



华东师范大学
函授教材

分子物理学与热力学讲义

华东师范大学物理学系师生合编

(第三册)

华东师范大学函授部



华东师范大学函授教材

分子物理学与热力学讲义

华东师范大学物理学系师生合编

(第三册)

华东师范大学函授部

位	排	2					
置	宗	2					
第	令	5					
一	函	1					



分子物理学与热力学讲义

(第三册)

华东师范大学物理学系师生合编

(内部读物 凭证发行)

*

华东师范大学函授部出版

(上海中山北路3663号)

商务印书馆上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 公厘 1/32 印张 3 1/27 字数 66,000

1959年6月第1版

1959年6月第1次印刷

印数 1—5,600

定 价：(三) 0.38 元

目 录

第五章 热力学第二定律	1
5.1 引言	1
5.2 可逆过程与不可逆过程	2
5.3 可逆过程与似静过程的关系	4
5.4 循环过程	7
5.5 第二定律的各种说法及其等效性	8
5.6 卡诺定理	11
5.7 卡诺定理的一些应用	14
5.8 热力学温标	22
5.9 克劳修斯等式及不等式	24
5.10 平衡态的熵的定义, 熵为态函数	27
5.11 对于始终二态为平衡态的不可逆过程的第二定律	29
5.12 广义熵, 熵增加原理	31
5.13 $C_p - C_v$ 的计算	34
5.14 理想气体和范德瓦尔斯气体的熵	36
5.15 熵的计算	38
5.16 温熵图	40
5.17 宇宙热寂论及其批判	42
习题	
第六章 实用热机理论	47
6.1 引言	47
6.2 冉金循环和蒸气机	48
6.3 奥托循环与狄赛尔循环和内燃机	55
6.4 蒸汽轮机	65
6.5 压缩循环和压气机	68
6.6 致冷循环和致冷机	69
6.7 焓在热机理论中的应用	72
6.8 其他类型热机的一般介绍	75
习题	

0107-1/1334

第五章 热力学第二定律

5.1 引言

热力学第二定律也是在一一定的生产技术要求的基础上發展起来的。十九世紀初热机在工业上已起着重要的作用。但当时实际的热机的效率都还很低。因此如何能提高热机的效率成为迫切要求解决的问题。对于热机的种种改善也都使效率有些提高。但是热机的效率是否可以无限的提高?提高热机效率最有效的方法是怎样的?这些问题在当时是不知道的。卡諾第一个研究了各种热机的普遍特点。他提出了关于消耗由热庫取得热量而得到功的问题。他达到的結論是在卡諾热机(上章已講过的卡諾循环)的循环过程中,如果低温热庫温度高于绝对0度就不可避免由高温热庫吸取的热量将有一部分必然的要傳遞到低温热庫去,也就是說热机的效率必然要小于1。卡諾(1824)的研究給热力学第二定律的發現鋪平了道路,到克勞修斯(1850年)和开耳芬(1851年)才各自独立的建立了第二定律的說法。

热力学第二定律和第一定律都是建立在实验基础上的。第一定律告訴我們自然界的一切变化都服从能量守恒和轉变定律的。但是是否任何不違反第一定律的变化过程都能实现呢?我們举下面两个簡單的过程为例。

1. 当两个温度不同的物体發生热交换时,根据第一定律(就是能量守恒定律),在物体并不作功的情况下只要一个物体所放出的热量等于另一物体所吸取的热量。第一定律并不指出热量只能从較热物体轉移到較冷物体,但事实上热量却只能自發地从較热物体轉移到較冷物体,如果要它作相反的轉移則必須应用輔助机构。

2. 重量为 M 的石塊在离地高度为 h 下具有势能 Mgh 。当它下墜的时候,它的势能轉变为动能,而在和地面碰撞之前一刹那,它的

动能达到最大值(这时它的势能等于0)。与地面碰撞后,石块的动能消失,但这时出现等量的热量使石块和其接触的地面变热。当然在这里能量守恒定律是满足的。然而如果发生相反的现象,就是说落在地面上的石块忽然从周围媒质吸取热量,转变为石块的动能使石块重新升到原来的高度 h ;那么这样的过程并不与第一定律相矛盾,但是我们知道这样的假想过程是不可能的。

