

[英] L. Pincherle 编

# 热力学题解

人 民 教 育 出 版 社

本书根据英国Pergamon Press Ltd. 出版的L. Pincherle 编《Worked Problems in Heat, Thermodynamics and Kinetic Theory for Physics Students》1966年第1版译出。全书共收集139个习题，每题都有较详细的解答。本书的引论部分包括常用的主要定义和公式，供解题时参考。

本书可作为高等院校理工科热力学课程的教学参考书。

本书由洪士服校订。

## 热力学题解

[英] L. Pincherle 编

陆金龄 译

\*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印刷

通县满庄装订厂装订

\*

开本  $850 \times 1168$  1/32 印张 4 字数 96,000

1980年11月第1版 1981年12月第1次印刷

印数 00,001—26,500

书号 13012·0542 定价 0.38 元

## 序

多年来, 作者为攻读“物理学专门考试”第一部分的伦敦大学的学生开设了热学和热力学指导课。本书就来源于这些指导课。在指导课上讨论的题目, 有些是过去的考试题, 有些是学生们在学习中所遇到的问题。

本书收集了若干这样的题目, 并详细地作出了解答。同时, 附加了一个引论, 它包括主要的定义和公式, 以供参考。

由于本习题集是这样产生的, 所以它切实反映了上述考试的文件 II 中为本科目各部分所确定的重点。在其他大学重点很可能有所不同, 在工程学院和高等工业学校也肯定有不同的重点。

许多学生只有通过作习题, 了解到理论的作用和功效以后, 才能消化一门课程。这样的学生通过解答本书收集的习题, 并用题解核对他的答案, 来学会热力学原理, 要比他们仅仅钻研一本教科书, 或者反复阅读听课笔记更为合适。

编写这本习题集的理由就在于此。当然, 这本习题集只是作为普通教科书的一个补充, 要从教科书里去寻找习题集引论中所叙述的公式的证明, 并熟悉实验基础。M. W. 捷曼斯基(Zemansky)所著的《热学和热力学》(*Heat and Thermodynamics*)这本教科书的思想和观点对于习题的选择起了很大的指导作用。

习题的难易程度是不一致的。有些题很简单, 有少数题要动点脑筋。这样选题, 是希望学习能力很不相同的学生们都能受益。而且, 大家都有这样的经验, 即使很有才华的学生, 有时候也会在最简单的地方搞错。

习题的来源是多方面的。有些是自编的。不过, 多数题目是

选自伦敦大学的考题,或从考题中推衍出来的。为此,深切感谢伦敦大学评议会允许采用这些题目。当然,伦敦大学并不对题解负责。有些较深的题目是征得剑桥大学出版社的慨允后,取自该出版社出版的 A. B. 皮派德(Pippard)所著《卡文迪西经典物理习题》(*Cavendish Problems in Classical Physics*)一书。其他题目则来自捷曼斯基所著的教科书或是受该书启发而写出来的。承麦格劳-希尔图书公司 (McGraw-Hill Book Company) 允许采用这些题目,谨致谢意。

如蒙读者指出本书中的错误或给出更简便、更巧妙的解法,作者不胜感激之至。

L. Pincherle

于伦敦大学

贝德福 (Bedford) 学院

1965 年 7 月

# 目 录

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 序.....                         | i   |
| 引论——定义和公式.....                 | 1   |
| 习题.....                        | 29  |
| 一、温度的定义(1~2题) .....            | 29  |
| 二、气体定律(3~10题) .....            | 30  |
| 三、偏微分(11~16题) .....            | 35  |
| 四、热力学第一定律和热容量的定义(17~20题) ..... | 39  |
| 五、气体的绝热过程(21~26题) .....        | 41  |
| 六、热机(27~36题) .....             | 46  |
| 七、热力学第二定律和熵(37~56题) .....      | 51  |
| 八、焓和自由能(57~60题) .....          | 65  |
| 九、能量方程(61~65题) .....           | 67  |
| 十、 $TdS$ 方程(66~87题) .....      | 70  |
| 十一、焦耳和焦耳-汤姆孙效应(88~95题) .....   | 84  |
| 十二、相变(96~109题) .....           | 90  |
| 十三、功的表达式中具有两项的系统(110题) .....   | 97  |
| 十四、低温物理(111~114题) .....        | 98  |
| 十五、热传导(115~120题) .....         | 101 |
| 十六、热辐射(121~129题) .....         | 105 |
| 十七、固体比热容理论(130~131题) .....     | 110 |
| 十八、气体分子运动论(132~139题) .....     | 111 |
| 索引.....                        | 117 |

