

高等學校教材

热力学簡程

王 竹 溪 著

人 民 教 育 出 版 社

本书对热力学的基本原理作了简明的阐述，对于热力学在物理上各方面的应用有扼要的介紹，并且简单地介绍了在化学反应方面的应用。书末对不可逆过程热力学有一初步的介绍。书中包括有少量较专门的问题，都用星号标明，作为学生的参考材料。凡是不必在课堂讲授的部分，除带有星号的各节之外，也都加以指明。

本书可用为综合大学及师范学院物理系的热力学教本或教学参考书。

3R75/32

热 力 学 簡 程

王 竹 溪 著

北京市书刊出版业营业许可登记证字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人 民 教 育 印 刷 厂 印 装

新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行

各 地 新 华 书 店 經 售

统一书号K13010·1142 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 8 $\frac{2}{3}$

字数 201,000 印数 0,001—8,500 定价(5) 0.85

1964年8月第1版 1964年8月北京第1次印刷

序

1955年著者曾编写过一本热力学，作为物理专业的教本。多年来的使用令人感到这本书作为教本不太适用，有两方面的缺点。一方面是内容太多，书中大约有一半是超出讲授范围之外的。另一方面，书中的各个节往往太长，包含内容较多，初学的人不容易抓着要点；一节中有时还有超出讲授范围的内容混在一起，不容易识别；并且某些重要的事实和数学演算，写得不够详细，使理解起来有困难。为了改正这两方面的缺点，所以重新写这一本“热力学简程”作为教本，原先的那本“热力学”保留作为参考书。那本“热力学”的内容比较丰富，保留作为参考书，还是必要的。

现在这本“热力学简程”的内容大约只有原先的那本“热力学”的内容的一半，但是比起讲授的必需内容来还是多一些。一个教本不应该仅仅包括必讲的内容，而应该还包括少量的参考材料，提供一些略为丰富和深入的知識，以利于学生的复习和思考。但是这种参考材料必须是少量的，不能过多，以免造成学习负担过重。为明确起见，凡不是必须讲授的各节都用星号(*)标明。

在表述方面，每一节力求短一些，内容少一些，使要点能突出些，并且在较难懂的地方多作了一些解释。

在理论系统方面，基本上与“热力学”书一样，只是在热力学第二定律的数学表述上作了较大的改变。现在把熵函数的引入和熵增加原理合在一起讲，接着就讲自由能和吉布斯函数。这样作的好处是，一方面可以节省一些时间，另一方面把原理集中而完整地讲授，对于掌握热力学函数的性质和了解它们的物理意义有利。

本书现在的形式是否适宜于作教本，内容是否妥当，还有待于在实践中考验。著者诚恳地要求使用本书的教师和读者多提宝贵的意见，以便改版时得以改进。

王竹溪 1963年11月

目 录

(带有 * 号的各节可不必讲授)

緒論	1
1. 热力学研究的对象	1
*2. 热力学发展簡史	2
第一章 温度	13
3. 热力学中所討論的物体的性质	13
4. 温度	17
5. 物态方程	21
6. 膨胀系数和压缩系数, 压强的单位	26
第一章习题	28
第二章 热力学第一定律	32
7. 功	32
8. 热力学第一定律	39
9. 热量	46
10. 热容量及比热	49
11. 絕热过程的微分方程, 两种比热之比	51
12. 气体的内能	53
13. 理想气体的卡諾循环	59
第二章习题	62
第三章 热力学第二定律	66
14. 热力学第二定律	66
15. 卡諾定理	71
16. 絕對热力学温标	74
17. 克劳修斯不等式	76
18. 熵	78
19. 熵增加原理	80
20. 等温过程, 自由能和吉布斯函数	85
第三章习题	88
第四章 均匀物质的热力学性质	90
*21. 完整微分条件	90

