# 严格证明克劳修斯等式的一种可行方法

郑卜凡　　吴　昊

（武汉大学物理科学与技术学院　　湖北 武汉　430072）

（收稿日期：2022－05－26）

摘　要：论述了一种从数学上严格证明克劳修斯等式的新方法，指出可逆循环热温比积分的数学实质是第二类曲线积分，并通过格林公式和能态方程证明了克劳修斯等式，最后指出了克劳修斯熵的引入数学上等价于寻找到一个合适的积分因子.

关键词：克劳修斯等式；曲线积分；能态方程；可逆过程

克劳修斯等式是热力学中的一个基本方程，可以由它导出热力学中重要的态函数——熵.当今热学的教科书中普遍的证明方式是使用等温线和绝热线将任意的可逆循环分割为无穷多个无限小卡诺循环，然后将这些循环叠加后等效为原循环，从而证明原等式[1,2].这个证明物理图像非常清晰，证明过程简洁直观，但也有对其在数学上是否严谨的讨论[4,5].本文从克劳修斯等式的物理学本质，即热力学第二定律出发，指出克劳修斯等式对应于第二类曲线积分，在数学上严格地证明了这个等式.

## 1　克劳修斯等式新理解

### 1.1　克劳修斯等式

众所周知，对于任意可逆循环克劳修斯等式表达式为

$$\oint \frac{đQ_r}{T} = 0 \tag{1}$$

笔者认为等式左边的可逆循环热温比积分的数学本质应该是对某一闭合路径的第二类曲线积分，克劳修斯等式从数学上可以理解成在可逆过程中“曲线积分与路径无关”.根据这一点便可以定义一个态函数，其物理实质便是克劳修斯熵.

### 1.2　克劳修斯等式与曲线积分的联系

考虑一个无摩擦的准静态过程，也即可逆过程.利用热力学第一定律，我们可以将式(1)左边改写成

$$\oint \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}{T} \tag{2}$$

采用 $p$ 和 $V$ 作为独立的状态参量表示其他所有状态量，即 $T = T(p, V)$，$U = U(p, V)$，这里可以省略偏导运算中表示不变量的下标且不引起歧义.求出式(2)中的全微分 $\mathrm{d}U$ 后我们得到要证明的等式

$$\oint \frac{1}{T}\left(p + \frac{\partial U}{\partial V}\right)\mathrm{d}V + \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial p}\mathrm{d}p = 0 \tag{3}$$

不难看出，这就是对坐标的曲线积分，即第二类曲线积分，只不过这里的坐标是 $p-V$ 而不是 $x-y$.要证明克劳修斯等式，等价于证明式(3)的正确性，也就是说我们要证明下面的曲线积分与积分路径无关

$$\int_L \frac{1}{T}\left(p + \frac{\partial U}{\partial V}\right)\mathrm{d}V + \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial p}\mathrm{d}p \tag{4}$$

## 2　克劳修斯等式的新证明

根据格林公式[3]，曲线积分 $\int_L P\,\mathrm{d}x + Q\,\mathrm{d}y$ 与路径无关当且仅当 $P$ 与 $Q$ 之间满足 $\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} = 0$.依据式(4)做如下推演

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial p}\right) - \frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{T}\left(p + \frac{\partial U}{\partial V}\right)\right] =$$

$$-\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial V}\frac{\partial U}{\partial p} + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial p \partial V} + \frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial p}\left(p + \frac{\partial U}{\partial V}\right) -$$

作者简介：郑卜凡(2004－　)，男，在读本科生.

通讯作者：吴昊(1979－　)，男，博士，副教授，主要从事宽禁带半导体材料与器件研究.

$$\frac{1}{T}\left(1+\frac{\partial^2 U}{\partial p\partial V}\right)=\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left[p+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right]-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V-\frac{1}{T} \tag{5}$$

为了后续的推导中不引起歧义,已为上式中的偏导数加上了下标.由偏导数的链式法则,我们很容易得到下面的几个关系式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=1 \tag{8}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{9}$$

将式(7)、(8)代入式(5)化简后得到

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial p}\right)-\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{T}\left(p+\frac{\partial U}{\partial V}\right)\right]=\frac{1}{T}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{-1}\left[p+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\right]\right\}-\frac{1}{T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V+1\right] \tag{10}$$

从数学上看,式(10)已无法再进一步化简,原因是克劳修斯等式的本质是一条物理规律,它来源于卡诺定理,或者说其本质来源于热力学第二定律.热力学第二定律有很多形式,我们可以使用它的一个推论,即能态方程[6]

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p \tag{11}$$

来得到偏导数之间的一个补充关系式.

需要特别说明的是,卡诺定理的本质是热力学第二定律,然而能态方程是可以直接使用卡诺定理导出的[1,7],而且导出的过程以及卡诺定理本身,完全不依赖于克劳修斯等式,从热力学第二定律可以自然地得出卡诺定理,进而导出能态方程,所以这里并没有出现所谓的循环论证,我们对克劳修斯等式的证明在物理本质上还是一样来源于热力学第二定律,只是在数学上更加严谨.

