

[苏] И. П. Базаров 著 沙振舜 张毓昌 译

热力学

高等教育出版社

本书系根据苏联高等教育出版社1983年出版的巴扎洛夫(И. П. Базаров)著
«热力学» (Термодинамика) 第三版译出。

全书包括热力学的理论基础、热力学的应用和不可逆过程热力学概论等三部分，
共十四章。

本书系统叙述了热力学的理论基础、热力学方法和各种应用。并专辟章节讲述了
负温度系统热力学、相对论热力学等内容。全书有大量习题并全部给出详尽解答。

本书可作为高校物理专业师生的参考书，亦可供化学等专业师生及科学技术工作
者参考。

本书中译本责任编辑：钟金城。

И. П. Базаров

Термодинамика

Москва «Высшая школа» 1983

热 力 学

[苏]И.П.Базаров 著

沙振舜 张毓昌 译

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 13.5 字数 338 000

1988年10月第1版 1988年10月第1次印刷

印数 00 001—3 010

ISBN 7-04-000705-3/O·88

定价 5.05 元

中文版序言

我引以为荣的是，我的《热力学》在社会主义中国用伟大中国人民的语言出版了。本书是我在以罗蒙诺索夫命名的莫斯科大学物理系多年讲授的教材基础上编写的。编写的基本原则是：叙述的系统性，突出热力学的理论基础和一些重要的实际应用，考虑现代物理学的发展趋势。本书是这样编排的：先建立和讨论热力学的基本概念及其初始原理，然后叙述热力学定律及其重要推论，再研究热力学方法并借助它们研究热力学的一些重要应用。

由于社会主义国家高等学校培养人才要解决双重任务：造就一批精通业务的专家和培养他们的辩证唯物主义世界观。因此，在叙述过程中，还研究了热力学的理论认识问题和方法论问题。关于对热力学中错误和误解的分析那一章，也是为了同一目的。这是因为，研究科学走过的历史道路，研究建立初始原理和基本定律时遇到的困难和矛盾，是对它作深刻的唯物主义理解和进一步发展的最重要因素。

最后，我对莫斯科大学毕业生、现为南京大学副教授的张毓昌和沙振舜将本书译成中文表示感谢。我希望本书的中文版将会促进苏联和中华人民共和国之间的富有成效的合作。

И. П. Базаров(签字)

前 言

本书是大学物理系和数理系所开设的《热力学与统计物理学》课程的第一部分。该课程是理论物理基础课程之一。在本课程中对宏观物体，即大量粒子组成的系统，先用热力学方法，后用统计物理学的方法研究。这样的顺序是符合在学习过程中由简单到复杂逐渐过渡的认识过程的。与基础课不同，热力学和统计物理学的专门化课程则可以按任意的顺序讲述。

本书分为三部分：第一部分讲述热力学的理论基础；第二部分讲述热力学的应用；第三部分讲述不可逆过程热力学。

还选编了大量新习题，其中一部分习题是课程中通常不讲授，也未编入正文的补充问题。与本书第二版相比，对一些章节作了补充或重新叙述。第一次在教科书中阐述了相对论热力学和临界指数的热力学理论，并对热力学中的错误观点和误解进行了分析，这对掌握本课程是很有益的。

作者感谢 H.H. 波戈留波夫院士对现代热力学和统计物理学的一些原则问题的讨论。感谢国立莫斯科大学物理系方法讨论班成员对本书的方法论问题的讨论。感谢 И.И. 诺维科夫通讯院士的宝贵意见，并感谢数理副博士 Э.В. 盖沃肯和 П.Н. 尼古拉耶夫在本书出版准备中所给予的帮助。

