

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

中小學生課堂故事博覽

无规世界出奥妙

— 热学的故事



无规世界出奥妙——热学的故事

热现象与热运动

什么是热？

人类在原始时代就学会用火，接触到了热现象。关于热是什么的问题，很早就成为人们探讨的对象，形成两种截然相反的见解。

一种见解把热看成是自然界的特殊物质。我国殷朝形成的“五行说”，把热（火）看做和金、木、水、土一样的东西，是构成宇宙万物的物质元素。在古希腊产生的物质元素论中，也把热（火）看做是一种独立的物质元素，赫拉克利特认为，世界就是火。

另一种见解把热看成是物质粒子运动的表现，我国古代朴素唯物主义思想家提出的“元气论”，就认为热（火）是物质元气聚散变化的表现。在古希腊和古罗马，也有一些学者，特别是原子论者，把冷热看成是物质微粒（原子）在虚空中运动的一种表现。卢克莱修就曾经说过，运动可以使一切东西都变得很热，甚至燃烧起来。

不过，在科学不发达的古代，这两种见解都只是直觉的猜测。

在漫长的中世纪，热学几乎毫无进展。直到 17 世纪以后，一些著名科学家根据摩擦生热的现象，恢复了古人关于热是物质粒子的特殊运动的猜测，比如，英国的培根就曾说过，热是一种运动。法国的笛卡儿更把热看成是物质粒子的一种旋转运动。当时，牛顿、胡克、罗蒙诺索夫等人都相信和支持热是运动的观点。但是由于没有充分可靠的实验依据，这种正确的观点还没有形成系统的理论，更没有赢得学术界的普遍承认。

到了 18 世纪，人们对热的本质的认识，奇怪地走上了一条弯曲的道路，复活了古人把热看成是特殊物质的错误猜测。英国的布拉克提出了系统的“热质说”，又叫做“热素说”。他认为热是一种看不见、没有重量的流质，叫做热质。热质可以渗透在一切物体之中，物体的冷热取决于它所含热质的多少。热质可以从比较热的物体流到比较冷的物体，就像水从高处流向低处一样。自然界存在的热质数量是一定的，它既不能创造，也不会消灭。

热质说能够顺利地解释许多人所共知的热现象。比如，说物体受热膨胀是热质流入物体的结果，热传导是热质的流动，对流是载有热质的物质的流动，太阳光经过凸透镜聚焦生热是热质集中的结果，等等。因此它压倒了热是运动的观点，获得了广泛的承认。1789 年，法国的拉瓦锡把热列入他的化学元素表里，用 T 表示，属于气体元素类，物理学中常用的热量概念和它的单位卡路里（简称卡），也是在热质说的基础上建立的。当时，热量就表示热质的多少。

热质说取得胜利，成为热学的正统理论后，仍旧不时受到一些新的实验事实的冲击。比如在冰熔解成水和水沸腾变成蒸汽的过程中，只吸收热量，温度并不升高的事实，就向热质说提出挑战，按照热质说，物质含的热质越多，温度应该越高。给冰加热，就是把热质注入到冰里去，所以冰的温度应该逐渐升高。然而冰熔解的时候，尽管每 1 千克冰吸收了 80 千卡热，冰的温度没有升高，同样，水沸腾的时候，每 1 千克水虽然吸收了 539 千卡的热，水的温度也没有升高，冰或者水吸收的热质跑到哪里去了呢？

还是布拉克提出了一种“巧妙”的解释，说这些热质“束缚”到物质内部去了，或者说“潜伏”起来了。他把这部分热质叫做“潜热”。虽然这种

解释不能叫人满意，但是也能搪塞过去。就这样，热质说在热学中称雄了近一百年。

热质说究竟是不是真理呢？只有科学实验才能做出权威的判断。

1798 年，从美国移居欧洲的科学家汤姆生，后来被封为伦福德伯爵，在用钻头钻炮筒的时候看到，钻头、炮筒和铁屑的温度都升高了，而且产生的热量和钻磨量或多或少成反比。他发现，钝钻头比锐利的钻头能够给出更多的热，但是切削反而少了。这和热质说的观点是矛盾的。根据热质说，锐利的钻头应当更有效地磨削炮筒的金属，放出更多的和金属结合的热质。伦福德还用一只几乎不能切削的钝钻头，在 2 小时 45 分钟里使大约 8 千克的水达到了沸点。实验使伦福德得到了“热是由运动产生的，它决不是一种物质”的正确结论。

热质说的维护者人多势众，对伦福德的发现进行了种种刁难和歪曲，讥笑他违反“常识”。他们说，钻炮时候的热是其他化学变化产生出来的。伦福德经过仔细检查，没有发现在钻孔过程中有任何东西发生了化学变化。热质说的维护者们又声称，热是由于钻头把组成炮筒的金属中的“潜热”钻出来了。伦福德又经过反复检验，没有发现金属发生了从液态到固态或者从气态到液态的转变。因此“钻出了潜热”的说法纯属胡扯。极力维护热质说的人又说什么这是由于金属的比热发生了变化。在激烈的唇枪舌剑中，虽然热质说理屈词穷，但仍不甘失败，最后宣称热是由“外面的热质跑进来的”，千方百计把新发现纳入自己的框框。

为了驳倒热质说，1799 年，戴维做了冰的摩擦实验。他在真空中用一只钟表机件使两块冰相互摩擦，整个实验仪器的温度正好是冰的冰点温度。实验结果，两块冰在摩擦的地方不断溶解成水。大家知道，水的比热比冰的比热还要大。这个实验驳倒了“外边的热质跑进来的”谬论，也证明了所谓热质不生不灭的守恒定律是错误的。根据确凿的实验事实，戴维大胆否定了热质的存在，认为热是一种特殊的运动，可能是各个物体的许多粒子的一种振动。

做功能够产生热，消耗热也能做功，功和热之间有没有确定的关系呢？为了寻找这个关系，就是测定所谓热功当量，英国酿酒匠出身的物理学家焦耳，从 22 岁开始，花了近 40 年时间，一共做了 400 多次实验，他历尽艰难，遭受过压制，终于创建了辉煌业绩。

在 19 世纪 40 年代头几年，默默无闻的焦耳埋头实验，用不同的方法初步测出了热和功之间的数量关系，指出只要做了一定数量的机械功，总能得到和这个功相应的热。这个新人耳目的发现，在科学界引起轰动，有的赞同，但更多的是遭到怀疑和反对，甚至无理地拒绝他在皇家学会宣读实验论文。

焦耳不畏困难，决心继续实验，用更精确的实验来驳倒反对派。1847 年，他精心设计了一个迄今认为是最好的实验，就是在下降重物的作用下，使转动着的叶片和水发生摩擦而产生热。焦耳坚信，自己的实验结论是正确的。

在这一年六月举行的英国学术会议上，焦耳要求宣读论文，又遭到阻拦，他费了一番口舌，才被同意做简要介绍。然而，他的介绍遭到信奉热质说的科学权威汤姆生等的强烈反对，连法拉第也表示怀疑。

直到 50 年代，由于其他国家的科学家从不同角度也得出了热功当量的数量，焦耳的成就才得到普遍承认，他本人也被选为英国皇学会会员。

1878 年，年已花甲的焦耳对热功当量做了最后一次测定，得到的结果是

423.9 千克力·厘米/千卡，和三十年前的测定结果相差极小。为了纪念他，人们用他名字的第一个大写母 J 来表示热功当量， $J=427$ 千克力·厘米/千卡。意思是，1 千卡的热量和 427 千克力·厘米的功相当，假如功用焦耳做单位，热量用卡做单位， $J=4.18$ 焦/卡。

热功当量的测得，标志着热质说被彻底摧毁，热的运动说取得完全胜利，也导致了自然界的一条普遍规律——能量守恒和转化定律的建立。

通过长期反复较量，在实践中经受了考验的热的运动说终于赢得了胜利。

热的运动说指出，热量是物质运动的一种表现。它的本质就是物质内部大量实物粒子——分子、原子、电子等的杂乱无规则运动。这种热运动越剧烈，由这些粒子组成的物体就越热，它的温度也越高。物质的运动总是和能量联系在一起的。实物粒子的热运动所具有的能量，叫做热能。热运动越剧烈，它所具有的热能也越大。所以，温度其实就是无数粒子的热运动平均能量的量度。

19 世纪中叶以后，热力学的理论和实践都取得了突飞猛进的发展。

物质由分子组成

两千多年以前，我国古代的学者提出了“一尺之棰，日取其半，万世不竭”的论断。“棰”是一种策马鞭上的短木棍。意思是，一尺长的短木棍，每天分割一半，就是亿万年也分割不完。它朴素地说出了物质无限可分思想。但是，对于木棍这样的具体物质进行机械分割，是不可能“万世不竭”的。

比如你“日取其半”地分割一尺长的木棍，分割到第 29 天，剩下的长度大约是五亿分之一尺，它还具有木头的性质。因为木头是由一种纤维素的单元构成的，这是一种很长的链，每个环节大约是五亿分之一尺，和第 29 天分割以后剩下的长度相当。但是经过第 30 天分割；剩下的长度只有十亿分之一尺，变成了比组成木头的纤维素单元更小的东西。在第 30 天以后，虽然物质还可以无止境地分下去，但是分出来的小粒子已经不再具有木头的性质了。可见，具体物质的分割是有限度的。

在物理学中，能够保留某种物质性质的最小粒子，叫做这种物质的分子。自然界里千姿百态的物质，都是由各种各样不同的分子组成的。

分子的尺寸和重量都小得惊人。一滴油滴到水面上，可以散成很大面积，油层可以薄到只有百万分之一厘米；延展性很好的金子，可以加工成厚度只有十万分之一厘米的金箔。但是这样薄的油层还有几十个油分子厚，这样薄的金箔竟有几百个金分子厚。

精确的实验告诉我们，一般物质分子的直径，大约只有亿分之几厘米。在物理学中，常把亿分之一厘米叫做 1 埃。象水分子的直径是亿分之四厘米，就是 4 埃。这是一个很小的数字，把 2500 万个水分子肩并肩地排列起来，总长度才是 1 厘米。蛋白质分子它的直径也只有几十埃。

常见物质里含有的分子数目庞大无比。比如 1cm^3 的水里含有 335 万亿亿个水分子，把它们分给全世界所有的人，平均每人能够分到 8 万亿个。假想有一种极小的动物喝水，每 1 秒钟喝进 100 亿个水分子，喝完 1cm^3 的水至少要用 10 万年以上的时间！

分子的质量也极其微小， 1cm^3 水的质量是 1 克，含有的水分子是 335 万亿亿个，所以一个水分子的质量只有 2.99×10^{-23} 克。分子里最轻的成员是氢分子，质量小到只有 3.35×10^{-24} 克，拿一个氢分子质量和一个中等大小的苹果质量之比，大约相当于这个苹果质量和地球质量之比。

