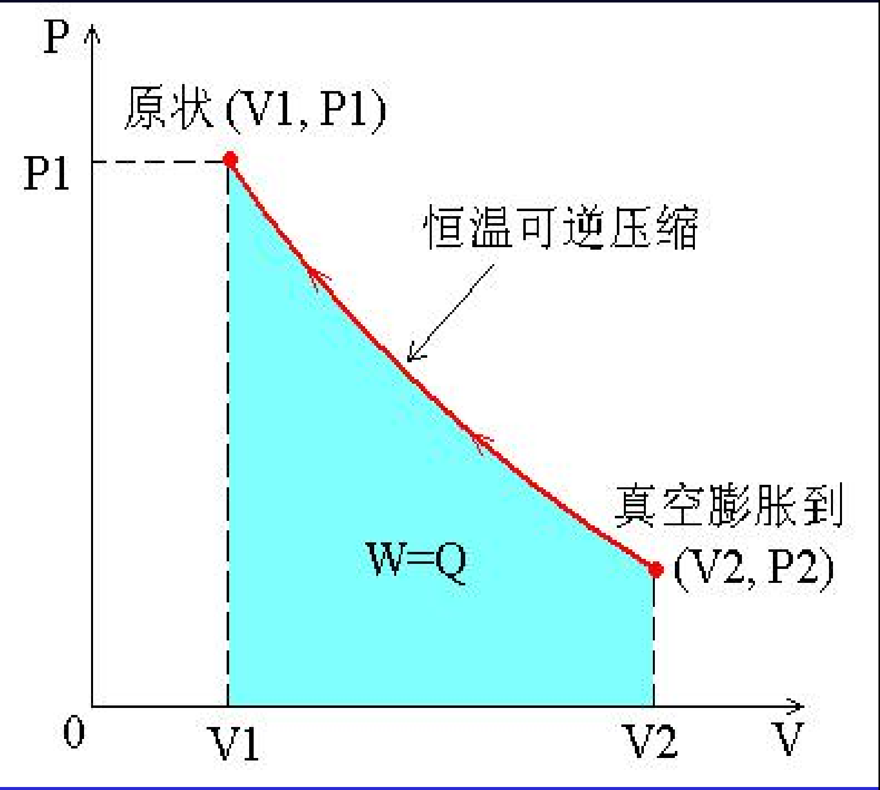
一、理想气体向真空膨胀

- 这是一个自发过程，在理想气体向真空膨胀时（焦尔实验）

$$W = 0,\quad \Delta T = 0,\quad \Delta U = 0,\quad Q = 0$$

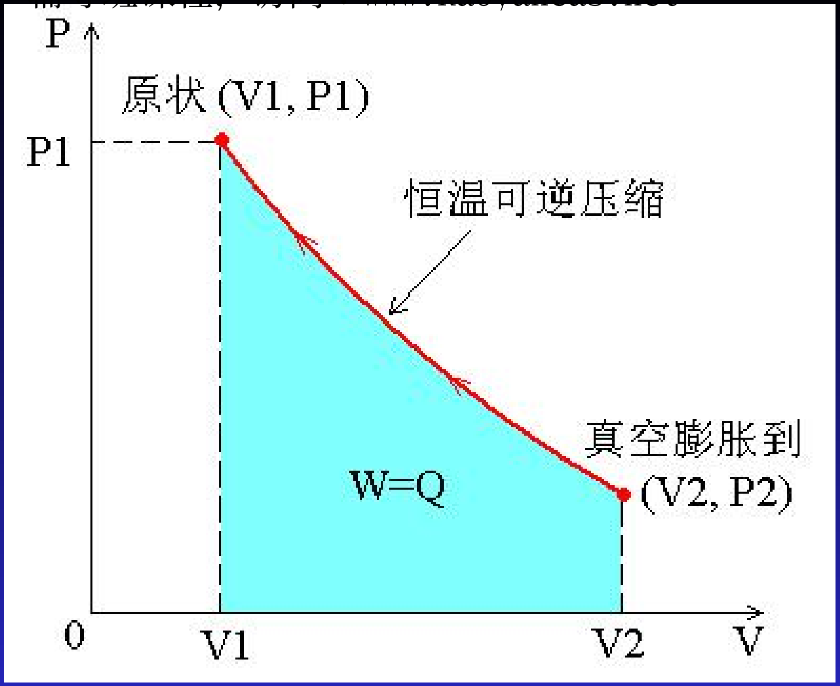
- 如果现在让膨胀后的气体回复原状，可以设想经过恒温可逆压缩过程达到这一目的。

- 在此压缩过程中环境对体系做功 W (≠0)
- 由于理想气体恒温下内能不变：$\Delta U = 0$
- 因此体系同时向环境放热 Q，并且 Q =W



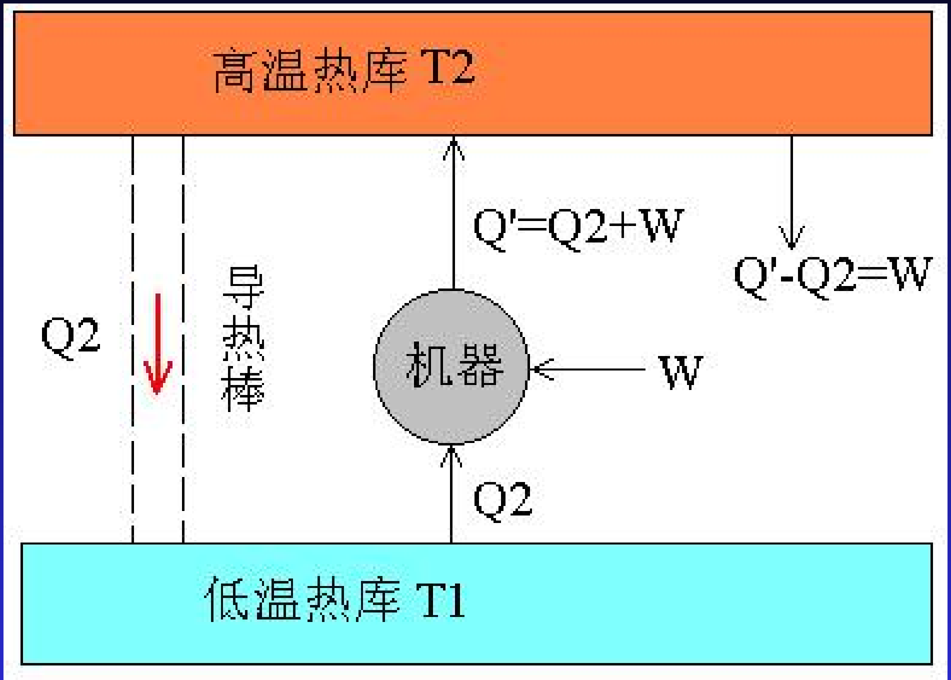
如图所示（真空膨胀为非可逆过程，不能在状态图上用实线画出来）。

- 即：当体系回复到原状时，环境中有W 的功变成了Q (＝W) 的热。

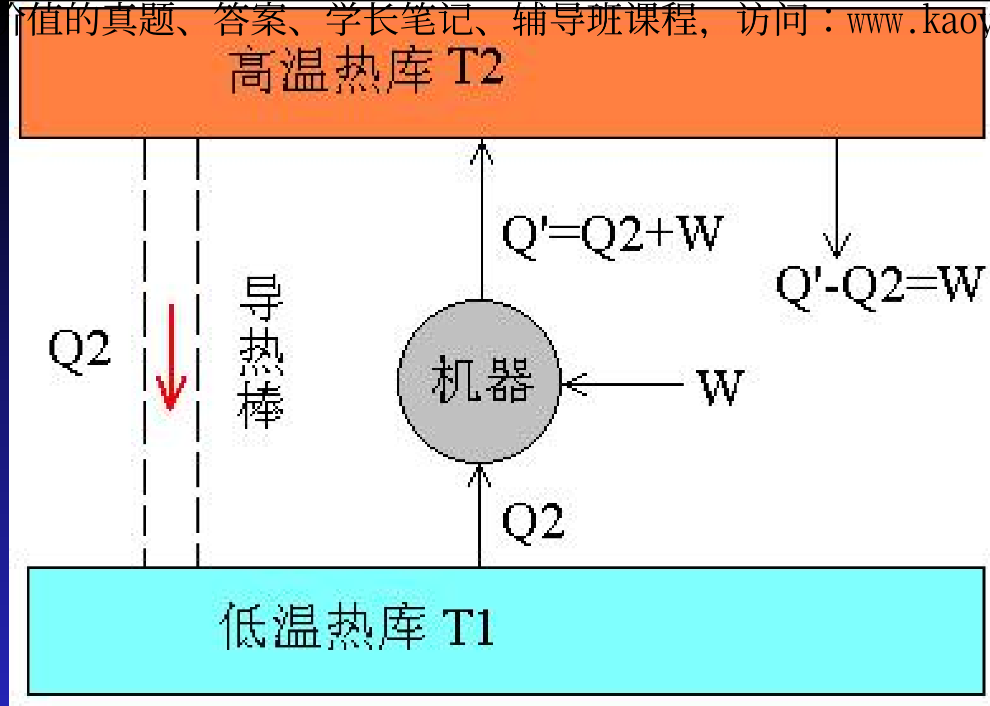


- 因此，环境最终能否回复原状（即理气向真空膨胀是否能成为可逆过程），就**取决于(环境得到的) 热能否全部变为功而没有任何其他变化。**

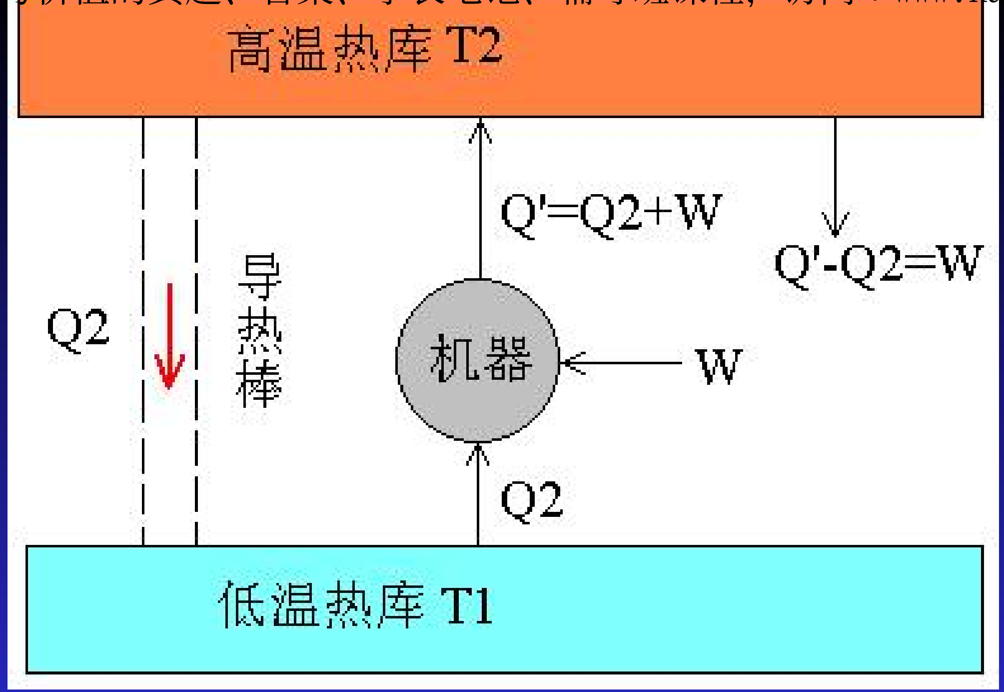
二、热量由高温流向低温



- 热库的热容量假设为无限大（即有热量流动时不影响热库的温度）。一定时间后，有Q_2的热量经导热棒由高温热库T_2流向低温热库T_1，这是一个自发过程。

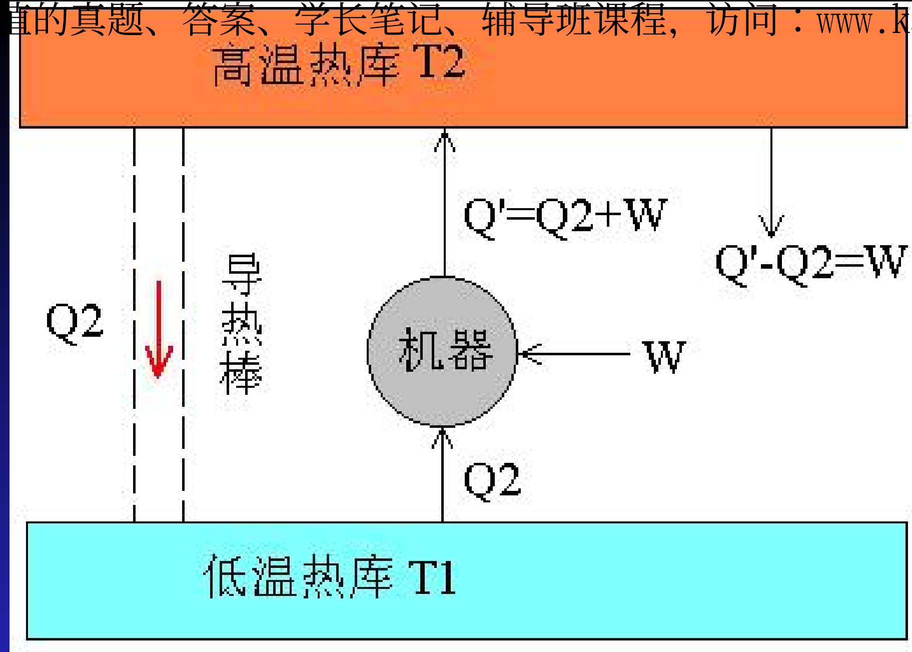


- **欲使这 Q_2 的热量重新由低温热库 T_1 取出返流到高温热库 T_2（即让自发过程回复原状），可以设想这样一个过程：**
- **通过对一机器（如制冷机、冰箱）作功 W（电功）。**