## 引论——定义和公式

**理想气体温标** 在定压气体温度计的情况下,

$$T = 273.16 \text{K} \lim_{p \rightarrow 0} (V/V_3), \quad (1)$$

其中  $V_3$  是在水的三相点时温度计中气体的体积,  $V$  是在温度  $T$  时的体积. 在定容气体温度计的情况下,

$$T = 273.16 \text{K} \lim_{p_3 \rightarrow 0} (p/p_3), \quad (2)$$

其中  $p_3$  是在水的三相点时温度计中气体的压力. 理想气体温标与绝对温标或开尔文温标一致. 摄氏(百分度的)温标

$$t = T - 273.15. \quad (3)$$

**热量** 是系统与外界之间仅仅由于温度差而交换的能量. 单位为焦耳. 其他单位: 尔格( $10^{-7}$  焦耳); 千瓦小时( $3.6 \times 10^6$  焦耳); 卡(4.185 焦耳); 英国热量单位(1055 焦耳).

**压力** 单位为大气压.  $1$  大气压  $= 1.01325 \times 10^6$  达因·厘米 $^{-2}$ , 或者尔格·厘米 $^{-3} = 1.01325 \times 10^5$  牛顿·米 $^{-2}$  或者焦耳·米 $^{-3} = 1.01325$  巴  $= 0.101325$  焦耳·厘米 $^{-3} = 0.02421$  卡·厘米 $^{-3}$ . 相反地,  $1$  卡·厘米 $^{-3} = 41.31$  大气压.  $1$  毫米汞高  $= 1333.2$  达因·厘米 $^{-2} = 1/760$  大气压.

**状态方程** 热力学坐标  $p$ 、 $V$ 、 $T$  中只有两个是独立的. 联系它们的关系式  $f(p, V, T) = 0$  叫做状态方程. 它是一个复杂的曲面. 垂直于温度轴作一些横截面, 就得到如图 1 所示的各区域. 如果横截面是垂直于体积轴作的, 则得到如图 2 所示的各区域(适用于在溶解时膨胀的单质)①.

---

① 其实, 图 1 和图 2 分别是曲面  $f(p, V, T) = 0$  在  $p$ - $V$  面上和  $p$ - $T$  面上的投影. ——译者注

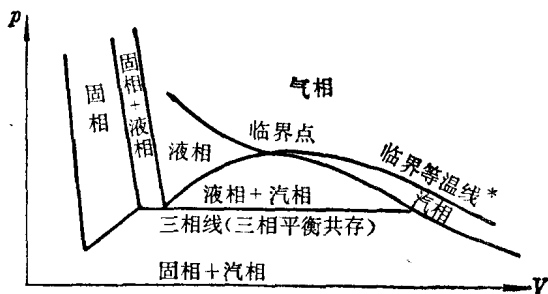


图 1 单质的相图(热力学坐标  $p, V$ )

\* 越过临界等温线时, 没有潜热, 也没有任何突变。临界等温线仅说明, 在它的上方, 只靠施加压力不可能使蒸汽液化

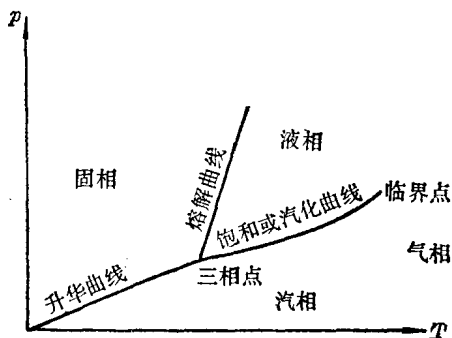


图 2 单质的相图(热力学坐标  $p, T$ )

