



The Series of Advanced Physics of Peking University

北京大学物理学丛书

热力学

第二版

王竹溪 著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



The Series of Advanced Physics of Peking University

北京大学物理学丛书

热力学

第二版

王竹溪 著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

热力学/王竹溪著. —北京:北京大学出版社,2005.3
(北京大学物理学丛书)

ISBN 7-301-08495-1

I. 热… II. 王… III. 热力学 IV. O414.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 135308 号

书 名: 热力学(第二版)

著作责任者: 王竹溪 著

责任编辑: 周月梅

标准书号: ISBN 7-301-08495-1/O·0631

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021

电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

印 刷 者: 北京大学印刷厂

经 销 者: 新华书店

850mm×1168mm 32 开本 14.125 印张 367 千字

2005 年 3 月第 2 版 2005 年 3 月第 1 次印刷

印 数: 0001—3000 册

定 价: 25.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,翻版必究

《北京大学物理学丛书》 第二届编委会名单

主 任：高崇寿

副 主 任：(按姓氏笔画排,下同)

编 委：	刘寄星	陈晓林	周月梅	夏建白
	聂玉昕	阎守胜	黄 涛	
	冯世平	田光善	孙昌璞	朱 星
	朱邦芬	宋菲君	肖 佐	邹振隆
	林宗涵	欧阳钟灿	俞允强	胡 岗
	闻海虎	顾卫宇	韩汝珊	解思深

前 言

物理学是自然科学的基础,是探讨物质结构和运动基本规律的前沿学科.几十年来,在生产技术发展的要求和推动下,人们对物理现象和物理学规律的探索研究不断取得新的突破.物理学的各分支学科有着突飞猛进的发展,丰富了人们对物质世界物理运动基本规律的认识和掌握,促进了许多和物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的进步.物理学的发展是许多新兴学科、交叉学科和新技术学科产生、成长和发展的基础和前导.

为适应现代化建设的需要,为推动国内物理学的研究、提高物理教学水平,我们决定推出《北京大学物理学丛书》,请在物理学前沿进行科学研究和教学工作的著名物理学家和教授对现代物理学各分支领域的前沿发展做系统、全面的介绍,为广大物理学工作者和物理系的学生进一步开展物理学各分支领域的探索研究和学习,开展与物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的研究和学习提供研究参考书、教学参考书和教材.

本丛书分两个层次.第一个层次是物理系本科生的基础课教材,这一教材系列,将几十年来几代教师,特别是在北京大学教师的教学实践和教学经验积累的基础上,力求深入浅出、删繁就简,以适于全国大多数院校的物理系使用.它既吸收以往经典的物理教材的精华,尽可

能系统地、完整地、准确地讲解有关的物理学基本知识、基本概念、基本规律、基本方法;同时又注入科技发展的新观点和方法,介绍物理学的现代发展,使学生不仅能掌握物理学的基础知识,还能了解本学科的前沿课题和研究动向,提高学生的科学素质.第二个层次是研究生教材、研究生教学参考书和专题学术著作.这一系列将集中于一些发展迅速、已有开拓性进展、国际上活跃的学科方向和专题,介绍该学科方向的基本内容,力求充分反映该学科方向国内外前沿最新进展和研究成果.学术专著首先着眼于物理学的各分支学科,然后再扩展到与物理学紧密相关的交叉学科.

愿这套丛书的出版既能使国内著名物理学家和教授有机会将他们的累累硕果奉献给广大读者,又能对物理的教学和科学研究起到促进和推动作用.

《北京大学物理学丛书》编辑委员会

1997年3月

《热力学》第二版重印前言

本书作者王竹溪先生是著名的理论物理学家、教育家,1933年毕业于清华大学物理系,1935年毕业于清华大学研究院,1938年获英国剑桥大学博士学位,曾先后任西南联合大学教授、清华大学教授兼物理学系主任、北京大学物理学系教授、理论物理教研室主任、北京大学副校长、中国科学院原子能研究所研究员、金属物理研究室主任等职。1955年当选中国科学院院士(当时称中国科学院学部委员)。曾被选为中国物理学会副理事长、中国计量测试学会副理事长。曾任国务院学位委员会学科评议组物理学评议组召集人、教育部理科物理学教材编审委员会主任委员、《中国科学》副主编、《物理学报》主编、中国物理学会名词委员会主任。