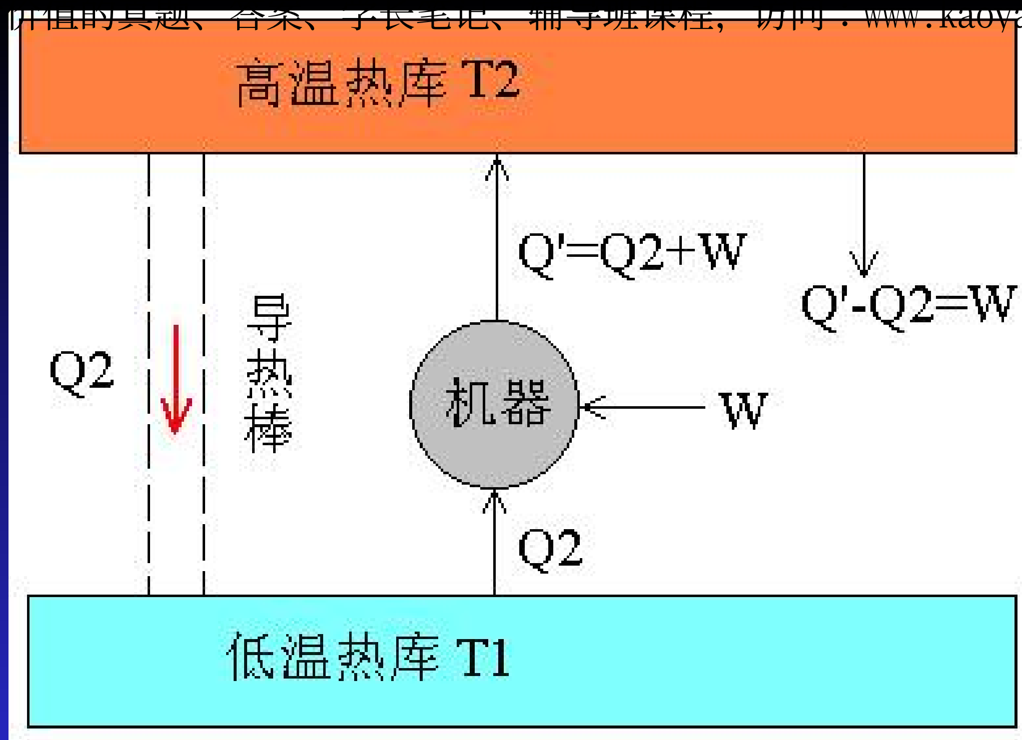


- 此机器就可以从热库 T_1 取出 Q_2 的热量，并有 Q' 的热量送到热库 T_2，根据热力学第一定律（能量守恒）：

$$Q' = Q_2 + W$$



- 这时低温热库回复了原状；
- 如果再从高温热库取出 $(Q'-Q_2)=W$ 的热量，则两个热源均回复原状。
- 但此时环境损耗了 W 的功 (电功)，而得到了等量的 $(Q'-Q_2)=W$ 的热量。



- 因此，环境最终能否回复原状(即热由高温向低温流动能否成为一可逆过程），取决于(环境得到的)热能否全部变为功而没有任何其他变化。

三、Cd 放入 $PbCl_2$ 溶液转变成 $CdCl_2$ 溶液和 Pb

$$Cd_{(s)} + PbCl_{2(aq.)} \rightarrow CdCl_{2(aq.)} + Pb_{(s)}$$

- 已知此过程是自发的，在反应进行时有｜Q｜的热量放出（放热反应，Q＜0）
- 欲使此反应体系回复原状，可进行电解反应，即对反应体系做电功。可使 Pb 氧化成 $PbCl_2$，$CdCl_2$ 还原成 Cd。

$$Cd_{(s)} + PbCl_{2(aq.)} \rightarrow CdCl_{2(aq.)} + Pb_{(s)}$$

- 如果电解时所做的电功为W，同时还有｜Q′｜的热量放出，那末当反应体系回复原状时，环境中损失的功（电功）为

$$W$$

- 得到的热为

$$|Q| + |Q'|$$

- 根据能量守恒原理：

$$|W| = |Q| + |Q'|$$

- 所以环境能否回复原状（即此反应能否成为可逆过程），取决于
- （环境得到的）热（$|Q| + |Q'|$）能否全部转化为功 W（$= |Q| + |Q'|$）而没有任何其他变化。

- 从上面所举的三个例子说明，所有的自发过程是否能成为热力学可逆过程，最终均可归结为这样一个命题：
- “热能否全部转变为功而没有任何其他变化”
- 然而人类的经验告诉我们：热功转化是有方向性的，即
- “功可自发地全部变为热；但热不可能全部转变为功而不引起任何其他变化”。

- 例如：在测定热功当量时，是（重力所作的）功转为热的实验。
- 所以我们可以得出这样的结论：“一切自发过程都是不可逆过程”
- 这就是自发过程的共同特点。

§2.3 热力学第二定律的经典表述

- 从上面的讨论可知，一切自发过程（如：理气真空膨胀、热由高温流向低温、自发化学反应）的方向，最终都可归结为功热转化的方向问题：
- “功可全部变为热，而热不能全部变为功而不引起任何其他变化”。

一、克劳修斯和开尔文对热力学第二定律的经典表述

A. 克劳修斯 (Clausius) 表述：

- "不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起任何其他变化。"（上例2）

B. 开尔文 (Kelvin) 表述

- 不可能从单一热源取出热使之完全变为功，而不发生其他变化。或者说：
- 不可能设计成这样一种机器，这种机器能循环不断地工作，它仅仅从单一热源吸取热量变为功，而没有任何其他变化。

- 这种机器有别于第一类永动机（不供给能量而可连续不断产生能量的机器），所以开尔文表述也可表达为：
- “第二类永动机是不可能造成的。”

- 事实上，表述 A 和表述 B 是等价的；
- 对于具体的不同的过程，可方便地用不同的表述判断其不可逆性。
- 例如上例2中 “热由高温 → 低温的过程”，可直接用克劳修斯表述说明其不可逆性：
- 要回复原状，即热从低温→高温，不可能不引起其他变化。

证明表述 A，B 的等价性

- 要证明命题 A 及 B 的等价性（A＝B），可先证明其逆否命题成立，即：

① 若非A成立，则非B也成立

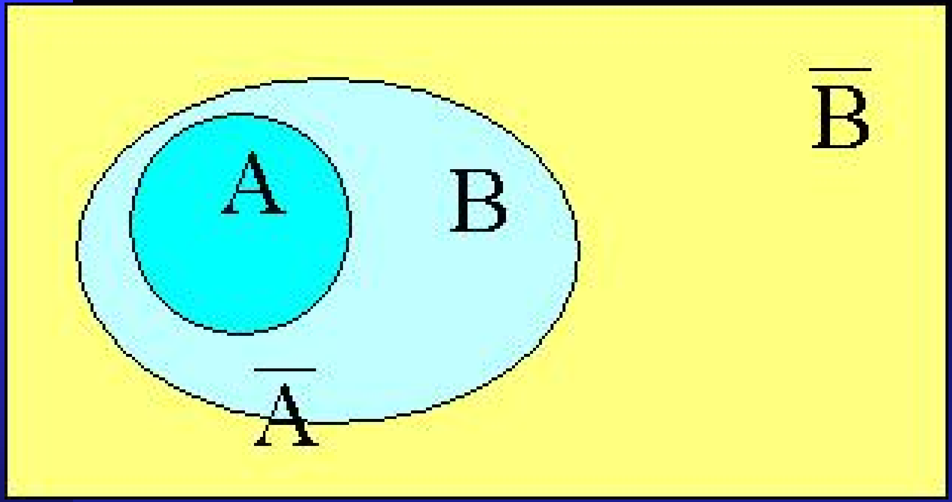
$\Rightarrow$ B ⊃ A（B包含A）；

② 若非B成立，则非A也成立

$\Rightarrow$ A ⊃ B（A包含B）；

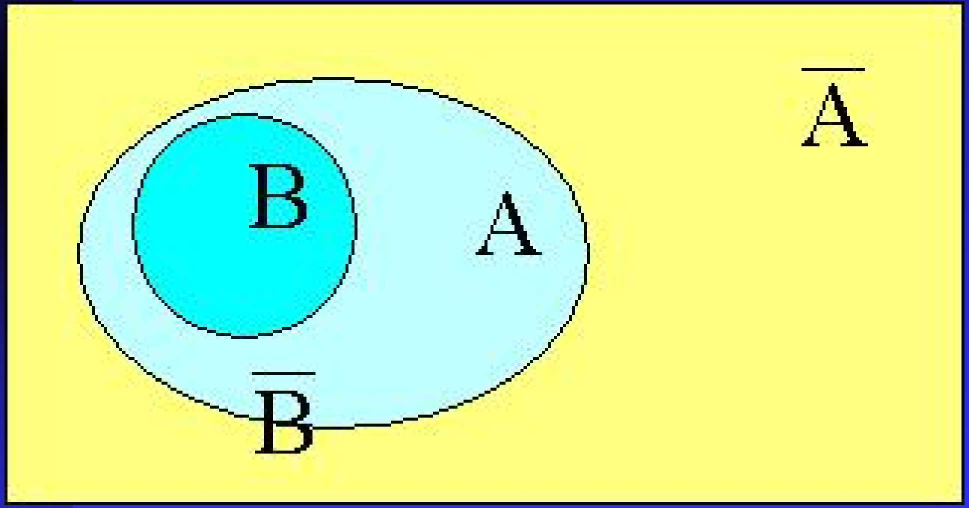
③ 若 ① ② 成立，则 A＝B，

即表述 A、B 等价。



$B \supset A$

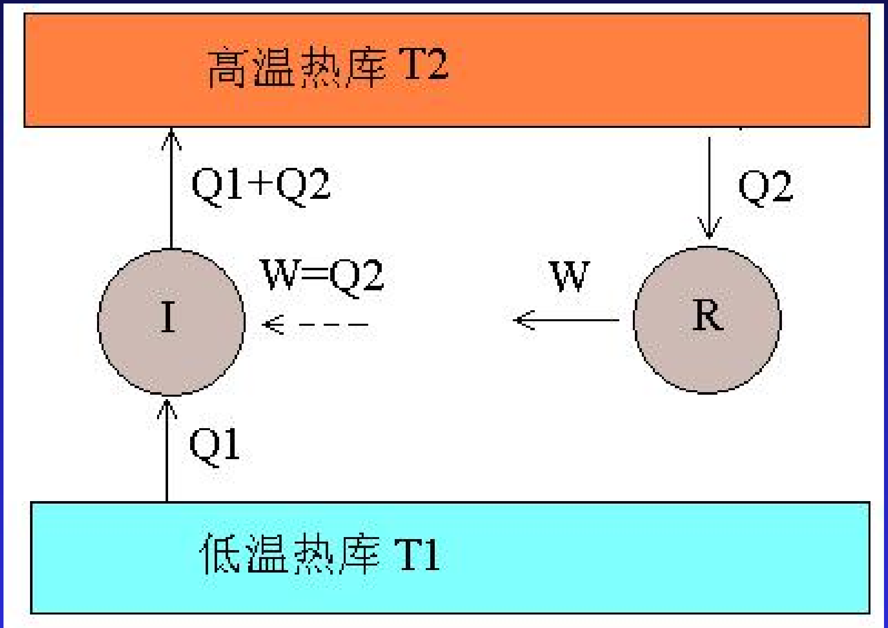
（B包含A）



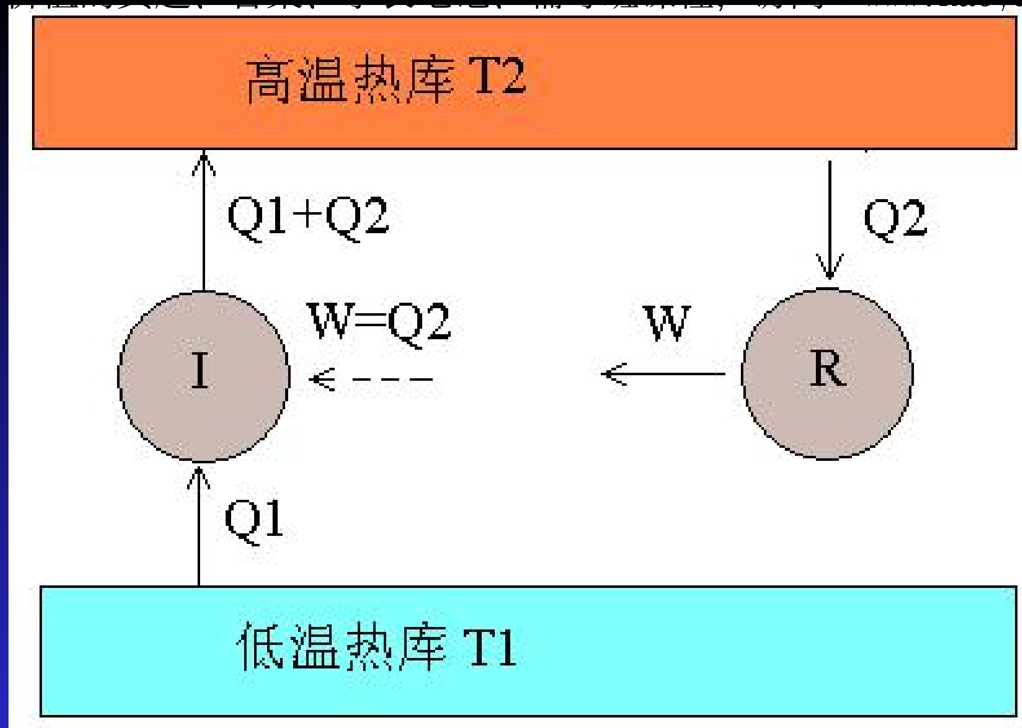
$A \supset B$

（A包含B）

I. 证明若Kelvin表达不成立 (非B)，则Clausius表述也不成立(非A)



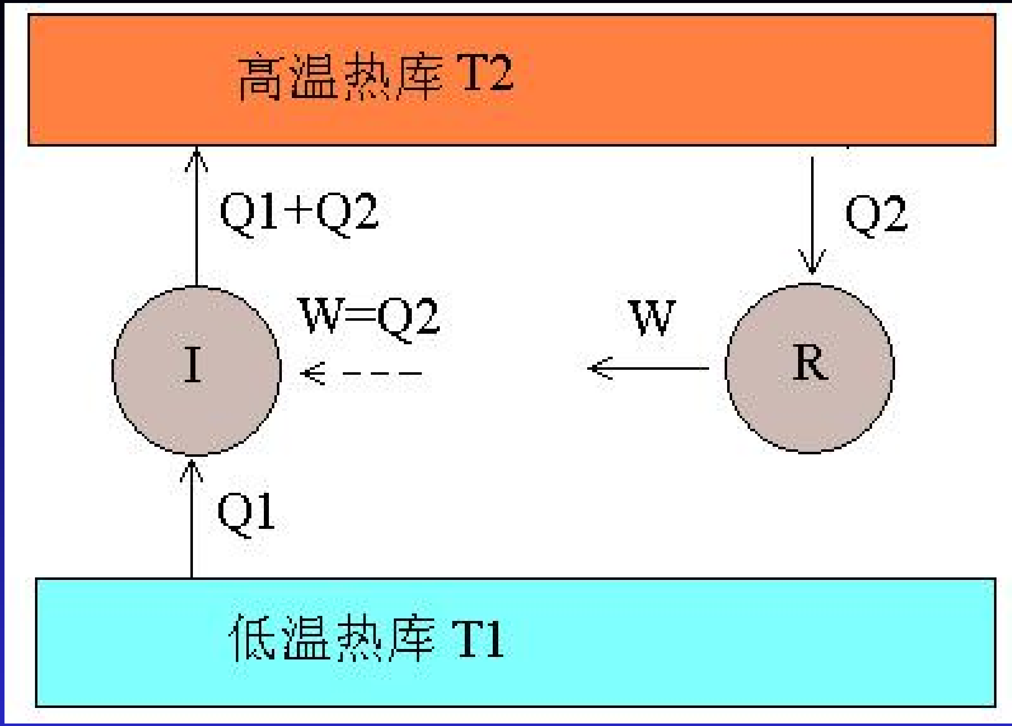
- 若非B，Kelvin表达不成立，即可用一热机(R)从单一热源（T_2）吸热 Q_2 并全部变为功 W ($=Q_2$) 而不发生其他变化 (如图)。