### 气体的状态方程

$$pV = A + Bp + Cp^2 + \dots \quad (4)$$

$A, B, C, \dots$  (全是  $T$  的函数) 叫做第一, 第二, ……维里系数。也可以写成

$$pV = A \left[ 1 + \frac{B}{V} + \frac{AC + B^2}{V^2} + \dots \right]. \quad (5)$$

对于理想气体  $B = C = \dots = 0$ 。对于任何气体, 在  $B = 0$  时的温度叫做玻意耳温度。常数  $A$  对所有气体都一样, 并且根据式(1)和式(2),  $A$  与绝对温度成正比。所以对于 1 摩尔的理想气体有

$$pV = RT, \quad (6)$$

其中  $R = 8.314$  焦耳·摩尔<sup>-1</sup>·度<sup>-1</sup> = 1.986 卡·摩尔<sup>-1</sup>·度<sup>-1</sup> = 82.05 厘米<sup>3</sup>·大气压·摩尔<sup>-1</sup>·度<sup>-1</sup>。在标准状况下, 1 摩尔气体占有的体积是 22.415 升·摩尔<sup>-1</sup>。对于  $n$  摩尔:

$$pV = nRT. \quad (7)$$

对于  $n$  个分子:

$$pV = nkT, \quad (8)$$

其中  $k$  = 玻耳兹曼常数 =  $R/N = 1.3805 \times 10^{-16}$  尔格·度<sup>-1</sup>,  $N$  = 阿伏伽德罗数 = 1 摩尔中的分子数(对所有气体都一样) =  $6.023 \times 10^{23}$  个分子·摩尔<sup>-1</sup>。对于 1 克气体:

$$pV = RT/M \quad (M = \text{气体的分子量}). \quad (9)$$

对于  $x$  克气体:

$$pV = xRT/M. \quad (10)$$

量  $xR/M$  有时叫做“有效  $R$ ”(等于  $R$  乘以摩尔数), 在所有情况下理想气体的状态方程是

$$pV = R_{\text{有效}}T. \quad (11)$$

### 真实气体方程

范德瓦耳斯方程:

$$p = RT/(V-b) - a/V^2 \quad (1 \text{ 摩尔}). \quad (12)$$

底特里奇方程:

$$p = \frac{RT}{V-b} e^{-a/RTV}. \quad (13)$$

$a, b$  是常数.  $b$  与分子占有的总体积有关,  $a$  表示分子之间存在吸引力. 图 3 所示是由范德瓦耳斯方程给出的等温线. 在临界点  $(\partial p/\partial V)_T$  和  $(\partial^2 p/\partial V^2)_T$  为零. 临界压力、临界温度和临界体积为:

对范德瓦耳斯方程:  $V_c = 3b; T_c = 8a/27bR; p_c = a/27b^2$ .

对底特里奇方程:  $V_c = 2b; T_c = a/4bR; p_c = a/4e^2b^2$ .

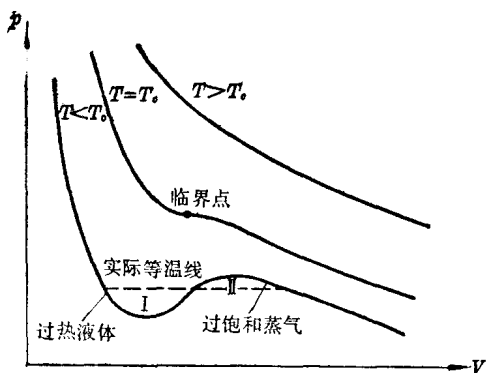


图3 蒸气的范德瓦耳斯等温线

对应态定律: 当  $p, T, V$  用  $p_c, T_c, V_c$  为单位时(约化变量), 同一个关系式  $F(p/p_c, T/T_c, V/V_c)$  对所有气体近似成立. 用约化变量表示的范德瓦耳斯方程是