分子的热运动

组成气体的分子都十分好动。比如你种的茉莉花，一旦开了花，全家甚至邻居都可以闻到扑鼻香气；鱼、肉腐烂了，会弄得周围臭气熏天。组成液体的分子也很好动。你在一杯清水里滴入一滴墨水，墨水就会慢慢散开，和水完全混合。这表明一种液体的分子进入到另一种液体里去了。或者说液体分子在不停地运动。固体分子，也不很安分守己。比如把表面非常光滑洁净的铅板紧紧压在金板上，几个月以后就可以发现，铅分子跑到了金板里，金分子也跑到了铅板里，有些地方甚至进入 1 毫米深处。如放 5 年，金和铅就会连在一起，它们的分子互相进入大约 1 厘米。又如长期存放煤的墙角和地面，有相当厚的一层都变成了黑色，就是煤分子进入的结果。

证明液体、气体分子做杂乱无章运动的最著名的实验，是英国植物学家布朗发现的布朗运动。

1827 年，布朗把藤黄粉放入水中，然后取出一滴这种悬浮液放在显微镜下观察，他奇怪地发现，藤黄的小颗粒在水中像着了魔似的不停运动，而且每个颗粒的运动方向和速度大小都改变得很快，好象在跳一种乱七八糟的舞蹈。就是把藤黄粉的悬浮液密闭起来，不管白天黑夜，夏天冬天，随时都可以看到布朗运动，无论观察多长时间，这种运动也不会停止。在空气中同样可以观察到布朗运动，悬浮在空气里的微粒（如尘埃），也在跳着一种杂乱无章的舞蹈。

发生布朗运动的原因是组成液体或者气体的分子本性好动。比如在常温常压下，空气分子的平均速度是 500 米/秒，在 1 秒钟里，每个分子要和其他分子相撞 500 亿次。好动又毫无规律的分子从四面八方撞击着悬浮的小颗粒，综合起来，有时这个方向大些，有时那个方向大些，结果小颗粒就被迫做起忽前忽后、时左时右的无规则运动来了。

你倒一杯热水和一杯冷水，然后向每个杯里滴进一滴红墨水，热水杯里的红墨水要比冷水杯里的扩散得快些。这说明温度高，分子运动的速度大，并且随着物体温度的增高而增大，因此分子的运动也做热运动。

热与冷的奥秘

在我们的现实生活中，人们以及众多的动物在身体内部及皮肤等组织中都有一个奇妙的传感器，它与感觉体表接触，压力、机械形变等的触觉、与感觉各种气味的嗅觉、感觉各种美味的味觉以及感觉色彩斑斓的光线的视觉一样，都对周围的某种特定的现象特别敏感。当我们的手拿一块晶莹透明的冰时，我们似乎感觉到了刺骨的寒意；当我们喝一口鲜汤时，如果性急一点，却总是感觉到火辣辣的烫，如电流般从嘴里一直传到肚子里；而我们在夏日的酷热难当之际，喝上一杯冰镇的饮料，凉爽的感觉便油然而生，沁人心脾；在冬季的冰天雪地中呆久了，回到家中，温暖的感觉便立刻会弥漫全身，

倍感舒爽和惬意……如此种种，这便是我们在日常生活中的冷、热、凉、暖的奇妙感觉。虽然在生理学上说并没有“热觉”这么一种感官组织，但实实在在的，我们体内便有着这么一种传感器，来专门感觉我们周围的冷与热，凉与暖。从古至今，人们都与冷热的感觉结下了不解之缘。古代的人们更由这些感觉而总结出了许多原始的热学规律，虽然较为含糊和表观化，却也是为现代热学理论系统打下了坚实的基础。近代及现在的科学家们，利用这些积累下来的原始热学规律，再结合新发明的多种科学实验仪器，对冷热等热学现象进行了深入的探讨，从而产生了现代的较为完善的热学理论体系。

在浩翰的热学理论之中，最为简单，也最为基础的一部分便是对热与冷进行了量度，从而定量而不是定性地对热与冷这些感觉和现象进行了合理的科学的解释，揭开了冷与热的奥秘。

热与冷的对象与环境

当我们拿着一块冰，说它冰冷彻骨之时，实际上已经不自觉地要把这块冰当作了我们所讨论的对象。对于这块特定的冰，它有一定的外观形状，一定的体积和重量，如果说得更确切一些，它是由大量的水分子微粒组成的，在空间内由若干宏观的几何界面限制在一定的范围之内，像这块冰这样，有了一定的已知的宏观的约束与限制，还是由大量的微观粒子组成，这种形式的我们所描述的对象，热学中便称为体系，或者热力学体系。值得注意的是，组成热力学体系的虽然可以是原子、分子、离子乃至电子、光子以及其它粒子等等，但必须是大量的，且在一定的可以描述的宏观界面约束之内。少数几个粒子不能构成一个热力学的体系，几个水分子不能被称之为冰冷的冰块，因为这为数极少的粒子，我们已经无从谈起它的冷与热，无法用热力学性质去描绘它们，因而它们也就超出了热力的范畴，是非热力学体系。只有当一块冰，哪怕是很小的一块冰，但我们只取那其中的极小的部分，那一小部分仍能表达出冰的热力学性质，我们才说它达到了热力极限条件，这块冰才能称为一个热力学体系。在我们宏观的日常生活之中，各种冷与热的对象均具有 10^{23} 数量级的粒子数，体积线度也达到了厘米乃至米。比原子分子本身的尺度大得多，均是满足热力学条件的，因而均可称为热力学体系。

冷与热的物体，作为我们所描述的对象，一般是我们所不会忽视的。不过我们往往容易忽视所描述体系所处的周围环境。正如在力学中施力物对于受力物的研究是极为重要、必不可少的。热学中的环境对于体系也是至关重要，尤其是“热源”这个特殊环境，体系与环境之间总有特定的相互作用，比如环境规定了体系的宏观约束如界面、体积等，环境还可能与体系进行物质和能量的交换，从体系中吸走热量，或者给体系增加能量，从体系中分走一部分物质，或者增加体系中的物质等等。按照相互作用的不同，体系可分为三种类型：

1. 开放体系。体系与环境的边界可以进行物质和能量的交换，特别是物质交换。

2. 封闭体系。体系与环境的边界有效隔离，虽然可以传递能量，但不可以交换物质。

3. 孤立体系。体系与环境的边界完全隔离，既不可以交换物质，也不可以交换能量，即体系与环境之间没有任何相互作用。实际上这只是一种理想

化体系，因为任何体系与环境之间总是有相互作用的，象在地球上，任何一个体系都免不了受地球这个大环境的重力场作用，只是我们在研究体系的某些性质时，把与这种性质相关性不大的与环境相互作用可以忽略不计，从而抽象出理想化的孤立体系来。

体系的各部分之间，体系与环境之间不停地存在着复杂的相互作用，每个时刻的体系的相关性质，都可以用某些量参数来表达，这些参数便是这个时刻下特定状态的状态参数。一个体系，当在一定的情况下，它的若干宏观性质都不再随时间的变化而变化时，即它的状态参数不再因时间而不停地变化时，我们说这个体系达到了平衡，处于一种平衡态，平衡态的状态参数是很有实际意义的，它表现的性质往往是我们研究的对象，如一块冰的体积、热与冷、形状等等。这里之所以要强调它的若干的宏观性质而不是所有性质，是因为处于平衡态的体系内部仍处在运动变化的过程中，微观性质可能随时间的不同而不同，因而这种宏观上的平衡态，只是一种动态平衡。

热与冷的量度

我们在生活中所说的冷与热，在观念上只是一种人体神经系统的感觉，有一定的相对性。不过在热学理论中，冷与热的程度却是定量的可以用数值来量度，人们也都知道那便是温度。

两个具有不同的冷热程度数值的物体，当它们通过一定的壁而相互接触时，都会发生不同程度的相互作用。如果它们之间的壁透热程度好，是透热壁，则它们之间的相互作用较快，容易达到平衡态——热平衡；就是透热性差的壁，乃至理想化的绝热壁，也是有一定程度的相互作用的。人们在研究两个或多个物体通过一定程度的透热壁而相互作用的过程中，结合大量热平衡实验的结果，提出了一个非常重要的定律，这就是热力学第零定律：

“ 分别与第三个物体达到热平衡的两个物体，它们彼此也一定互呈热平衡 ”。

热力学第零定律也称为热平衡传递原理。物体 A 与物体 B 互呈热平衡，物体 B 又与物体 C 互呈热平衡，那么物体 A 就与物体 C 互呈热平衡，热平衡这种性质便通过 B 而由物体 A 传到了物体 C，就象接力一样。这个定律是来源于实践的，但在某种意义上又高于实践，具有普遍性的品格。它揭示出均相体系存在着一个新的平衡性质，那就是冷热程度的数值的表示——温度。于是第零定律的内容也可以用温度定理来表述：“ 任一个热力学的均相体系，在平衡态各自都存在一个状态函数，称之为温度；它具有这样的特性，对于一切互呈热平衡的均相体系其温度彼此相等。 ”

温度定理揭示出温度是热力学体系的一个宏观的状态参数，是体系自身热运动性质的反应；这个状态是通过什么途径来达到的，如一瓶水的水温是由冷水加热达到还是由热水降温达到，或者是由冷水与热水混合达到，都与它这个状态参数——温度并没有必然的因果关系。另外，一块冰分成不同大小和形态的两块，它们仍将具有原来的热平衡状态，仍具有原来的温，从而也表明了温度是一个具有特殊性质的物理量，它不象重量、体积、微粒数量等物理量那样具有加和的性质。

热与冷的尺度

每一个物体，它的长度、重量等都是这个宏观物体的内在属性，它与我们称量它们的方式及我们所使用的长度及重量单位是完全无关的。但是，如果要得到一块铁条的长度的数值重量的数值，我们就规定长度、重量的单位，才可以表达出这块铁条长度为 10 厘米或 3 寸，重量为 0.5 千克或者 1 市斤。这便是度量单位对于物体的宏观参数的数值表达的重要性。

同样，温度也是一个物体体系的宏观状态参数，它与温标的选择是无关的；但如果我们想以一定的数值表达出来，从而进行相互的比较或者交流，那我们就必须选定一种温标。温标包括指定的单位及所选的固定点的温度数值，在这里，固定点一般选用各物质纯净态各相间的平衡态，因为那样的状态是可以重现的，而且具有相同的状态值。在人们对温度的标定的漫长历史过程中，先后选用过多种温标，如摄氏温标、华氏温标、气体温标及热力学温标等，其中可以分为经验温标和热力学温标。