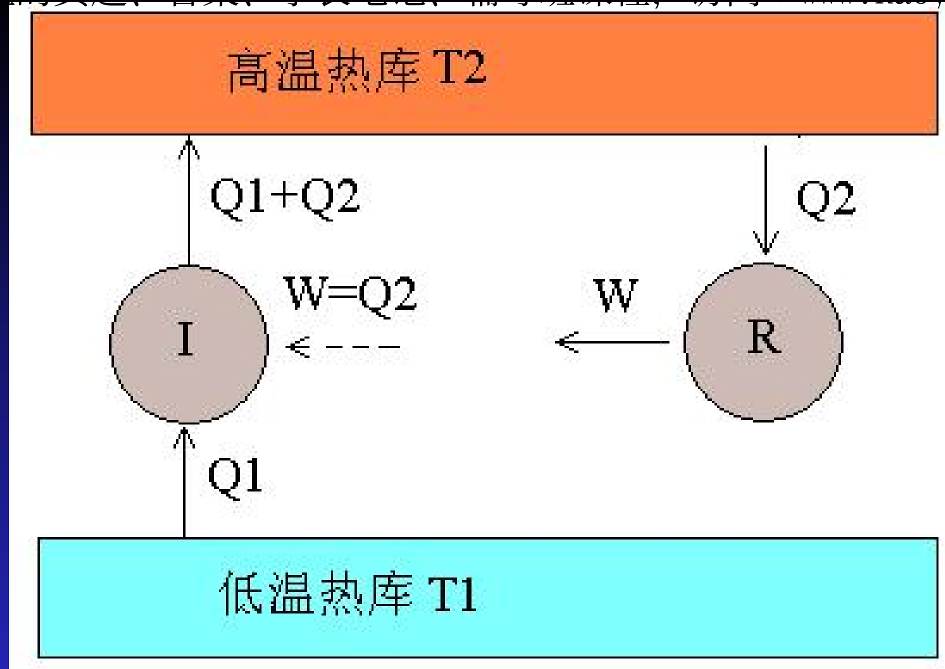
- **再将此功作用于制冷机（I），使其从低温热源（T_1）吸取 Q_1 热量，并向高温热源（T_2）放出热量：**

$$Q_1 + W = Q_1 + Q_2$$

- 为方便理解，图中热量Q已用箭头标明流向，其值为绝对值大小(下一图同)。



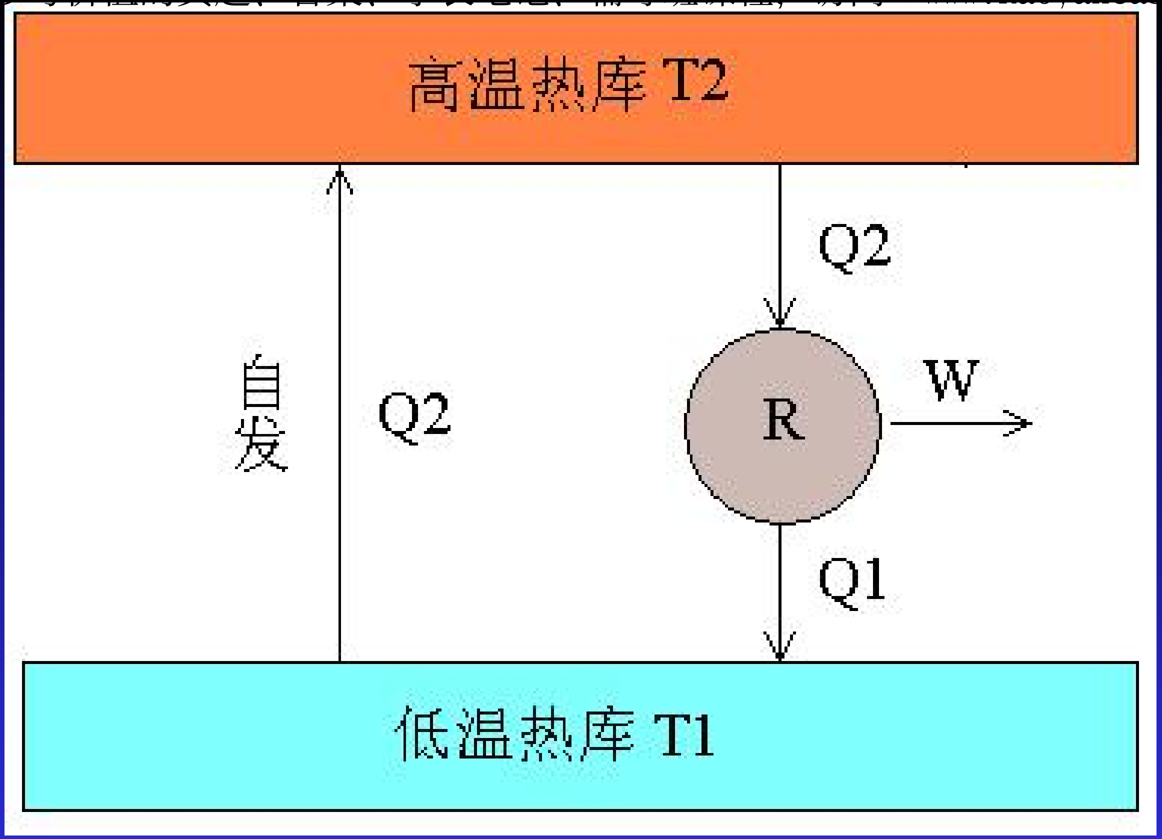
- 这样，环境无功的得失，高温热源得到Q_1，低温热源失去Q_1，总效果是：



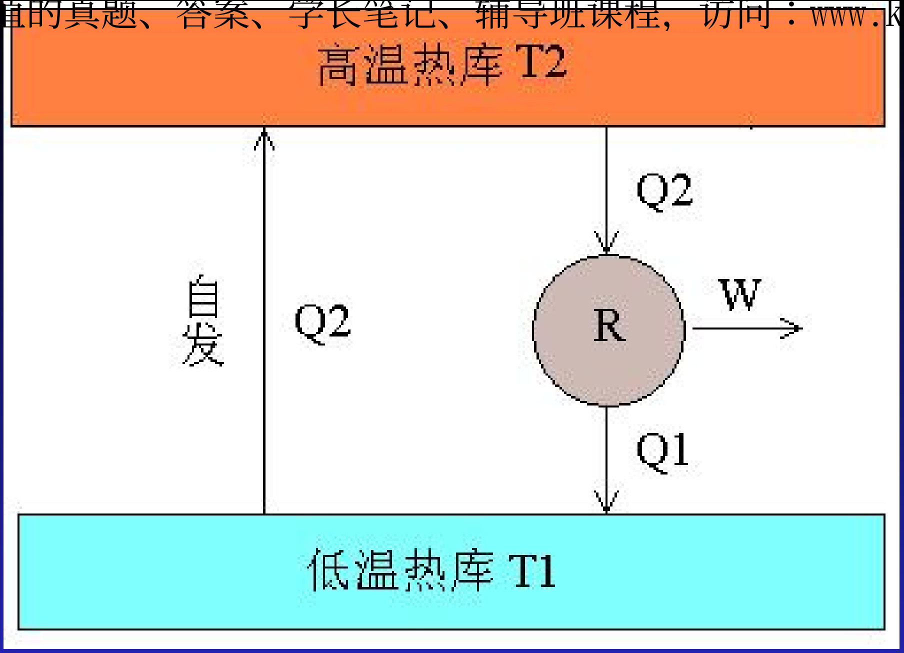
- 热自发地由低温（T_1）流到高温（T_2）而不发生其他变化，即 Clausius 表述不成立，即：非 A 成立
- 由 非B $\Rightarrow$ 非A， $\therefore$ A $\supset$ B

II. 证明若Clausius表述不成立(非A)，则Kelvin表达不成立(非B)

- 若非A，即热 (Q_2)可自发地由低温热源 (T_1) 流向高温热源 (T_2)，而不发生其他变化；
- 在 T_1、T_2之间设计一热机 R，它从高温热源吸热 Q_2，使其对环境作功 W，并对低温热源放热 Q_1（如图）；



- 这样，环境得功W，高温热源无热量得失，低温热源失热： $Q_2 - Q_1 = W$



- 即总效果是：从单一热源 T_1 吸热 (Q_2-Q_1) 全部变为功 (W) 而不发生其他变化，即 Kelvin 表达不成立 (非B成立)；
- 即：由 非A $\Rightarrow$ 非B， $\therefore$ **B $\supset$ A**

- 由 I、II 成立：

$$A \supset B, \text{且 } B \supset A$$

$$\Rightarrow \quad \text{表述 } A = \text{表述 } B$$

- 即**热力学第二定律的克劳修斯表述与开尔文表述等价。**

二、关于热力学第二定律表述的几点说明

1. 第二类永动机不同于第一类永动机，它必须服从能量守恒原理，有供给能量的热源，所以第二类永动机并不违反热力学第一定律。

- 它究竟能否实现，只有热力学第二定律才能回答。但回答是：
- “第二类永动机是不可能存在的。”

其所以不可能存在，也是人类经验的总结。

2.对热力学第二定律关于“不能仅从单一热源取出热量变为功而没有任何其他变化”这一表述的理解，应防止两点混淆：

i）不是说热不能变成功，而是说不能全部变为功。

- 因为在两个热源之间热量流动时，是可以有一部分热变为功的，但不能把热机吸收的的热全部变为功。

ii）应注意的是：热不能全部变成功而**没有任何其他变化**。

- 如理想气体等温膨胀：$\Delta U = 0$，$Q = W$，恰好是将所吸收的热量全部转变为功；
- 但这时体系的体积有了变化 (变大了)，若要让它连续不断地工作，就必须压缩体积，这时原先环境得到的功还不够还给体系；
- 所以说，要使热**全部**变为功而**不发生任何其他变化** (包括体系体积变化) 是不可能的。

3. 一切自发过程的方向性（不可逆性）最终均可归结为 “热能否全部变为功而没有任何其他变化” 的问题（如前面举的三例），亦即可归结为 “第二类永动机能否成立” 的问题。

- 因此可根据 “第二类永动机不能成立” 这一原理来判断一个过程的（自发）方向。

- 例如：对于任意过程：A → B
- 考虑让其逆向进行：B → A
- 若 B → A 进行时将组成第二类永动机，

由于“第二类永动机不成立”，

即 B →A 不成立

- 故可断言，A → B 过程是自发的。

i）存在的问题：

- 根据上述方法来判断一个过程的(自发)方向还是太笼统、抽象；
- 要考虑 “其逆过程能否组成第二类永动机”，往往需要特殊的技巧，很不方便；
- 同时也不能指出自发过程能进行到什么程度为止。

ii）解决的方向：

- 最好能象热力学第一定律那样有一个数学表述，找到如 U 和 H 那样的热力学函数(只要计算ΔU、ΔH 就可知道过程的能量变化)。
- 在热力学第二定律中是否也能找出类似的热力学函数，只要计算函数变化值，就可以判断过程的(自发)方向和限度呢？

iii）回答是肯定的！

- 已知一切自发过程的方向性，最终可归结为**热功转化**问题。
- 因此，我们所要寻找的热力学函数也应该从**热功转化**的关系中去找；
- 这就是下面所要着手讨论的问题。

§2.4 卡诺循环

一、生产实践背景

- 热功转化问题是随着蒸汽机的发明和改进而提出来的；
- 蒸汽机（以下称作热机，它通过吸热作功）循环不断地工作时，总是从某一高温热库吸收热量，其中部分热转化为功，其余部分流入低温热源（通常是大气）。

- 随着技术的改进，热机将热转化为功的比例就增加。
- 那末，当热机被改进得十分完美，即成为一个理想热机时，从高温热库吸收的热量能不能全部变为功呢?
- 如果不能，则在一定条件下，最多可以有多少热变为功呢？这就成为一个非常重要的问题。

二、卡诺循环（热机）

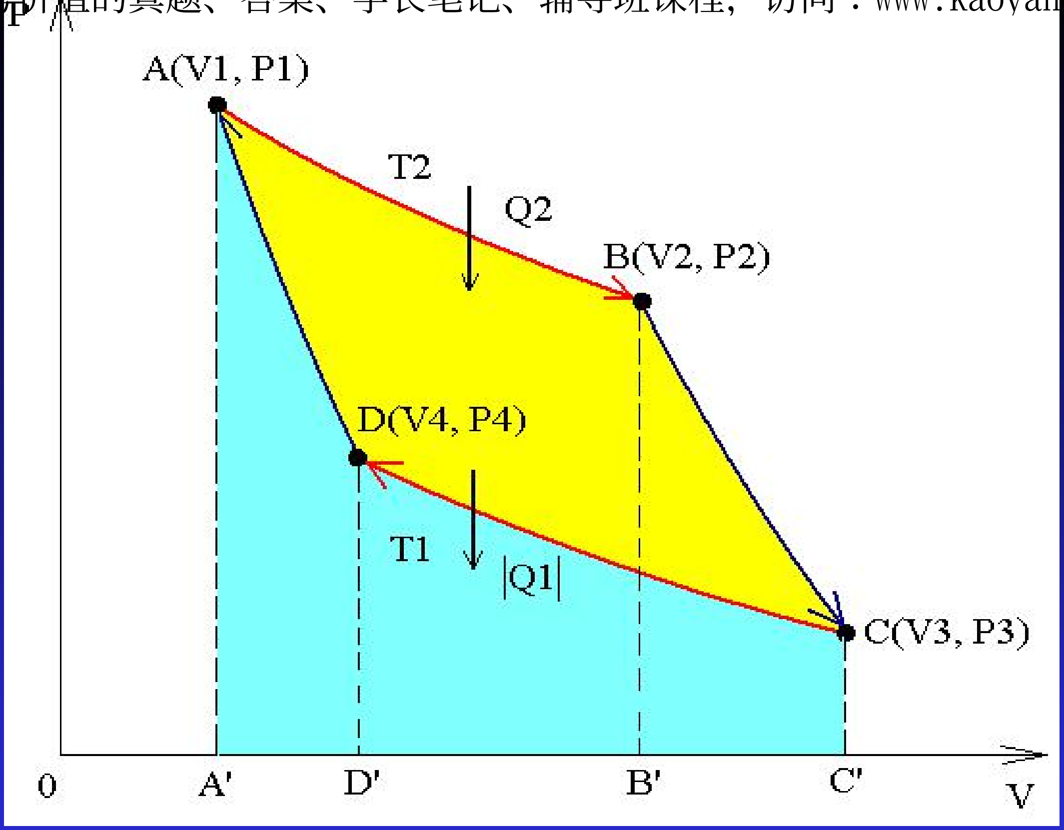
1824年，法国工程师卡诺 (Carnot) 证明：

- 理想热机在两个热源之间通过一个特殊的（由两个恒温可逆和两个绝热可逆过程组成的）可逆循环过程工作时，热转化为功的比例最大，并得到了此最大热机效率值。

- 这种循环被称之为**可逆卡诺循环**，而这种热机也就叫做**卡诺热机**。
- **注意：**
  - 除非特别说明，**卡诺循环**即指**可逆卡诺循环**；
  - 若特指**非可逆卡诺循环**，即指包含了不可逆等温或不可逆绝热过程的卡诺循环。