$$p = 8T/(3V-1) - 3/V^2, \quad (14)$$

或 
$$a = 3, b = 1/3, R = 8/3. \quad (15)$$

(12)和(13)两式所给出的第二维里系数均为

$$B = b - a/RT, \quad (16)$$

于是玻意耳温度

$$T_B = a/Rb. \quad (17)$$

不仅对单相的化学系统(如气体), 而且对任何热力学系统都存在状态方程. 例如, 理想顺磁物质(非常稀薄的顺磁离子)的状态方程是

$$M = CH/T, \quad (18)$$

其中  $M$  是总磁化强度(总磁矩),  $H$  是所施加的磁场强度,  $C$  叫做居里常数(若每单位体积的磁化强度与  $H$  取有相同的物理量纲, 则  $C$  的单位为立方厘米  $\times$  度). 居里常数与物质的总量成正比. 通常可以用每克或每摩尔表示.

## 全微分

$$\text{若} \quad (\partial A / \partial y)_x = (\partial B / \partial x)_y, \quad (19)$$

$$\text{则} \quad dz = A(x, y)dx + B(x, y)dy \quad (20)$$

是一个全微分。这时它可以写成

$$dz = (\partial z / \partial x)_y dx + (\partial z / \partial y)_x dy \quad (21)$$

并可积分。于是，在任何两点 $(x_1, y_1)$ 、 $(x_2, y_2)$ 之间， $\int dz$ 的值是 $z(x_2, y_2) - z(x_1, y_1)$ ，与积分的路径无关。换句话说， $z$ 仅仅是系统状态的函数。

$$\text{有用的两个恒等式: } (\partial y / \partial x)_z = 1 / (\partial x / \partial y)_z, \quad (22)$$

$$(\partial x / \partial y)_z (\partial y / \partial z)_x (\partial z / \partial x)_y = -1. \quad (23)$$

例如，若膨胀系数定义为

$$\beta = V^{-1}(\partial V / \partial T)_p, \quad (24)$$

且等温压缩系数定义为

$$\kappa = -V^{-1}(\partial V / \partial p)_T, \quad (25)$$

则有

$$(\partial p / \partial T)_V = \beta / \kappa, \quad (26)$$

或 $(\partial p / \partial T)_V = \beta B$ ，其中 $B = 1/\kappa$ 是等温体积弹性模量。

已知一函数 $W$ （如内能或熵，等等）可以看作三个变量（如 $p$ 、 $V$ 、 $T$ ）的函数，三个变量中只有两个是独立的，当你想把描述 $W$ 的两个独立变量换成另外两个时，则下面两个公式是有用的：

$$(\partial W / \partial x)_y = (\partial W / \partial z)_y (\partial z / \partial x)_y, \quad (27)$$

$$(\partial W / \partial x)_y = (\partial W / \partial x)_z + (\partial W / \partial z)_x (\partial z / \partial x)_y. \quad (28)$$

**单元 单相系统** 考虑准静态过程时，状态是由两个独立变量确定的，它们可以是： $p, T$ ； $V, T$ ；或 $p, V$ 。

**功** 对于一个化学系统：

$$\delta W = pdV \quad (29)$$

(不是全微分); 若系统做功, 则其值为正. 在这里只考虑可逆的功.

对于一根被拉伸的线 ( $J$  = 张力,  $L$  = 长度),

$$\delta W = -JdL. \quad (30)$$

对于表面薄膜 ( $\Sigma$  = 表面张力,  $A$  = 面积),

$$\delta W = -\Sigma dA. \quad (31)$$

对于可逆电池 ( $Z$  = 电量,  $E$  = 电动势),

$$\delta W = -EdZ. \quad (32)$$

对于磁性物质,  $\delta W = -\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ . (33)

对于电介质 ( $\mathbf{F}$  = 施加的电场,  $\mathbf{P}$  = 总极化强度),

$$\delta W = -\mathbf{F} \cdot d\mathbf{P}. \quad (34)$$

(在最后三种情况中, 假定体积的变化可以忽略不计.) 如果有许多方式来做功, 那么, 上面提到的各种功就可以有几种同时出现在  $\delta W$  的表达式中; 例如, 对于一磁性物质, 若它的体积改变, 则有

$$\delta W = pdV - \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}. \quad (35)$$

用  $p, T$  作独立变量, 则

$$\delta W = pV(\beta dT - \kappa dp). \quad (36)$$

如果体积的变化可以忽略, 则用  $-J$ 、 $-\Sigma$  等等代替  $p$ , 并用  $L, A$  等等代替  $V$ , 对于化学系统建立的所有热力学表达式, 都适用于其他系统.