由上述例子可见,热力学第一定律并不指出自然界过程进行的方向,而自然界过程的进行却有它的方向性。

热力学第二定律是自然界的重要实验定律。此定律指出热力学过程进行的方向,确定循环过程中热量转变为机械功的最大可能极限,并可能作出温度的严格定义。

5.2 可逆过程与不可逆过程

因为自然界的過程有方向性,就是说它只能向一方向进行而不能向相反方向进行,所以我们称这种自然界过程为不可逆过程,但是为了建立热力学第二定律,我们必须对不可逆过程作出明确的定义而同时也作出可逆过程的明确定义。

上文所说自然界的過程只能向一方向进行而不能向反方向进行的意义,并不是指例如一个热力系只能从平衡态1转变到平衡态2但不能从平衡态2反过来转变到平衡态1。要知道当一个热力系从平衡态1转变到平衡态2时,周围与此热力系有关的物体也可能发生变化。如果我们能使热力系再从平衡态2回复到平衡态1而且同时也使周围各个有关物体都完全恢复原状,那么我们称热力系平衡态1转变到平衡态2的过程为可逆过程,在使热力系和它的周围有关物体恢复原状时,我们可以利用种种方法如力学的、热学的、电学的、化学的,等等。如果在热力系从平衡态1到达了平衡态2之后,我们用尽方法不可能再使热力系回复原始状态1而同时也使周围物体恢复原状,例如使热力系回复到状态1则周围物体要有变化,使周围物体恢复原状则热力系本身不能回复,等等。那么我们说热力系

从平衡态 1 到平衡态 2 的过程是不可逆过程。

我们可以举两个例子来说明不可逆过程：

1. 摩擦生热是不可逆过程 我们想象热力系是一个单摆封闭在具有绝热壁的匣子中振动, 开始状态是摆和匣内空气的温度都是 T_1 而摆以振幅 α 在空气中振动(圖 5-1)。由于摆锤与空气的摩擦和悬线与钩子的摩擦, 振动逐渐停止而空气的温度逐渐升高, 最后达到了振动停止而摆和空气的温度升高到 T_2 的最后状态, 这时我们不可能不依靠外界的帮助再使摆振动起来并使空气温度回到 T_1 , 就是说使热力系回复初始状态。如果我们引入冷物体使空气和摆的温度回到 T_1 而同时拨动摆锤使仍以振幅 α 振动, 那么冷物体得到了热量而人损失了能量, (拨动摆锤), 这就是周围物体有了变化。

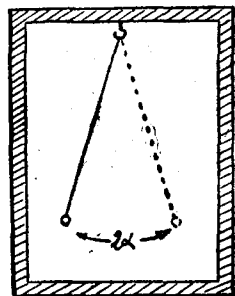


圖 5-1

2. 气体向真空膨胀是不可逆过程 气体向真空膨胀的过程可以想象如下。假定有体积为 V_2 的圆筒分为两部份, 一部份(体积为 V_1) 容有气体而另一部份则为真空。圆筒的壁由绝热套组成, 惟底部除外。圆筒上面由固定的绝热活塞封闭(圖 5-2)。

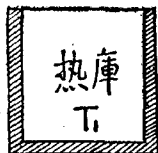
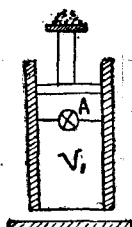


圖 5-2

把圆筒放在绝热板上而开启阀 A , 气体将从 V_1 向真空膨胀同时不作外功也不从外界吸收热量。当膨胀过程終了之后, 气体到达新的平衡态。这样, 热力系的初始状态是 p_1, V_1 而它的最后状态是 p_2, V_2 。在我们的例子中热力系可以不与外界交换热量和功而从状态 p_1, V_1 转变到状态 p_2, V_2 。但是, 因为气体只能自发膨胀而不能自发缩小, 所以在气