王竹溪学术知识渊博、造诣深厚、治学严谨。在理论物理学的各个领域,特别是在热力学、统计物理学和数学物理等方面具有很深的造诣。1937年起先后在湍流尾流理论、吸附统计理论、超点阵的有序-无序转变、热力学平衡与稳定性、多元溶液、热力学绝对温标、热力学第三定律、生物物理问题、物质内部有辐射的热传导问题以及基本物理常数等广泛领域开展研究,发表学术论文。王竹溪撰写的主要著作有《热力学》、《统计物理学导论》、《简明十位对数表》、《新部首大字典》等,以及与郭敦仁合著的《特殊函数概论》。其中《热力学》、《统计物理学导论》均为中国在该方面的首次自编教材著作;《新部首大字典》是一部收51100余字,多于《康熙字典》和《中华大字典》,兼收繁体字和简化字的大字典;《特殊函数概论》是

理论物理教学和科学研究的重要参考书。王竹溪从事教学工作 40 余年,培养了大批物理学工作者,为发展中国科学与教育事业作出了卓越贡献;他的学生遍及国内外。

《热力学》一书是王竹溪的精心之作。是上一世纪 40 年代初期,王竹溪在西南联合大学讲授热力学课程时的教案,经过多年的科学研究和教学实践不断补充、改写和完善,形成讲义,最后编写成本书由人民教育出版社于 1955 年出版第一版,1960 年出版第二版。本书的取材和写法与其他热力学书很不同,有四个突出的特点:第一,具有高度的科学性、系统性和完整性,对热力学的主要内容进行系统的、科学的、严谨的、完整的阐述。第二,深入讲解物理,并使理论的数学表述紧密联系物理内容。对重要的物理概念和规律,往往介绍几种不同的讲述方法,这一点在热力学第二定律的表述中特别突出。第三,介绍了一些作者本人的研究成果,如多元系的热力学平衡与稳定性等。第四,书中精选了相当数量的有助于理解热力学精髓的习题,适合深入教学的需要。总之,本书是一本具有很高学术水平的学术专著,也是一本大学物理系本科生、研究生和教师很好的参考书。本书在 1987 年被评为高等学校国家级优秀教材特等奖。

现在将《热力学》第二版以简体字重新排印,并编排了以汉语拼音为序的名词索引,由北京大学出版社重新出版,以飨读者。

北京大学物理学院

高崇寿

2004 年 12 月 5 日

第 一 版 序

本书是为大学物理专业编写的教本。在编写中曾经参考了苏联的教学大纲和教材,同时也利用了吉布斯的和普朗克的经典著作。除了苏联的教学大纲所包含的内容以外,本书还涉及了一些较专门的问题,讨论这些较专门的问题各节都用星号(*)标明。有三整章(第六、七、九章)所讨论的全是属于教学大纲之外的较专门的问题。加入这些带星号的章节,是为了给教师一些参考材料,同时也为了读者在学习热力学之后在应用去解决实际问题时能得到进一步的理论知识。就是在没有标明星号的各节中,也还有比较专门的问题,超出了教学大纲的范围,还需要教师向学生交代清楚。

本书内容牵涉很广,著者学识有限,难免有许多错误和不妥当之处。著者诚恳地要求使用本书的教师和读者给以指正,以便在有再版机会时改正。

王竹溪

序于北京大学

1955年1月10日

第 二 版 序

在第二版中增加了一章,即第十章(原第十章改为第十一章),该章介绍不可逆过程热力学。不可逆过程热力学虽然还只有初步的理论,但是近年来有重要的应用,值得作一简单的介绍。第二版对一些基本概念的表述都作了修改与补充。如第 1 节中热平衡概念,第 9 节中热力学第一定律的表述,第 23 节中非平衡态的熵,第 35 节中熵与化学成分的关系,第 56 节中能氏定理的证明等,都有重要的修改与补充。在改版以前承许多朋友提出了很多宝贵意见,特别是张宗燧教授所提的许多意见对我的帮助最大,谨此表示深切的谢意。

王竹溪

1957 年 2 月 25 日

目 录

绪论	(1)
第一章 温度	(6)
1. 热学中所讨论的物体的性质	(6)
2. 温度	(10)
3. 物态方程	(13)
* 4. 喀喇氏温度定理	(20)
* 5. 各种温度计	(23)
* 6. 气体温度计的改正	(28)
* 7. 一种新的定标准温度法	(31)
第一章习题	(34)
第二章 热力学第一定律	(39)
8. 功	(39)
9. 热力学第一定律	(46)
10. 热量	(52)
11. 热容量及比热	(55)
12. 气体的内能	(60)
13. 理想气体的卡诺循环	(66)
第二章习题	(69)
第三章 热力学第二定律	(73)
14. 热力学第二定律	(73)
15. 卡诺定理及熵	(78)
16. 可逆循环过程的应用例子	(85)
17. 绝对温度及理想气体的熵	(90)
18. 均匀物质的热力学关系	(92)