22. 理想气体的热力学函数	91
23. 均匀物质的热力学关系	95
24. 两种比热之差	97
*25. 焦汤效应与气体的液化	98
26. 基本热力学函数的确定	102
27. 特性函数	104
28. 表面张力与表面能的关系	107
29. 电池的电动势	108
*30. 电介质的热力学性质	110
31. 磁介质的热力学性质	112
*32. 热辐射的一些性质	114
33. 热辐射的斯式藩定律	117
第四章习题	119
第五章 单元系的复相平衡	123
34. 热动平衡判据	123
35. 热动平衡条件	124
*36. 平衡稳定条件	128
37. 单元系的复相平衡	131
*38. 潜热随温度的变化率	137
*39. 蒸气压方程	139
40. 临界点及气液两态的相互转变	144
*41. 临界常数和对应态律	152
42. 有曲面分界的平衡条件	155
43. 水滴的形成和大小	157
*44. 带电水滴的形成	161
*45. 高级相变	164
*46. 超导体与正常体在磁场下的平衡	169
第五章习题	172
第六章 化学热力学纲要	176
47. 热力学函数与化学成分的关系	176
48. 热化学大要	181
49. 化学势	187
50. 复相系的普遍平衡条件	191
51. 相律	193
52. 混合理想气体的性质	197
53. 理想气体的化学平衡	202
*54. 理想溶液	209

55. 二元系的相图	212
*56. 二元系的相图(续)	219
第六章习题	222
第七章 热力学第三定律	228
57. 热力学第三定律	228
58. 熵的数值	235
59. 化学亲合势	239
*60. 化学常数	243
第七章习题	244
第八章 不可逆过程热力学	246
*61. 总论	246
*62. 热传导	250
*63. 温差电效应	253
*64. 非均匀系	256
索引	260
外国人名索引	266

緒 論

1. 热力学的研究对象

热力学是物理学的一个分支，它和統計物理学一起构成热現象理論；热力学是热現象的宏观理論，統計物理学是热現象的微观理論。

人們对于热現象的認識是从触觉开始的。人們在生产上和生活上經常遇到热現象，需要利用这类現象为生产和生活服务。为了有效地利用这类現象，就必须研究它的規律，因而产生了热現象的理論——热力学和統計物理学。

人們研究热現象的規律首先是通过观测和实验，从观测和实验总结出規律来，这样总结出来的規律构成热現象的宏观理論，这就是热力学。由于这种理論是由对現象的直接观测和实验总结出来的，所以这样的理論又叫做唯象理論。

唯象的热力学之所以叫做热現象的宏观理論是相对于微观理論而言的。微观理論是从物质的微观結構出发，也就是从組成物质的分子原子等的运动出发，来闡明热現象的規律。宏观理論則是不去追究物质的微观結構，而只管这些大量的微观物体集体作为一个整体表現出的各种性质。宏观理論是微观理論与客观世界联系的紐帶，沒有宏观理論，微观理論就很难发展，人們对自然界的認識总是先通过宏观理論然后再进入微观理論的。当然，这不是說，要等宏观理論完成了才能有微观理論；而是說，在微观理論发展之前，必須多少有一定的宏观理論。人們对客观世界的認識是先現象而后本质，是先求得事物的外部的表面的联系，然后进入

内部的本质的联系。

*2. 热力学发展简史

热力学的发展史大体上可分为四个阶段^①。

(一) 第一阶段, 从远古到十八世纪初。

这是系统的科学还没有建立的阶段。

人们在生产上和生活上接触到热现象, 并利用它来达到生产和生活的目的, 这可以追溯到远古的时代。在周口店北京猿人的遗址可以看到五十万年以前原始人类用火的遗迹。考古发掘出来的史前的陶器, 和上古时期的铜器和铁器, 显示了古代用火制造出的器具。随着人类社会的发展, 火的用途也日益扩大。可以说, 火是人们在生产上和生活上经常要用的东西。

但是古代和中世纪生产发展比较缓慢, 人们在生产上和生活上所积累的知識还不够丰富, 热学还不能作为一门系统的科学建立起来。

在这个时期人们对于热的本质的理解只能是一些不成熟的想法, 还不能成为科学的理论。中国古时候有一种五行学说, 认为万事万物的根本是五样东西, 这五样东西是水、火、木、金、土, 叫做五行。这种学说最初见于书经洪范篇, 传说是箕子对周武王所说的话, 时代大约是纪元前 1100 年左右。据近代人考证, “书经”大概是纪元前 400 年以前记载古代传说的书。这个学说与古希腊的四元素——土、水、火、气——说法很相似。四元素学说是赫喇利突 (Heraclitus) 在大约纪元前 500 年提出的。这种学说把火当作自然界的一个独立的基本要素。

古希腊还有另一个学说, 认为火是一种运动的表现形式, 这是

^① 本节可以简略地讲授。以后凡带有星号(*)的各节, 如果学时紧, 都可不必在课堂讲授。

根据摩擦生热的现象而提出的，见于柏拉图(Plato, 纪元前 427—347 年)的“对话”。这个学说埋没了约二千年之久，到十七世纪，当实验科学开始发展时期，得到了一些哲学家和科学家的支持，其中表达得特别明确的是培根(Francis Bacon, 1561—1626)，他根据摩擦生热现象认为热是物体微小粒子的运动^①。