子中热力系可以不与外界交换热量和功而从状态 p_1, V_1 转变到状态 p_2, V_2 。但是, 因为气体只能自发膨胀而不能自发缩小, 所以在气

体到达平衡态 p_2, V_2 后, 不可能再使它在与外界交换热量和功的情形下回复到初始状态 p_1, V_1 。因此, 这个过程是不可逆过程。

当然, 我们并非完全不可能使气体回复初始状态, 不过为此必须放松活塞, 在其上面加重物使将活塞下压, 且这时气体的温度将因压缩而上升, 所以必须把圆筒放在温度和气体的初始温度相同的热库上, 使热库从气体吸取热量以维持气体的温度。这样, 当活塞下压到原来体积 V_1 时, 我们的热力学系又回复初始状态 p_1, V_1 (温度为 T_1)。但在这里重物因下降而损失势能, 热库因吸收热量而获得内能, 这就是说周围物体发生了变化, 所以过程还是不可逆。

其他如热传导, 扩散, 蒸发等都可以作为不可逆过程的例子。

5.3 可逆过程与似静态过程的关系

由于在热力学中所谓一个热力学系与它的周围物体发生相互作用的意义, 就是指热力学系和周围物体交换热量和交换宏观功; 因此在可逆过程中需要热力学系从状态 1 转变到状态 2 后仍能从状态 2 回复到状态 1 并使周围物体也恢复原状的意义, 就是指出热力学系从状态 1 转变到状态 2 时向各个周围物体所取的 (按代数的意义) 热量或功, 应该在从状态 2 回复到状态 1 时仍把所取的热量 and 功分别还给各个周围物体并且原物 (热量和功应视为不同的物) 归原主的意思。我们已知在似静态过程中, 热力学系在过程的每一阶段总是处于临时的平衡态, 就是说, 在每一阶段中热力学系的压力和温度常常与外界的压力和温度相平衡。这样, 热力学系在每一阶段可以膨胀也可以压缩, 可以从外界吸收热量也可以放出热量给外界, 这就是说过程的每一阶段是可逆的。因此, 当热力学系经过似静态过程从状态 1 转变到状态 2 之后, 我们必然可以使它沿原来的途径颠倒地从状态 2 回到状态 1 并使周围物体都恢复原状。由此可见似静态过程必然是可逆过程。

现在我们反过来问, 可逆过程是否必须为似静态过程呢? 或者说, 可逆过程是否必须颠倒沿原来途径回复到初始状态才能使周围

物体也恢复原状呢?为了回答此问题,我们先要证明一个定理,此定理指出可逆过程的任一阶段必须仍是一个可逆过程,也就是说如果过程的任何阶段是不可逆的话,那么整个过程必然不可逆。今图 5-3 中表示一个可逆过程 $ABCD$ 而 BC 代表过程中的一个阶段。因为 $ABCD$ 是可逆过程,所以热力系在从状态 A 转变到状态 D 后,必能沿某一途径,例如 DEA , 回复到初始状态 A 并使周围物体也恢复原状。因为过程 DEA 使热力系从状态 D 转变到状态 A 后,热力系仍可沿 $ABCD$ 回到状态 D 并使周围物体恢复原状,所以过程 DEA 也是可逆的。现在假定在可逆过程 $ABCD$ 中阶段 AB 和 CD 都是可逆的而只有对阶段 BC 存在着疑问,那么由于 CD , DEA 和 AB 都是可逆的,所以 B 和 C 必然代表热力系的两个平衡态而且热力系从 B 转变到 C 后也能沿 $CDEAB$ 回复到原状态 B 并使周围物体恢复原状。所以阶段 BC 也是可逆的。但因 BC 是任意选取的阶段,因此证明了上述定理。

