

高等學校教學用書

熱力學概論

М. А. ЛЕОНТОВИЧ 著

張	厚	玫	譯
趙	祖	森	校

高等教育出版社

本書係根據蘇聯技術理論書籍出版社 (Государственное издательство технико-теоретической литературы) 出版的列昂托維奇 (М. А. Леонтович) 著“熱力學概論” (Введение в термодинамику) 1952 年修訂第二版譯出, 原書經蘇聯高等教育部審定為國立大學物理系教學參考書。

本書由北京工業學院張厚致同志譯, 人民大學趙祖森同志校訂。

熱 力 學 概 論

書號 303(課281)

列 昂 托 維 奇 著

張 厚 致 譯

高 等 教 育 出 版 社 出 版

北 京 玻 璃 廠 一 七 〇 號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

新 華 書 店 總 經 售

京 華 印 書 局 印 刷

北 京 南 新 華 街 甲 三 七 號

開本 850×1168 1/32 印張 5 5/8 字數 137,000

一九五五年五月北京第一版

印數 1—4,500

一九五五年五月北京第一次印刷

定價 (7) 0.74

第二版原序

在第二版中，修正了被我發現的及許多同志好意告訴我的，本文上及習題上的大量錯誤、錯字及編輯上的缺點。加入了少許的補充。雖然如此，但是無論就涉及問題的範圍，還是就敘述的性質而言，本書都保持着自己原來的面目，就是有修訂過的講授大綱的性質。

第一版原序

本書是許多年中作者給物理專業的學生講授的熱力學教程的簡要敘述。敘述熱力學的基本原理及其在物理學不同領域中的應用。統計物理不包括於本教程中，它應當緊隨於熱力學之後。因此本教程應當是不僅教會熱力學的應用，並且還為學習統計物理作好準備。

唯象熱力學與統計物理一向是分開敘述的，在現在無論是從一般原則來想，還是從應用範圍來看，這種分法都不能認為是正確的。但是在講授時，很難將熱力學作為統一的整體來敘述，而不劃分為唯象的及統計的這兩部分。此外，實際上，還由於教學計劃的制訂發生困難等等理由，問題將更為複雜。因此，作者在本教程內不得不限於敘述唯象熱力學。但是作者力圖這樣來講授熱力學，使得它和統計物理的銜接最為自然。在特別重要的情形下，作者指出了（雖然是大略的）熱力學的概念及原理在統計力學中具有意義。在教程的結構上，反映了前面所說的，作者提給自己的任務。和熱動平衡的性質有關的熱力學原理是本書的重點。這時，在我看

來，已經在唯象熱力學中自然地將決定系統狀態的參量分為外參量及內參量這兩類，通常在統計力學中就是這樣分的。在熱力學可逆過程基本方程式的推導中，歸根到底，我詳細敘述了這一推導：這時，一方面，特別提出最重要的結論：所得系統的元熱量有積分乘子存在，而在另一方面，避免應用 n 個變量普法夫形(пфаффовая форма)的卡拉傑奧多里理論(теорем Каратеодори)（這一理論的證明需要太多的數學準備）。在敘述不可逆過程的熱力學原理時，詳細地分析了熱力學函數在不平衡狀態中的推廣。

教程的基本任務是教會將熱力學方法應用到具體的物理學問題中。所舉的應用是盡可能從物理學的不同部門中選來的。教程的篇幅不允許詳細敘述熱力學在物理-化學中的應用。一系列的附錄都以習題的形式給出。

假設讀者通曉普通物理學中所講授的熱力學〔例如在國家技術理論文獻出版社 1948 年出版的，巴巴列克西(Н. Д. Папалекси)主編的物理學第一卷中，高列里克(Г. С. Горелик)所寫的熱力學篇〕。數學要讀過通常的分析教程，某些超出這些範圍的，涉及全微分方程式的定理，在本書中講到時都指出了證明這些定理的教科書。

在習題的選擇及修改中，助教科崗(В. И. Коган)曾積極參加，我謹為此表示謝意。

目 錄

第二版原序

第一版原序

緒 言	1
-----------	---

I. 熱力學的基本概念及原理

§ 1. 物理系統的狀態和決定它的物理量	2
§ 2. 系統所作的功	3
§ 3. 絕熱隔離及絕熱過程	6
§ 4. 絕熱隔離系統的能量守恒定律	7
§ 5. 應用到一般熱力學問題的能量守恒定律(熱力學第一定律)。系統得到的 熱量	10
§ 6. 熱動平衡	14
§ 7. 溫度	16
§ 8. 準靜態的(可逆)過程	22
§ 9. 熱容	23
§ 10. 壓力作為外參量, 焓	26
§ 11. 物體的可逆絕熱膨脹或壓縮	27
§ 12. 第一定律在穩定氣流或穩定液流中的應用・焦耳-湯姆孫過程	31
§ 13. 熱力學第二定律。基本原理的表述	35