1. 卡诺循环各过程热功转化计算

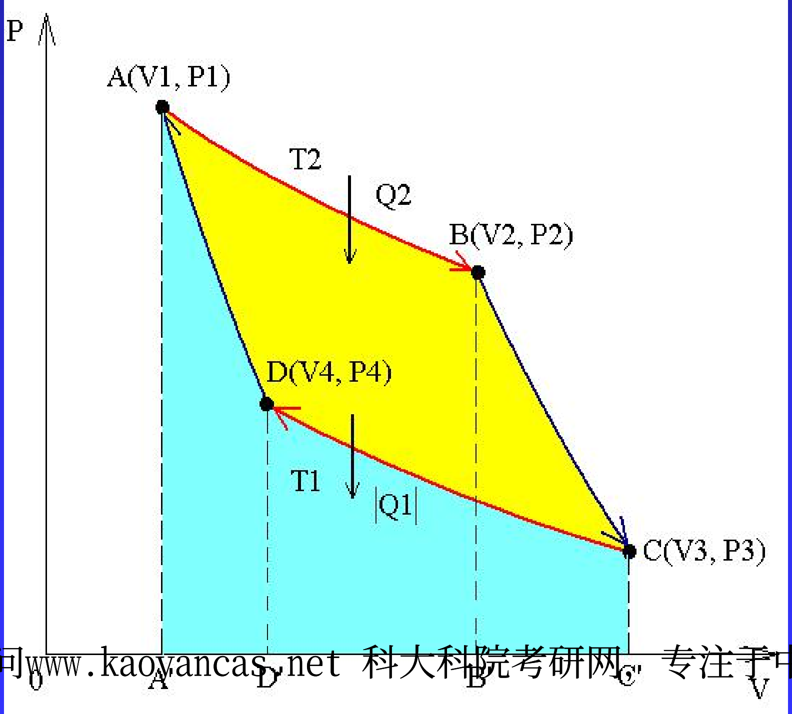
- 假设有两个热库 (源)，其热容量均为无限大，一个具有较高的温度T_2，另一具有较低的温度T_1（通常指大气）。
- 今有一气缸，其中含有1mol的理想气体作为工作物质，气缸上有一无重量无摩擦的理想活塞 (使可逆过程可以进行)。



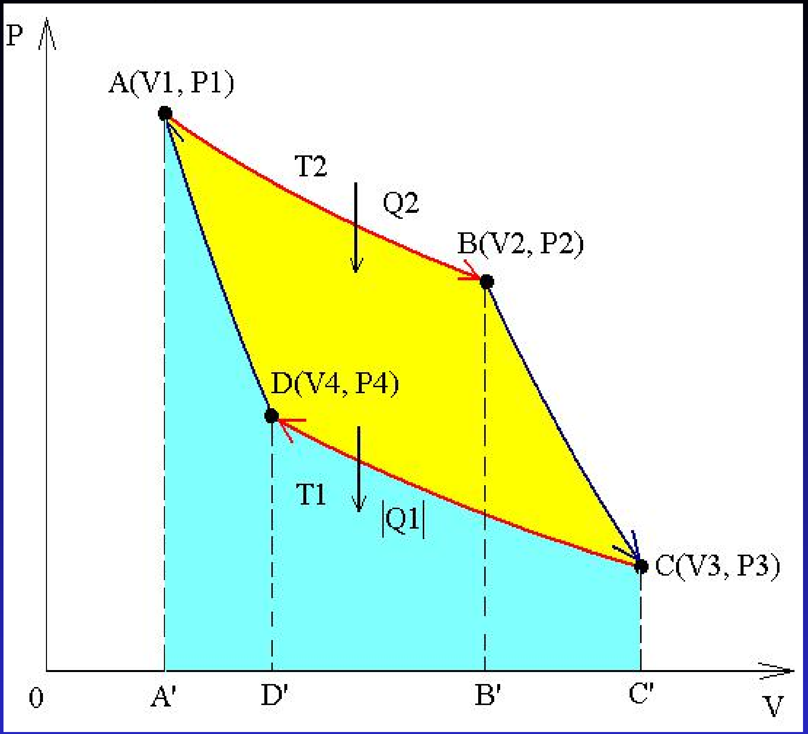
- 将此气缸与高温热库 T_2 相接触，这时气体温度为T_2，体积和压力分别为V_1, P_1，此为体系的始态A。然后开始进行如下循环：

过程 1

- 在T_2时恒温可逆膨胀，气缸中的理想气体由P_1, V_1作恒温可逆膨胀到P_2, V_2；
- 在此过程中体系吸热Q_2 (T_2温度下的吸热表示为Q_2)，对环境做功W_1 (过程1的功)，如图：



- 由于理想气体的内能只与温度有关，对此恒温可逆过程，$\Delta U = 0$（理气、恒温），故：

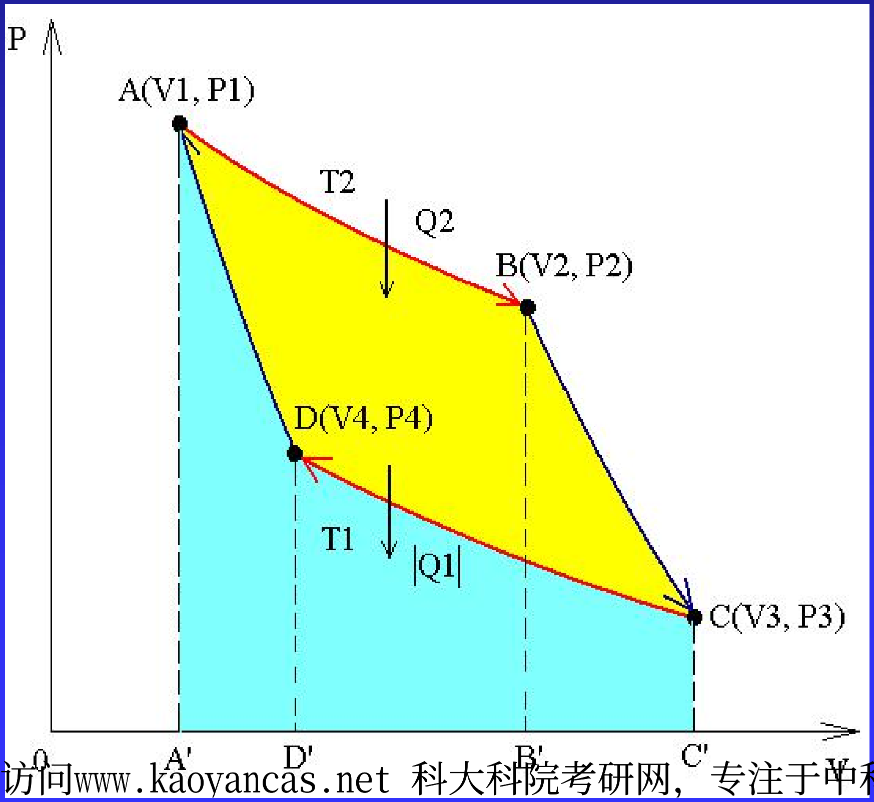


$$Q_2 = W_1 = RT_2 \ln (V_2/V_1)$$

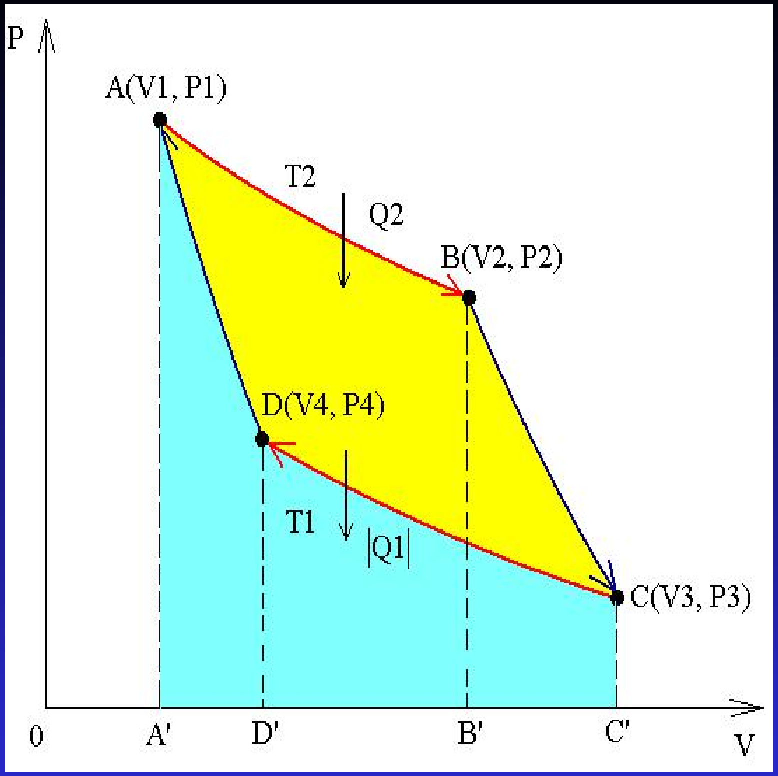
- 此过程在 P-V 状态图中用曲线 AB 表示 (可逆过程可在状态空间中以实线表示)。

过程2:

- 绝热可逆膨胀。把恒温膨胀后的气体（V_2，P_2）从热库 T_2 处移开，将气缸放进绝热袋，让气体作绝热可逆膨胀。



- 此时，气体的温度由T_2降到T_1，压力和体积由 P_2, V_2 变到 P_3, V_3。
- 此过程在P-V 状态图中以BC表示。

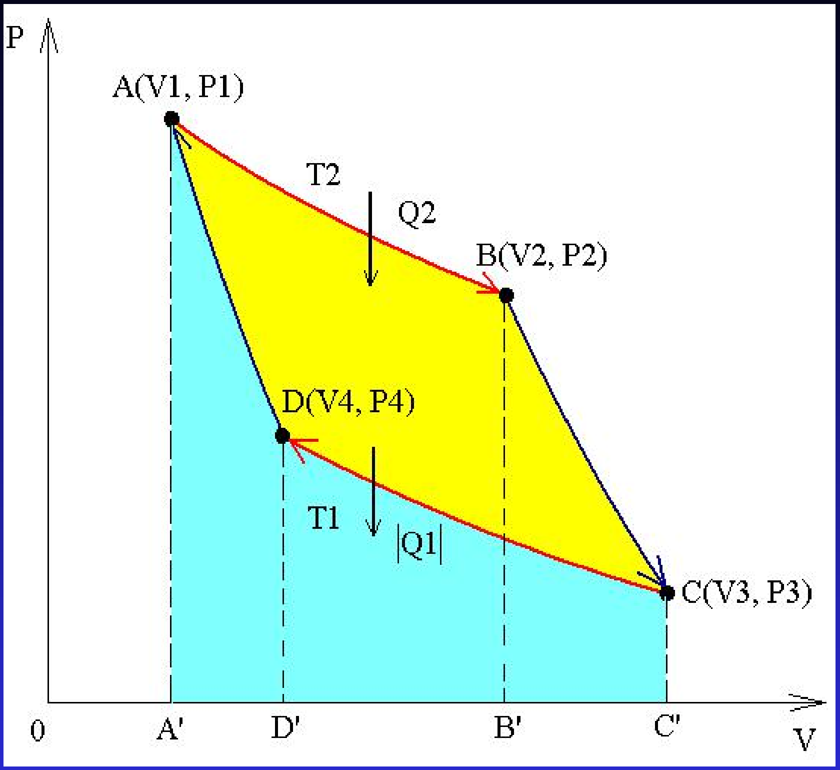


- 在此过程中，由于体系不吸热，Q＝0，故其所作的功为：

$$W_2 = -\Delta U = -C_v(T_1 - T_2)$$

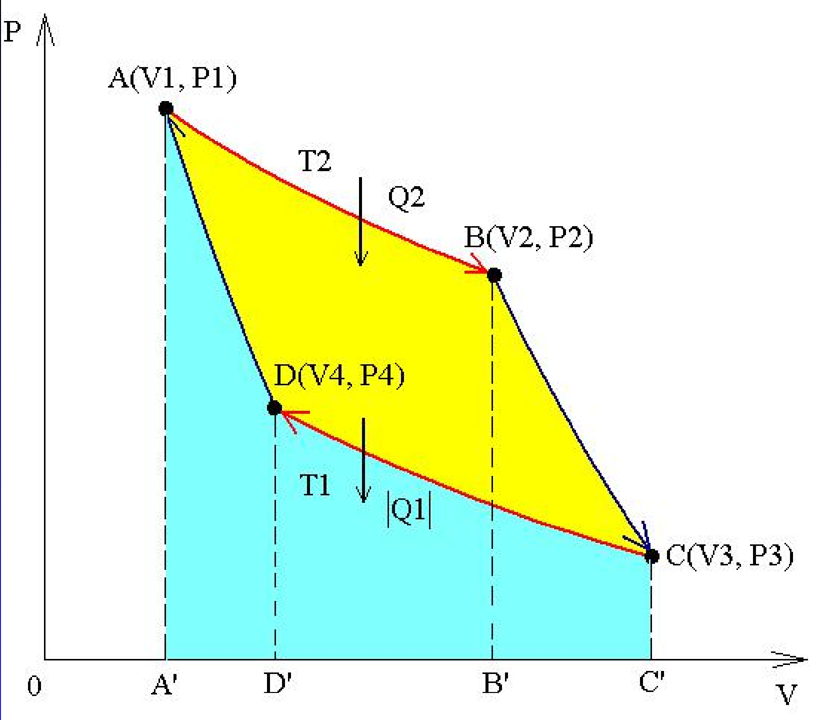
过程3：

- 将气缸从绝热袋中取出，与低温热库T_1相接触，然后在T_1时作恒温可逆压缩。



- 让气体的体积和压力由（V_3，P_3）变到（V_4，P_4），此过程在图中用CD表示。

- 在此过程中，体系放出了$|Q_1|$的热，环境对体系作了$|W_3|$的功。



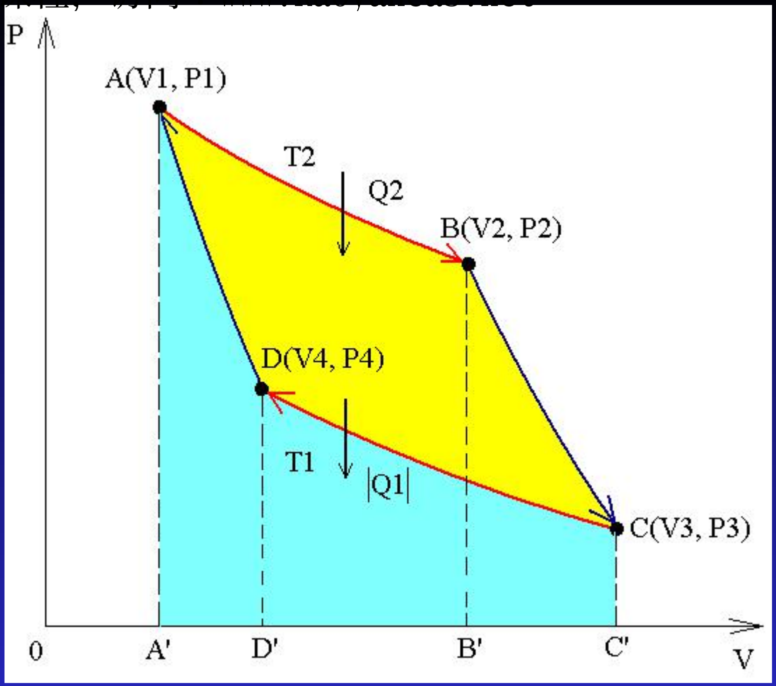
- 由于 $\Delta U = 0$（理想气体、恒温）：

$$Q_1 = W_3 = RT_1 \ln (V_4/V_3)$$

$$（V_4 < V_3，\therefore Q_1 = W_3 < 0）$$

过程4：

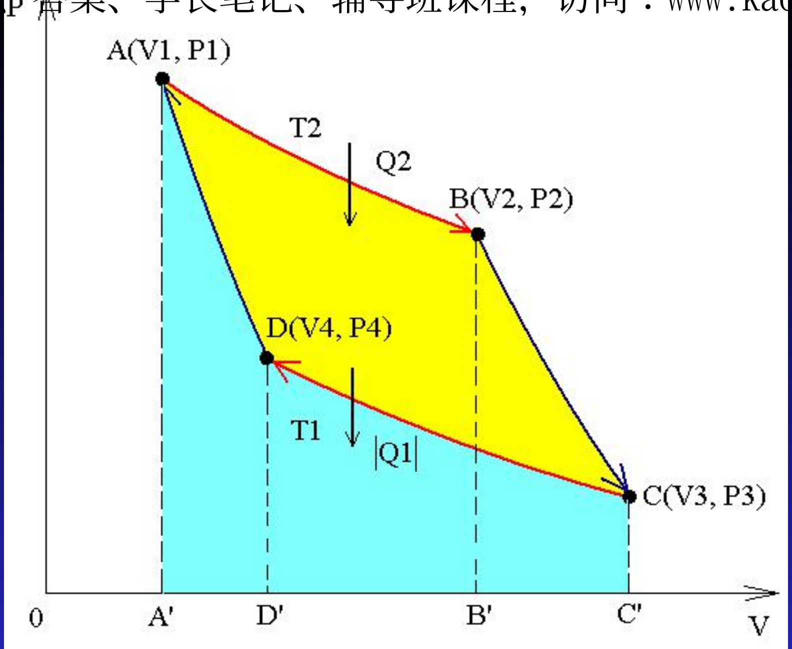
- 将T_1时压缩了的气体从热库T_1处移开，又放进绝热袋，让气体绝热可逆压缩。



- 并使气体回复到起始状态 (V_1, P_1)，此过程在图中以DA表示。
- 在此过程中，因为 $Q = 0$，故：

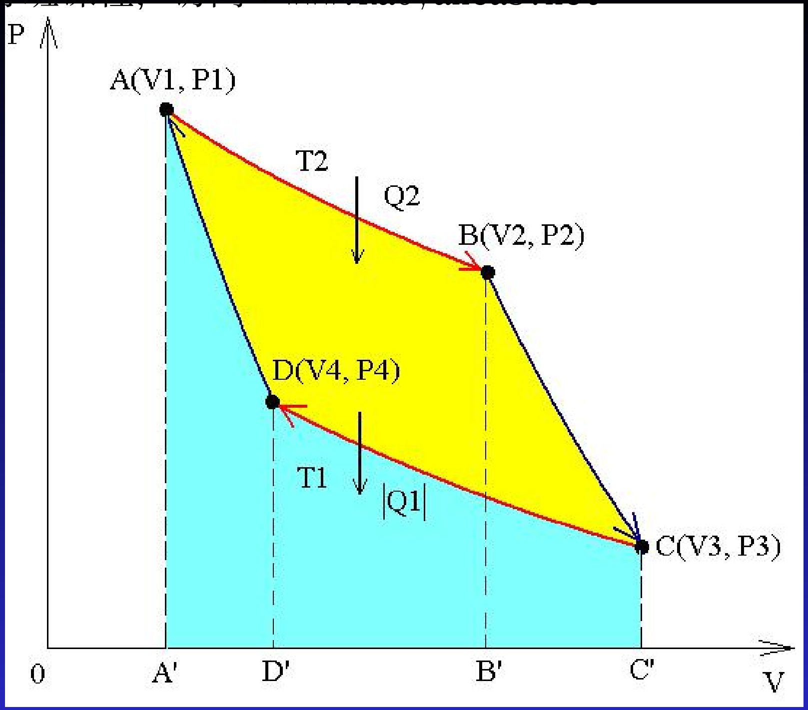
$$W_4 = -\Delta U = -C_V(T_2 - T_1)$$

注意：



- 在上述循环中体系能否通过第四步回复到始态，关键是控制第三步的等温压缩过程。
- 只要控制等温压缩过程使体系的状态落在通过始态A的绝热线上，则经过第4步的绝热压缩就能回到始态。

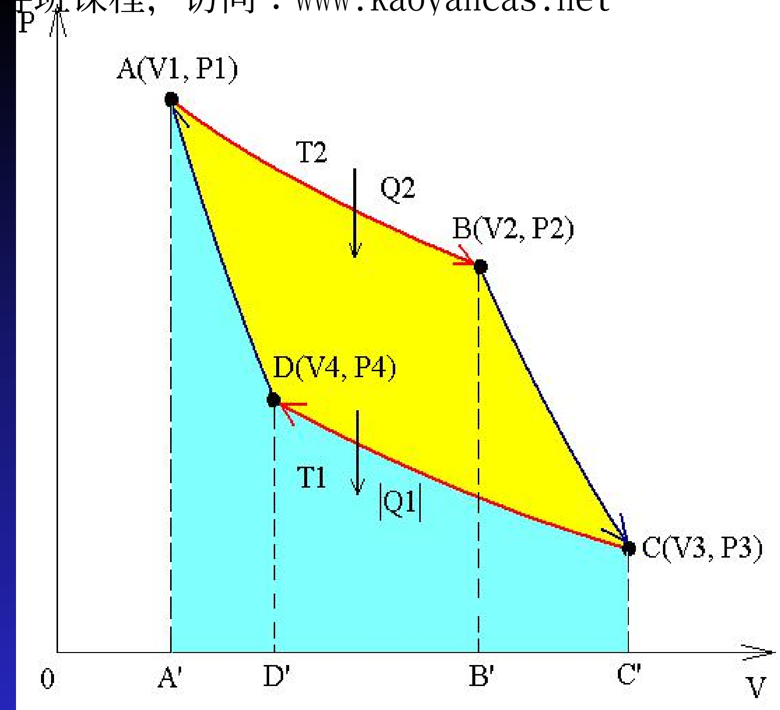
- 经过一次循环，体系所作的总功W应当是四个过程所作功的总和 (代数和)；
- 图中：



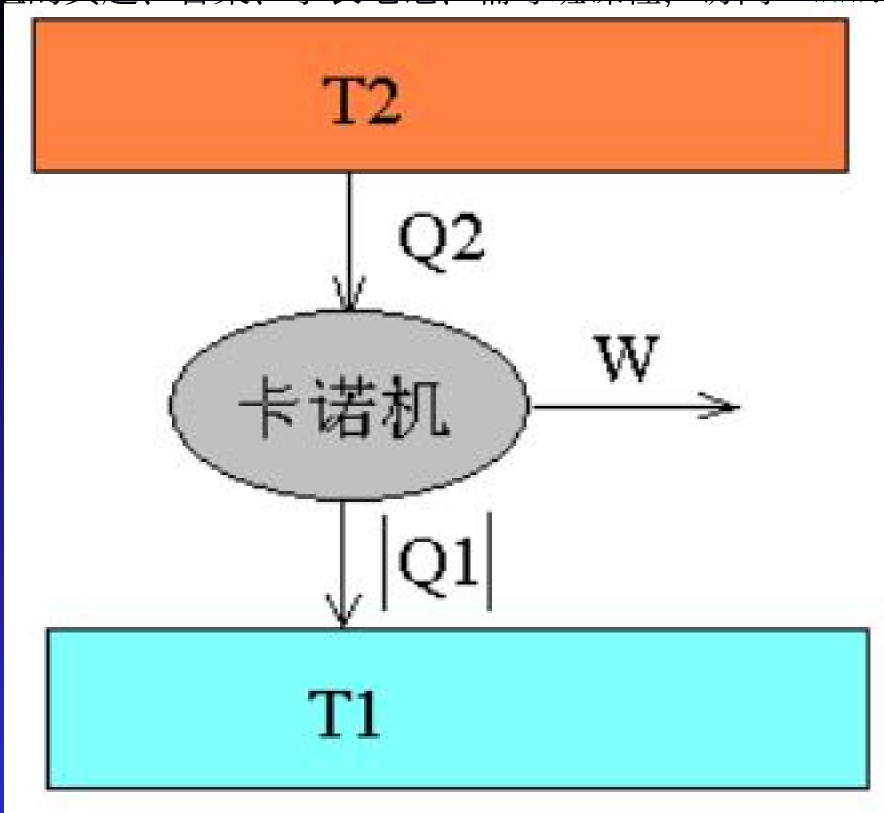
- (黄色+绿色) 面积为过程 1 和 2 体系膨胀功；
- (绿色)面积为过程 3 和 4 体系压缩时环境作功；
- 两者的差值 (黄色面积) 即四边型 ABCD 的面积为循环过程体系作的总功W。

2. 结果分析：

- 这四个可逆过程使体系进行了一个循环，其结果是什么呢？

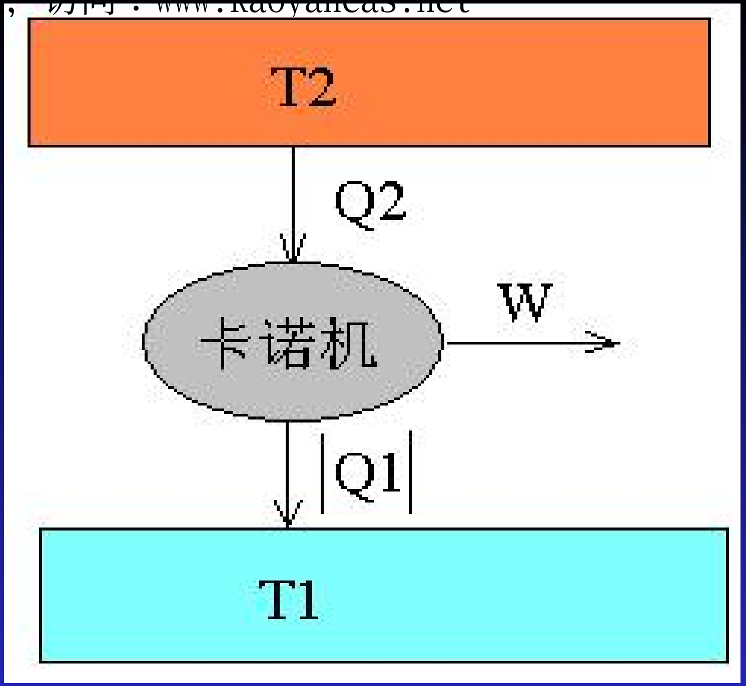


- 气缸中的理想气体回复了原状，没有任何变化；
- 高温热库 T_2 由于过程 1 损失了Q_2 的热量；
- 低温热库 T_1 由于过程 3 得了$|Q_1|$的热量；



- 因此，如果气缸不断通过此循环工作，则热库 T_2 的热量就不断流出，一部分变为功，余下的热量就不断流到热库 T_1（如图）。

- 根据热力学第一定律，在一次循环后，体系回复原状，$\Delta U = 0$。
- 故卡诺循环所作的总功 W 应等于体系总的热效应，即：



$$W = Q_1 + Q_2$$（其中 $Q_1 < 0$，体系放热）

- 在此循环中，体系经吸热 Q_2 转化为功的比例是多大呢？这种比例我们称之为热机的效率，用 η 表示。

三、热机效率（η）

- **定义:** 热机在一次循环后，所作的总功与所吸收的热量 Q_2 的比值为热机效率 η。
  - **注意：** 一次循环体系吸收的热 Q_2 与一次循环体系总的热效应 (Q_1+Q_2) 是两个不同的概念，不能混淆。
- 即：

$$\eta = W / Q_2$$

- 对于卡诺热机：
- $W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$

$$= RT_2 \ln (V_2/V_1) - C_v (T_1 - T_2)$$

$$+ RT_1 \ln (V_4/V_3) - C_v (T_2 - T_1)$$

$$= RT_2 \ln (V_2/V_1) + RT_1 \ln (V_4/V_3)$$

- 由于过程 2、过程 4 为理气绝热可逆过程，

  其中的：$TV^{\gamma-1}=$ 常数 （过程方程）

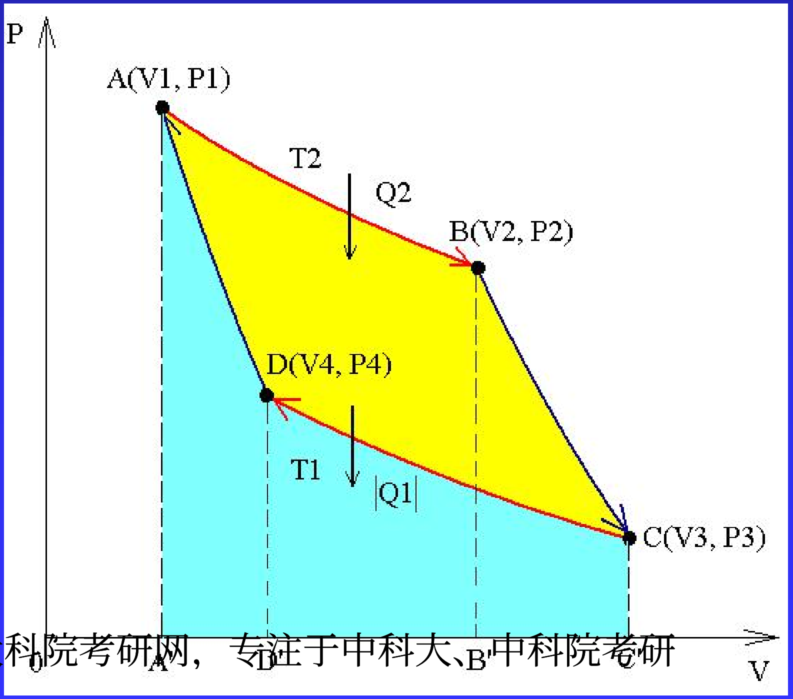
- 即过程 2：$T_2V_2^{\gamma-1}=T_1V_3^{\gamma-1}$