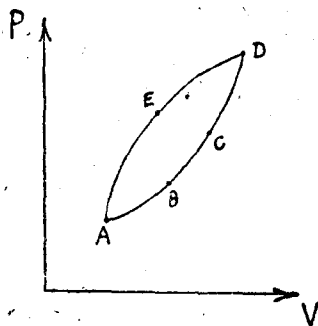


图 5-3

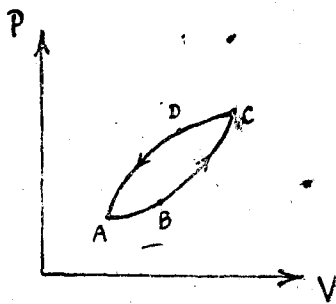


图 5-4

证明了 this 辅助定理后,我们可以回答上面所提的问题。设在 $p-V$ 图中以 ABC 代表热力系从状态 A 到状态 C 的过程(图 5-4)如果我们可以使该热力系再从 C 沿 CDA 回到 A , 那么因为闭合曲线(在这里曲线各点的压强代表外压强)所围的面积不等于零,所以按照功的图示法热力系在此往返过程中必然要作正功或负功,因此

热力系也要放出或吸收热量(因为热力系的内能是态函数,所以維持

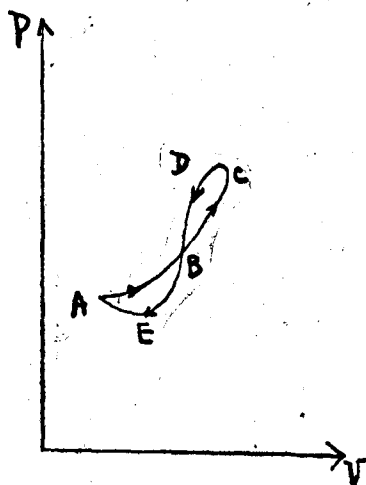


圖 5-5

不变), 由此可見周圍物体必然要發生变化而 ABC 不能作为可逆过程。

又如果我們可以使該热力系再从 C 沿 $CDBEA$ 回到 A (圖 5-5), 那么按照功的圖示法热力系在此往返过程中所作的正功和負功相抵消(假定面积 AEB 与面积 BCD 相等), 因此热力系不作功也不吸收热量, 似乎可以使周圍物体恢复原状而令过程 ABC 成为可逆。但在过程 ABC 中的阶段 BC 在由 C 回复到 B 时将作功而使周圍物体有所变化, 因此, 与圖 5-4 所示的意义一

样, 阶段 BC 是不可逆过程。由此依照上述輔助定理, 整个过 ABC 也不可能为可逆过程。

由上述的思考方法类推, 不难看出, 为了使热力系在从状态 A 轉变到状态 C 后, 再能回复状态 A 并使周圍物体恢复原状, 也就是說为了使过程 ABC 成为可逆过程, 必須能够使热力系顛倒地沿原来途徑回到状态 A 。但是, 这样必須热力系在全部过程中内压强与外压强相等, 并且温度也与外界的温度相等, 就是說經常处于平衡态。由此可見, 可逆过程也就是似靜态过程。

从上文的思考看来, 可逆过程实际除了沿原途徑回到初始状态以外, 并无其他可以使热力系回复初

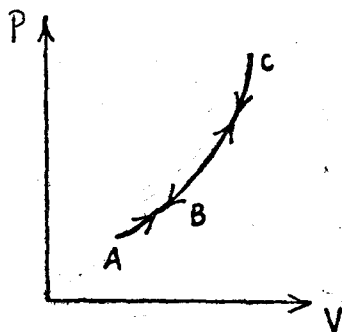


圖 5-6

始状态而且令周圍物体恢复原状的途徑。因此, 把可逆过程规定为

(1) 可以颠倒地沿原来途径回复初始状态。或(2) 可以沿任何途径回复初始状态并使周围物体恢复原状, 实际上并无不同。然而在文辞意义上, 不可能沿原来途径回复的含义并不否定沿其他途径回复原状的可能性。因此, 为了强调不可逆过程的单方向性, 必须把它的定义理解为按照上文(2) 所规定的意义。