II. 準靜態(可逆)過程及平衡狀態的熱力學

§ 14. 可逆等溫過程・系統的自由能	38
§ 15. 全微分線性式的積分乘子的數學理論	42
§ 16. 可逆過程的熱力學基本方程式	44
§ 17. 熵・克勞修斯等式・對於平衡狀態的可逆過程熱力學基本方程式的 結果	51
§ 18. 自由能的一般公式	56
§ 19. 絕對熱力學溫標	59

§ 20. 卡諾循環	62
§ 21. 關於氣體或液體的膨脹及變熱可逆過程第二定律的結果	65
§ 22. 焦耳-湯姆孫效應與物態方程的關係。應用此效應來使氣體冷卻	72
§ 23. 磁冷卻法	74
§ 24. 伽伐尼電池的熱力學	78
§ 25. 平衡輻射·基爾霍夫定律	81
§ 26. 平衡輻射的斯忒藩-玻耳茲曼定律	87
§ 27. 特性函數	90

III. 不平衡狀態·平衡條件及其應用

§ 28. 從一平衡狀態不可逆絕熱過渡到另一平衡狀態時熵的增加	94
§ 29. 不平衡狀態熵的定義	96
§ 30. 不平衡狀態自由能的定義	100
§ 31. 不可逆過程中熵的變化	101
§ 32. 不可逆過程中自由能的變化	103
§ 33. 系統的平衡條件	104
§ 34. 和熱力學定律物理意義的精確化有關的一些補充	107
§ 35. 相·由單相組成的系統的穩定條件	110
§ 36. 相之變化	112
§ 37. 第一類相之變化·克拉珀龍-克勞修斯方程式	116
§ 38. 三相平衡	117
§ 39. 熱力勢面	118
§ 40. 臨界點	119
§ 41. 表面能及表面張力	126
§ 42. 當新相構成時表面張力的作用·核心	128
§ 43. 帶電滴的凝結	134
§ 44. 第二類相轉變·鐵磁質的居里點	139
§ 45. 在由可變成分的若干相組成的系統中的平衡·相律	146
§ 46. 理想氣體混合物的自由能	150
§ 47. 在外力場中理想氣體混合物的平衡	153
§ 48. 理想氣體混合物中的化學平衡	154

索引	164
----	-----

緒 言

熱力學乃是理論物理學的一部分，它的主要內容是研究平衡時物理系統的一般性質，以及建立平衡的一般規律。

可以將熱力學分爲唯象熱力學及統計物理。有一些熱力學原理，在表述及應用它們時，不需要公開考慮到所研究物體內部的分子構造及分子過程的機構，這些原理我們將之列入唯象熱力學中。熱力學的這一部分是從一系列由實驗確立的原理出發的，並且利用物體性質的已知數據。統計物理從一開始就公開利用物體分子（原子）結構的明確觀念。它的特徵是應用統計方法及幾率理論這一數學工具。應當注意到，在科學發展的現階段，將熱力學分爲唯象熱力學及統計物理的這種分法，當然是有條件的，這毋寧是由於教育學上的緣故，而不是由於邏輯上的理由。

I. 熱力學的基本概念及原理

§ 1. 物理系統的狀態和決定它的物理量

研究和物理系統（諸物理的物體）中的過程有關的問題，尤其是研究關於系統內的平衡問題時，我們每一次都應當確切地規定我們所研究的是一個什麼樣的具體系統。要以一定的方式把我們的系統從圍繞着它的物體中劃分出來。應當表徵出這系統的狀態並表徵出它所處在的外界條件。

我們用一個很簡單的例子來說明以上所講的。

設氣體密閉在容器內，我們的系統就是由分子所組成的氣體。它與裝它的容器的器壁互相作用着。

在這種情形下，我們可以用器壁的位置去表徵與氣體分子互相作用的外物。容器的容積將依其壁的位置為轉移。

描寫與這系統相互作用着的外物的位置的物理量，就叫作系統的外參量。

氣體本身的狀態，歸根到底決定於所有氣體分子的位置及速度；依它們而變的所有各量決定系統的內部狀態。我們將它們叫作系統的內參量。例如在器壁某部分上的氣體壓力，是氣體分子的坐標及器壁（壁是外物）位置的函數，這是因為氣體分子與器壁的相互作用力與它們的位置有關。所以我們認為壓力是內參量。