**内能** 存在一个热力学坐标的函数  $U$ , 它的末状态值  $U_f$  减去它的初状态值  $U_i$ , 等于该系统在从初状态  $i$  到末状态  $f$  的绝热过程中所作的功的负值:

$$U_f - U_i = -W_{i \rightarrow f}. \quad (37)$$

**第一定律** 若系统既可以绝热地从  $i$  变到  $f$ , 又可以非绝热地从  $i$  变到  $f$ , 则在这两种情况中, 系统所作的功不相同. 在非绝热过程中, 系统除了做功以外, 还通过其他途径来传递能量. 这额

外的能量定义为热量  $Q$  (若系统吸收热量, 则  $Q$  为正),

$$Q = U_f - U_i + W \quad (\text{热力学第一定律}) \quad (38)$$

$W$  和  $Q$  均取决于从  $i$  到  $f$  所经过的路径,  $\delta Q$  也象  $\delta W$  一样, 不是全微分.

$$\text{对于无穷小的变化} \quad \delta Q = dU + \delta W, \quad (39)$$

$$\text{例如对于化学系统} \quad \delta Q = dU + p dV, \quad (40)$$

$$\text{对于磁性物质} \quad \delta Q = dU - H dM^*. \quad (41)$$

**热容量 比热容** 若一系统吸收热量  $\delta Q$  时, 它的温度上升了  $dT$ , 则

$$\delta Q/dT \quad (42)$$

定义为该系统的热容量  $C$  (焦耳·度<sup>-1</sup>). 它取决于进行热交换的条件, 可以取任何正值或负值.

$$m^{-1} \delta Q/dT \quad (43)$$

是比热容  $c$  (焦耳·克<sup>-1</sup>·度<sup>-1</sup>);

$$(M/m) \delta Q/dT \quad (44)$$

是摩尔热容量. 我们始终用小写字母来表示比量 (specific quantity), 例如比容  $v$  (厘米<sup>3</sup>·克<sup>-1</sup>), 比内能  $u$  (焦耳·克<sup>-1</sup>).

例如: 根据式 (40), 一化学系统, 在体积不变时的热容量是

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v, \quad (45)$$

在压强不变时的热容量是

$$C_p = (\partial U / \partial T)_p + p (\partial V / \partial T)_p. \quad (46)$$

对于一个磁系统

$$C_M = (\partial U / \partial T)_M, \quad (47)$$

$$C_H = (\partial U / \partial T)_H - H (\partial M / \partial T)_H. \quad (48)$$

利用式 (28),

---

\* 当磁系统做功的表达式不用矢量式时,  $H$  是指所施加的磁场在磁化强度方向上的分量.

$$C_p - C_v = (\partial V / \partial T)_p [p + (\partial U / \partial V)_T]. \quad (49)$$

**理想气体的内能** 只是温度的函数(焦耳定律), 即

$$(\partial U / \partial V)_T = 0; \quad (50)$$

$$(\partial U / \partial p)_T = 0. \quad (51)$$

从而, 若理想气体经历一个自由膨胀, 在这个自由膨胀中既没有做功也没有热交换, 则它的温度不变. 根据式(49)和(50), 对于理想气体

$$C_p - C_v = R_{\text{有效}}, \quad (52)$$

$$c_p - c_v = R_{\text{有效}} / M, \quad (53)$$

$$C_v = dU / dT. \quad (54)$$

若  $C_v$  与  $T$  无关, 则

$$U = C_v T + U_0, \quad (55)$$

通常设  $U_0 = 0$ , 而且

$$\beta = T^{-1}, \quad (56)$$

$$\kappa = p^{-1}. \quad (57)$$

在温度为  $T$  的等温过程中, 理想气体作的功是

$$W_{\text{等温}} = R_{\text{有效}} T \ln(V_{\text{末}} / V_{\text{初}}) = R_{\text{有效}} T \ln(p_{\text{初}} / p_{\text{末}}). \quad (58)$$