19. 电磁场的热力学	(100)
20. 热辐射的热力学	(104)
* 21. 维恩位移律	(107)
22. 热力学函数	(112)
23. 不可逆过程的热力学第二定律的数学表述	(119)
* 24. 普朗克的熵定理证明	(128)
* 25. 喀喇氏的熵定理证明	(137)
第三章习题	(142)
第四章 单元系的复相平衡	(147)
26. 热动平衡条件	(147)
27. 单元系的复相平衡	(155)
28. 蒸气压方程	(164)
29. 临界点及气液两态的相互转变	(169)
30. 有曲面分界的平衡条件	(181)
31. 水滴的形成和大小	(185)
32. 高级相变	(191)
第四章习题	(197)
第五章 化学热力学纲要	(201)
33. 内能与化学成分的关系	(201)
34. 热化学大要	(208)
35. 熵与化学成分的关系	(215)
36. 复相系的普遍平衡条件	(222)
37. 相律	(224)
38. 混合理想气体的性质	(228)
39. 理想气体的化学平衡	(236)
* 40. 混合非理想气体	(246)
41. 二元系的相图	(250)
* 42. 二元系复相平衡的热力学理论	(261)
* 43. 三元系的相图	(267)

* 44. 多元系复相平衡理论	(270)
第五章习题	(276)
第六章 平衡的稳定性	(282)
* 45. 总论	(282)
* 46. 单元系的稳定条件	(287)
* 47. 单元系的共存相的个数	(290)
* 48. 多元系的稳定条件	(297)
* 49. 多元系的共存相的个数	(305)
* 50. 勒夏忒列原理	(315)
第六章习题	(321)
第七章 溶液理论	(323)
* 51. 溶液的普遍理论	(323)
* 52. 理想溶液	(327)
* 53. 理想溶液的化学反应	(331)
* 54. 电解质	(337)
* 55. 强电解质	(340)
第七章习题	(346)
第八章 热力学第三定律	(351)
56. 热力学第三定律	(351)
57. 熵的数值	(359)
58. 化学亲合势	(363)
59. 化学常数	(367)
60. 得到低温的方法	(368)
第八章习题	(369)
第九章 重力场及弹性固体	(371)
* 61. 重力场的热力学	(371)
* 62. 胁强及运动方程	(374)
* 63. 胁变	(379)
* 64. 内能、熵及平衡条件	(384)

* 65. 热力学公式	(389)
* 66. 弹性常数	(391)
第九章习题	(394)
第十章 不可逆过程热力学	(397)
* 67. 总论	(397)
* 68. 热传导	(401)
* 69. 扩散及热扩散	(404)
* 70. 温差电效应	(413)
* 71. 非均匀系	(416)
第十一章 热力学方法论	(419)
72. 热力学方法的特征	(419)
73. 热力学的局限性	(420)
74. 公理式热力学	(421)
索引	(424)
外国人名索引	(433)

绪 论

热学这一门科学建立在人类利用热现象的基础上. 人们为了有效地利用热现象就要求掌握热现象的规律, 并追求热现象的本质. 由于在有史以前人类已经发明了火, 我们可以想像到, 追求热与冷现象的本质的企图可能是人类最初对自然界法则的追求之一.

大约在纪元前 300 年间, 当战国时, 驺衍创为五行学说, 可惜他的书现在已经见不到了. 五行学说大致是: 天地之间有五种气, 水、火、木、金、土, 名为五行, 是万事万物的根本. 这个学说的一部分内容是把五行配到一年的春夏秋冬四时, 由五行的五种不同的性质引出四时不同的事物. 这一部分内容在《吕氏春秋》(纪元前 239 年)上记载下来了. 五行这一名词首先见于《尚书·洪范》篇.

中国古时候又有一种学说, 认为天地万物是阴阳二气化成的, 而火是阳气的一种表现. 《淮南子·天文训》(纪元前 164 年)有下面一段话, 可以说明: “天地之袭精为阴阳, 阴阳之专精为四时, 四时之精散为万物. 积阳之热气久者生火, 火气之精者为日; 积阴之寒气久者为水, 水气之精者为月.” 这段话里的袭字是合的意义.