这两个学说究竟哪一个是正确的，当时还不能判断。

(二)第二阶段，从十八世纪初到十九世纪中叶。

这是热机发展和热学实验发展的阶段。

到了十八世纪初，在欧洲，由于航海和海外贸易的巨大发展，钢铁和各种工业品的需要大大增加，出现了蒸汽机。蒸汽机开始用于煤矿，从煤井中提取水。煤矿的大量开采是为了炼焦，以提供炼铁的应用。同时，也由于新式用焦炼铁工艺的发展，提高了铁的质量，使得蒸汽机的制造与改进成为可能。1763 年瓦特(James Watt, 1736—1819)给蒸汽机加上了一个分离的冷凝器，大大提高了蒸汽机的效率，以后他又作了其他的改进，因而使蒸汽机可以方便地应用到其他工业部门。在 1785 年蒸汽机应用于纺织工业，1807 年应用到轮船，1825 年应用到火车和铁路^②。

蒸汽机在工业上的广泛应用，促进了工业的迅速发展，同时人们也对蒸汽机的效率提出更高的要求。这样，就促使人们对于水和蒸汽，以及其他物质的热的性质作深入的研究，因而推动了热学实验的发展。

在热学实验里第一个问题是温度的测量。在十六世纪和十七世纪之交，伽利略(Galileo, 1564—1642)根据空气受热而膨胀的道理，制造了一个验温器，给予温度定性的指示。最早的温度计是费

① 参阅 John Tyndall, *Heat, a mode of motion*, 6th ed. p. 32—50.

② 参阅大英百科全书(*Encyclopedia Britannica*, *Steam Engine* 条); 又 Wells, *Outline of History*, 923—926 页。

狄南第二 (Grossherzog Ferdinand II) 在 1660 年所制造的, 所用的材料是酒精装在玻璃管内。但是直到 1714 年华倫海脫 (Daniel Fahrenheit, 1686—1736) 改良了水銀溫度計, 并选定了华氏溫标以后, 溫度的測量才有一个共同的可靠的标准, 人在不同地点所量的溫度才能有方便的比較方法。华氏溫标以水結冰的溫度为 32 度 (32°F), 水沸騰的溫度为 212 度 (212°F)。所以这样選擇溫标, 是因为曾經选氯化銨与冰混合的溫度 (約相当于冬季最冷的溫度) 为零度, 人的体温約为 100 度, 現在力求其与原来选的溫标接近。近代在科学上和工业上常用的摄氏溫标是摄氏 (Anders Celsius, 1701—1744) 在 1742 年选定的, 摄氏溫标以水結冰的溫度为零度 (0°C), 水沸騰的溫度为 100 度 (100°C)。有了确定的溫标以后, 才能对各种物质的热的性质作定量的研究, 才能为热学这门科学的建立积累所需要的資料。

为了深入研究物质的热的性质, 有必要对热的本性提出一定的假設。当时流行的是热质說, 认为热是一种沒有质量的流质, 名叫热质, 可透入一切物体之中; 一个物体是热还是冷, 就看它所含热质是多还是少; 热质可以从一个物体傳到另一物体, 但是不能凭空产生, 也不能消灭。这个学說在实质上就是希腊火元素学說的进一步发展, 是把热現象孤立起来研究的一种理論, 是理論处在初期阶段时产生的。这种学說能成功地說明混合量热法的規律, 这个規律是: 两个溫度不相等的物体混合以后达到相同溫度时, 假如沒有热量散失到周围去的話, 其中一个物体所失去的热量恰好等于另一物体所吸收的热量。这种混合量热法是当时唯一的量热法, 利用冰融化的方法可认为是混合量热法的一种方式。根据这种学說, 就引进了热量的单位, 卡, 这是一克水溫度升高摄氏一度所吸收的热量。在热质說被推翻之后, 这个热量单位仍然保存, 不过热量的概念取得了新的意义, 是物体之間相互傳遞的一种能量