對於任何系統，完全一樣，我們引入下面的定義：

決定外物狀態的物理量，或者這些量的函數，亦即與本系統相互作用着的外物的廣義坐標的函數（但是與本系統的分子的速度及位置無關），叫作外參量；

我們把本系統內分子的坐標及速度以及外物坐標的任何函數

稱為系統的內參量^①。

為了表徵出本系統所處的條件，還必須給出系統的溫度來。在後面 § 7 中我們將更詳細地研討這個基本概念。

我們再用例子來解釋這些定義。

在重力場中的氣體 氣體的狀態不僅與其溫度及器壁的狀態有關，並且還與重力有關。重力是外參量，因為它依賴於外物——重力源——的位置。

在電場中的氣體 場強是外參量，因為它決定於產生電場但不在本系統內的電荷的位置；但氣體的電狀態（它的電極化強度）則是內參量，它決定於氣體分子中電荷的位置。

§ 2. 系統所作的功

當系統狀態改變時系統所作的功這一概念，在熱力學的推演中，佔有很重要的地位。

談到系統對外物所作的功時，我們指的是為我們所分出的系統施在外物上的力所作的功。當外物有某一確定的位移時，系統作出這功。所以很清楚，只有在外物發生位移的情形下，換句話說，也就是只有在決定系統狀態的外參量變化時，系統才作出異於零的功。

要記住，我們將處處說系統所作的功。作於系統的功，將有同樣的絕對值，但符號相反。

在典型的情形下，我們來研究幾個表示系統所作功的表示式的例子。

我們首先寫出當容器的形狀及體積發生改變時，容器內的氣

① 用這個定義時，我們只限於很簡單的情況，即存在於系統內的輻射（電磁場）不起作用。在較普遍的情形下，決定系統內的場的物理量，也應當被歸入內參量之列（與 § 25 及 § 26 對照）。

體或液體所作功的表示式，帶有活塞的汽缸中的氣體，顯然就是這例子的一個特殊情形。作用在器壁面元 $d\sigma$ 上的力等於 $p d\sigma$ （這裏 p 是氣體或液體在 $d\sigma$ 所在點的壓力）。這力的方向是沿 $d\sigma$ 的法線向外指。當面元 $d\sigma$ 沿外法線方向移動距離元 dn 時，所作的功等於 $p dn d\sigma$ ，而系統所作的功等於：

$$dW = \int p dn d\sigma, \quad (1.1)$$

這裏積分遍於整個容器的表面，而位移 dn 是這表面上各點位置的函數。

如果本系統內發生了力學平衡（在沒有重力場或其他外場時），則在其中所有各點壓力都相同，於是可以將 p 從積分號裏提出來而得到：

$$dW = p \int dn d\sigma.$$

但是可以很容易的看出來， $\int dn d\sigma$ 等於在所討論的過程中系統體積 V 的改變。因此，在這情形下我們有：

$$dW = p dV. \quad (1.2)$$

應當着重指出，只有當外物移動時功才異於零。所以當氣體向真空中膨脹時，功等於零。這也可以從式(1.1)中一下子就看出來，因為當氣體向真空中膨脹時，在氣體邊界上壓力等於零，所以(1.1)中的積分等於零。

在推導式(1.1)時，我們研究了盛着氣體或液體的容器及這容器壁的移動。應當注意到，這壁並不一定要由固體作成。我們可以在氣體或液體中劃出其某一定部分，將這部分看成是我們的系統，而將它周圍的氣體或液體看作是外物。這時的壁就是氣體兩部分之間的分界面，而式(1.1)及(1.2)在這情形下仍可應用。

當作用於器壁的力不能化為正壓力時，例如當固體有形變時，功的表示式將較為複雜。當體積為 V 的物體發生均勻形變時，引

入法向及切向應力 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_x, \tau_y, \tau_z$ 功的表示式可以寫成：

$$dW = -V \{ \sigma_x d\varepsilon_x + \sigma_y d\varepsilon_y + \sigma_z d\varepsilon_z + \tau_x d\gamma_x + \tau_y d\gamma_y + \tau_z d\gamma_z \}, \quad (1.3)$$