作者

目 录

中文版序言

前言

绪论	1
----------	---

第一部分 理论基础

第一章 热力学的基本概念和初始原理	7
§ 1 热力学系统、热力学参量和热力学平衡	7
§ 2 热力学的初始原理及其讨论	9
§ 3 单相系和复相系 相和组元	14
§ 4 平衡过程和非平衡过程	15
§ 5 系统的内能、功和热	17
§ 6 计温物态方程和量热物态方程	22
习题	26
第二章 热力学的基本定律和方程 热力学第一定律	29
§ 7 热力学第一定律的方程	29
§ 8 热容和外参量等温改变的热量	32
§ 9 基本热力学过程及其方程	36
§ 10 弹性模量和热容的关系	39
习题	41
第三章 热力学第二定律	43
§ 11 热力学第二定律的一般说明和初始表述	43
§ 12 可逆过程和不可逆过程	47
§ 13 绝热不可达到原理和平衡过程的热力学第二定律 熵和热力学温度	49
§ 14 熵和热力学温度存在的数学证明	53

§ 15	平衡过程的热力学基本方程 计温物态方程和量热物态方程之间的关系	59
§ 16	熵的计算、吉布斯佯谬	63
§ 17	非平衡过程的热力学第二定律 热力学基本方程和基本不等式	68
§ 18	卡诺循环和卡诺定理 热机的类型 内能直接转化为电能	73
§ 19	自发热传导	78
§ 20	热力学第二定律的适用范围 时间的方向	80
	习题	83
第四章	热力学第三定律	90
§ 21	热力学第三定律的表述	99
§ 22	热力学第三定律的某些结果	92
	习题	96
第五章	热力学方法	98
§ 23	循环过程法	98
§ 24	热力学势法	100
§ 25	复杂系统和粒子数可变系统的热力学势	112
	习题	118
第六章	热力学系统的平衡条件和稳定性	119
§ 26	热力学平衡和稳定性的普遍条件	119
§ 27	单元系两相平衡的条件	124
§ 28	均匀系平衡的稳定性条件	126
§ 29	勒夏忒列-布劳恩原理	129
	习题	133
第七章	负温度下系统的热力学	136
§ 30	具有负热力学温度的状态的存在	136
§ 31	具有负热力学温度的系统	138
§ 32	负温度系统的热力学	141
§ 33	负温度系统的稳定性条件	147

习题	148
第八章 相对论热力学	149
§ 34 相对论温度	149
§ 35 不变量熵	151
§ 36 相对论热力学基本方程	154
§ 37 相对论功和热量	155
§ 38 普朗克和奥特的温度与热量的相对论变换	157
§ 39 理想气体 平衡辐射	160
§ 40 广义相对论热力学	162
习题	169
第九章 热力学中的错误和误解	170
§ 41 普朗克关于热量表达式的完整性	170
§ 42 能斯脱对绝对零度不能达到的论证 其他错误论证	171
§ 43 熵、信息和齐拉特假想实验	174
§ 44 二级相变的存在 热力学温度的符号	175
§ 45 吉布斯佯谬 非平衡过程中熵的改变	178
§ 46 关于由第一定律构成热力学的问题	180
§ 47 负热力学温度的状态是否稳定	182
习题	184

第二部分 热力学的应用

第十章 各种物理系统的热力学	187
§ 48 原电池和燃料电池的热力学 化学亲合势的确定	187
§ 49 不可逆和可逆绝热膨胀时气体的冷却	192
§ 50 电介质和磁介质的热力学	198
§ 51 单相系的平衡	207
§ 52 复相系的平衡	214
§ 53 辐射热力学	218
§ 54 等离子体热力学	231
习题	237

第十一章 表面现象	241
§ 55 表面张力和表面压强	241 ¹
§ 56 单晶的平衡形状 吉布斯-居里原理和乌耳夫定理	243
§ 57 形成新相时表面张力的作用 核	247
习题	251
第十二章 相变和临界现象	252
§ 58 相变的分类 一级相变 克拉珀龙-克劳修斯方程	252
§ 59 二级相变 厄伦菲斯方程	256
§ 60 超导相变热力学	258
§ 61 临界现象和过临界现象 B.K.薛明钦科理论	262
§ 62 临界指数的热力学理论	273
习题	278