形式。

当时热质說虽然很流行,但是并没有得到科学界的普遍承认。有一些科学家认为热并不是一种流质,而是一种运动的表现,他们是根据热质說所不能解释的摩擦和撞击生热的现象而提出的。罗蒙諾索夫(Ломоносов, 1711—1765)在“論热与冷的原因”(1744—1747)这篇論文里断言热是分子运动的表现,以后他又提出了运动守恒的概念。最初用直接实验結果来駁斥热质說的是倫福德(Count Rumford, 原名 Benjamin Thompson, 1753—1814),他在1798年发表了一篇論文,說明制造枪炮所切下的碎屑温度很高,而且在继续不断的工作之下这些高温的碎屑继续不断地产生;因而热不可能是一种热质,而只能是一种运动。他的实验有具体的数据,已经接近于最后解决热的本质问题。再过一年(1799)戴維(Humphry Davy, 1778—1829)做了另外一个实验来支持热是运动的学說。他把两块冰互相摩擦,使完全熔化。这个实验无法用热质說解释,因为冰的溶解热显然是摩擦所供給的,而不是什么热质。但是当时关于热与机械运动相互转化的思想还没有明确提出,电磁现象的研究还刚开始,电磁现象与热的关系还没有被揭示出来,化学现象与热的关系也还没有弄清楚,所以等到十九世纪四十年代,这些现象与热的关系了解得多了,热的本质才完全弄清楚,能量守恒定律才建立起来。

在热机的工作原理上最出色的工作是卡諾(Sadi Carnot, 1796—1832)在1824年所发表的“論火的动力”論文。卡諾总结了热机工作过程的最本质的东西,发现热机必须工作于两个热源之间,一个高温热源供給热量,一个低温热源吸收热量;只有这样,热机才能有效地把从高温热源所供給的热量转化为有用的机械功。卡諾在这篇論文里提出了热机的最高效率的概念,并且得到了可逆机效率为最高的定理。卡諾用了热质說作为他的理論基础,认

为热机的机械功的产生是由于热量由高温热源传到低温热源的结果，热量本身并没有消耗，就像水由高处流向低处而产生动力一样。直到1850年，在能量守恒定律建立以后，克劳修斯才从卡诺定理中发现了热力学第二定律。

(三)第三阶段,十九世紀后半期.

这是热力学定律建立和完善的阶段。

热力学第一定律就是能量守恒定律。一般公认迈尔 (Julius Robert Mayer, 1814—1878) 是第一个人发表論文闡述这个定律的,他的論文发表于1842年。同时,一般也公认,这个定律的建立应该归功于不同国家的不同科学家,他们都独立地发现了这个定律,而且从各个方面丰富了这个定律。迈尔在1842年的論文里提出了普遍的“力”的轉化和守恒的概念,他的所謂“力”就是今天科学界所通用的“能”。他把动能叫作“运动”,把重力的位能叫作“落力”。他的論文的主导思想是:果必有因,因必有果,因与果是等当的。他在叙述动能与位能相互轉化时說,“落力”是产生下落的原因,所产生的“运动”是它的效果,这两者是可以互相轉化的,“运动”又可以再举起重物而产生“落力”。但是当“运动”消灭而产生热时,“力”是不能消灭的,而只是改变了它的形式,“运动”轉化为“热”了。一定数量的“运动”只能轉化为等当数量的“热”。他从空气的定压比热与定体比热之差計算出一卡热相当于365克·米,即3.58焦耳(現在精确的数值是4.184焦耳)。我們現在把这个当量称为热功当量。

迈尔的这篇論文在当时并没有引起物理学界的重视。能量守恒定律得到物理学界的公认是在焦耳 (James Prescott Joule, 1818—1889) 的实驗工作发表之后。焦耳的第一篇证明热功等当实驗的論文发表于1843年,在这篇論文里除了直接的热功当量以外,还有电与热相当的数值,两种数值是相互一致的。焦耳在证明

热功等当的工作中，作过多种多样的实验，有用叶片搅动水的方法，有撞击的方法，有膨胀和压缩的方法。除了直接用机械的方法产生热以外，还用电的方法，电的热效应就是他首先在 1840 年发现的。电加热法成为近代热学实验中重要的方法。焦耳的实验前后共用了二十多年。不过早在 1850 年当他写出第一篇总结论文时，他的各种精确的实验结果的一致性，给予能量转化和守恒定律以无可辩驳的坚实的基础，这时候就可以认为热力学第一定律已经完全建立了。