  过程 4：$T_2V_1^{\gamma-1}=T_1V_4^{\gamma-1}$

- 上两式相比：

- $V_2/V_1=V_3/V_4$

  $(\because \gamma-1\neq 0)$



- 将 $V_2/V_1 = V_3/V_4$ 代入W表达式：

$$W = RT_2 \ln(V_2/V_1) + RT_1 \ln(V_4/V_3)$$

$$= RT_2 \ln(V_2/V_1) - RT_1 \ln(V_2/V_1)$$

$$= R(T_2 - T_1) \ln(V_2/V_1)$$

- 而 $Q_2 = W_1 = RT_2 \ln(V_2/V_1)$

∴ 理想气体下卡诺热机的热效率：

∴ 理想气体下卡诺热机的热效率：

$$\eta = W/Q_2$$

$$= [R(T_2 - T_1)\ln(V_2/V_1)] / [RT_2\ln(V_2/V_1)]$$

$$= (T_2 - T_1)/T_2$$

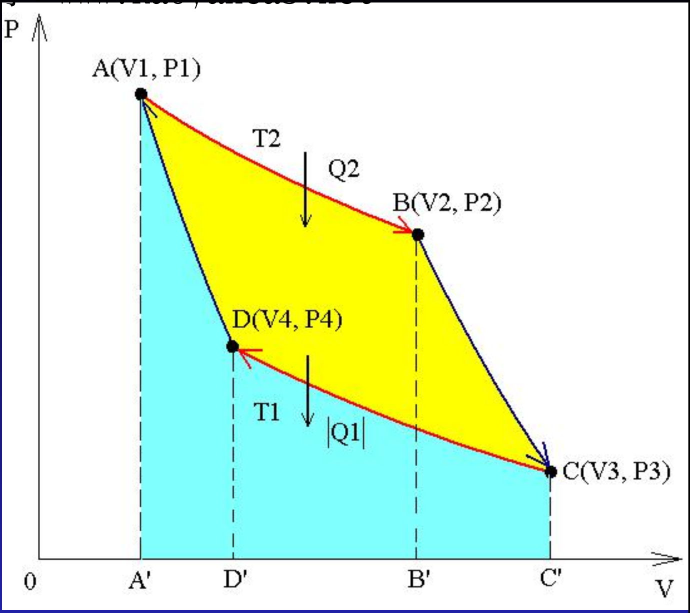
$$= 1 - (T_1/T_2)$$

- 或：

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

- 若卡诺机倒开，循环ADCBA变为制冷机，环境对体系作功：

$$-W = R(T_2 - T_1)\ln(V_2/V_1)$$



- 体系从低温热源吸取热量：

$$Q_1' = RT_1\ln(V_3/V_4) = RT_1\ln(V_2/V_1)$$

- 制冷机冷冻系数：

$$\beta = Q_1'/(-W) = T_1/(T_2 - T_1)$$

四、讨论

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

- 从上式我们可得以下推论：

1. 卡诺热机的效率（即热能转化为功的比例）只与两个热源的温度比有关。两个热源的温差越大，则效率η愈高；反之就愈小。

- 当 $T_2 - T_1 = 0$ 时， $\eta = 0$，即热就完全不能变为功了。
- 这就给提高热机效率提供了明确的方向。

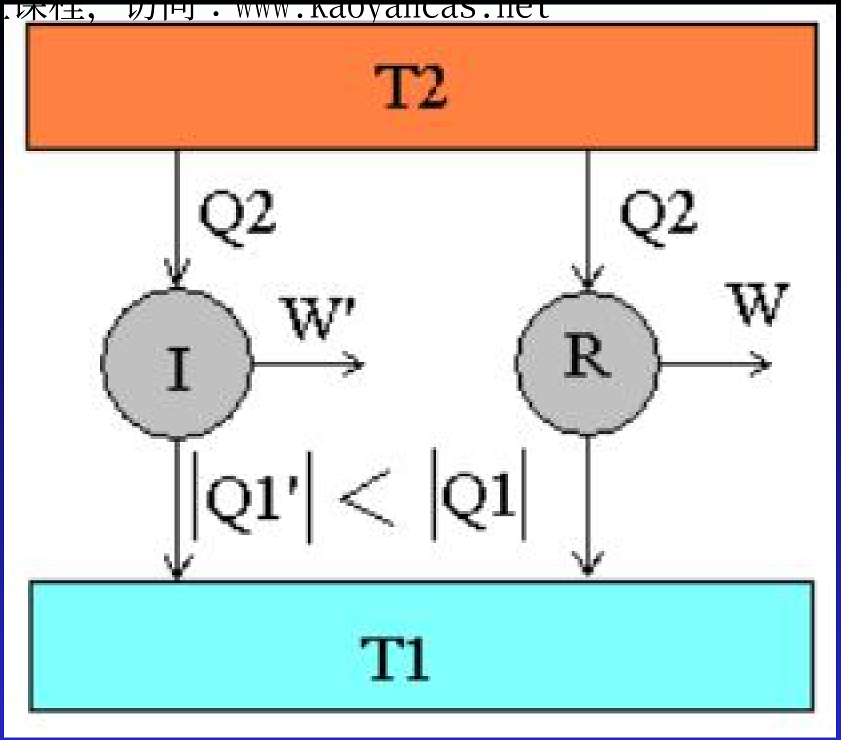
$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

2.卡诺定理：

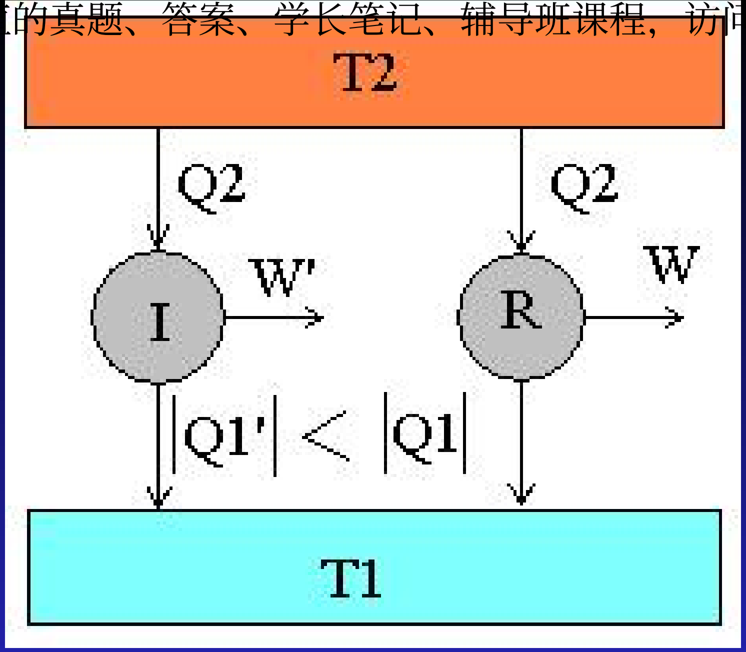
- 卡诺热机是在两个已定热源之间工作的热机效率最大的热机。
- 即不可能有这样的热机，它的效率比卡诺热机的效率更大，最多只能相等。否则，将违反热力学第二定律。

证明（反证法）：

- 在两个热库 T_2、T_1 之间有一个卡诺热机 R，一个任意热机I，
- 如果热机 I 的效率比



卡诺机 R 的效率大，则同样从热库 T_2 吸取热量 Q_2，热机 I 所作的 W′ 将大于卡诺机 R 所作的功 W，即 $W' > W$，或表达成：



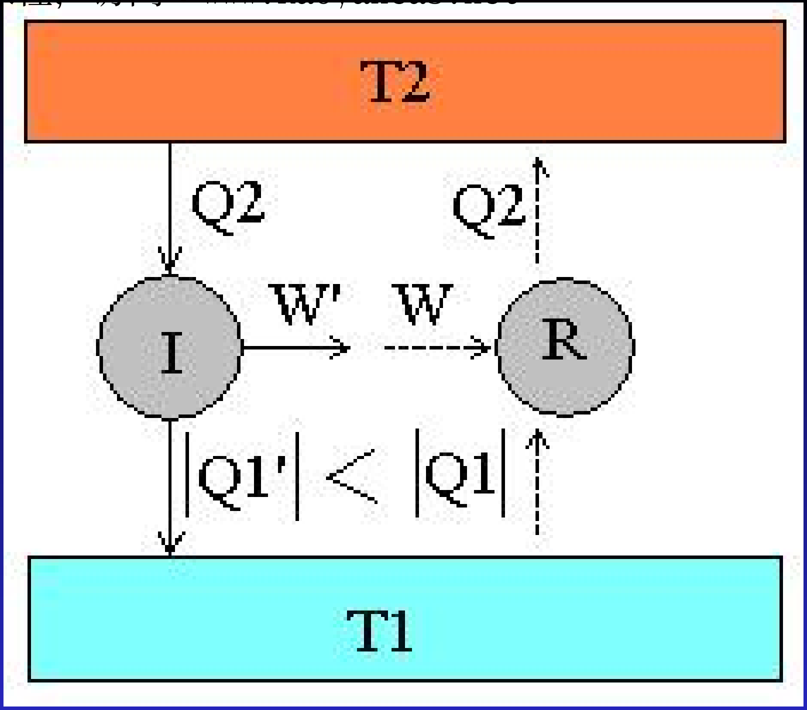
$$Q_1' + Q_2 > Q_1 + Q_2 \quad \Rightarrow \quad Q_1' > Q_1$$

$\because \quad Q_1' < 0,\ Q_1 < 0$ （体系放热）

$\Rightarrow \quad |Q_1'| < |Q_1|$

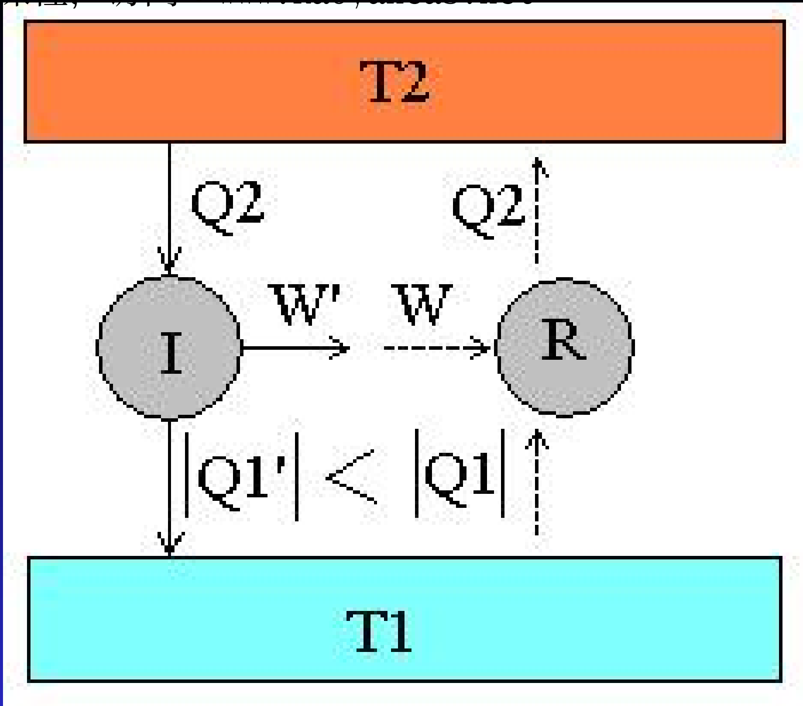
即此任意热机 I 的放热量小于卡诺机。

- 现将这两个热机联合起来，组成一个新的热机，这个热机这样工作的：



① 以热机 I 从热库 T_2 吸热 Q_2 并做功 W'，同时有 $|Q_1'|$ 的热流入热库 T_1；

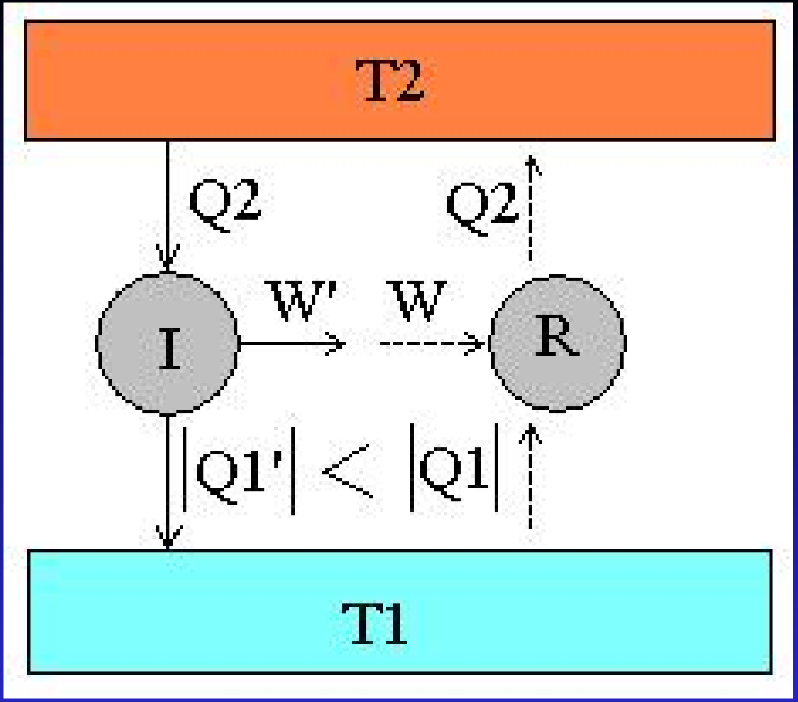
② 从W′的功中取出 W 的功(W′>W)对卡诺机 R 作功。由于 R是可逆机，所以



得到 W 的功时就可从热库 T_1 吸取 $|Q_1|$ 的热量，同时有Q_2的热量流入热库 T_2（用虚线表示卡诺机反转，制冷机）。

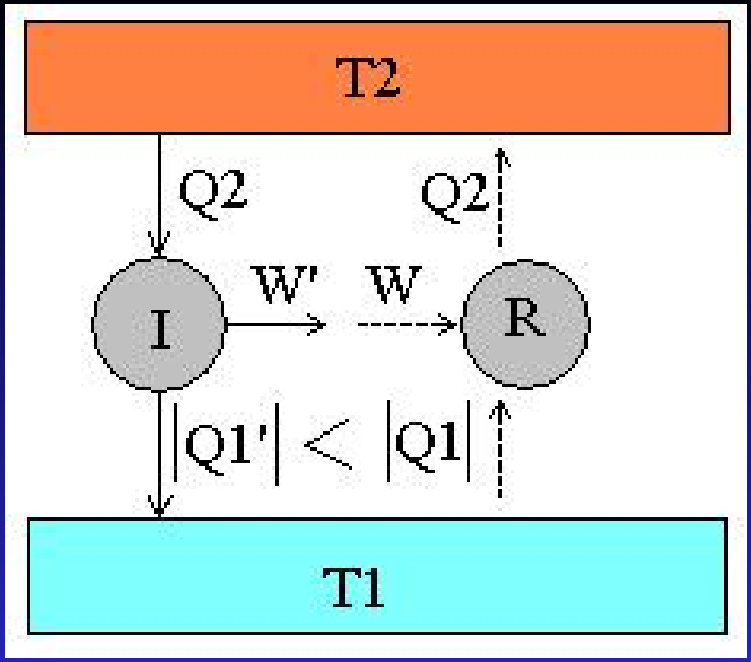
③总的效果是：热库 T_2 没有变化，热库 T_1 得热 $|Q_1'|$，失热 $|Q_1|$，环境总效果为失热：