第三部分 不可逆过程热力学概论

第十三章 理论基础	280
§ 63 线性不可逆过程热力学的初始原理和基本方程	280
§ 64 平衡方程和守恒定律	284
§ 65 居里原理 昂色格耗散函数	286
§ 66 不可逆过程热力学的变分原理	288
习题	293
第十四章 不可逆过程热力学的应用	294
§ 67 化学反应和弛豫过程	294
§ 68 温差电现象	297
§ 69 热机械效应和机械热效应	302
习题	305
习题解答	306
名词索引(中、俄文对照)	414

绪 论

普通物理和理论物理的各门课程的顺序，主要是决定于如何逐步研究物质结构形式（宏观物体、分子、原子、基本粒子和场）的越来越复杂的运动形式。

力学研究物质最简单的运动形式——物体在空间随时间相对位移的规律。热力学和统计物理学则研究组成我们周围物体的、大量不断运动着的分子或其他粒子的总的作用所引起的现象。由于粒子的数目非常之大，它们的不规则运动具有新的性质：大量粒子组成的系统的宏观性质，一般来说与这些粒子的初始位置完全无关，而系统的力学状态却与初始状态密切相关。这正是量变到质变的辩证规律的一个例子：系统内作机械运动的粒子数目的增加产生本质上新的运动形式——热运动。热运动是由原子构成的大量粒子所组成的系统的变化。它和分子的机械运动有联系，但它的本质并不限于分子的机械运动。弗·恩格斯写道：

“一切运动都包含着物质的较大或较小部分的机械运动，即位置移动，而认识这些机械运动，是科学的第一个任务。但是这些机械运动并没有把所有的运动包括无遗。运动不仅仅是位置的移动，在高于力学的领域中它也是质变。发现热是一种分子运动，这是划时代的。但是，如果我除了说热是分子的某种位置移动之外再也不知道说些别的什么，那末我还不如闭口不谈为妙。”^①产生热运动的决定因素不是系统内单个粒子的机械运动，而是存在大量粒子。事实上，热运动规律不仅表现在大量原子-分子组成的系统中，而且表现在诸如有限体积中的电磁辐射这样的系统

^①恩格斯：自然辩证法，人民出版社，1971年，230页。

中（见§43）^①。

热力学和统计物理学研究物质运动的热形式。它们的主要内容是研究处于热平衡的系统（即内部没有一部分相对于另一部分的宏观运动）中热运动的规律，以及系统向平衡态过渡的规律（见§1）^②。由此可见，热力学与统计物理学的研究对象是一样的。它们之间的重要差别是研究方法不同，所以分别讲述。

热力学从三个基本**热力学定律**出发，研究平衡物理系统的性质，而不明显地应用物质的分子结构概念。统计物理学在研究这些性质时则一开始就以物理系统的分子结构概念为依据，并广泛应用概率论的数学方法。

热力学的唯象性（即不涉及它所研究规律的分子运动实质），一方面使我们得到有关物理系统性质的一些重要结果，另一方面，却限制了对这些物质的研究深度，因为它未能揭示所研究现象的本质。因此，在热力学发展的同时，物理系统的性质的分子运动论也发展起来，而且发展了热力学的所有学者，都非常注意用分子运动论来论证热力学结果。

在研究大量不停地运动着和相互作用着的粒子系统的规律性（统计规律性）的道路上，热力学是第一步。但要全面地、更充分地研究这些规律，就必须应用统计方法。

但是，热力学是相对独立的。虽然物理系统的所有性质归根结底是由其中分子运动决定的，但是无需利用物体的分子结构概念，热力学也能够确定它的许多性质。在解决许多重要的实际问题时，只应用热力学方法就够了。所有这些方面形成了热力学的局限性，另一方面却使它比分子运动论具有一定的优越性。

现在没有任何根据在热力学和统计物理学中间划出明显的界

①大量粒子系统才有热运动，单个粒子没有热运动，而只有机械运动。

②热力学和统计物理学的这一部分分别叫做平衡热力学和统计热力学。

限；但是，热力学的一定优越性及其方法的特殊性，使我们能够单独讲述热力学，同时引用一些必要的定性的分子概念。利用热力学定律可以容易地推算出实验中观测到的一些规律，从中得到一些重要结果。正是按这种方法，当时预言了低温下气体的简并，发展了二级相变理论，建立了物理系统中动力学现象的热力学理论（非平衡热力学或不可逆过程热力学）。由此可见，热力学的分立及其相对独立性，不仅仅是由于教学上的考虑。