在这样的过程中, 因为内能不发生变化, 所以交换的热量和作的功相等. 在绝热过程中, 由理想气体所作的功等于内能变化的负值. 于是, 根据式(55),

$$W_{\text{绝热}} = C_v (T_{\text{初}} - T_{\text{末}}). \quad (59)$$

**可逆过程** 它们是这样的一些过程, 在过程终了时, 系统和它所处的外界环境都可以返回到初始状态而不引起任何其他的变化. 每个可逆过程必须是准静态过程(逆命题不成立). 所有自然过程都是不可逆的, 并且导致能量的退降. 也就是说, 经过不可逆过程之后, 总有一些能量从可利用的(可以完全转变成功)变成了不可利用的.

**理想气体的绝热过程** 若变化不仅是绝热的, 而且也是可逆的, 则下列方程成立(其中  $\gamma = C_p/C_v$ ):

$$pV^\gamma = C_0 \quad (C_0 \text{ 是一个常数}); \quad (60)$$

$$TV^{\gamma-1} = C_0/R_{\text{有效}}; \quad (61)$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = C_0/R_{\text{有效}}^\gamma. \quad (62)$$

根据这些关系式, 理想气体在可逆绝热膨胀中作功的表达式(59)又可写为

$$W_{\text{绝热}} = (p_{\text{初}}V_{\text{初}} - p_{\text{末}}V_{\text{末}})/(\gamma - 1). \quad (63)$$

**能量的均分** 按经典的能量均分原理, 在平衡态时, 对于分子的每一个自由度分配的能量都是  $\frac{1}{2}kT$ . 所以, 分子可以绕三个独立轴旋转并具有  $n$  个独立振动方式的理想气体, 每摩尔具有能量  $U = (3+n)RT$ , 而

$$\begin{aligned} C_v &= dU/dT = (3+n)R; \\ C_p &= C_v + R = (4+n)R \quad (1 \text{ 摩尔}). \end{aligned} \quad (64)$$

**特殊情况:** 单原子分子气体, 只有平动能量:

$$U = 3RT/2; \quad C_v = 3R/2; \quad C_p = 5R/2; \quad \gamma = 5/3. \quad (65)$$

双原子分子气体, 没有振动. 在通常温度下, 也没有绕分子轴线的转动. 于是

$$U = 5RT/2; \quad C_v = 5R/2; \quad C_p = 7R/2; \quad \gamma = 7/5. \quad (66)$$

对任意质量的气体, 只要用  $R_{\text{有效}}$  代替  $R$ , 则上列关系式同样成立. 例如, 任意质量的单原子分子气体的定容热容量为:  $3R_{\text{有效}}/2$ .

**理想气体的卡诺循环**(图 4) 所有过程都是可逆的. 根据式(58), 对于 1 摩尔,

$$\begin{aligned} Q_1 &= RT_1 \ln(V_2/V_1), \\ Q_2 &= RT_2 \ln(V_4/V_3) \quad (\text{负值}). \end{aligned}$$

但  $T_2V_3^{\gamma-1} = T_1V_2^{\gamma-1}$ ;  $T_2V_4^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1}$ , 于是  $V_4/V_3 = V_1/V_2$ , 且  $Q_2 =$

$-RT_2 \ln(V_2/V_1)$ . 作的功是

$$W = Q_1 + Q_2 = R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1).$$

效率  $\eta = W/Q_1 = (Q_1 - |Q_2|)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1$ . (67)

式(67)中的温度为理想气体温标.

若机器反向工作, 就变为致冷机: 它从低温热源吸热  $|Q_2|$ , 又得到机械功  $W$ , 而向高温热源放出热量  $Q_1 = |Q_2| + W$ .