由于水是人们日常生活中间很广泛的很常见的物质，因而人们在许多方面都尽量利用了水的各种性质，温标的确定也同样如此。很久以前，人们发现在一个标准大气压下，只要是纯水与纯冰的混合物，不管是大量的水与少量的冰组成的平衡态，还是少量的水与大量的冰组成的平衡态，它们都具有相同的冷热程度——温度，于是人们便把冰与水在一个标准大气压下达达到平衡时的温度称为冰点，规定为温标中的其中的一个固定点——0 ；同样，在一个标准大气压下纯水与纯水蒸汽达到相互平衡时，不管它们相互之间的数量比例如何变化，均具有一定的温度数值，即为汽点，成为温标中的另一个固定——100 ，再把 0 与 100 之间均分为 100 个等分，一分就是 1 。于是一种经验温标——摄氏温标就建立了。这种和别的种类的经验温标给我们的生活带来了极大的方便，天气预报中的气温，我们身体的体温等便有了准确的尺度来衡量了，因而被广泛地应用于生活及科研之中。不过，在 1954 年，为了提高温度数值标定的准确性，国际上规定了另一个固定点，即纯冰、水、水蒸汽三相共存平衡时的温度，称为水的三相点，并规定它的温度值为 273.16 开尔文，写作 273.16K。这个规定，使我们常用的经验温标如摄氏温标与热力学温标有了一个统一标准。因为热力学温标的一度（1K）是水的三相点温度的 1/273.16，且摄氏温标的零点又被规定为 273.15K，于是，摄氏温标与热学温标之间只是计算温度的起点不同，温度间隔 1 与 1K 是一样的，以 T 代表热力学温度，t 代表摄氏温度，则有：

$$t = T - 273.15$$

另外，还有一种华氏温标，以 T 表示华氏温度，则它与 t 的关系为：

$$T = 32 + \frac{9}{5}t$$

于是，冷与热的衡量尺度便有了相通性，象我们在长度上使用的米与尺寸，在重量上使用的千克与斤的关系一样。

热与冷的测量

18 世纪是热力学的真正开端，首先是计温学在这一时期迅速地发展起来。尽管伽利略、盖利克、让·莱伊以及西门图学院的院士们已在 17 世纪发明了第一批验温器并不断作了改进，但它们仍不便于得出定量测定的结果，不同

验温器中的不同测温质、不同固定点、以及刻度的随意性等使这些验温器只适于对该处温度涨落作相对的估计。

出生巴黎的阿蒙顿，先后独立研究过天体力学、物理学、数学、建筑学。他早年就变成了聋子，这给他的生活带来诸多不便，也使他无法找到职业。但阿蒙顿并没有为这个不幸而感到痛苦万分和悲观失望，他认为能不能听到声音无法阻挡他心爱的研究工作，他甚至乐观地从这不幸中看到了有幸的成分，因为可以不受外界干扰，而专心致志地从事实验研究。

1703 年，阿蒙顿提出了气体测温计的一个有趣的结构，这是一个外形呈 U 字形的固定体积的温度计，主要利用空气的压强来测量温度。

阿蒙顿在 U 形玻璃管的较短的一臂上连接一个空心玻璃球，较长的一臂长 45 英寸。将水银注入 U 形管中并进入玻璃球的下部。测温时用水银始终保持球内空气的体积不变，而用两边水银面的高度差——即球内定容气体的压强与大气压强之差来量度温度。

阿蒙顿将玻璃球先放入冰中，然后再放入沸水中，记下了这两种情形下的水银面的差值（以英寸为单位），并假定玻璃球内空气的压强正比于温度而变化，从而使他能够依据长臂中水银面的位置来确定任意温度。

但是，由于阿蒙顿只选择了水的沸点作为一个固定点而并不了解水的沸点受大气压的影响，所以他的温度计并不十分准确；加之这种温度计的结构，用于实际目的也不方便，所以还不是实用的温度计。

在计温学的发展史上，第一只实用的温度计是由德国迁居荷兰的玻璃工匠华伦海特于 1709 年开始制造的。华伦海特迁居荷兰后，学习和掌握了制作玻璃器皿的技术，成为一个气象仪器制造商。1708 年，他到丹麦首都哥本哈根旅行，看到了罗默制作的温度计。回到荷兰后，他就开始制作罗默温度计。在了解到阿蒙顿利用水银制造的温度计后，华伦海特也改用水银代替酒精，并开始研究温度计的精密结构。

华伦海特制造实用的温度计深受阿蒙顿工作的影响，这从他提交给《哲学学报》的一篇论文中充分地反映出来。华伦海特写道：“我从巴黎皇家学会出版的《科学史》获悉，著名的阿蒙顿曾用自己发明的温度计发现水能在某一固定温度下沸腾的原理。我心中立即产生了一种愿望，很想自己做一个类似的温度计，俾能亲眼看到那瑰丽的自然现象并证实他的实验的正确性。”

然而制造出实用的温度计虽不是一件易事，却是一件十分迫切需要的事。当时，荷兰的阿姆斯特丹市出现了少有的严寒，几乎每条街的屋面上都是皑皑白雪。

华伦海特家来了两位老人，一进屋就发生了争论：一位说，“即使年岁再大的老人也不记得有过这样的严寒了。”另一位则不服气地说，“可是到底谁知道今年是不是最冷呢？很可能，几百年前的冬天要比我们今年的冬天还要冷呢？要是我们不在人世的话，不知道今后是什么情况呢？”此时，年仅 23 岁的华伦海特也加入到争论中来。他目光炯炯，颇动感情地说：“我找到了一个办法，有了这个办法，在许多年之后，我们的子孙们可以说出到底哪个冬天最冷了。”

两位老人都笑了起来，异口同声地说：“你有什么好办法呢？”华伦海特很有礼貌地站起身，用手向外一指，“请原谅，到我的小工场去参观一下吧！”两位老人随华伦海特向一所房子走去。他们所见到的东西使他们大为吃惊。一个很大的熔铁炉占去了大半个房间，炉旁是垛成堆的大大小的管

子、一个小熔炉以及许多五花八门的玻璃仪器。

华伦海特把老人领到桌前，桌上摆着一些器皿，器皿上安装着一些细高细高的、底部封闭的玻璃管。管子里有的装着带色的酒精，有的则装着水银。

“请看！”华伦海特用手摸着一个小管子说，“我在这根玻璃管里充满了酒精。”他用手指着另一个小管子说，“在这根管子里注入了水银。”华伦海特继续说，“请注意，在这两个管子上都有刻度。当我把这两个管子浸到热水里时，酒精或水银都会升高。而我标定 0° 点的地方是我把管子浸在冰、水、氯化铵的混合液体里时，酒精和水银停止的地方，这是我所能得到的最低温度。因此，我认为即使是最寒冷的冬天，也可用这些温度计表示出来。”

“不可思议”其中一位老人耸了耸肩，“怎么能拿玻璃皿里的冷与上天安排来折磨整个世界的严冬相比较呢？”

“可以比较，可以！”华伦海特一点儿也不让步，“温度计中的酒精或水银是活动的，将温度计放在室外可以表示温度的变化。酒精或水银柱的高度在冬天比夏天要低，没有一个冬天能使酒精或水银下降到像在这个混合液里一样低。”……

华伦海特送走了两位老人，继续进行温度计的研究。1724 年，他在皇家学会的刊物《哲学学报》上发表了制造温度计的方法，即发表了关于实用温度计的第一篇论文。他那时所设计的温度计选用了两个固定点：结冰的盐水混合物的温度和人体的血液的温度，并把它们之间的间隔分为 96 度。在华伦海特后来发表的论文中，他又采取了不同的刻度法，其中最后一个刻度法后来以他的名字命名。这个刻度法规定了三个固定点：冰、水和氯化铵的混合温度，用 0° 来表示；冰、水混合温度，用 32° 标出；水的沸点，为 212° 。

当华伦海特的温度计被荷兰和英国人采用时，其他国家却迟迟看不到它的价值。而法国博物学家列奥米尔为了消除刻度不一致的困难，致力于制造一个既方便又能达到精确要求的温度计。他只取一个定点，即雪的熔点为 0° ，而把酒精体积改变 $1/100$ 的温度变化作为 1° ，这样水的沸点就为 80° 。但是，列奥米尔温度计的实用效果并不很好，各种各样难于置信的读数都被显示出来。

1742 年，瑞典天文学家摄尔修斯在《对一个寒暑表上两个固定点的观察》一文中引入了百分刻度法。他用水银作测温质，研究了雪的融化点和水的沸点与大气压力的关系。在进行这个试验时，他将温标上这两个点之间分成一百个格并把水的沸点定为 0° ，冰的熔点定为 100° 。后来他接受同事斯特雷姆的建议，也可能受到植物学家林耐的提醒，把这两个定点的标度值对调过来。

以上各种温度计中，摄氏温度计较实用、方便。1948 年第 9 届国际计量大会，把百分刻度法定名为摄氏温标。它有两个定点：纯水在标准大气压下的沸点，冰在标准大气压下与由空气饱和的水相平衡时的熔点。1960 年第 11 届国际计量大会决定，把水的三相点温度作为热力学温标的单一定点，并定为 273.16K 。

热与冷的感觉

前面说过，人们对冷与热的研究，首先是从感觉开始的，并逐步发展到它的数值表示的量度、单位、测定的仪器等。这个过程中，感觉所涉及的热现象也可以说是功不可没。不过感觉仅仅是感觉，当我们知道了冷与热的实际量度标准——温度时，再来看感觉，便可发现感觉到的与实际上的现象并不那么完全一致。

在寒冷的冬天里，冰雪季节里的农家一般都在卧室里烧上了炕灶，从而使卧室里温暖融融，而没有取暖设备的门厅则相对室温较低。当你在卧室里呆了好久而后出门厅时，感觉到的总是冷，至少也有几分凉意，不过，你可别怨门厅太缺乏温暖。你若在外面的冰雪世界中玩赏了许久后进入门厅，便会立刻觉得暖融融的，无比舒服。同样是门厅，按理说温度是一样的，它也不会自己由冷变热，那为什么感觉却是冷与热的截然相反呢？

原来，人和动物对热现象的触觉，虽然归根结底是与温度这个物质的内在属性相紧密关联，但并不是直接感觉到温度，而是与物体与人体表皮的热交换直接相关。温度比人体表皮温度高的物体，接触时能量就会从物体传给表皮中的热传感器，传到中枢神经系统，便形成了热的感觉，反之，温度比人体表皮温度低的物体，与表皮接触时能量就会从表皮传向物体，中枢神经系统得到的就是冷的信息，可见，冷与热定性地说，仅仅是所说的物体与人的相对温度高低，温暖的卧室里的人进入门厅，表皮温度较高，而雪地里的人进入门厅，表皮温度较低，故而会形成冷与热的相反的感觉。

人的感觉所区分的冷、凉、热、温暖，实际上是对环境或物体与表皮温度相差的大小的粗略分辨。如果温度大大低于表皮的，表皮传给物体热量的速度就因温差大而快，失去热量速度快在表皮传感器的反映下便是冷了；如果物体温度只是稍低于表皮的温度，那么，由于温差较小，表皮失去能量的速度就相对慢得多，人体所感觉到的冷的程度因而也就轻得多，仅仅是感觉到凉爽而已。反之，如果环境或物体温度远高于表皮的温度，它们与表皮接触时，大量的热量就因为温差大而以较快的速度传递给表皮，热或者说烫的感觉便极为明显了，而温度只略高于表皮温度的物体在与表皮相接触时，温差就较小，能量传递给表皮的速度就较慢，我们就不会感觉到烫，而只是觉得温暖了。

可见，温度的高还是低，温差是大还是小，是我们感觉冷与热的界限以及冷与热的程度的直接原因。不过，我们有时接触到某些物体，比如是一块铁块与一块木头，有时总觉得铁块比木头凉，或者总是铁块比木头烫，然而测量它们的温度却完全一样，这又是为什么呢？