5.4 循环过程

在叙述第二定律之前我们再回顾一下上章所讲过的循环过程, 因为循环过程中热力系的状态经过一系列变化而最后仍回到原状态, 所以在经循环过程以后, 热力系的内能必然没有变化。(内能为态函数) 循环过程在表示热力系状态变化的图中必然得到一条闭合曲线。例如热力系是由参数 p 、 V 、 T 所表征时。则在 p - V 图中循环过程为一条闭合曲线, 如果是在其他情形中的热力系(如第三章所讲的)。例如考虑到物体的表面张力作用的热力系, 可用参数 σ 、 A 、 T 等参数表示, 则体系的循环过程在 σ - A 图中也必为闭合曲线。如果是用参数 E 、 P 、 T 表示的电解质的体系, 则体系的循环过程在 E - P 图中也必为闭合曲线。其他热力系情况类推, 此处不必一一写出了, 总之在示功图中都得到闭合曲线, 而在此过程中所作的功可用闭合曲线所包围的面积表示。因此在循环过程中总有作功(不论是正功或负功), 所以在一循环过程之后热力系总是恢复原状态、它的内能不变、但是周围物体必然发生变化的这是所有的循环过程所共有的特征。

循环过程的研究是有着重要的实际意义的, 因为我们从第一定律已经知道, 在某过程中某些物体从外界吸取了热量, 它的内能发生变化, 并同时对外作功, 这可以视为一个使热量转换为机械功的过程。那么我们在生产实际中也正是想尽方法来设计一些热机, 更有效的得到功, 这些热机中必须利用某种作功的物质, 通常称为工作物质(或可简称为工质) 要依靠工质由热库吸取热量, 利用工质的体积的膨胀而对外作功。但是很难设想工质在机器中无穷的膨胀下去,

例如活塞式的热机中,工質的最大体积要受到汽缸大小的限制,为了使热机連續不断工作,必須使工質定期的回到原状态,以便再一次吸热作功,周而复始。由此可見任何热机都要利用工質的循环过程才能不断得到功,因此我們就特別多的研究循环过程的性質,关于一些实际热机的循环将在下章中討論。

上章最末一节所討論的卡諾循环是一个理想的可逆循环,是不能在实际应用中实现的,但是这种理想的循环的理論上的研究是具有很重要的意义的,因为由于这方面的研究建立了基本的原理。由此更进一步發展得到一系列重要的概念和結論。对热力学的發展是起着很重要的作用的。就是实际热机中的工質的一切状态变化等都服从这些規律的,另一方面卡諾循环的效率的研究对于提高热机的效率問題上也有重要的指导意义的。这些在以后几章中将可更清楚的看出的。

5.5 第二定律的各种說法及其等效性

热力学第二定律的說法有两种,一种是湯姆孙(就是开耳芬)的說法,这种說法說明不可能构造一种周期性作用的机器,使它从一个单独热源吸取热量,把所取热量全部轉变为宏观功而不使周圍其他物体發生任何变化。

所謂周期性作用的机器,就是說机器中的工作物質將作循环,因此工作物質在作循环的結果中并不經歷任何变化,因而也不消耗自己的能量,它只是依靠从热源吸取的热量来作功。如果可以构造这样的机器的話,那么我們可以使它和海洋的水相接触而由海洋取热量来作功。由于海洋中大量的水具有巨大的能量,因此这种机器够得上称为永动机,就是所謂第二类永动机,它的构造并不与热力学第一定律相矛盾。但是,实验指出这种构造是不可能的,所以第二定律的湯姆孙說法也可理解为第二类永动机的不可能性。

根据湯姆孙說法的意义,我們可以把热源和受功机构 B (圖 5-7) 作为一个热力系,而循环机构 C 就是該热力系把热量轉变为功

但自身并不留存变化的外界帮助者。由此可见，汤姆孙的说法就是指出热量转变为功过程，是不可能自发地进行的。为了说明过程的不能自发进行，我们只能用循环机构来帮助它：如果帮助了可以进行的话，就是说过程可以自发进行；如果帮助了仍不能进行的话，那么过程不能自发进行，另一方面，按照这样的理解，不难知道如果不，用循环机构而用不循环机构来帮助，那么从单独热源吸取热量把它全部转变为功并无任何不可能性，因为在这里帮助的外界物体在帮助后本身将有变化，例如在上章中所讨论的理想气体等温膨胀过程，就是从单独热源吸取热量而使它完全转变为宏观功的过程。