這裏 $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z, \gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ 是沿坐標軸的伸長及切變。式中前三項給出伸長的功，後三項給出切變的功。

我們再來研究一下電介質中電場改變時所作的功。這時我們的系統是充滿了電介質的空間。當產生電場的電荷移動時，電介質中的電場發生變化。在靜電學中表明，單位體積電介質所作的功可以寫成如下的形式：

$$dW = -\frac{1}{4\pi} \{ E_x dD_x + E_y dD_y + E_z dD_z \}, \quad (1.4)$$

這裏 E_x, E_y, E_z 是電場分量，而 D_x, D_y, D_z 是電感應分量。式中有一負號，這因為我們總是寫系統所作功的式子，而不是對系統所作功的式子。

與此相似，當物體的磁狀態變化時，單位體積物體所作的功可以以下式表示：

$$dW = -\frac{1}{4\pi} \{ H_x dB_x + H_y dB_y + H_z dB_z \}, \quad (1.5)$$

這裏 H 是磁場強度，而 B 是磁感應強度。

爲了要寫出在一般情況下系統的功的表示式，以 $a_1, a_2, a_3 \cdots$ 表示系統的外參量（外物的拉格朗日廣義坐標）；而 $A_1, A_2 \cdots$ 表示屬於這些外參量的廣義力。這力作用於外物，並且是由它們和本系統相互作用引起的。這時由熟知的力學公式，功等於：

$$dW = \sum A_i da_i. \quad (1.6)$$

一般說來，廣義力 A_i 依賴於外參量 $a_1, \cdots, a_n, \cdots$ 也依賴於它們對時間的微商，溫度及物體的內部狀態。在我們的例子中，在氣體的情形下，外參量及廣義力爲：

$$a_1 = V; A_1 = p; \quad (1.7)$$

在固體形變時作功的情形下：

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= -V\sigma_x, A_2 = -V\sigma_y, \dots, A_6 = -V\tau_z; \\ a_1 &= \varepsilon_x, a_2 = \varepsilon_y, \dots, a_6 = \gamma_z; \end{aligned} \right\} \quad (1.8)$$

在電場的情形下：

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= D_x, a_2 = D_y, a_3 = D_z; \\ A_1 &= -\frac{E_x}{4\pi}, A_2 = -\frac{E_y}{4\pi}, A_3 = -\frac{E_z}{4\pi} \end{aligned} \right\} \quad (1.9)$$

在磁場中也可用同樣方法求出。

重要的是要記住，在功的表示式中不包括溫度的微分。

一般說來，功與從一狀態過渡到另一狀態的路程有關。在這方面，力學中所研究的保守系，這一簡單情況是一個例外——這時功與路程無關。甚至在氣體膨脹這一非常簡單的情形下都可以看出功與路程有關。顯然，既然壓力 p 不僅與氣體的體積 V 有關，而且還與溫度 τ 有關，在由同樣的初態（即由一定的 V_1 及 τ_1 值）過渡到同樣的終態（ V_2, τ_2 ）時，溫度以不同的方式發生變化因而由公式：

$$W = \int p(V, \tau) dV, \quad (1.10)$$

來決定的功也是不同的。

功既與路程有關，因之對於循環過程來說，當系統又回到了初態時，功可以不等於零，這原理被應用到所有的熱機。假如這時功永遠等於零的話，“熱機”就將變為不可能了。

§ 3. 絕熱隔離及絕熱過程

系統與周圍物體相互作用的特性與限制這系統的表面的物理性質有關。絕熱壁及絕熱隔離的系統這兩概念，在熱力學中佔有非常重要的地位。而這概念是由多孔材料製成的壁或杜瓦瓶壁的

特性的理想化。

我們把置於這樣的條件下(封閉於這樣的壁內)以至於只有藉外參量的變化才能使其狀態改變的系統叫作絕熱隔離系統。外物溫度的改變對系統的狀態不產生影響。於是可以說,對絕熱隔離系統來說,所有它與周圍物體的相互作用,祇歸結為對應於一定外參量的力。

封閉於杜瓦瓶內物體的狀態,只有在改變它外面瓶的體積,或是在其上作用以重力或磁場時,才能改變。而外物溫度的變化,實際上,不影響瓶內物體的狀態。所有在這樣的系統內進行的過程都叫作絕熱過程。後面(在§5)我們將看出,這個定義符合於通常的定義:要求在絕熱過程中,系統不吸收熱量也不放出熱量。