原来，虽然铁块与木头与表皮的温差是一样的，但接触后的很短时间内，表皮与铁块和木头都会发生热交换而影响接触点的瞬时温度。由于铁块是热的良好导体，传热性能好、传热速度快，而木头则传热慢、传热性能差，是热的不良导体，因而表皮传给铁块的热量就比传给木头的热量容易疏散，瞬时升温就会低于木头接触点的瞬时升高，从而就以较大的温差而容易从表皮更快地获取热量，从而给我们的感觉是同样温度的低温铁块比木头要凉。同样，较高温度的等温铁块与木块，则由于铁块易于传热，热量就容易从各处传给接触点再传给表皮，因而表皮吸收热能的速度较快，感觉也就是铁块比木头更烫了。

现实生活中的热现象及人们对热的感觉还不胜枚举，有的相对较简单，有的则较为复杂。不过掌握了热力学第零定律及温度定理，我们就会把握住

热与冷的奥妙，为我们理解这千奇百怪的热学现象打开了方便之门。

量热学的发展

热的传递

大量现象表明，热可以从一处向另一处传递，这种过程称为热传递。热传递有三种明显不同的基本方式：热传导、对流和辐射。

人们早就从生活和生产实践中熟悉了热传递现象。在我国古代的《尚书·洪范》篇中有“火曰炎上”的说法，指出火有炎热向上的基本性质。这里所说的“向上”特性，其实就是对于大量存在的自然对流现象的一种概括。东汉的王充在《论衡·寒温》篇中写道：“夫近水则寒，近火则温，远则渐微。何则？气之所加，远近有差也。”他认为热的传递是靠“气”的作用进行的，这种作用和距离成反比。实际上王充所揭示的这一现象中既包含有热传导、对流，也包含有热辐射。

热传导和对流现象由于比较直观，所以人们早就利用实验方法对它们进行了多方面的研究，掌握了这两种热传递过程的一些具体规律。但是，对于热辐射的了解和研究却开始得比较晚。

早在1673年，英国科学家波义耳就发现在真空容器中放入炽热物体时，器壁上仍然能够感到热。当然，他不了解这是热辐射的作用。“辐射热”这个术语是瑞典出生的化学家卡尔·威廉·舍勒最先提出来的。他在1777年出版的《论空气与火的化学》中，在叙述他所发现的氧（“火空气”）时曾经提及热辐射现象，指出热辐射可以穿过空气，玻璃镜不反射热辐射，但金属镜却能反射热辐射。在舍勒之前，德国的天文学家和光学家兰伯在1760年出版的《光度测定法》中，根据冶金工人利用眼镜保护眼睛免遭强光灼伤的经验，曾指出玻璃能够挡住热辐射。

法国的皮克泰特对热辐射作了进一步的实验研究。他用金属做了两个凹面镜，彼此相距二十五米远面对面地放置。在一个镜的焦点放一支灵敏的温度计，在另一个镜的焦点轮换地放置被加热的和未被加热的没有光泽的金属球，两镜之间放一隔板。当拿走隔板后，温度计的读数就随着所放的金属球的温度迅速升高或下降。如果将温度计的小球涂成黑色，这个效应将更明显。但如果将温度计放在焦点之外附近处，它却指示着不变的读数。这个实验使皮克泰特确信存在着和光线相同的“热线”，辐射热就是热线的传播。皮克泰特还证明，上述实验中的凹面镜不能用玻璃镜代替，玻璃板还会阻断热线的传播。

1791年，瑞士的普雷沃斯特在皮克泰特实验的基础上建立了他的“火的平衡”理论。他认为每个物体都放出热辐射并从周围的物体吸收这种辐射；当物体的温度高于周围环境的温度时，它因辐射而失去的热就多于它从周围介质所吸收的热；相反，较冷的物体从周围介质吸收的热则多于它辐射出去的热，从而实现了热从较热物体向较冷物体的传递。在热平衡时，这种通过辐射而在物体之间进行的热交换仍在进行着，但每个物体吸收的热恰好等于它所辐射出去的热，所以物体的温度保持不变。普雷沃斯特从火同时产生热和光的事实中，得出了热辐射和光线相类似的思想，指出这种辐射按照普通光线的规律传播。

十年以后，普雷沃斯特的理论得到了英国人威廉·赫舍尔的实验证实。赫舍尔用灵敏温度计检验了太阳光谱中不同部分的加热能力，结果发现，越向光谱的红端移动，升温效应就越强，在光谱的红端之外，仍然发现了温度的升高。赫舍尔由此得出了存在着不可见射线的结论，这种射线按照光线的规律传播，并产生很强的热效应，红外线就是这样被发现的。接着李特尔和沃拉斯顿又发现了紫外区不可见的射线，即紫外线。

赫舍尔关于存在着不可见的热射线的结论受到了爱丁堡的约翰·莱斯利等一些人的反对。莱斯利是一个热质说的拥护者，所以他不接受辐射热和光之间类似性的见解。他把红外区的热效应看作是来自可见光光谱部分的空气流。但是戴维却用实验证明，在部分真空中的辐射要比在正常压力下的空气中大两倍，而这里显然不会存在什么明显的空气流，这就以实验事实有力地反驳了莱斯利的见解。

辐射热的知识通过意大利的梅隆尼的研究而取得了明显的进展。他在1850年发表的《热色，或者热质的颜色》这本巨著里，叙述了他对辐射热的研究。他用更为灵敏的温差电堆代替温度计对热辐射进行研究，使他明确认识到，热辐射也象光线一样具有多样性。1843年他就说道：“对视觉器官而言，光仅仅是一系列能被感知的热的征状；反之也一样，不发亮的热辐射可以证明是不可见的光辐射。”由此必然得出结论，光线必然伴有辐射热，因而月光也应当显示出热效应。经历了初期的失败，1846年他在维苏威山上用一个直径为一米的多区域光带透镜，一个温差电堆和一个电流计，终于从月光中得到了微弱的热征状。

梅隆尼以类比为“透明度”之于可见光，而创造了“透热性”一词用于热辐射，并用实验检验了各种物质的透热性能。他的实验表明，岩盐对于热射线具有很大的“透明度”，而冰和玻璃却强烈地吸收各种辐射热。他还测定了不同厚度的各种固体和液体的热透射率。梅隆尼的工作后来又为英国物理学家约翰·丁铎尔所发展。这方面研究的进展，最终导致了“黑体辐射”的研究，并成为“量子”概念产生的前提。当然，现在我们知道，“热辐射”的现象并不属于通常的“热学”研究的范围，因为它和我们通常所理解的热——大量微观粒子的杂乱运动——在本质上是有所区别的。只是在考察热的传递时，我们才需要考虑热辐射这种方式。

混合量热问题

广泛存在的热传递现象，使人们很自然地产生了一种直觉的猜测：在冷热程度不同的物体之间，似乎总有某种“热流”从较热的物体向较冷的物体传递，从而引起物体冷热状态的变化。在蒸汽机的研制中遇到的汽化、凝结现象以及冶金、化学工业中涉及的燃烧、熔解、凝固等过程中引人注目的吸热、放热现象，也关系到“热流”的传递。对这种“热流”进行定量的测量和计算，是对热现象进行精确的实验研究所必须解决的问题。因此，从18世纪中叶开始，在热学领域内逐渐发展起了“量热学”这个新的分支。

在量热学中最早期的工作是研究具有不同温度的液体混合之后的平衡温度问题。这个问题在今天看来自然是十分简单的，但是在18世纪前半叶，它却使一些很有才华的科学家陷入惶惑和重重矛盾之中。困难的根源在于要把描述热现象的两个最基本的概念——温度和热量——明确地区别开来，这并

不是很容易做到的。

我们已经谈过，自从伽利略以来，经过大量的研究工作，人们制造出了愈来愈精确的温度计，并在医学、热学和气象学的研究方面获得了广泛的应用。温度计的发明使准确地测定物体的冷热程度以冷热变化的幅度成为可能，无疑把人类对热的认识大大推进了一步。但是，温度这个物理量反映着热的什么本质呢？在当时的人们看来，物体的冷热程度理所当然地应该反映出物体所含有的热的多少；所以，人们确信温度计测量的就是“热量”。在当时的一些科学著作中，不难找到这类表述：物体“具有多少度热”，物体“失去了多少度热”；在温度计上显示不同度数的物体“它们原来的热都各不相同”。

荷兰莱登大学的医学和化学教授波尔哈夫就是从这种观点出发来考察混合量热问题的。在他看来，一定量的物体温度每升高一度都应当吸收相同数量的热，这个数值同它每降低一度时放出的热必然相等。波尔哈夫同华伦海特一起试图用实验来证实这个猜想。他们把 40 °F 的水和等体积的 80 °F 的水相混合，测出混合后的水的温度恰好是平均值 60 °F，表明冷水所吸收的热和增加的温度，恰恰等于热水所放出的热和降低的温度，这同他们预期的结果完全一致。波尔哈夫由此断言：“物体在混合时，热不能创造，也不能消灭”，这是混合量热中热量守恒的思想。

这个实验结果使波尔哈夫确信，同体积的任何物体，在温度相同的情况下都含有同样数量的热；在相同的温度变化下，它们吸收放出的热也应当一样。但是，当他们用不同温度的水和水银的混合实验来检验这个推断时，却得到了否定的结果。他们将 100 °F 的水和等体积的 150 °F 的水银相混合，混合后的温度是 120 °F，而不是预期的中间值 125 °F。这个结果表明，等体积的水和水银温度发生相等的改变时，热的变化是不一样的，这个事实是波尔哈夫所无法解释的，所以称为“波尔哈夫疑难”。

俄国的物理学家们遇到了同样的困惑。1744 年，彼得堡科学院的克拉弗特在一个报告中提出了一个确定混合温度的公式：

$$X = \frac{\gamma a m + \delta b n}{\gamma a + \delta b}$$

式中 a、b 是混合前两部分水的质量，m 和 n 分别是它们的温度，γ 和 δ 是两个系数。这个公式本来已经引进了物质的热容量这一因素，完全可以作为求混合温度的一般公式。但是，克拉弗特从一个实验结果就武断地认为，γ 和 δ 的数值分别是 11 和 8，因而使他的公式失去了普遍价值。这个严重失误表明，克拉弗特的思想中尚没有关于物质热容量的清晰概念。

也是在 1744 年，罗蒙诺索夫的朋友，著名的俄国物理学家黎赫曼向彼得堡科学院作了一个关于混合量热法的报告（1750 年发表于《彼堡科学院新评论》），从理论上得出了将几部分不同温度的水相混合后计算混合平衡温度的“黎赫曼公式”。用我们现在通常使用的符号可将这个公式表示为

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2 + \Lambda \Lambda + m_n t_n}{m_1 + m_2 + \Lambda \Lambda + m_n}$$

这里 m_1 、 m_2 、……、 m_n 是混合前各部分均匀液体（水）的质量， t_1 、 t_2 、……、 t_n 是各部分均匀液体的温度，t 为混合后的平衡温度。在推导这个公式时，黎赫曼认为质量为 m_1 、温度为 t_1 的一份水所包含的热为 $m_1 t_1$ ，所以