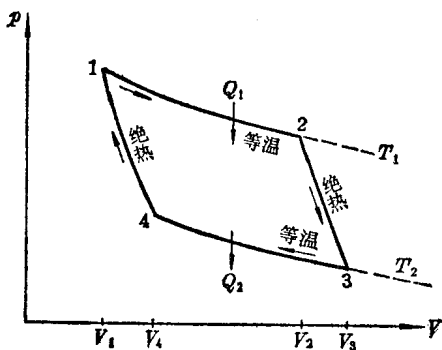


图4 理想气体卡诺循环

**第二定律** 不可能制造一个机器, 在它的一个循环中, 只从一个热源吸收热量并作机械功, 而不产生其他的效果(开尔文).

另一种表述(克劳修斯): 不可能制造一个机器, 在一个循环中, 除把热量从一个低温热源传递到另外一个高温热源外, 不引起其他任何变化.

另一种表述: 靠所能得到的温度最低的那个热源的冷却来作功是不可能的.

同样, 可以把任何不可逆现象(如摩擦现象, 或气体的自由膨胀)不可能反向进行作为第二定律的表述. 如果违背表述中的任何一个, 则必违背所有其他表述.

**卡诺定理** 工作在两个固定温度之间的可逆机的效率与工作物质无关, 即对于任何工作物质  $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$  (若存在比这个

效率还高的、工作于两个固定热源之间的热机，必将违反第二定律)。

**绝对温标的定义** 绝对温标的两个温度  $T_1$  与  $T_2$  的绝对值之比等于在温度为  $T_1, T_2$  的两个热源之间工作的理想热机吸收的热量与放出的热量之比。所以  $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$ ，现在，其中  $T$  是绝对温度。效率与式(67)相同，因此绝对温标与理想气体温标相一致。

**克劳修斯等式** 在卡诺循环中  $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$ 。任意一个可逆循环可以看作无穷多个无限小的卡诺循环的和(图5)，所以，对于任何可逆循环有(克劳修斯等式)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (68)$$

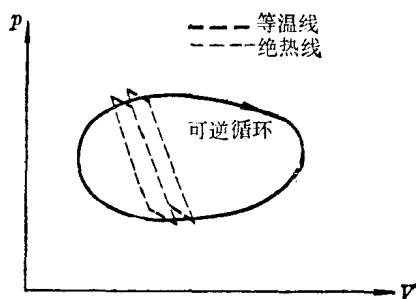


图5 任何一个可逆循环可以看作无穷多个无限小的卡诺循环的和

**熵** 取循环中的任意两点  $A, B$ ，作积分

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T},$$

依据式(68)，这个积分对所有可能的可逆过程都有相同的值，即上式可以表示为热力学坐标的某一函数  $S$  在  $B$  处的值与在  $A$  处的值之差

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A). \quad (69)$$

$S$  叫做熵(单位为焦耳·度<sup>-1</sup>). 由式(69)推知

$$dS = \delta Q_{\text{可逆}}/T \quad (70)$$

是一个全微分. 比熵是每单位质量的熵(焦耳·克<sup>-1</sup>·度<sup>-1</sup>).

在一个无穷小的可逆热交换中, 系统的熵变与周围的熵变相等且相反. 所以, 当只有可逆过程发生的时候, 系统与周围的总熵保持恒定. 熵差(熵的零点是可以任意规定的)用式(70)来计算, 但路径必须是可逆的. 若过程  $A \rightarrow B$  是不可逆的, 则

$$\int_{\substack{A \\ \text{不可逆}}}^B \frac{\delta Q}{T} < S(B) - S(A)^*. \quad (71)$$

或

$$\oint_{\text{不可逆}} \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (72)$$

式(72)就是著名的克劳修斯不等式. 式(71)表示在不可逆过程中, 系统从周围所吸收的熵小于系统的熵的增加, 这就意味着: 不可逆过程产生了某些熵. 所以, 由于不可逆过程的发生, 孤立系统的熵总是增加的. 也就是说, 不可逆过程的发生, 使系统和其周围的熵的总和增加. 一个不可逆过程总会导致一个更为无序的状态, 所以熵的增加意味着无序的增加.

**熵和热容量** 把  $S$  看作  $T$  和  $V$  的函数,

$$dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV = \delta Q / T.$$

所以

$$C_V = T(\partial S / \partial T)_V. \quad (73)$$

同样,

---

\* 这个式子是象征性的, 因为一个不可逆过程不是一连串的平衡态, 也不能在图上(如  $p$ - $V$  图)表示出来.