由此可见，一个重要科学定律的建立，需要经过大量的科学实验，要有各种各样的实验从多方面来证明这个规律，要有精确的实验，有时候还需要多年长期的工作。当迈尔发表他的论文的时候，还缺乏这种实验，所以尽管迈尔已经把能量守恒定律的内容作了全面阐述，还必须等待焦耳的实验资料具备之后，定律才能真正巩固地建立起来。

除了迈尔和焦耳以外，还可以举出一些别的科学家，他们对建立热力学第一定律也作出了贡献^①。在 1839 年塞贯 (Séguin) 在“论铁路的影响”一书中提出了热功等当的概念。在 1840 年赫斯 (Hess) 发表了热化学中反应热与中间过程无关的定律。在 1843 年科耳定 (Colding) 发表了测定热功当量的实验。在 1847 年亥姆霍兹 (Hermann von Helmholtz, 1821—1894) 在中心力的假设下从力学定律全面地论述了机械运动，热，电磁的“力”互相转化和守恒的规律。值得一提的是，研究热机效率的卡诺，在 1824 年发表的论文中假设了热质说，而在 1832 年他死之前也独立地发现了热功转化的规律，这是他的弟弟在 1878 年发现而公布的。

从这里我们看到，当客观条件具备时，自然科学的规律一定会

① 见 Planck, *Das Prinzip der Erhaltung der Energie*, 13—39 页。

被发现，至于究竟是哪一個科學家首先發現的，並不是主要的。

能量守恒和轉化定律的發現是十九世紀物理學最重要的發現，它把各種物理現象用定量的規律聯繫起來了，找到了各種現象的公共量度，這個公共量度以機械運動的功為標準。這個公共量度的量，也就是總數量守恒的量，就是**能量**。能量這個名詞是1807年楊氏(Young)所引進的，它的意義是作功的本領，當時是在機械運動的範圍之內引進的。在1851年能量這一概念才開始由湯姆孫(William Thomson, 後名開耳芬 Lord Kelvin, 1824—1907)引用到熱力學。這一新的名詞對於澄清當時“力”的意義的混淆起了一定的作用。我們看出來，能量這一概念是從能量轉化和守恒定律產生的，也只有通過這一定律才能認清能量的各種形式和它的意義。

能量守恒定律的建立對於製造永動機的幻想之不可能實現給予了科學的最後判決。在十七世紀到十九世紀期間，由於資本主義生產發展的推動，許多人幻想製造一種機器，它可以不斷繼續地自動作功而不需要任何原動力、任何燃料、或者是任何供給品，這就是所謂永動機。這種永動機在純機械方面之不可能實現已經是長期多次失敗的經驗教訓了。蒸汽機和電動機的發明給予人們新的幻想，但是能量轉化和守恒定律的發現，使人們走出了幻想的境地，而進一步去掌握自然規律，去研究各種能量形式相互轉化的具體條件，以求得最有效地利用自然界所能提供的多種多樣的能源。

從能量守恒定律的建立和發展的過程中，可以看到生產的發展是科學發展的動力。同時也看到，單單是生產活動，並不能直接引出科學定律。科學規律的建立還必須通過科學實驗。這是因為生產活動總是帶有綜合性，只有通過科學實驗，才能把自然規律的核心顯示出來。另一方面，能量守恒定律牽涉到各種不同的自然現象之間的聯繫，人們需要從多方面來認識這個規律，不可能單單

从某一种生产实践就会发现它的丰富内容。

紧接着热力学第一定律的建立，克劳修斯(Rudolf Clausius, 1822—1888)重新审查了卡諾的工作，根据热傳导总是从高温到低温而不能反过来这一事实，在 1850 年提出了热力学第二定律的表述为：

热量不能自动地从低温物体轉移到高温物体去。

在 1851 年开耳芬也独立地从卡諾的工作中发现了热力学第二定律，开耳芬对第二定律作了不同的表述如下：

不可能从单一热源取热使之完全变为有用的功而不产生其他影响。

开耳芬的說法相当于說摩擦生热的过程是不可逆的。从开耳芬的說法我們馬上可以看到，卡諾发现的热机必須工作于两个热源之間的結論具有原則性的意义。

在热力学的两个定律建立之后，热力学的进一步发展主要在于把两个基本原理应用到各种具体的問題中去。在应用的过程中发展了热力学的数学理論，找到了反映物质的各种性质的相应的热力学函数，进一步研究了各种物质的具体特性和相应的热力学函数的具体形式，研究了各种物质在相变和化学反应中所遵循的具体規律，等等。热力学函数中直接反映热力学第二定律的是熵，它的特点是，一个絕热过程总是朝着熵增加的方向进行的。