这 n 份水混合之前所包含的热总量为

$\sum_n m_i t_i$ ，它理应与混合液体（水）包含的热 $(\sum_n m_i) t$ 相等，即

$(m_1 + m_2 + \dots + m_n) t = m_1 t_1 + m_2 t_2 + \dots + m_n t_n$ ，于是就得到了上述公式。

黎赫曼还指出，在运用这个公式求混合温度时，必须注意到容器的质量和温度，周围空气的温度以及实验进行的时间等情况；为了减小误差，必须采取严格的预防措施，以消除外界因素的影响。但是，人们不久就发现，黎赫曼公式只适用于不同温度的水的混合（或者其他相同物体的混合）。在把它应用于冰水混合的情况时，计算出的混合温度就比实际测定的温度高得多，从而显露出了黎赫曼量热理论的缺陷。

热学研究的伟大先驱约瑟夫以其对量热学基本概念的明确分析，驱散 7 笼罩在这个领域里的迷雾。

大约在 1757 年前后，布莱克重新审查了波尔哈夫等人的工作，并重复了他们的实验。再次证实相同重量的两份不同温度的水相混合，混合温度正好是它们的中间值；而把相同重量的热水和冷的水银混合起来，混合温度却更接近于水而不是水银的温度。这个事实表明，不同物质的温度变化与热的变化并没有相同的比例关系，一定量的水冷却一度所释放的热要比同样重量的水银加热一度所吸收的热多些。“波尔哈夫疑难”产生的原因，在于他假定了同体积的两物体在温度相同时也包含了同样数量的热。布莱克指出：这是“把问题看得太马虎了。这是把不同物体中热的量和热的强度或集度相混淆了。很明显，这是不同的两件事，在研究热的分布时，我们应当经常加以区分。”他断言，同重量的不同物质在发生相同的温度变化时之所以会有不同的热的吸收或释放，是因为不同的物体对热具有不同的“亲和力”。所以他极力主张将热和温度两个概念区别开，分别称为“热的量”（热量）和“热的强度”（温度）。

应该指出：在布莱克之前，法国物理学家阿蒙顿已经指出，温度计测量的不是热量，而是物体的受热程度。但是直到布莱克区分了两个概念之后，才澄清了这方面的混乱。说明在人类认识的发展中，要搞清楚某个基本概念并不是很容易的，但一经辨别清楚，就会使科学得到飞速进展。实际上，正是由于正确地区分了热量和温度这两个概念，布莱克自然地引出了“热容量”的概念。他把各种物体在改变相同温度时的热量变化叫作这些物体“对热的亲和性”，“接受热的能力”或者简称“热容”。实验表明，取相同重量的一份水和一份水银，给它们输入相等的热量，水银的温度变化远比水的温度变化显著得多，这说明水“接受热的能力”远大于水银“接受热的能力”。他的学生伊尔文正式引入“热容量”这一术语，表示物体温度变化一度时的热量变化。“比热”这一术语是伽托林引入的，表示单位重量的某种物质在温度改变一度时所改变的热量。波尔哈夫的实验表明，水银的比热比水为小。

布莱克根据他的发现重新表述了热量在几个物体之间重新分配时总量保持不变的观点。他写道：“当加热后的水银（ 150°F ）与热水（ 100°F ）相混合时，混合物的温度降为 120 而不是 125°F 。这样，水银冷却了 30°F 而水的温度升高了 20°F 。但是，水所得到的热量却等于水银所损失的热量”。综合这些成果，如果以 c 表示物质的比热，正确的混合量热公式则应表为：

$$t = \frac{m_1 c_1 t_1 + m_2 c_2 t_2 + \Lambda \Lambda + m_n c_n t_n}{m_1 c_1 + m_2 c_2 + \Lambda \Lambda + m_n c_n}$$

几乎在同一时期，瑞典的维耳克也在从事着量热学的研究，他似乎是独立地引入了“比热”概念。他指出，如果把水的比热定为 1，就可以通过水和其他受热物体混合时温度的变化计算出该物体的比热。

潜热的发现

由于布莱克等人区分了热量和温度两个概念，并引入了热容量和比热概念，正确的混合量热公式和几个物体进行热混合时热量总量保持不变的概念终于建立起来。但是，随着量热学的进一步研究，人们发现前面所述混合量热公式并不总是适用的；在某些热学过程中，部分热量似乎“失掉”了。

我们知道，在通常情况下，物质的存在形式有三种状态，即固态、液态和气态。在一定条件下，物质可以从一种状态转变为另一种状态。这种物态变化在物理学上称为“相变”。在我们居住的地球上，水的三态变化很容易实现，所以物态变化是人们早就熟悉的现象。

人们在研究相变时，发现了一个奇特的现象。

1754 年冬天，德留克在巴黎做实验时，把温度计插入装有水的容器中，待水完全凝固成冰后，将容器放到微火上慢慢加热。德留克发现，起先，温度示数缓缓上升；但当冰开始融化时，虽然继续加热，温度示数却保持不变，直到冰完全熔解后，温度示数才重新缓缓上升。那末，在这段时间内冰所吸收的热量到哪里去了呢？德留克设想，热量必是以某种形式被束缚起来了。他又以适量的水和冰混合起来进行实验，得到了同样的结果，即一部分热量似乎“消失”了。

在德留克的发现发表之前，布莱克也独立地作了类似的实验。他把 32 ° F 的冰块与相等重量的 172 ° F 的水相混合，结果发现，平均温度不是 102 ° F，而是 32 ° F，其效果只是冰块全部融化成水。布莱克由此作出结论：冰在熔解时，需要吸收大量的热量，这些热量使冰变成水，但并不能引起温度的升高。他还猜想到，冰熔解时吸收的热量是一定的。为了弄清楚这个问题，他把实验反过来作，即观测水在凝固时是否也会放出一定的热量。他把摄氏零下 4 ° 的过冷却的水不停地振荡，使一部分过冷却水凝固为冰，结果温度上升了；当过冷却水完全凝固时，温度上升到摄氏零度，表明水在凝固时确实放出了热量。进一步的大量实验使布莱克发现，各种物质在发生物态变化（熔解、凝固、汽化、凝结）时，都有这种效应。他曾经用玻璃罩将盛有酒精的器皿罩住，把玻璃罩内的空气抽走，器皿中的酒精就迅速蒸发，结果在玻璃罩外壁上凝结了许多小水珠。这说明液体（酒精）蒸发时要吸收大量的热，因而使玻璃罩冷却了，外壁上才凝结了水珠。

布莱克用一个很简单直观的办法来测定水汽化时所需要的热量。他用一个稳定的火来烧一千克零摄氏度的水，使水沸腾，然后继续烧火，直至水完全蒸发掉。他测出使沸腾的水完全蒸发所烧的时间，为使水由 0 ° 升温到沸腾所烧的时间的 4.5 倍，表明所供热量之比为 100 : 450。这个实验当然是很粗糙的，所测的数值也有很大的误差；现在的测定表明这个比值为 100 : 539。布莱克还用类似的方法测出，熔解一定量的冰所需要的热量，和把相同重量的水加热 140 ° F 所需要的热量相等（相当于加热 77.8 ° 所需要的热

量)，这个数值也偏小了一点，正确的数值为 143°F （相当于 80°C ），但在当时，这种测量结果是很难得的。

布莱克由此引入了“潜热”概念。他认为，物体在发生状态变化时，物质的微粒和热流之间会发生某种准化学作用。例如，一定量的热同冰块内部微粒相结合时，就会使冰微粒的结构松散，使冰融化为液体；同样，一定量的热同沸水中的微粒相结合，就会进一步使微粒的结构松散而变成蒸汽。在发生这种变化时，一部分原来是“活动的热”就变成“化合状态的热”而“潜藏起来”，不再显示引起物体温度升高的热效应；当这个准化学作用沿相反方向进行（凝结、凝固）时，这些热又会重新分解出来，所谓“潜热”，就是可以“隐藏的热”。

潜热的发现，使“热量守恒”的观念进一步得到证明；但同时也明确了，前述混合量热公式并不适用于冰水混合的情况。或者更一般地说，这个公式只在不发生物态变化的情况下才是适用的；而在包含有相变的过程中，则必须考虑潜热的吸收和释放。当然，按照现代的观点，并不存在什么“潜热”，而是在相变过程中发生了能量形式的转换，即热这种形式的能转变为物质粒子间的势能，这就是“熔解热”和“汽化热”的实质。

拉普拉斯冰量热器

著名的法国化学家拉瓦锡继续了布莱克的工作。1783年，他和法国物理学家拉普拉斯一起，研究了燃烧热和比热问题。他们对比热概念下了非常明确的定义，在论文中写道：“质量相同温度相同的两种物质，要使它们的温度升高同一数值，所需的热量是不同的。假如把单位质量的水温升高一度所需的热量作为标准，那么具有一定质量的其他任何物质，在升高一定温度时所吸收的热量，就可以用这一标准的若干倍来表示。”

拉瓦锡和拉普拉斯根据布莱克的潜热理论并仿照布莱克和维耳克用的冰熔解的方法，设计了一个冰量热装置。他们把摄氏零度的冰做成一个中空的冰球，球内放入具有一定温度（高于零度）的物体，并尽量作到使整个装置与外界绝热。球内物体的温度会慢慢下降，球内壁的冰也慢慢熔解，直到球内物体的温度降到零度，物体的温度就达到稳定，球内的冰也不再融化。这时只要测知融化的水的质量，便可计算出物体从原来的温度降到零度所放出的热量，这个热量等于这些水由冰熔解时所吸收的热量（熔解潜热）。由物体的质量便可很容易地计算出它的比热。

这个装置经进一步的改进，现在被称为拉普拉斯冰量热器，它的原理是很简单的，只包含冰熔解过程（因而要考虑熔解潜热）的混合量热问题。他们利用这种方法，测定了一些物质的比热。

在测定气体的比热时，他们让一定量的被测气体流过冰量热器，测出气体进入和流出量热器时的温度以及融化的水，就可以计算出气体的比热。

拉瓦锡和拉普拉斯还利用这套装置，测量了物质化学反应中放出的热量以及物体燃烧和动物呼吸所散发的热量。在测定燃烧热和动物呼吸热时，他们把被燃物或动物放在冰球内。但是，无论是燃烧还是呼吸，都需要外界的空气，即冰球必须与外界有空气通路，这就会引起测量误差。为了消除这一误差，他们把空气预先冷却到冰室的温度，然后再输入冰球。他们用这种方法测得：

- 1 磅磷燃烧放出的热量能融化 100 磅冰；
- 1 磅木炭燃烧放出的热量能融化 96 磅冰；
- 1 磅橄榄燃烧放出的热量能融化 148 磅冰。

这些数据的误差是较大的；但是，拉瓦锡却用这个方法比较了烛焰和动物呼吸所放出的热量与放出的二氧化碳之比，发现这两个比值近似相等，这对于弄清动物热的来源和呼吸的本质有着重要作用。拉瓦锡的这个研究结果，对于能量转化与守恒定律的建立，也具有重要的启发意义。