§ 4. 絕熱隔離系統的能量守恆定律

我們首先來討論,對絕熱隔離系統這一特殊情形的能量守恆定律的表示式(當用在熱力學所討論的問題中時稱為“第一定律”)。作為熱力學第一定律基礎的,從實驗事實得出的結論,可以表述如下:

在絕熱隔離系統中,當系統由某一一定的狀態過渡到另一一定的狀態時,功和變化的過程無關,而只與系統的初態及終態有關。

焦耳實驗和一些類似的實驗(它們導致能量守恆定律的發現)的直接結果歸結成上述結論。由這說法得出結論:第一類永動機是不可能的,也就是說,不使物體的狀態發生任何變化而能得到正功的機器是不可能製造的。因為,如果系統的初態及終態相同,則功為零。

由於功與轉移路程無關,立刻就可以推出存在有狀態的函數——系統的能。系統的能決定於那一特性,即在絕熱過程中,當從一狀態1過渡到另一狀態2時,功 W_{12} 可以看作是這兩狀態的能

量之差：

$$W_{12} = E_1 - E_2. \quad (1.11)$$

因為，從狀態 1 過渡到狀態 2，系統的功可以寫成積分的形式：

$$W_{12} = \int_1^2 \sum A_i da_i, \quad (1.12)$$

這裏 A_i 是狀態的函數，亦即外參量 a_i ，溫度 τ 和內參量 ξ_i 的函數。對絕熱過程來說，這種分與路徑無關。因之由分析的著名定理，被積函數，亦即元功 $dW = \sum A_i da_i$ ，乃是某個狀態函數的全微分。現在我們以 $E = E(a_i, \tau, \xi_i)$ 來表示這個函數的負值。量 E 就是系統的能。因此：

$$dW = -dE(a, \tau, \xi) \quad (1.13)$$

如以 E_1 及 E_2 表示狀態 1, 2 的能量值，則可寫成：

$$W_{12} = E_1 - E_2. \quad (1.14)$$

測量出了無論是由第一狀態絕熱地過渡到第二狀態，或是從第二狀態絕熱地過渡到第一狀態的功以後，我們都可以定出系統在這兩個狀態的能量之差。如實驗所示，在兩個任意狀態間可以有一絕熱過渡，雖然它可能只是單一方向的。例如可以緩慢並絕熱地使氣體膨脹，使得其溫度下降了某一定值（可逆絕熱過渡；參看 § 11）。下降多少與氣體膨脹多少有關；反過來說，當緩慢的絕熱壓縮時，氣體相應的變熱。要在同樣的膨脹下得到比第一種過程更低的溫度，這樣的絕熱過程是不可能的。但是在迅速的絕熱壓縮下，這時摩擦力起作用，就可以得到比緩慢壓縮更多的變熱（並且可以隨便多多少）。絕熱過渡在兩個狀態間沿單一方向進行的可能性，使我們在這裏不僅限於討論可逆過程（§ 8）。總之，這樣就可以定出系統任意兩狀態間的能量差。

能量的值是從式 (1.13) 的積分得到的, 所以它被規定得精確到一相加常數(積分常數):

$$E = - \int dW + \text{const}, \quad (1.15)$$

這常數是可以任意選定的^①。

這樣定出的系統的能等於組成我們系統的所有分子原子和其他質點的機械能——動能及勢能; 此外如果本系統內還有電磁場存在, 那麼這樣定出的能量還要包括此場的能。

我們可以從系統的能量分出動能及勢能部分 $E_{\text{動}}$ 及 $E_{\text{勢}}$, 它們與系統全部或其宏觀部分的速度及位置有關。其餘的那一部分能量(在最簡單的情形, 例如在沒有電場及磁場時)則以系統的溫度、體積及成分為轉移。這通常叫作系統的內能。如此可以認為:

$$E = E_{\text{動}} + E_{\text{勢}} + E_{\text{內}}. \quad (1.16)$$

如果系統處在平衡狀態, 並且沒有外力場, 則總能 E 就與系統的內能一致。

如果略去系統各部分間的相互作用能, 則系統的能是可相加的; 亦即系統的能 E 等於系統各部分的能量之和, 因此對於一個由 A, B 兩部分組成的系統來說, 就有:

$$E = E_A + E_B. \quad (1.17)$$

如果我們不略去相互作用能, 那麼這種加法是不可能的——相加性不成立了。今後如果沒有特別聲明, 就不考慮相互作用能(當系統各部分的大小比分子力作用半徑為大時, 這樣的做法就是正確的)。在這些條件下, 內能也就是可相加的, 因此對於均勻物體可以認為:

$$E_{\text{內}} = m\varepsilon(\tau, v), \quad (1.18)$$

① 對於本書所討論的範圍, 這個相加常數 (аддитивная постоянная) 的選擇不起任何作用。至於這常數的物理意義及確定的數值, 則由於相對論所規定的質能相當性原理而得出。