热力学定律的建立找到了热現象的一般規律，但是对于热的本质究竟是什么，热是一种什么运动形式，并没有給以具体的回答。在十七世紀到十八世紀期間，人們曾設想热是物质分子的一种振动，也有人认为是一种轉动。在能量守恒定律建立以后，就有条件对这一問題进行深入的探討。焦耳在 1848 年(論文发表在 1851 年)对气体分子的运动作了研究，认为热运动是平动，找到了气体分子热运动的主要形式，但这还不完全。对分子运动論作系

統的全面研究的主要是克勞修斯 (1857 年起), 麥克斯韋 (James Clerk Maxwell, 1831—1879), 玻耳茲曼 (Ludwig Boltzmann, 1844—1906) 和吉布斯 (Josiah Willard Gibbs, 1839—1903)。通過這些研究, 開辟了一門新的科學部門——統計物理學。這些研究深入到物質的內部, 到物質結構的基本單元, 使人們對物質的認識從宏觀的領域進到微觀的領域。這是二十世紀原子物理學的前驅。

在十九世紀後半, 當分子運動論發展的時候, 出現了一種科學思想上的反動的思潮——唯能論, 它反對分子運動論。表面上裝着好像是唯物主義似的, 說分子和原子不能直接觀測到, 是不存在的, 因此人們就只應當滿足於表面的能量之間的關係, 不應當去研究組成物質的基本單元原子和分子的運動。今天, 物質的分子和原子結構已經是各種實驗所証實的科學知識了, 這種說法的荒謬是顯而易見的。在當時這種說法曾經迷惑了許多人, 對科學的發展起了阻礙的作用。在這裏有必要分清什麼是真正唯物的, 什麼是冒牌的。不能說, 不能直接觀測到的東西就是不存在的。有許多東西我們不能直接觀測到, 這是由於我們觀測能力的限制, 但是我們仍然可以通過間接的方法來觀察, 通過物質世界是一個相互聯繫的整體的事實來探求我們所未知的東西。物質必然有它組成的單元, 如果不去研究物質本身, 而僅僅滿足於表面的一些關係, 那如何能夠深刻地認識物質的性質呢? 唯能論不僅不去研究物質本身, 而且否認原子的存在, 這就是設想沒有物質的運動。沒有物質的運動是什麼呢? 那不是唯心的嗎? 列寧 (Ленин) 在“唯物主義與經驗批判主義”一書中透徹地分析了這一點。在這個問題上, 我們看到正確的哲學指導思想在科學研究上的重要性。

(四) 第四階段, 二十世紀。

這是熱力學和統計物理學相結合進一步發展的階段, 是物質

处在特殊低温或高温或高压下的热力学和统计物理学的发展阶段。

把热力学的原理应用到低温现象和化学反应的过程中，能斯特 (Walther Nernst, 1864—1941) 在 1906 年发现了一个新的规律，表述为：

当绝对温度趋于零时，凝聚系的熵在等温过程中的改变趋于零。

到 1912 年能斯特把这一规律又表述为绝对零度不能达到原理。这就是热力学第三定律。在统计物理学上，热力学第三定律反映了微观运动的量子化。微观运动的量子性是普朗克 (Max Planck, 1858—1947) 在 1900 年从热辐射的研究中发现的。

经典热力学的基本原理概括为三个定律，这些定律对于不可逆过程进行的快慢没有给出答案。在 1948 年以后发展起来的不可逆过程热力学是弥补这方面的缺点的开端。这门新兴的学科已经在关于流动和扩散一类的问题中获得了有用的结果，它需要在统计物理学关于输运过程的理论的配合之下得到进一步的发展。

近代科学技术的发展使人们获得一些与通常大不相同的状态，如等离子体，特殊的高温 and 高压，极低温度。人们常把等离子体称为物质的第四态，以别于气、液、固三态。这种状态广泛地存在于宇宙恒星物质中。掌握这种状态的运动规律，对于控制热核反应，开辟新的巨大能源，有重要的意义。人们有时候把存在于地球内部的超高压高温状态称为物质的第五态。研究这种状态的规律，对于了解地球和利用地球具有重要的意义。极低温度的重要性是与近代无线电电子学的新技术相联系的。

还有一些不是处在完全平衡状态的系统具有很特殊的性质，例如核自旋系统可以处在负的绝对温度状态。这种负温状态的研究对于发展量子放大器的工作有重要性。