世界与物态

在我们所居住的地球这个千姿百态、色彩斑斓的世界上，我们生活中的每一天，都必须不停地与各种各样的物质打交道。在这个物质的世界之中，物质的种类之繁多，物质所结合而成的各种结构之复杂，是一般的人类所难以想象的。不过，在人们对热现象的深入研究中，逐渐地发现世界上各种物质的微粒在永不停息的无规则的热运动过程中，由于运动特点的微观过程的差异，却形成了数量并不多的几种物质存在的状态，这就是我们所说的世界上的物质的三种物态：固态、液态和气态。在不同的物质所形成的同一种物态之间，都具有特征的同种物态的特性；而同一种物质，在不同的条件下，可以形成固态、液态、气态等各种物相，并且在一定的条件变化过程之中，这种物质可以在几种物态形式之间转化。世界便在这些不同的物态以及不同物态相互转化的基础上，形成了千变万化、丰富多彩的自然景观。在这里，我们把分别处于固态、液态和气态的物体称为固体液体以及气体，不同物质组成的固体、气体和液体之间，有着相应物态的内在的共同属性，也因物质的不同而在同一物态内有着物种的特异性，这也正是世界的多样性、复杂性的本源之一。

是谁撑起了世界

世界是有形的，可以触摸可以看见的。放眼从窗户往外望去，近处，无名湖畔初染新绿的杨柳柔若无骨，凭水扶风，却也是柔而坚韧，再狂暴的风也休想切断柳条与生命之根的脉息相通。绿柳之巅，赫然耸起博雅古塔，素灰色的砖与瓦的堆砌，却也在历史与自然的风雨中巍然挺立，百年千年仍唯我自尊。一只只飞鸟在绿树巅凭风峭立，突然间一声声清脆的鸣叫，振翅飞起，在巍峨的塔影里盘旋，在夕阳的余晖下自由自在地飞翔。

好一幅世中美景，不过，这个奇妙的世界是由什么塑成的呢？柔韧的，坚固的世界，凭风雨肆虐而能身形坚挺，这是什么东西的功劳？对这个问题，也许大多数人都能不假思索地回答出正确的答案：固体。不错，是固体，是形态各异的固体塑成了我们这个有形的世界，是坚强的固体支撑起了这个世界，坚强地，不屈服于压力，不为风雨而折腰，这一切，正是由于组成这个有形世界的物质具有了固体的通性。

固体是坚硬的，或者是柔韧的，虽然用力可以使固体发生形变，如弯曲、折断、下凹或拉长与缩短等等，但是，固体无论在多么大的压力之下，都不会被明显地压缩（除非本就是疏松而不致密的物块）。这一切，根源都来自于固体的微观结构。固体也是由分子、原子、离子等无数微观粒子构成的，

按照分子运动论的观点，固体中的微观粒子也在毫不知疲倦地永不停息地作无规则的热运动，不过，由于固体中微观粒子之间的距离极小，粒子与粒子之间几乎是紧密堆积而少有空隙，就象堆在一起的乒乓球那样，周围没有多少自由运动的空间，因而只能绕着一个固定的平衡位置作轻微的、不规则的振动。正是由于堆积密的微观特点，固体物质一般都具有不可压缩、不流动的一定的形状与体积，具有一定的硬度、韧性、抗拉抗压抗折等多种较强的机械性能。所以，我们踏在地球表面上，可以丝毫不为陷下去而发愁；平时怕掉在河中喝个饱的人，冬天的冰雪季节里也可以放心大胆地在河里的冰面上踏着极薄的冰刀自由自在地滑行了。

那么，固体就完全不会膨胀或者收缩了么？答案仿佛是肯定的。摆在我们房间里的家具与物品，一年四季似乎并没有什么明显的不同。不过，从科学上讲我们的桌椅甚至是我们的钢笔不仅仅是在冬季与夏季里有着长度、体积等方面的不同，就是一天的早晚之间，它的大小也在时刻随温度的变化而变化，物体的体积、长度等形状因素随温度的升降而增大或缩小的现象，是一个客观存在的广泛的现象，我们称之为热胀冷缩。热胀冷缩在于气体是有的，而且表现最为明显；在于液体也是有的，表现就不那么明显，但也容易在定量的实验中观察出来（如温度计水银柱的变化指示刻度）；在于固体，它仍然是有的，只是极不明显，我们也极易受我们自己的眼睛的欺骗而已，温度升高了，固体物质内部微观粒子的振动将加剧，微粒间隙会相对略有增大，宏观上也就会有一个不太明显的膨胀；反之，温度降低，也就会有固体的冷缩过程。由于固体的膨胀会对阻止它膨胀的周围造成极大的压力，而这个大压力极具有破坏性，因此，铁轨的接头、混凝土板的接缝总会留下空隙，这便是为了防止夏天的烈日曝晒所引起的“轻微”的热膨胀会破坏铁路、桥梁或者其它建筑物。

在固体中，形形色色的物质构成的固体又按其微观结构及宏观表现分为晶体及非晶体。晶体是受热升温到一个特定的温度时能转化为液体的固体，对热传导等表现为各向异性，微观粒子的排列堆积结构则具有微观周期性，比如食盐晶体、冰晶体等；非晶体则不会有特定的转化为液体的温度，对热传导等表现为各向同性，微观粒子的排列不具有周期性或者只具有局部的周期性，全局排列并无规律。晶体在受热时转化为液体的特定温度称为固体的熔点，是晶体物质的一个特征数值。在熔点温度以上，晶体物质就再也不能以固态形式存在，而成为流动的液体了。

流动的世界

冰是坚固的，其内部的水分子排列致密，只能围绕平衡位置作轻微振动，因而是典型的固体物质。然而，当我们加热一块冰，温度到达 0°C 时，冰便会由固体慢慢转化为液体——水，此时虽然吸收热量，但温度并不会升高，这是为什么呢？

原来，当冰受热而达到它的熔点时，内部的水分子微粒由于吸收了能量，分子运动更加剧烈，有的分子已经具有足够的能量摆脱平衡振动位点对它们的束缚而慢慢地自由移动；这时吸收的热量越多，便有越来越多的分子由束缚振动变为自由移动，固态的冰便越来越多地熔化为液态的水。当冰完全化为水时，吸收的热量才会使水温高于 0°C 了。

正是由于分子无规则热运动的加剧，由束缚振动变为自由的慢慢移动，分子间距也略有增加，从而液体与固体便有了本质的性质差异。水不再具有冰的硬度，强度、韧性、抗拉抗折、不易形变等机械特性，代之以流动、易形变等特性。正是由于这个奇妙的转变，我们才得以看见一个流动的，充满活力与灵动的奇妙的流体世界，也正是由于这个奇妙的转变，我们才可以在冬天里滑冰之后，还能在酷暑里在清凉的水中自由自在地游泳，享受另一种无拘无束的感觉。

水，以及其它液体与固体、气体一样，具有热胀冷缩的性质，而且液体比固体随温度变化而变化的程度更大。所以，当我们在一个有刻度的烧杯里加热冷水时，原来处于刻度线处的水面很快就因受热而高过刻度线，这便是因为水的膨胀比玻璃这种固体的膨胀更明显的缘故，也由于液体受热膨胀的特性以及流动性，使它对于热的传递除了象固体那样的热传导方式之外，更以对流为主要传热方式。加热烧杯里的水，底部的水直接受热后膨胀，密度减少而上浮，原来在上面的冷水则密度较大而下沉，从而受热膨胀，如此往复循环，热水总是不停地向上离开下面的热源，凉水则不停地向下接近下面的热源受热，于是便形成了环流，一杯水便很快地烧开了。

不过，值得一提的是，水的热胀冷缩现象有它自己的特殊性。一般的物质，温度高的液体密度小，降温则密度增大，体积缩小，再降温甚至凝固成固态时，密度更大，体积更小甚至发生一个大的飞跃。水呢，在 4°C 以上，它与一般液体一样遵循热胀冷缩规律，不过在 4°C 以下降温时，它的体积并不缩小，反而是膨胀增大，密度减小，直到变为冰亦然。这便是水的反常膨胀现象，由这个现象可以看出，水在 4°C 时有密度最大值， 4°C 以上或 4°C 以下密度都小于这个最大值，冰则不象一般物质那样固体比液体密度大，而是冰的密度比水小，由水结冰时体积会增大。你若不相信，可以作一个小实验来令你信服地证明这一点：冬天的冰雪季节里，装一小瓶水并塞紧，放在室外搁一夜。第二天早上你再去看它时，你会发现由于一夜 0°C 以下的冰冻，瓶中的水早已完全冻成冰了，可怜的小瓶被胀得四分五裂目不忍睹，只是冰却奇妙地保持着瓶的原形，不过，在这里你不必为小瓶的惨状而伤心，只要想想冬天在河面上冰面滑行的乐趣，再想想冰面下水中的游鱼能在温度较高的水层自由地嘻戏往来穿梭，你就该高兴起来，设想一下如果不是水的反常膨胀，冰将结在水下，河水若没完全冻成一个大冰棒便根本无滑冰的快乐了，而如果河流变成了一个完全的大冰棒，河中的可怜鱼儿们岂不成了冰块中的化石了！

当液态水继续受热而升温时，水分子的能量将越来越高，无规则的热运动也就将越来越剧烈。慢慢地，一些具有足够能量的水分子不再甘于缓慢的自由地游动，而是摆脱了周围液相水分子的束缚，飞出水面，在空中无规则地快速地飞行起来（当然也可能由于飞行方向的失控——其实根本是无控而一头扎回水面下重新成为水的俘虏），这时它们的分子间距远大于本身分子的大小，已经成为水蒸汽——水的气态了。当水被加热到 100°C 时，大量吸收的热使大量的水分子同时飞出水面成为气体，于是水便沸腾了， 100°C 这个水由液态剧烈转化为气态的特征温度便被称为水的沸点。在沸点上，水由液态转化为气体分子这个过程称为沸腾，低于沸点时，少量水分子也能转化为气体分子，这个过程则称为蒸发。其它液体与水一样，通过蒸发与沸腾的过程，都变成了另外一个物相状态——气态。

摸不着的世界

气体分子在空间中快速地进行着无规则的热运动，由于分子间距远大于分子本身的尺寸大小，分子间的空隙极大，分子便像无数漂浮在无穷真空中的乒乓球，快速地无规则地飞行着，突然与某个或某些别的分子碰上了，便改变了方向，朝另一个方向快速地掠去。

由于气体分子的间距大，运动速度快，分子极为自由，因而它除了比液体具有更大的流动性之外，它还有着与固体及液体完全不同的特性——可压缩性。固体及液体的机械特性在气体身上完全失去了，气体变成了摸不着的世界，而且几乎是无孔不入。对某种材料包围着的气体，比如一个容器中用自由活塞密封起来的气体，当我们在塞子上方加上一个砝码或别的重物，即通过活塞对气体施加压力时，气体体积将明显地缩小；而当你将活塞上的砝码移去时，它却因压力减小而自动将活塞往上顶一些位置，体积增加。因而，气体具有极为明显的可压缩性。

也正是由于气体模型的相对简单、气体分子间的相互作用相对微弱甚至可以完全忽略，从古至今，科学家们对气体进行了极为全面深入的研究，并取得了若干突破性的进展，揭示了气体世界的奥妙，以及气体在外环境作用下的种种内在规律。在这当中，气体定律应当说是最为主要的成就。