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



- 环境从热机 I 得功 W′，从热机 R 失功 W，环境总效果为得功：$W' - W$
- 显然：$|Q_1| - |Q_1'| = W' - W$（第一定律）

$$|Q_1| - |Q_1'| = W' - W$$



即：热库T_1所失去的热全部变为功，除此以外，没有任何其它变化，这就构成了第二类永动机，与热力第二定律相矛盾。

∴ 热机 I 的效率不可能比卡诺机 R 的效率大。

- 通常不可逆的卡诺循环或其它循环热机效率均小于可逆卡诺循环（简称卡诺循环热机）

注意：

- 由于 R 是可逆机，所以反转 R 后 Q_1、Q_2、W 大小不变，仅符号改变。
- 而若反转任意（不可逆）热机I，其Q_1、Q_2、W大小会改变，在上述反证法中不能采用。

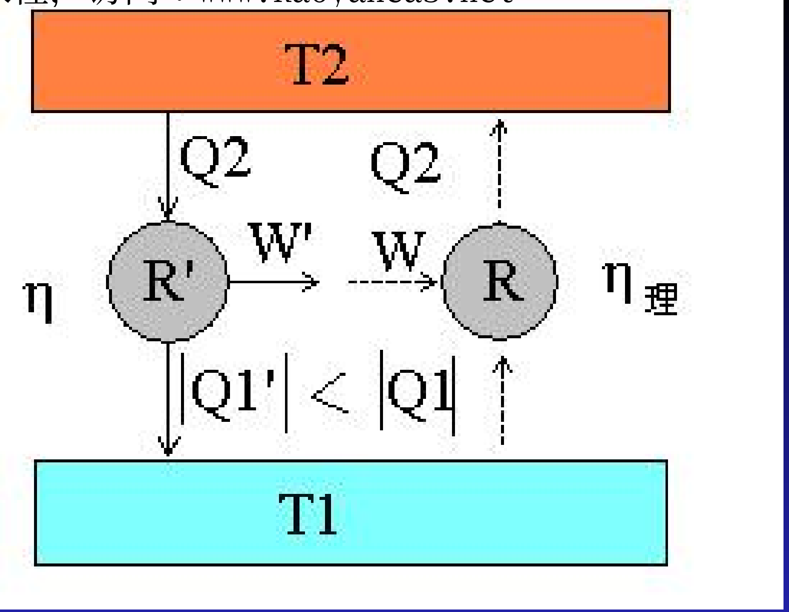
3. 两个热库之间工作的卡诺机，其效率只与两个热库的温度比有关，而与热机的工作物质无关。

- 在推导卡诺机效率时我们用理想气体作为工作物质。
- 事实上，只要是卡诺循环，不管工作物质是否理想气体，卡诺循环效率均为：

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

证明（反证法）：

- 若以η表示非理气卡诺机效率，以$\eta_{理}$表示理气卡诺机效率。

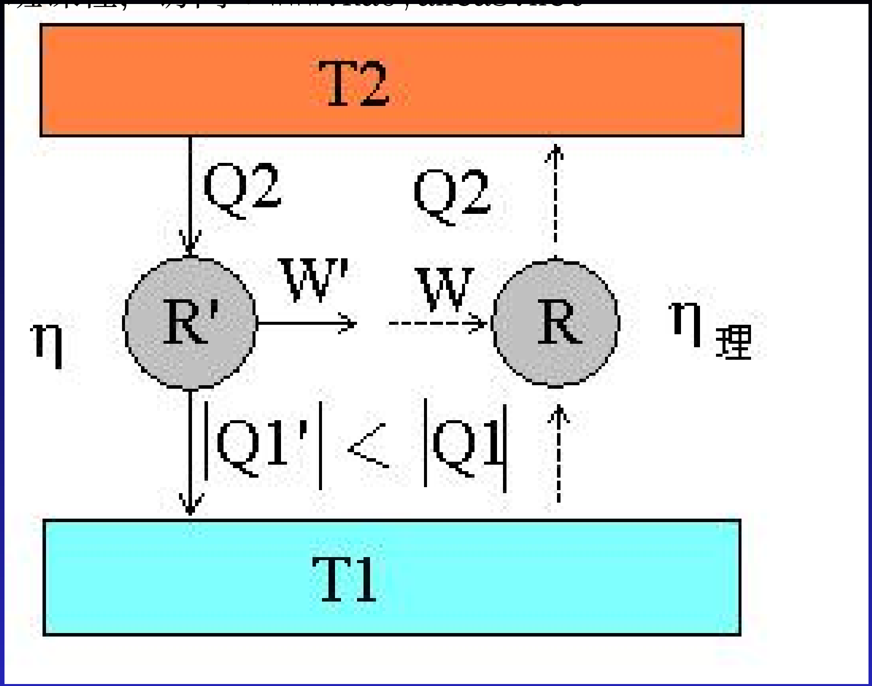


① 假若$\eta > \eta_{理}$，可设计如下联合热机：

$\because$ $\eta > \eta_{理}$， 从非理气卡诺机的 W′ (W′>W) 取出 W 使理气卡诺机反转（如图）。

- 总效果：热源 T_2 不变，热源 T_1 失热：

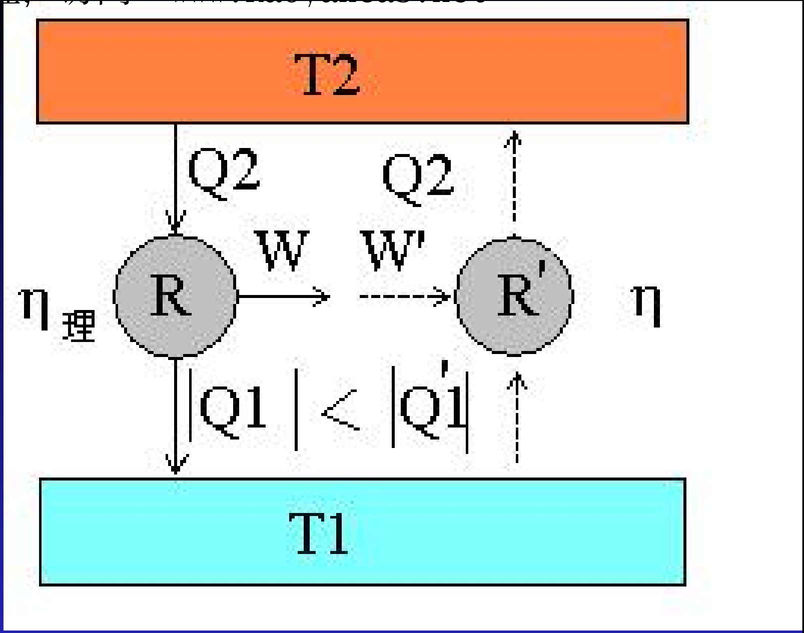
$$|Q_1| - |Q_1'|$$



- 而环境得功： $W' - W$
- 即构成了第二类永动机

∴ 假设 ① 不成立，即不可能有 $\eta > \eta$。

②假若$\eta_{理}>\eta$，则W>W′，可从理气卡诺机的W取出W′，使非理气卡诺机反转（反转R′后Q_1'、Q_2、W′大小不变，仅符号改变），联合R、R′同样得到第二类永动机。所以假设②不成立。



- 即不可能有$\eta<\eta_{理}$。

③由①②卡诺机：$\eta=\eta_{理气}=1-(T_1/T_2)$

4. 卡诺热机中：

$$W = Q_1 + Q_2$$

代入：$\eta = W / Q_2 = 1 - (T_1 / T_2)$

$$\Rightarrow \quad (Q_1 + Q_2) / Q_2 = (T_2 - T_1) / T_2$$

$$\Rightarrow \quad Q_1 / Q_2 = -T_1 / T_2$$

$$\Rightarrow \quad (Q_1 / T_1) + (Q_2 / T_2) = 0$$

(可逆卡诺循环)

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

式中：Q_1、Q_2 为热机在两个热库之间的热效应，吸热为正，放热为负；T_1、T_2 为热库温度。

结论：

- 卡诺机在两个热库之间工作时，其 **“热温商”** 之和等于零。

例： 一水蒸汽机在120°C和30°C之间工作，欲使此蒸汽机做出1000J的功，试计算最少需从120°C的热库吸收若干热量？

解： 此水蒸汽机的最高效率为：

$$\eta_{max} = 1 - T_1 / T_2 = 1 - (303/393) = 0.229$$

$$Q_{2,\,min} = W / \eta_{max} = 1000 / 0.229 = 4367\ \mathrm{J}$$

§2.5 可逆循环的热温商——“熵”的引出

- 上一节中我们看到，在可逆卡诺循环中，热机在两个热库上的热温商之和等于零，即：

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=\sum_{i=1}^{2}\frac{Q_i}{T_i}=0$$

- 此结论能否推广到**任意可逆循环过程**中去呢？

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=\sum_{i=1}^{2}\frac{Q_i}{T_i}=0$$

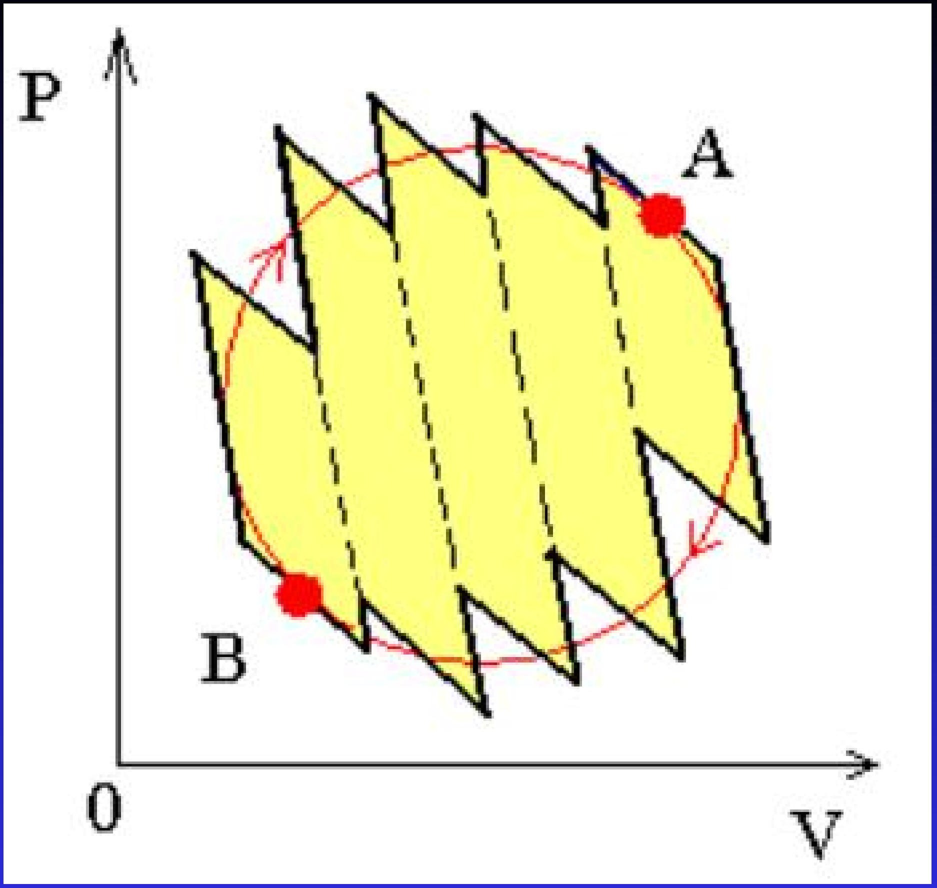
- 对于任意可逆循环过程，热库可能有多个（$n>2$）。那么体系在各个热库上的热温商之和是否也等于零？
- 即关系式：