在西方希腊, 古时候关于热的本质有两个互相对立的学说. 一个说火是一种元素, 与土、水、气共是自然界的四种独立的元素, 自然界一切物质都是这四种所组成的. 这个学说是由赫喇利突 (Heraclitus) 在大约纪元前 500 年提出的. 另一个学说认为热是物质的一种运动的表现形态, 这是根据摩擦生热的现象而提出的. 这两种对立的学说长期停留在空论阶段, 一直到十九世纪的中叶, 科学的理论才最后建立起来.

在十八世纪以前, 人们对于热只有一些大致的粗略的观念, 自

然不可能建立正确的科学理论. 自从 1714 年法伦海脱 (Daniel Fahrenheit, 1686—1736) 改良了水银温度计并定了华氏温标以后, 热学才走上实验科学的道路. 随着实验的进展, 一种简单的可以解释实验结果的热的学说就应运而生了. 这个学说叫做热质说, 它的主要内容是: **热是一种流质, 名叫热质, 可透入一切物体之中, 不生不灭; 一个物体是热还是冷, 就看它所含热质是多还是少.** 这个学说在实质上就是希腊火元素学说的进一步的发展. 这个学说的最大缺点是不能解释摩擦生热现象, 因而终于被科学界所抛弃.

与热质说相对立的学说是, 热是一种运动的表现形式. 培根 (Francis Bacon, 1561—1626) 强调理论必须根据实验事实, 他根据摩擦生热现象而相信热是一种运动. 洛莫诺索夫 (Ломоносов, 1711—1765) 在“论热与冷的原因”(1744—1747) 这篇论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. 最初用直接实验结果来驳斥热质说的是伦福德 (Count Rumford, 原名 Benjamin Thompson, 1753—1814), 他在 1798 年发表了一篇论文, 说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. 因此他得到结论, 热既然能继续不断地产生, 就非是一种运动不可. 再过一年 (1799) 戴维 (Humphry Davy, 1778—1829) 做了另外一个实验来支持热是运动的学说. 他把两块冰互相摩擦, 使完全熔化. 这个实验无法用热质说解释, 因为冰的熔解热显然是摩擦所供给的, 而不是什么热质. 他们两人的工作在当时并未在物理学界引起很大的影响, 主要的原因是他们没有找到热量与功之间的数量关系.

最初提出热量与功相当的说法, 并且定出热的功当量的是一个德国医生买厄 (Julius Robert Mayer, 1814—1878), 他在 1842 年发表了一篇论文, 提出能量守恒的理论, 认为热是能量的一种形式, 可以与机械能互相转化. 他从空气的定压比热与定体比热之差, 算出热的功当量. 但当时热功当量还缺乏直接的实验数据, 因

此买厄的理论还没有被物理学界所普遍接受.至于用实验的方法求热功当量,同时也就是用实验来证明热是一种能量,可与机械能和电能互相转化,换句话说,就是用实验来证明能量守恒定律,主要是焦耳(James Prescott Joule, 1818—1889)的功绩.从1840年起他用电的热效应,1842年以后用各种不同的机械生热法,来求热功当量.他做这一类的实验,前后有二十多年,用的方法是多种多样的,所得的结果都是一致的.到1850年,他的实验结果已经使科学界公认能量守恒为自然界的规律,从此以后,热质说在物理学中就没有任何地位了.

能量守恒定律就是**热力学第一定律**.这个定律的建立,对于永动机的造不成作了一个科学的最后判决.同时,这个定律在物理学各部门中广泛的应用,推进了整个物理科学的发展.

紧接着热力学第一定律的建立,开耳芬(Lord Kelvin,原名William Thomson, 1824—1907)在1848年根据卡诺(Sadi Carnot, 1796—1832)在1824年所发表的有名定理,制定绝对温标,克劳修斯(Rudolf Clausius, 1822—1888)在1850年根据同一定理,建立热力学第二定律.依照第二定律,从一个热源取出热来完全变为有用的功而不产生其他效果,是不可能的.

以上所说的两个定律组成一个系统完整的热力学.到1912年能斯脱(Walther Nernst, 1864—1941)又补充了一个关于低温现象的定律,可以叫做热力学第三定律.这个定律说:绝对温度的零点是可能达到的.

热力学是热学理论的一方面,它是根据实验结果综合整理而成的有系统的理论.这种理论叫做宏观理论,它所根据的是我们所能直接观察的宏观现象.在这种理论中只承认热是一种能量,而不追问热到底是一种什么样的运动表现.因此,这种理论还是不够深刻的.

热学理论的另一方面是热的分子学说.这种理论叫做微观理论,因为它是根据于我们不能直接观察到的分子运动的假设,而分