1802年，盖·吕萨克把自己的精力集中到早已着手研究的问题——气体的热膨胀性质。当时，随着氧、氮等气体发现之后，许多科学家都进行了测定不同气体热膨胀系数的实验，但各种测量却得出了很不一致的结果。

原因何在？勤于思考的盖·吕萨克不断进行实验观察，不断提出各种假设，终于给他找到了问题的症结，原来“这些实验测量之所以不够准确，是由于仪器里面有水。”

他指出：“设一装满空气的球，其中存有几滴水，如果球的温度升到水的沸点的温度，则这几滴水就会化成大于原体积约1800倍的汽，因此，球中的空气，大部分就会被排出。所以，当球中的汽冷凝到小于原体积1800倍时，人们必然把这球中仅存空气的膨胀量估计得过高，因为球在沸点时，只有这种空气充塞它的全部体积。如果球的温度不到沸点的话，这种不准确的原因也仍然存在，……因为在这种情形之下，水还没有完全汽化，但空气将随着温度的上升而吸收越来越多的水汽，从而使该空气的体积，除了因热而增加外，还因吸收这水汽而获得越来越大的增加。”

盖·吕萨克努力使各种实验气体充分干燥，从而得出了气体热膨胀系数的相同数值。他写道，这些实验“是我以最大的细心进行的，它们清楚地表明，大气层中的空气、氧气、氢气、氮气、蒸气、氨气、……在相同的温度升高下同样均匀地膨胀，……我能够得出这个结论：一般地说，所有的气体都会以同样的比例发生热膨胀。”

这样，他就得到了著名的盖·吕萨克定律：一定质量的气体，在压强不变的条件下，温度每升高（或降低）1℃，增加（或减小）的体积等于它在0℃时体积的 $\frac{100}{26666}$ （现在公认的值 $\frac{1}{273}$ ）。

换一种方式，盖·吕萨克定律也可以表述为：一定质量气体，在压强不变的条件下，温度每升高（或降低）1℃，它的体积便增加其原来数值的 $\frac{1}{273}$ 倍，即：

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + at_1}{1 + at_2}$$

式中 V_1 和 V_2 分别表示在压强不变时, 定量气体在温度 t_1 和 t_2 时的体积, a 称为膨胀系数。

盖·吕萨克同时还阐述了另一条定律, 它确定了在体积不变时定量气体的压强随温度呈线性变化的关系。后来发现, 早在 1787 年, 法国科学家查理已经得到了气体的压强和体积随温度的升高而增大的定律, 但没有及时发表他的成果。所以后来就将气体的压强随温度膨胀的定律称为查理定律。

热力学第一定律

蒸汽机的革命

热力学第一定律就是能量守恒与转化定律, 它的诞生是以一定的社会物质生产条件为前提的。蒸汽机的改进和广泛应用, 对蒸汽机中能量转换问题的探讨, 是人们通向能量原理的重要桥梁之一。

16、17 世纪以来, 随着工场手工业的发展, 煤逐渐代替了木材而成为主要燃料, 从而推动了煤矿的开采。为了解决矿井的排水问题, 各个矿山都要养许多马, 用马轮番拖动排水泵。在 17 世纪初, 英国一些矿山养马达五百匹以上, 这是既麻烦又费钱的, 于是就刺激人们提出利用蒸汽动力的要求。

实际上, 古代早就知道了热和蒸汽能产生动力, 在我国古代和古希腊都曾经出现过把热能转化为机械能的小型装置。公元前, 亚历山大里亚的赫隆就是把蒸汽作为动力制成他的“小涡轮”的。旋转空心球上装有对称的两个弯管喷口, 进入球中的蒸汽由方向相反的两个喷口射出, 球就绕轴旋转。当时人们只是用这种装置来作游戏耍乐; 教堂则利用它来哄骗信徒——把火放在祭坛上时教堂的门就“自动”打开, 使礼拜者感到惊愕。到了 16 世纪以后, 人们才从生产需要出发先后设计和研制蒸汽动力装置。

1696 年, 英国矿山技师托马斯·萨弗里提出一种被称为“矿工之友”的蒸汽水泵。它是由蒸汽锅炉、汽缸、冷水箱、抽水管和排水管组成的。抽水时是依靠汽缸内蒸汽冷凝的真空吸力, 排水时靠锅炉内蒸汽的压力。这个机器的所有阀门都是由人力来控制操作的。它的热损失大, 运行可靠性很低, 工作起来速度很慢; 同时由于需要高压蒸汽, 锅炉和管道常常漏气, 还容易发生爆炸。整套装置只有安装在深井内才能工作, 一旦发生故障, 极易被井水淹没。因此, 这种机器没有被广泛采用, 不过它的出现已经是了不起的技术发明。

在这之前, 曾作过惠更斯的助手的法国人丹尼斯·巴本, 受到惠更斯研究的“火药机械”的启发, 产生了用蒸汽代替火药作为动力的想法, 于 1690 年制成了一具有汽缸和活塞的实验性蒸汽机。水在汽缸内直接被加热变成蒸汽, 推动活塞上升; 在活塞到达顶点时, 再向汽缸内喷水, 蒸汽凝结而降低压强, 活塞就下降。

巴本的研究报告使英国的托巴斯·纽可门受到很大启发, 在英国皇家学会的鼓励下, 纽可门研究了萨弗里和巴本设计的简单的蒸汽机, 1705 年发明了自己的大气压力式蒸汽机, 并于 1712 年应用于矿井排水和农田灌溉。纽可门的蒸汽机结构, 封闭的圆筒式汽缸里的活塞, 系于摇杆的一头, 摇杆的另

一头连接着排水泵。蒸汽借助水泵连杆的重量推动汽缸内活塞上升，切断蒸汽后，向汽缸内喷入冷水，蒸汽冷凝，活塞下降，于是摇杆带动水泵抽水，由于它可以通过摇杆将蒸汽动力传给其他工作机，并不只限于抽水，所以它是一个广义上的把热转变为机械力的原动机，是蒸汽机发展史上的一次重大突破。但是，这种机器仍然有耗煤量大、动作慢、效率低、较笨重等缺点，而且只能作往复直线运动，限制了它的应用。

18 世纪初英国的纺织、冶金、军火、造船等工业迅速发展。以纺织业首先兴起的技术改革大大提高了生产力的水平，动力不足的问题也日益尖锐地反映出来。真正有巨大工业效用的蒸汽机，就是在这种社会需要的推动下在英国首先实现的。

蒸汽机的革命是由詹姆斯·瓦特完成的。瓦特自幼就在他父亲的熏陶下培养了器械制造的才能，20 岁时到伦敦学会了制造船舶器械的工艺。1760 年，他在格拉斯哥大学开设一间修理店，修理各种仪器。他在修理纽可门机的过程中熟悉了它的结构并了解了它的缺点。瓦特把纽可门机的耗煤情况告诉了格拉斯哥大学教授布莱克，布莱克则用他发现的量热学原理解释了纽可门机耗煤量过大的道理。他指出，纽可门机有相当大的热量和时间的浪费，原因是冷凝系统和汽缸合为一体，活塞在完成每一次冲程时，汽缸都必须冷却一次；在作下一个冲程时，又要通入蒸汽重新加热汽缸和活塞，所以大量的热量（因而燃料）白白地浪费了。在布莱克的启发下，瓦特开始去寻找一个克服这个缺陷的办法。

瓦特在汽缸外面单独装上一个冷却废汽的冷凝器，从而使汽缸始终保持在高温状态。1769 年，瓦特终于制成了单向作用的新蒸汽机，它比功率相同的纽可门机省煤四分之三左右，这当然是十分明显的优点。瓦特的这一成就，是自觉地应用当时的热学理论指导实践的结果，显示了科学理论的作用。

瓦特没有在这个成绩面前止步，他看到由于蒸汽只从一面推动活塞，仍然造成了燃料和时间的浪费。能不能让蒸汽从两面交替地推动活塞呢？这个想法在 1782 年实现了。这种双向作用的蒸汽机的汽缸在活塞的两侧是密闭的，活塞上下的空间利用阀门轮流与蒸汽输入管道以及排气管道接通，使活塞以更大的动力作往复运动。后来瓦特利用一种特殊形式的齿轮传动机构，把活塞的直线运动转变为旋转运动，使这种动力机有了广泛的用途。瓦特还在机器上装上飞轮和离心式调节器，使蒸汽机在发生颤动和负载变化时仍能保持稳定转动。第一批双向作用的蒸汽机的功率为 20 ~ 50 匹马力，燃料消耗只及同样功率的纽可门机的七分之一。这立即吸引了顾主的兴趣，很快就在英国的纺织、采矿、冶金和交通等方面得到广泛应用，而且被输出到欧美其它国家。

19 世纪中期，蒸汽机得到了进一步的改进，高压蒸汽机也被制造出来，其功率达到三万马以上。这时，无数烟囱的黑烟，宣告了蒸汽时代的来临！蒸汽技术的成就，为热转化为机械运动作出了令人信服的证明，从古代发现的摩擦生热开始，到蒸汽机的出现，热与机械运动的转化完成了一个循环。因此，蒸汽机的发明和应用，为能量守恒原理的确立提供了一个重要的前提。

永动机的骗局

每个国家都有一部人人必须遵守的宪法，自然界也有一部“宪法”，这

就是焦耳等人发现并且建立的能量守恒和转化定律。

自然界中的一切物质，无一例外地都具有能量。尽管能量的表现形式五花八门，但归纳起来，不外乎有六类，即机械能、热能、电能、光能、化学能和原子能。

其中化学能是一种很隐蔽的能量，它不能直接用来做功，只有在发生化学变化的时候才释放出来，变成热能或者其他形式的能量。像石油和煤的燃烧，炸药爆炸以及人吃的食物在体内发生化学变化时候所放出的能量，都属于化学能。原子能是原子核所具有的能量。自然界里的物质都是由原子组成的，原子里又有原子核，所以都含有原子能。原子能做功的本领和储藏的丰富，都在其他能量之上。

各类能量之间可以互相转化。比如，蒸汽机消耗热能，转化成机械能；发电机消耗机械能，转化成电能，而电动机正好相反，消耗电能，转化成机械能；光照到黑色的物体上，光能被吸收，转化成热能；原子弹爆炸，释放出原子能，转化成热能、光能等。各种形式的能量在转化过程中，总能量始终保持不变。比如电动机在工作的时候，输入的电能不可能全部变成有用的机械能，由于摩擦、电阻等的存在，有一部分电能还会变成无用的热能，但是不管转化成什么形式的能量，这些能量的总和，必定等于所消耗的电能。这就是说，能量绝不会无缘无故地消灭，同样，能量也决不会人为地创造出来的。那种希望通过能量的转化越变越多的想法，纯粹是幻想。

总之，在自然界中物质的任何一种形式的能量，在一定条件下都能够用直接或间接的方式，转化成其他形式的能量，在转化中，总能量保持不变。这就是能量守恒和转化定律。用恩格斯的话来说，这是一条“绝对的自然规律”。他还把这一定律同细胞学说、进化论一起称为对建立辩证唯物主义自然观“具有决定意义的三大发现”。

大家也许都听说过“永动机”，这是一种不需要任何能量，自己就能够做功干活，并且永远运动的机器。但是，这种“永动机”是否能制造出来呢？同永远找不到不吃草的好马一样，不需要能量而永远运动并且能够做功的永动机，也是不可能制造出来的。