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}=0$$

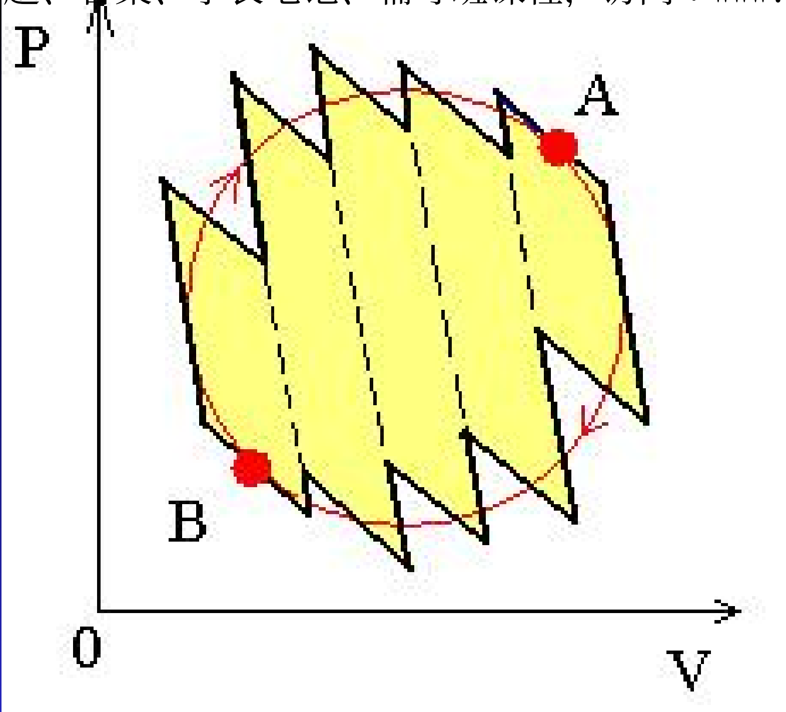
（任意可逆循环过程，$n>2$）

是否依然成立？

- 要证实这一点，只要证明一任意可逆循环过程可以由一系列可逆卡诺循环过程组成即可。

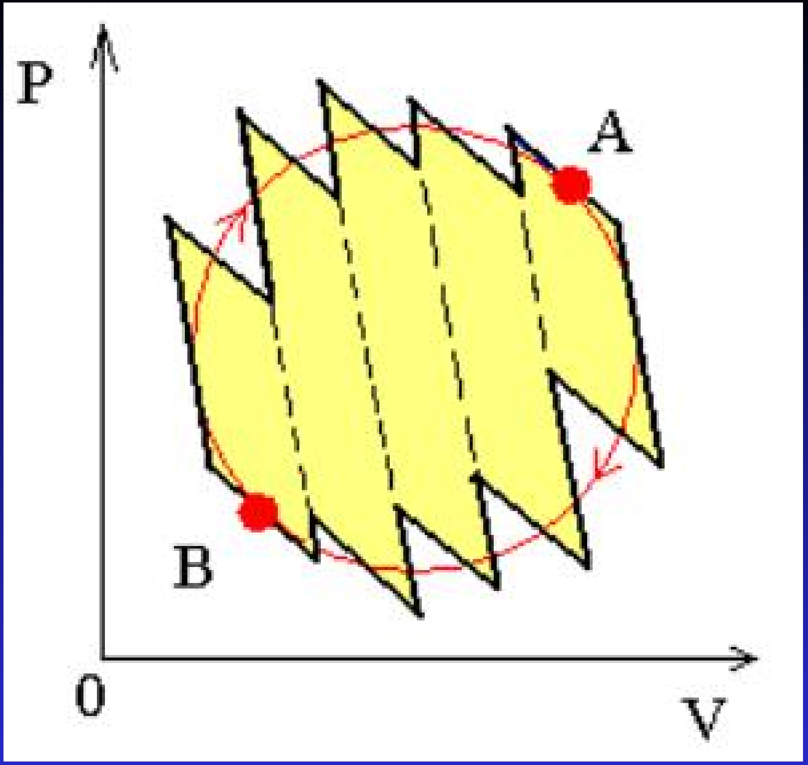


- 如图圆环ABA表示任意一可逆循环过程，虚线为绝热可逆线。



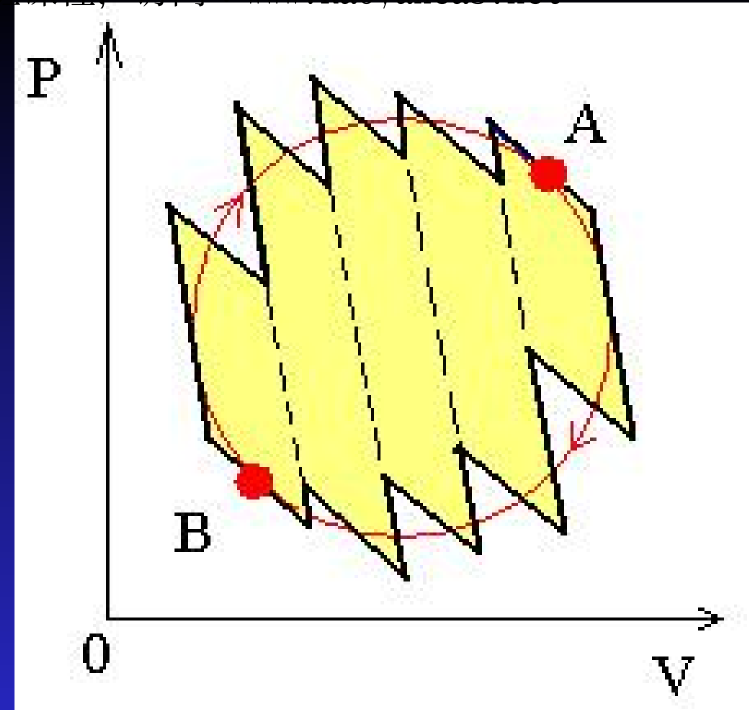
- 循环过程可用一系列恒温可逆和绝热可逆过程来近似代替。显然，当这些恒温、绝热可逆过程趋于无穷小时，则它们所围成的曲折线就趋于可逆循环过程ABA。

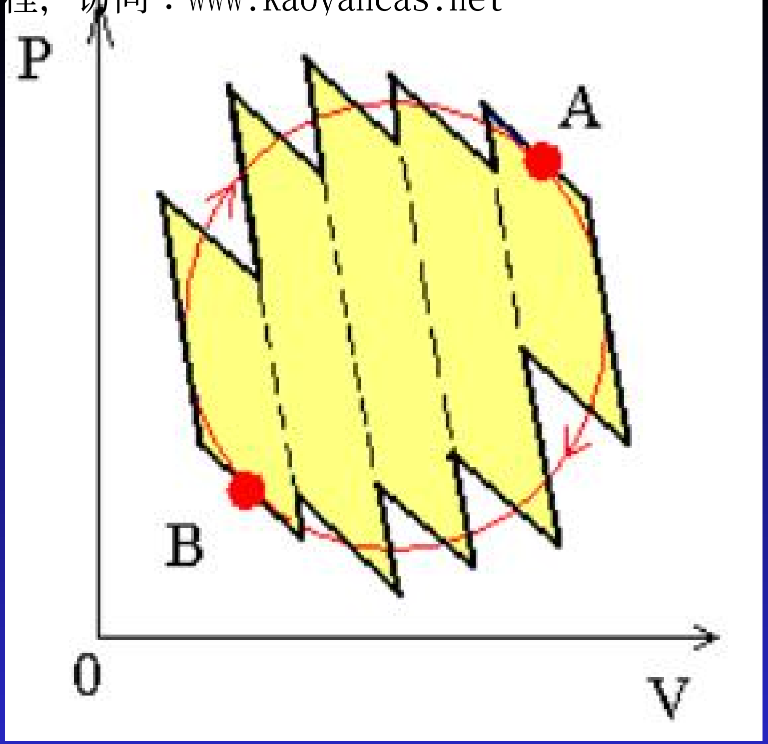
- 所以说，任意可逆循环过程 ABA 的热温商之和 $\Sigma(Q_i/T_i)$ 等于如图所示的恒温及绝热可逆曲折线循环过程（当每一



曲折线过程趋于无限小时）的热温商之和：$\Sigma(\delta Q_i/T_i)_{曲折线}$。这类似于微积分中的极限分割加和法求积分值。

- 事实上，这些曲折线过程可构成很多小的可逆卡诺循环（图中有5个）。在这些卡诺循环中，环内虚线所表示的绝热过程的热温商为零。因此，曲折线循环过程的热温商之和等于它所构成的这些（图中有5个）微可逆卡诺循环的热温商之和。





- 在每一个微循环中：

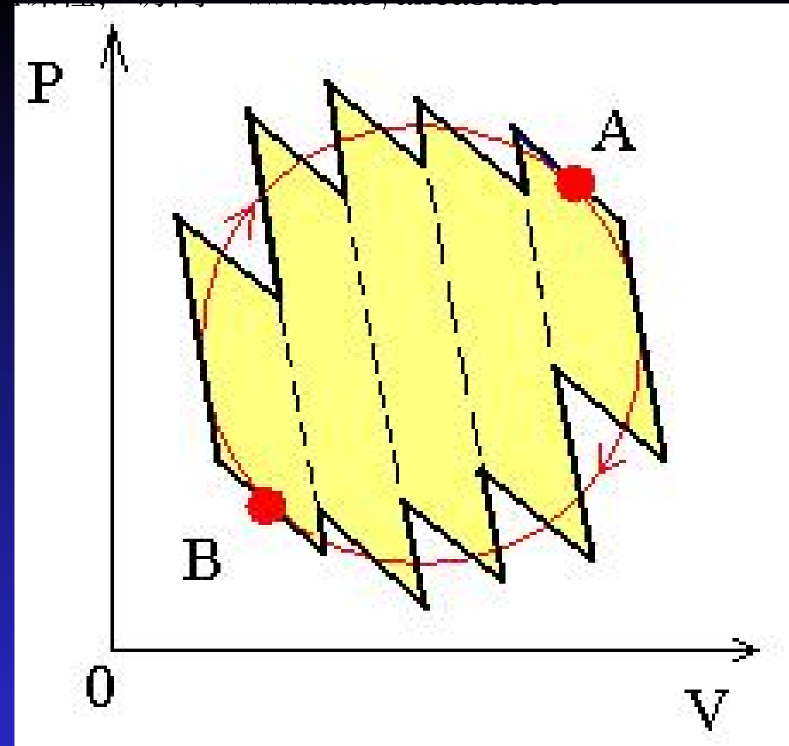
$$\delta Q_i / T_i + \delta Q_j / T_j = 0$$

- δQ_i 表示微小的热量传递；

- 将所有循环的热温商相加，即为曲折线循环过程的热温商之和：

$$\Sigma(\delta Q_i / T_i)_{曲折线} = 0$$

- 当每一个卡诺微循环均趋于无限小时，闭合曲折线与闭合曲线ABA趋于重合，上式演变为：



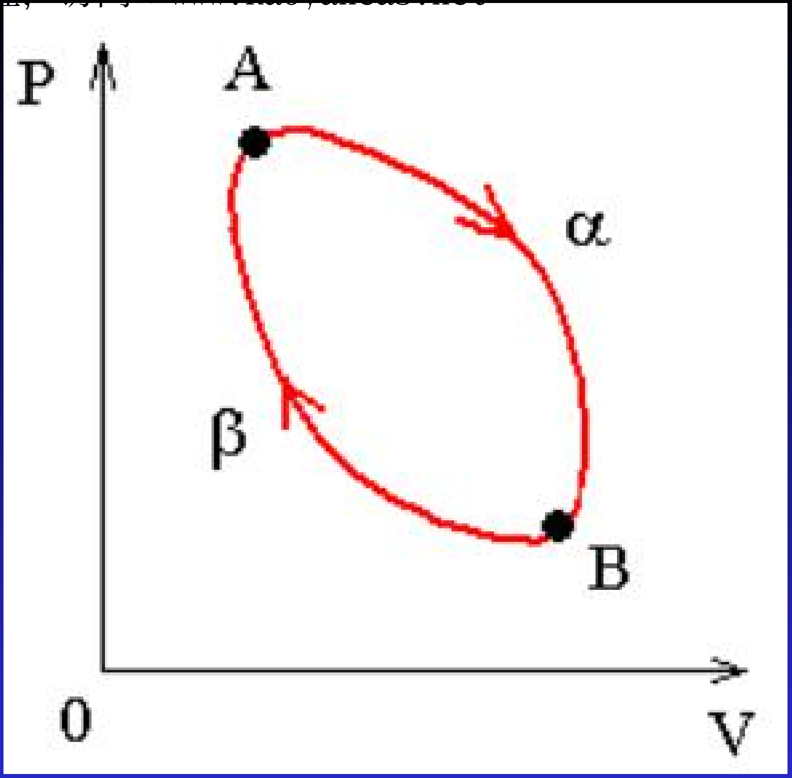
$$\sum\left(\frac{\delta Q_i}{T_i}\right)_{\text{曲折线}} = 0 \Rightarrow \oint_{ABA} \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

$$\oint_{ABA} \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

- 加和计算时，当每一分量被无限分割时，不连续的加和演变成连续的积分，式中：
  - $\oint$ 表示一闭合曲线积分；
  - δQ_r 表示微小可逆过程中的热效应；
  - T 为该微小可逆过程中热库的温度。

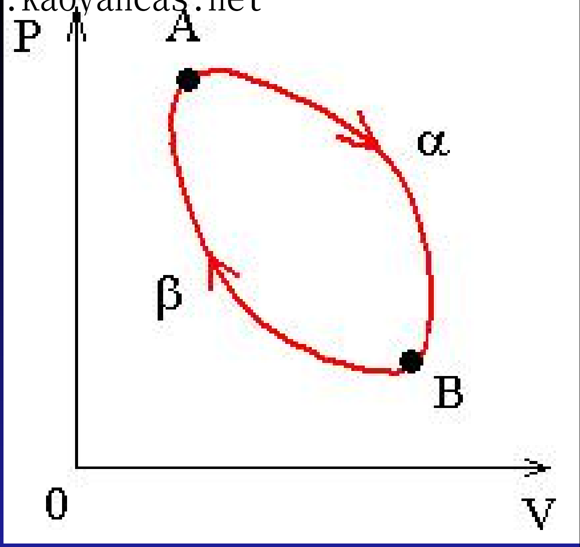
结论： 任意可逆循环过程的热温商的闭合曲线积分为零。

- 如果将任意可逆循环看作是由两个可逆过程α和β组成（如图），则上式闭合曲线积分就可看作两个定积分项之和：



$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = \int_{A}^{B}{}_{(\alpha)} \frac{\delta Q_r}{T} + \int_{B}^{A}{}_{(\beta)} \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = \int_{A(\alpha)}^{B} \frac{\delta Q_r}{T} + \int_{B(\beta)}^{A} \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

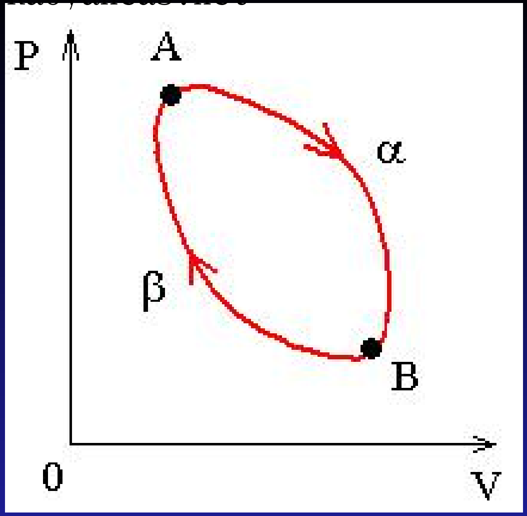


上式可改写为：

$$\int_{A(\alpha)}^{B} \frac{\delta Q_r}{T} = -\int_{B(\beta)}^{A} \frac{\delta Q_r}{T} = \int_{A(\beta)}^{B} \frac{\delta Q_r}{T}$$

上式表明从状态A→状态B的可逆过程中，沿(α)途径的热温商积分值与沿(β)途径的热温商积分值相等。

$$\int_A^B {}_{(\alpha)} \frac{\delta Q_r}{T} = \int_A^B {}_{(\beta)} \frac{\delta Q_r}{T}$$



- 由于途径α、β的任意性，得到如下结论：
- 积分值：$\int_A^B \frac{\delta Q_r}{T}$

  仅仅取决于始态A和终态B，而与可逆变化的途径(α、β或其他可逆途径)无关。
- 这有类似ΔU、ΔH 的特性。

•由此可见，积分值 $\int_A^B \frac{\delta Q_r}{T}$

可表示从状态A→状态B，体系某个状态函数的变化值。

- 我们将这个状态函数取名为“熵”，用符号“S”表示。
- 熵：既有热（转递）的含义——“火”，又有热、温（相除）的含义——“商”，组合成汉字“熵”，

“Entropy”['entrəpi]。

- 于是，当体系的状态由A变到B时，状态函数熵（S）的变化为：

$$\Delta S_{A\to B} = S_B - S_A = \int_A^B (\delta Q_r / T)$$

- 如果变化无限小，则（状态函数S的变化）可写成微分形式：

$$dS = \delta Q_r / T$$

$$\Delta S_{A\to B} = S_B - S_A = \int_A^B (\delta Q_r/T)$$

$$dS = \delta Q_r / T$$

注意：

1）上两式的导出均为可逆过程，其中的 δQ_r（“r”表示可逆过程）为微小可逆过程热效应，故此两式只能在可逆过程中才能应用；

2）熵的单位为：J/K（与热容量相同）。

§2.6 不可逆过程的热温商

一、不可逆卡诺循环

- 所谓不可逆卡诺循环，指在两个等温、两个绝热过程中含有一个或几个不可逆过程的卡诺循环；
- 这种循环过程与相对应的可逆卡诺循环（四步可逆过程中每步的始、终态均与对应的不可逆卡诺循环相同）相比，其热效率η'必定小于可逆卡诺机η。