将式(11)代入式(10),化简后得到

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial p}\right)-\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{T}\left(p+\frac{\partial U}{\partial V}\right)\right]=\frac{1}{T}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{-1}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\right]\right\}-\frac{1}{T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V+1\right]=\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{-1}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V\right] \tag{12}$$

再利用式(9)可以得到

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial p}\right)-\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{T}\left(p+\frac{\partial U}{\partial V}\right)\right]=0 \tag{13}$$

综上所述,根据格林公式,我们确实证明了积分式(4)的结果与路径无关,也即证明了克劳修斯等式(1).我们的证明过程中,只限定了讨论范围是可逆过程,由于卡诺定理并不依赖于工质,其导出的能态方程对任意气体都成立,热力学第一定律作为基本方程对任意气体也成立.所以,克劳修斯等式适用于任何气体的任意可逆循环过程.

最后,从数学上来看,曲线积分与路径无关等价于存在某一态函数,这一态函数正是$\frac{đQ_r}{T}$的原函数,所以我们可以直接利用这一等式建立克劳修斯熵的概念.

## 3　克劳修斯等式的再理解

从我们的证明,可以对克劳修斯等式进行一个新的理解.在热学中常说吸放热和做功是一个过程量,不是通常意义下的微分[1-2].这在数学上被称为非恰当微分[8],与恰当微分相对应,指的是某一个函数积分的结果是与选取的路径有关的,无法与任何一个函数的全微分相对应.比如下面的式(15),沿任一闭合路径积分值为零,所以是恰当微分,其原函数为

$$z=xy+C \tag{14}$$

但式(16)显然就不是恰当微分了.

$$\mathrm{d}z=y\mathrm{d}x+x\mathrm{d}y \tag{15}$$

$$đz=y\mathrm{d}x-x\mathrm{d}y \tag{16}$$

对于非恰当微分,如果乘以某个积分因子,可以变为恰当微分,如式(16),变为$\frac{đz}{y^2}$就是一个恰当微分,$\frac{1}{y^2}$便是熟知的积分因子.

同理，在热力学中，内能的改变量 $\mathrm{d}U$ 是恰当微分，元功 $p\mathrm{d}V$ 是非恰当微分，但是由于体积是系统的一个态函数，所以通过式(17) 我们得到了一个恰当微分，积分因子是$\frac{1}{p}$.

$$\frac{đW}{p}=\mathrm{d}V \tag{17}$$

更近一步，由热力学第一定律得到的可逆过程吸放热量

$$đQ_r=\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V \tag{18}$$

也是非恰当微分，但是克劳修斯等式正是为上式中的 $đQ_r$ 找到了一个对应的积分因子$\frac{1}{T}$.即式(19)

$$\frac{đQ_r}{T}=\frac{\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V}{T}=\mathrm{d}S \tag{19}$$

得到了一个恰当微分，本文也就是从数学上结合热力学定律严格证明了选取的积分因子的正确性.

## 4　总结

本文利用热力学第一定律将克劳修斯等式改写为第二类曲线积分，从而突出了克劳修斯等式的数学实质是某一第二类曲线积分与路径无关，并利用格林公式、能态方程以及状态参量偏导数之间的联系从数学上严谨证明了曲线积分式(4) 确实不依赖于积分曲线的选取，从而证明了克劳修斯等式.在数学上，引入克劳修斯熵的过程也可以看作是为一个非恰当微分找到了一个合适的积分因子，求得的原函数便可作为系统的一个新的态函数.

笔者认为，这个证明方式虽然对物理图像并未做过多强调，但是在数学上更加严格，在热学教学中能让学生们更加体会到数学与物理学之间的紧密联系，让学生在学习物理的同时，自发地思考公式背后在数学上的联系，多多思考物理学中使用的数学的严谨性和可行性.

针对大多数热学课本上关于此定理的证明，是否是严谨的，也有很多不同意见[4-5].本文从数学上来说严谨性是毋庸置疑的，教师也当引导学生去发现基本定理证明中可以讨论的地方.

## 参 考 文 献


[1] 李椿，章立源，钱尚武，等.热学[M].3 版.北京：高等教育出版社，2015：151－152，153－156.

[2] 秦允豪.普通物理学教程热学[M].4 版.北京：高等教育出版社，2018：252－254.

[3] 齐民友. 高等数学[M].2 版. 北京：高等教育出版社，2019：208－224.

[4] 李品钧.关于克劳修斯等式证明的再讨论[J].物理与工程，2014，24(5)：64－65.

[5] 蒋小勤.关于“关于克劳修斯等式证明的再讨论”的讨论[J].物理与工程，2015，25(2)：74－77.

[6] 王玉梅，周俊敏.能态方程多种形式的证明[J].廊坊师范学院学报(自然科学版)，2009，9(4)：65－67.

[7] FEYNMAN R P，LEIGHTON R B and SANDS M.*The Feynman Lectures On Physics Vol*.1[M].北京：世界图书出版公司北京公司，2011：45.2－45.3.

[8] Ashley H.Carter.热力学与统计物理简明教程[M].北京：清华大学出版社，2007：88－89，393－399.


# A Practicable Way to Prove Clausius Equality Strictly


ZHENG Bufan　WU Hao

(School of Physics and Technology，Wuhan University，Wuhan，Hubei　430072)



**Abstract**：In this work，a vigorous mathematic proof of the Clausius equality is discussed.It is pointed out that the mathematical essence of the integral of heat－temperature ratio in any reversible cycle is the second type of curve integral. The Clausius equality can be proved in terms of Green′s formula and energy state equation.Moreover，we suggest that the introduction of Clausius entropy is mathematically equivalent to finding a suitable integration factor.



**Key words**：Clausius equality；curvilinear integral；energy state equation；reversible process