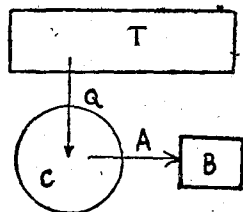


图 5-7

第二定律的另一种说法是克劳修斯的说法。这种说法表明热量不可能自发地从温度较低的物体转移到温度较高的物体。我们不可把克劳修斯的说法单纯地了解为热量不可能依靠热传导自发从较冷物体转移到较热物体，这样的理解过于简单而不可从它推出广泛的物理结论，上文已经说过，所谓自发过程并非绝对不需要外界帮助而

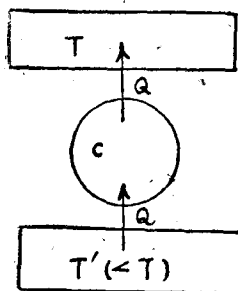


图 5-8

只要帮助的物质在帮助之后恢复原状；因此，克劳修斯的说法就是指不可能设计任何方式的循环过程，使这过程能从较冷热库吸取一些热量 Q ，把它转移到较热热库而其他周围物体并无任何变化，克劳修斯的说法也就是指出热量从温度较低的物体转移到温度较高的物体必须周围帮助而且帮助中周围物体必然要变化，例如设我们的热力学由两个温度不同 (T 和 T') 的热库组成， C 是用来帮助热量转移的循环机构 (图 5-8)，那么克劳修斯说法指出这种过程的不可能实现性。

汤姆孙与克劳修斯对于热力学第二定律的两种说法，看起来好

象是两种不同的说法,使我们可能误会第二定律应该包括汤姆孙和克劳修斯所说的两条定律,其实,这两种说法在物理意义上是等效的,我们只要用任一种说法已经足够,现在我们将证明它们的等效性。

为了证明汤姆孙说法与克劳修斯说法等效,我们只须证明汤姆孙说法包括克劳修斯说法并且反过来克劳修斯说法也包括汤姆孙说法。

所谓汤姆孙说法包括克劳修斯说法的话,就是说如果汤姆孙的说法是正确的,那么克劳修斯的说法也一定正确。我们应用反证法。就是我们问,如果克劳修斯说法不正确,汤姆孙说法是否有正确的可能性?如果我们证明了在克劳修斯说法不正确的情形中,汤姆孙说法

也一定不正确,那么既然现在汤姆孙的说法是正确的,所以克劳修斯说法不能不正确,也就是一定要正确,现在我们作出这个反证法。假定克劳修斯说法不正确,我们可以用一个循环机构 C 使它在每一循环中从低温热库 B 吸

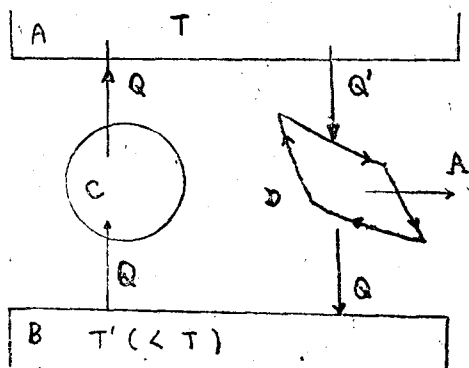


图 5-9

取热量 Q 而把这热量 Q 转移到高温热库 A (图 5-9)。那么根据上章所述的卡诺循环,我们一定可以采用一个作卡诺循环的机构 D 使在这两个热库之间工作,并使 D 在每一循环中从高温热库 A 吸取热量 Q' ($Q' < Q$), 作出正功 A 而把热量 $Q = Q' - A$ 给与低温热库 B , 这样的循环机构 D 并不违反汤姆孙的说法而是可以做到的,现在调整循环机构 D 和 C 使它们具有同样循环周期,那么不难看出 D 和 C 合并起来可以作为一个复合循环机构。由图 5-9 可以知道,当此复合机构作一个循环时,它只从高温热库 A 吸取了热量 $Q' - Q$ 而把这热量全部转变为机械功 A ($A = Q' - Q$)。因此,复合机构 C 和 D 与低