热力学是由于热工技术的需要而产生的^①，生产力的发展促进了热力学的建立。十九世纪初蒸汽机的广泛应用向科学提出了对热机工作进行理论研究，以提高其工作效率的课题。法国物理学家兼工程师萨地·卡诺于1824年进行了这种研究，并建立了确定热机最大效率的一些定理。这些定理以后表述为热力学基本定律之一——热力学第二定律。在十九世纪四十年代，根据迈尔和焦耳的研究结果，确定了热功当量，并在此基础上发现了能量守恒和转化定律，在热力学中称为第一定律。恩格斯称它为确立唯物主义基本原理的“关于运动的伟大的基本定律”^②。能量守恒和转化定律是关于运动不能创造也不能消灭这一唯物论原理的自然科学表述，它具有量的方面，也具有质的方面。能量守恒和转化定律的量的方面在于确认：系统的能量是其状态的单值函数，并在孤立系统的任何过程中保持守恒，只能按严格一定的当量关系从一种形式转化为另一种形式。此定律的质的方面在于：物质运动不断向更新的运动形态转化的属性是永不消失的。

①习惯名称“热力学”不是关于热的运动学说，而是关于热过程中发生的“动力”的科学。第一篇热力学著作就叫做“关于火的动力和能产生这种力的机器的思考”（萨地·卡诺，1824年），在这篇著作中“动力”这个词表示机器依靠热所能提供的有效作用（功）。因此，热力学是关于热运动（热）规律和热运动转化（动力学）为其他运动形式的科学。由此可见，把经典（平衡）热力学称为“静热学”、“热物理学”的建议是没有根据的。

②弗·恩格斯：反杜林论。人民出版社，1970年，11页。

虽然能量守恒和转化定律（正如能量概念本身是运动的量度一样）只适用于物理运动形态（见§2），而不适用于物质运动的高级形态（生物的和社会的运动），但它仍具有普遍意义。这是由于物理运动形态具有普遍性：物质的任何较高级运动形态，虽然不能归结为物理运动形态，但它本身包含着物理运动形态。如果一种物理运动形态转化为另一种时，其中一种消失（部分地或全部地），而另一种在数量上增加（机械运动转化为热运动、电磁运动，或相反，等等），那么，当一种新的较高级的物质运动形态产生时，构成它的各种物理运动形态并不消失，而以它们的“高度的统一体”^①存在着。这个统一体的破坏导致较高级的运动形态的消失，解散为构成它的各种独立的物理运动形态，而这些物理运动形态都有自己的能量量度。

由此得出，能量守恒和转化定律只能直接应用到物质运动的物理形态，仅仅这些物质运动形态不会消灭以及可以互相转化，但是它同时又是物质和运动既不能创造，也不能消灭这一普遍哲学思想的自然科学表述。“现在，近代自然科学必须从哲学那里采取运动不灭的原理，没有这个原理它便不能继续存在。”^②

在十九世纪五十年代，热力学以完整科学体系的形式出现在克劳修斯和汤姆孙（开尔文）的著作中，他们根据的是卡诺的工作以及能量守恒和转化定律，他们给出了热力学第二定律的现代表述并引进了极重要的熵和绝对温度的概念。十九世纪热力学的主要研究方法是**循环过程法**。

十九世纪末吉布斯的工作，对热力学有重要的意义。他在这些工作中创立了热力学研究的新方法（热力学势法），建立了热力学平衡的普遍条件，发展了相理论和毛细现象的理论。

①弗·恩格斯：自然辩证法，人民出版社，1970年，228页。

②同上，18页。

在二十世纪，热力学超出了热工技术原先的要求范围，正如前述，着手研究基本上平衡的系统以及系统向平衡态过渡时物质热运动形式的规律。

热力学第一定律代表能量守恒和转化定律应用于热力学系统时量的方面。

热力学第二定律是关于熵的定律。这个定律的作用表现在：例如，当接触时热自发地从高温物体向低温物体传递，使热变为功而不引起任何其他变化的过程是不可能的，等等。

和热力学第一定律一样，第二定律有近十种不同的表述，其中大部分是互相等价的，都表现了定律本身的完整内容。热力学定律表述的多样性，是和这些定律在各种具体情况下的表现相联系的。在各种表述中，那种能反映和我们的经验最接近的现象的规律性的表述，实际上就可作为建立和分析每一规律的初始表述。