這裏 ϵ 是內能度(即是單位質量的內能), m 是物體質量, v 是其體積度。

§ 5. 應用到一般熱力學問題的能量守恆定律

(熱力學第一定律)。

系統得到的熱量

現在我們來討論不絕熱隔離的系統這一個一般情形。爲了將剛才所作的討論應用到這一情形上來, 我們來考慮下面的情況: 我們所研究的系統 A , 及圍繞它的物體 B 一起封閉在一絕熱壁中, 而系統 A 不與系統 B 絕熱隔離。所有“大”系統 $A+B$ 的外功都是系統 A 作成的。大系統 $A+B$ 的能等於 $E+E'$, 其中 E 是系統 A 的能, 而 E' 是系統 B 的能。

系統 A 的功等於系統 $A+B$ 的功 (因爲 B 不作功), 也等於“大”系統能量的減少:

$$dW = -d(E+E'). \quad (1.19)$$

由此可得:

$$dE = -dW - dE'. \quad (1.20)$$

這就表示, 系統 A 的能量的變化不僅是由於做了 dW 的功, 並且還由於與周圍物體的相互作用(這種作用不做外功)。這第二項 $-dE'$ (以 dQ 表示) 叫作系統 A 所得到的熱量。

現在我們可以將(1.19)式寫成如下的形狀:

$$dQ = dW + dE(a, \tau, \xi) \quad (1.21)$$

或者寫得更詳細些:

$$dQ = \sum A_i da_i + dE(a_i, \tau, \xi). \quad (1.22)$$

這是表示熱力學第一定律的一般方程式。

應當注意到 E' 是系統 B 的狀態的函數, 而不是系統 A 的, 於是由等式 $dQ = -dE'$ 不能得到下列結論: dQ 是系統 A 的狀態函

數的全微分。

系統所得到的熱量不是系統 A 的狀態函數的全微分，這就是說熱量與過渡路徑有關。的確，從狀態 1 過渡到狀態 2 所得到的熱量等於：

$$Q_{12} = W_{12} + (E_2 - E_1). \quad (1.23)$$

$E_2 - E_1$ 這一個量與過渡路徑無關(是狀態函數之差)，但 W_{12} 與路徑有關(系統沒有被絕熱隔離)。所以 dQ 不是狀態的任何函數的全微分；這只不過是一個表徵無限小過程的無限小量而已。

由比較(1.14)與(1.23)可以看出，凡在絕熱壁內完成一過程的系統， $dQ=0$ 。反之我們把所有系統不得到熱也不給出熱的過程，亦即 $dQ=0$ 的過程，叫作絕熱過程。

如果給定的物體 1 被許多物體 2, 3, ... 所圍繞，那麼我們可以把物體 1 得到的熱量 dQ_1 分為許多項 $dQ_1 = dQ_{12} + dQ_{13} + dQ_{14} + \dots$ 並且說這是它由物體 2, 3, 4 等等得到的熱量。這一分法的正確性可以證明如下，例如 dQ_{12} 就是在把物體 1 與除物體 2 外的所有其他物體都用絕熱壁分開之後，而與以前有着同樣的參量變化的過程中，物體 1 所得到的熱量。

我們來討論一下表示第一定律的一般方程式(1.22)中所包含各量的分子意義。

考慮一個由質點(原子，離子等等)組成的系統；這時我們認為(到現在為止我們一直都是這樣做)系統的質點數目不變(如果系統的分子數目在過程中改變了，我們就應當再引進一項來表示與質點數目改變一齊發生的能量變化——物體的質量)。

從分子觀點來看，我們系統的能等於所有組成這系統的質點的動能與勢能之和。我們將把力學定律應用到我們的系統上來。這時利用哈密頓形式的力學方程式。

以 q_i, p_i 表示我們系統的廣義坐標及運動量； a_k 表示從周圍