温热庫 B 在这里都只起着帮助而最后仍回复原状的作用, 这就是說, 热量 $Q' - Q$ 的全部轉变为功而周圍物体并未变化, 这样湯姆孙的說法变为不正确, 由此証明了湯姆孙說法包括克劳修斯說法。

同样, 为了証明克劳修斯說法包括湯姆孙說法, 我們只須反証在湯姆孙的說法不正确的情形中, 克劳修斯的說法也一定不正确, 为此我們假定湯姆孙說法不正确而可以用一个循环机构 C 使它在每一循环中从一个单独热源 A 吸取热量 Q , 并把全部热量 Q 轉变为机械功 A (圖 5-10), 这样, 我們可以利用可逆卡諾循环中的逆循环构成另一循环机构 D , 把循环机构 C 所輸出的功 A 加入 D 而令 D 在每一循环中

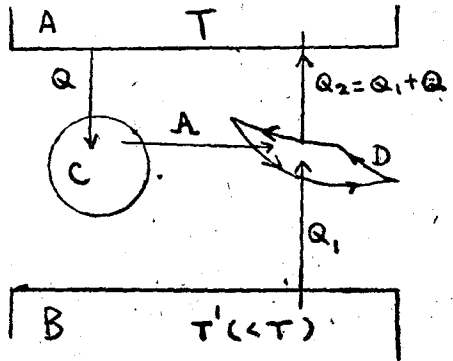


圖 5-10

从另一溫度較低的热庫 B 吸取热量 Q_1 , 而把热量 $Q_1 + A = Q_1 + Q = Q_2$ 轉移到原来的热源 A (圖 5-10)。因为現在的循环机构 D 有功輸入, 所以 D 的作用并不違反克修斯的說法。但是, 当 D 和 C 有同样循环周期时, 我們可以把 C 和 D 并合成为一个复合循环机构, 并且由圖 5-10 可以看出, 当这个复合机构完成一个循环时, 它从低温热庫 B 吸收了热量 Q_1 而把同样多少的热量 $Q_2 - Q = Q_1 + Q - Q = Q_1$ 轉移到溫度較高的热庫 A , 这就是說克劳修斯說法不正确, 由此可見, 如果湯姆孙說法不正确的話, 那么克劳修斯說法也一定不正确, 也就是克劳修斯說法包括了湯姆孙的說法。这样, 我們証明了这两种說法的等效性。

5.6 卡諾定理

从上节所述的热力学第二定律, 我們可以証明下面的定理, 一切在同一發热器与同一冷却器之間依照可逆卡諾循环工作的可逆热机

都具有相等的效率，与机器的结构及作循环的工作物质并无关系。在同样情形下，依照不可逆卡诺循环工作的不可逆热机的效率，必然小于可逆热机的效率。这个定理叫做卡诺定理。

我们假定有两座在同一发热器和同一冷却器之间依照可逆卡诺循环工作的可逆热机 I 和 II 。令两热机从发热器所吸取的热量都是 Q_1 ，而放给冷却器的热量则对于热机 I 是 Q_2 及对于热机 II 是 Q'_2 ；那么热机 I 和热机 II 的效率 η 和 η' 分别为

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (I) \quad \eta' = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} \quad (II).$$

如果效率 η 与 η' 不等，那么 Q_2 与 Q'_2 也不等，例如倘 $\eta' > \eta$ 则 $Q'_2 < Q_2$ 。但这就是说，热机给与冷却器的热量较少而所作的正功较大。我们可以证明这是不可能的。因为两热机都是可逆的，所以我们可以使热机 II 沿顺方向工作，就是使它的工作物质按第四章图 12 所示的卡诺循环方向 $I-2-3-4-I$ 。（顺时针方向）工作，而使热机 I 沿反方向工作，也就是使它的工作物质按第四章图 12 的反方向 $I-4-3-2-I$ （反时针方向）作卡诺循环，这样，我们将得如下的结果。