1906年，基于对温度接近 0 K 时物体性质的研究，确立了新的自然规律——热力学第三定律。根据这一定律，当温度接近 0 K 时，等温平衡过程中熵不变。热力学第三定律对求熵常数和化学常数有重要意义，这些常数在任何温度下都是重要的。

• 根据三个定律，热力学研究由大量粒子组成的实际系统的性质。

俄国科学家对热力学的发展有很大的贡献。在十九世纪末基辅大学希列尔 (Н.Н.Шиллер) 教授给出了热力学第二定律一个新的表述，这个表述在 1909 年为德国数学家卡拉捷奥多里所发展。1928 年阿法纳谢娃·厄伦菲斯特 (Т. А. Афанасьева-Эренфест) 批判地分析了希列尔和卡拉捷奥多里的著作后，最先指出：热力学第二定律由两个独立原理组成（这两个原理是实验事实的概括），它们一方面与平衡态有关，另一方面与非平衡过程有关。

在临界现象的研究中俄国科学家起了重要的作用。门捷列夫 (Д. И. Менделеев) 最先使用了临界温度这个概念。

门捷列夫曾查明：当接近某一温度时，表面张力趋向零，因而液体和蒸汽的区别消失。门捷列夫把这个温度叫做**绝对沸腾温度**。斯托列托夫 (А. Г. Столетов)，阿芬那柳斯 (М. П. Аве-
нариус) 等进一步研究了临界现象。科学家米合尔松 (В. А. Михельсон)，高里金 (Б. Б. Голицын) 对辐射热力学作出了很大贡献。高里金最先引进了辐射温度概念，它已成为科学名词，并被沿用至今。康诺瓦罗夫 (А. П. Коновалов)，库尔那科夫 (Н. С. Курнаков) 等研究了热力学在物理化学中的应用。

波戈留波夫 (Н. Н. Боголюбов) 在统计物理学的动力学理论问题方面的工作，朗道 (Л. Д. Ландау) 在超流理论方面的工作，列昂托维奇 (М. А. Леонтович) 关于非平衡态热力学函数方面的工作，薛明钦科 (В. К. Семенченко) 在溶液和临界现象理论方面的工作，等等，都对热力学和统计物理学研究作出了重大贡献。

这本热力学教程是按这样的计划编写的：首先建立和讨论热力学基本概念和初始原理，讲述热力学定律和它们的主要推论，然后讲述热力学方法，并用这些方法研究热力学的一些最重要应用问题。

最后两章讲述非平衡热力学基础。

第一部分 理论基础

第一章 热力学的基本概念和初始原理

热力学研究平衡系统中以及系统向平衡过渡时热运动的规律（经典热力学或平衡热力学），并将这些规律推广到非平衡系统（非平衡热力学或不可逆过程热力学）。这里研究平衡热力学（通常简称热力学，以区别于非平衡热力学）。在研究各种系统的性质之前，首先说明热力学的一些基本概念的含义，并讨论热力学的初始原理。由此可以估价热力学的意义和适用范围。

§1 热力学系统、热力学参量和热力学平衡

任何物质客体，即由大量粒子组成的任何物体，都称为**宏观系统**。宏观系统的体积总是远远大于原子和分子的体积。

所有表征这种系统以及它与周围物体关系的宏观特征量都称为**宏观参量**。例如，密度、体积、弹性、浓度、极化强度、磁化强度等量就属于宏观参量。

宏观参量可分为内参量和外参量。

由不属于本系统的外界物体的位置所决定的量称为**外参量** a_i ($i=1, 2, \dots$)。例如，系统的体积、力场强度，等等（因为体积由外界物体的位置确定，力场强度决定于不属本系统的场源——如电荷和电流的位置）。因而，外参量是外界物体坐标的函数。

由系统内部粒子的整体运动和空间分布所决定的量称为**内参**

量 b_j ($j=1, 2, \dots$)，例如，密度、压强、能量、极化强度、磁化强度，等等。（因为它们的值决定于系统内粒子及其电荷的位置与运动）。

因为系统中粒子——原子和分子的空间分布本身决定于外界物体的位置，所以，内参量由这些粒子的位置和运动以及外参量的值来确定。①

独立的宏观参量的总和决定**系统的状态**，即系统的存在形式。和系统以前的经历无关，而完全由系统在该时刻的状态（即独立参量的总和）确定的量称为**态函数**。

如果系统的各参量不随时间改变，则此状态称为**稳恒态**。

此外，如果在系统中不仅所有参量不随时间改变，而且也没有任何由于某些外源作用而产生的稳恒流，那末，系统的这种状态称为**平衡态（热力学平衡态）**。通常只将处于热力学平衡的那些宏观系统叫做**热力学系统**。同样，那些描述处于热力学平衡系统的参量称为**热力学参量**。

系统的内参量分成强度量和广延量。与系统的质量或粒子数无关的热力学参量称为**强度量**（压强、温度，等）；和系统的质量或粒子数成正比的量称为**加性量或广延量**（能量、熵，等）。广延量描述整个系统，而强度量在系统的每一点都可以取一定的值。若系统的能量和粒子数的关系是非线性的，则该系统不是热力学系统，用现有的热力学方法研究它，一般说来是最近似的，甚至是完全不合适的。

从分子观点来看，什么是平衡的（热力学的）内参量呢？

为了阐明这个问题，我们研究一个最简单的例子。假设在开

①注意，根据系统所处的条件不同，同一个量既可以看作外参量，也可以看作内参量。例如，在容器壁位置固定时，体积 V 是外参量，而压强 p 是内参量，因为压强取决于系统粒子的坐标和动量。但是当系统在固定压强下处于有可动活塞的容器中时，压强 p 是外参量，而体积 V 是内参量，因后者由粒子的位置和运动决定。

始时刻气体处于非平衡态，它的密度在不同点是不同的。此气体将随时间向平衡态过渡（参看 § 2），其密度 $\rho = m_0 n$ (m_0 是分子的质量， n 是分子的浓度) 逐步改变，

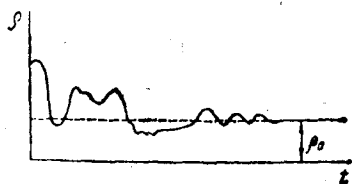


图 1

达到某一个宏观上恒定的平衡值 ρ_0 (图 1)。这个平衡值可定义为密度在较长时间间隔 T 内的平均值 $\tilde{\rho}$ ：

$$\rho_0 = \tilde{\rho} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \rho(t) dt.$$

同样，任何其他内参量的平衡值也是和该参量对应的坐标和速度的函数在较长时间间隔内的平均值。

统计物理学从一定的物质结构的分子模型出发，能够计算出系统的内参量的平衡值。但是，不进行计算也可以揭示处于平衡态的系统的规律，这是因为在很多情况下这些参量可以由实验确定。这种平衡态理论的第一阶段就是热力学。

关于有限系统热力学平衡特性的概念，是以宏观实验为基础的，这些概念在热力学中是作为假设提出来的，依靠这些假设，用热力学的基本定律（原理）可研究平衡系统的性质以及系统趋于平衡时的规律。

§ 2 热力学的初始原理及其讨论

物理学研究和物质结构形式对应的最简单的运动形式（机械的、热的、电磁的，等等）的规律性。这些运动形式由一种形式向另一种形式转变时的公共量度叫做能量。

一个和外界物体既不交换能量，又不交换物质（包括辐射）的系统叫做孤立系统。

热力学中假定：孤立系统中存在热力学平衡态，孤立系统总