1. 当热机 II 完成循环时，它从发热器吸取热量 Q_1 而放给冷却器热量 Q'_2 。结果，而此循环中输出的正功循环在 $p-V$ 图上所围的面积。由于体系回复到初始状态，它的内能不变，所以此功应该等于 $Q - Q'_2$ 。

2. 当热机 I 完成卡诺逆循环时，它从温度为 T_2 的冷却器吸取热量 Q_2 而把热量 Q_1 给与温度为 T_1 的发热器。体系在这里也回复初始状态而内能不变，所以为了使热机 I 完成逆循环必须输入等于 $Q_1 - Q_2$ 的功。

但是把热机 I 和热机 II 并合起来说，那么它们从发热器所吸取的热量（按照代数的意义）为 0，又因 $Q_2 > Q'_2$ ，它们从冷却器所吸取的热量不等于 0 而是等于正值 $Q_2 - Q'_2$ 。同时它们所作的功也不等于 0 而是等于

$$Q_1 - Q'_2 - (Q_1 - Q_2) = Q_2 - Q'_2,$$

也等于正值。

由此可见,如果把热机 I 和热机 II 并合为一个复合热力系,那么在这个复合热力系作一个循环的结果中,冷却器放出了热量 $Q_2 - Q'_2$ 并且完全转变为机械功,发热器在这里不过起着最后并无变化的帮助作用。但是,这显然与第二定律的汤姆孙说法有矛盾。因此, $Q'_2 < Q_2$ 是不合理的,只可能是 $Q'_2 = Q_2$ 或 $Q'_2 > Q_2$ 。

然而如果 $Q'_2 > Q_2$, 那么 $\eta > \eta'$, 我们和上文一样也可以证明这是不可能的。事实上,因为两热机都是可逆的,我们只要令热机 I 作顺卡诺循环而令热机 II 作逆卡诺循环,那么可以完全和上文一样地证明 $Q'_2 > Q_2$ 和 $\eta > \eta'$ 为不合理,由此推出,一切作可逆卡诺循环的可逆热机都有相等的效率 $\eta' = \eta$ 。

现在,我们证明卡诺定理的第二部份。就是在同一发热器和同一冷却器之间依照不可逆卡诺循环工作的不可逆热机的效率 η' , 必然小于可逆热机的效率 η 。为此我们仍假定有两座按照卡诺循环工作的热机,但令热机 I 是可逆的而热机 II 是不可逆的,仍和上文一样,假定两热机从发热器所吸取的热量都是 Q_1 而热机 I 和热机 II 给与冷却器的热量分别为 Q_2 与 Q'_2 。热机 I 和热机 II 所作的功各等于 $Q_1 - Q_2$ 与 $Q_1 - Q'_2$ 。由于在这里只有热机 I 是可逆的,我们也只能使热机 I 沿逆卡诺循环工作,使它从冷却器吸取热量 Q_2 , 输入功 $Q_1 - Q_2$ 而把热量 Q_1 给与发热器。和上文的证明一样,如果把两热机并合成为一个复合循环机构,而要遵守第二定律的话,那么功 $Q_1 - Q'_2$ 不能大于 $Q_1 - Q_2$ 也就是 Q'_2 不能小于 Q_2 , 因此

$$\eta' = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} > \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \eta,$$

由此可见,我们只能有 $\eta' = \eta$ 或 $\eta' < \eta$ 。

因为热机 II 是不可逆热机,所以我们不可能使它作逆卡诺循环而推出 $\eta' < \eta$ 的结论。然而如果 $\eta' = \eta$, 那么 $Q'_2 = Q_2$ 。这样,当由热机 I 和热机 II 并合成的复合循环机构完成循环时,发热器放出热量 Q_1 也同时吸收热量 Q_1 , 冷却器获得热量 Q_2 也同时放出热量 Q_2 ,