自从中世纪有人设计出第一架永动机以来，各种各样的迷人的永动机方案，像重力永动机、弹簧永动机、浮力永动机、毛细管永动机等纷纷出现，不下千万个，但是一个个都成了不动机，原因很简单，因为它们都违背了能量守恒和转化定律。

“魔轮”，这是最早的永动机，第一个“魔轮”出现在七百多年以前的中世纪。在一个轮子的边缘上，装了一些可以活动的短杆，每根杆的末端装了一个铁球。发明家说，无论轮子处在什么位置，右边的铁球总比左边的铁球距离轮轴远一些，根据杠杆原理右边的铁球总要向下压轮子，使它沿着顺时针的方向永远旋转不息。“魔轮”制造出来了，转动了没有呢？没有！问题就在轮子右边的铁球距离轮轴虽然总比较远，但是它们的总数却总比左边的少，结果左右两边旋转轮子的作用刚好相等，互相平衡。

到了17世纪中叶，一个叫伍斯特的人改进了设计，制造了一个庞大的“魔轮”。轮子的直径大约5米，里面分成40格，每格放一个大约重25公斤的铁球。伍斯特说，由于分格板形状的特殊设计，轮子右边的铁球总比左边的离轮轴远，所以在它们的重力作用下。轮子应按顺时针方向不停地转动。其实这个“魔轮”还是转动不了的。

磁力——重力永动机 这是 17 世纪的英国人维尔金斯把磁力和重力作用结合起来设计而成的，立柱上放一个强磁体，斜面和圆弧面倚靠在立柱旁。斜面下端放一个小铁球，上端开有可以通过铁球的圆孔。发明家想：在磁力的吸引下，铁球沿着斜面向上滚，当滚到上端开孔的地方，由于重力作用就掉下来，并且沿着圆弧面加速向下滚，经过弯曲的地方回到斜面下端，然后又被磁体吸上去，这样循环下去，铁球不就永动了吗？但是，这同样是个荒谬的设计，首先，如果磁体的磁性特别强，可以把斜面下端的铁球吸上来，那么当吸引到圆孔的时候，距离近了，吸力应该更大，铁球为什么不被吸引到磁体上去呢？其次，就算铁球从圆孔掉了下来，它将受到重力的和磁力的共同作用，这两个力的方向是相反的，磁力又非常大，所以铁球根本不可能沿斜面作加速运动；就算已经运动到了下端，也决不可能绕过弯曲的地方滚到斜面上。叫人惊讶的是，1878 年，经过改良的这个设计，竟然在德国取得了专利权！这在人们寻找永动机的漫长历史上这是唯一的一次。

从能量守恒的观点来看，上面这些永动机的设计有一个共同特点，就是想不供给能量，创造出源源不断的能量来，这当然是徒劳的；可是，要是先供给机器一定的能量，然后让它不停地运转下来，这该可以吧？不错，历史上确实也出现过许多先提供少量能量，以少易多，换得大量能量的永动机设计。但由于他们同样违反规律，最终仍是一些不动机。

发电机——电动机联合永动机，曾经吸引过不少人。有人设计了永动自行车，在前轮上安装一部发电机，利用它发出的电能来转动安装在后轮上的电动机，再让电动机带动后轮转动。这样，只要先转一下自行车前轮，就是先提供一点能量，让它带动发电机，转化成电能，自行车就成了名副其实的永动自行车，不过这一种一本万利的“自行”，好景不长，一旦开始的时候提供的能量消耗完，自行车也就自行停车了。

无论是无中生有的永动机，还是一本万利的永动机，都是没有的，不但过去没有，现在没有，而且将来也永远不会有。如果有人硬要说有，那只能是冒牌货，像科学史上多次出现过的欺世盗名骗局！

古往今来，曾经醉心于追求永动机的人成千上万，但是无一成功。愚人进入了永动机的迷宫，以为走进了科学的殿堂，碰壁也不回头，一条道走到黑，最后只落得一无所获。聪明人误入迷宫，一些失败，就能吸取教训，迷途知返，从而真正跨进科学的大厦，做出卓越的贡献，焦耳就是这样的典范。能量守恒定律的建立，宣判永动机的死刑。它好像是一块路标，插在寻找永动机的十字路口，警告科学上的迷路者：此路不通！焦耳还用现身说法，向那些仍迷恋永动机的人发出忠告：“不要永动机，要科学！”。

“活力守恒”原理

机械运动是最简单的运动形式，所以在近代自然科学的发展中，以机械运动为研究对象的力学是最先达到体系化的一门学科。而在力学、特别是作为它的重要组成部分的动力学的发展中，“活力守恒”这个原理起到过独特的作用。到了 19 世纪中叶，这个原理被发现是能量守恒原理的一个特殊情况，在赫尔姆霍茨等人确立他们的能量守恒观念中，都直接起到了它的重要作用。

动力学的重要奠基者伽利略通过摆和斜面的研究曾经认识到，物体在下

落过程中所得到的速度，能够使它重新回到原来的高度，但不会更高。这已包含了重力场中机械能守恒的思想。1669 年，惠更斯通过完全弹性碰撞的研究指出：一个静止的物体同另一个与它有同一质量的运动物体碰撞时，后者会立即静止下来，原来静止的物体却获得了这个速度前进。如果两个质量相同的物体以不相同的速度发生正碰撞，则互相交换速度。这两个实例实际上表明了完全弹性碰撞中动能守恒。惠更斯还明确总结出：“当两个物体发生碰撞时，质量和速度平方的乘积之和，在碰撞前后保持不变”，即

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = m_1 v_1'^2 + m_2 v_2'^2$$

式中 v_1 、 v_2 是质量分别为 m_1 、 m_2 的两个物体在碰撞前的速度， v_1' 、 v_2' 分别为二物体碰撞后的速度。惠更斯所引入的物理量 mv^2 ，在 1686 年被德国哲学家、数学家和物理学家莱布尼茨称为“活力”。莱布尼茨根据自由落体定律的计算结果认为，如果用活力作为物体运动的量度，就可以得出整个宇宙中力（即“能”）不会增加也不会减小，其总和保持不变的结论。1695 年他又指出，力和路程的乘积与活力的增量成正比。

莱布尼茨的观点遭到牛顿的反对，牛顿认为如果以 mv^2 作为运动的量度，那么整个宇宙的运动量并不是一个恒量。约翰·伯努利认为牛顿没有真正理解活力守恒法则，他说：“活力是守恒的，也就是说，一个或多个物体在作用前的活力，与作用后的活力应该相等，所以我把它称为活力守恒”。约翰·伯努利甚至还指出，在非完全弹性碰撞中，物体不能完全恢复原状，有一部分活力看来是消失了，但是，在这个过程中“碰撞使物体受到了压缩，活力可以看作是保存到压缩体里了，因而活力并没有丧失”。这就是说，活力的表面“丧失”，只是因为它转变为其他形式。到 1738 年，丹尼尔·伯努利则把活力守恒原理应用于流体的运动，得到了著名的“伯努利方程”：

$$\frac{\rho v_1^2}{2} + \rho gh_1 + p_1 = \frac{\rho v_2^2}{2} + \rho gh_2 + p_2,$$

其中 ρ 为流体的密度， v 为流速， g 为重力加速度， h 为流体的高度， p 为压强。从方程不难看出，它表示的正是流体在运动中其动能、势能和压力能的守恒。他指出，活力守恒就是“实际的下降等于潜在的上升”。到 18 世纪后半叶，瑞士科学家欧勒得出，在有心力作用下运动的一个质点，在它位于离引力中心有同样距离的任何位置时，其活力都是相等的。总之，到了 1800 年，物理学界已普遍认识到。在一个以中心力作用着的物体系统内，活力仅仅取决于系统的位形和依赖于位形的力函数。

这个历史表明，能量守恒思想可以追溯到相当早的时候。当然，上述这些论断都还不能算作是对机械能守恒定律的确切表述，不过却为后人确立能量守恒原理提供了一个方面的基础。

随着动力学的进一步发展，逐渐形成了“功”、“能”等重要概念。

伽利略常常将力与路程的乘积称为“矩”，莱布尼茨则是从与“ ph ”（重量与高度的乘积）具有等值的运动的思想出发，提出“活力”是运动的量度。不过，活力这个概念出现以后，除少数人外，很少受到重视并把它作为一个基本定量单位。更多的人则采用力与路程的乘积这个更具有力学直观性的量。从 1820 年起，在法国出版的一系列有关机械技术理论的著作和论文中，“功”这个概念逐渐成为一个独立的重要概念。特别是在分析机器的运转过程中，功的概念是被作为一个基本参数看待的，显示出了它的重要性。法国

工程师萨迪·卡诺用升高的重物与升高的高度的乘积来评价机器的功效，他把这个乘积称为“作用矩”。法国数学家蒙日把功称为“动力效应”。法国物理学家科里奥利在《对机器效率的计算》一书中，坚决认为活力应表示

为 $\frac{1}{2}mv^2$ ，因为这样一来它在数值上就会等于它所做的“功”，这就是现

在所说的功能。法国工程师彭塞利可能是受到科里奥利的影 响，在《工程机 械学导论》中明确地推荐了“功”这一术语，并明确地形成了用所作的功等 于所产生的动能来表示的守恒定律。……总之，这一时期许多人都用力和距 离的乘积作为衡量发动机功率大小的标准。这样，“功”这一概念就由 19 世纪初科学家们重视动力机效率的研究而被引入了物理学。

至于“能量”这一概念，最早出现于英国物理学家托马斯·杨在 1807 年出版的《自然哲学讲义》一书中，他指出：“在应用力学碰到的几乎所有 情况中，对于产生运动所必要的功，并不是和力矩成正比，而是与这个功所 引起的运动的能量成正比”；“应该用能量一词来表示物体的质量或重量与 速度的平方的乘积”。不过，他所提出的能量概念，在很长一段时间里很少 引起人们的注意。直到 19 世纪 40 年代，人们还是用“力”的概念来表示能 量。

到了 1847 年，赫尔姆霍茨在他的《论力的守恒》中才对功与活力的关系 作出了清晰的数学论证。他指出，举高一个重物需要作功 mgh ，而物体在降 落下来时又得到速度 $v = \sqrt{2gh}$ ，它 以这个速度也可上升到同一高度 h 。计算 可知

$$A = mgh = \frac{1}{2}mv^2 \neq mv^2$$

因此，“以 $\frac{mv^2}{2}$ 这个量来表示活力的量，这样一来，它就变得和功的 大小的量度一样了”。

在动力学中引进的另一个重要概念是“力函数”或“势函数”。

1755 年，欧勒在关于流体力学的研究中，引进一个函数 S ，从而将理想 流体的分速度 u 、 v 、 w 分别表示为

$$u = \frac{\partial S}{\partial x} \quad v = \frac{\partial S}{\partial y} \quad w = \frac{\partial S}{\partial z}$$

由此得出了方程

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial z^2} = 0$$

1777 年，法国数学家和物理学家拉格朗日把引力的研究提高到数学分析 的高度，指出空间任一点上，万有引力的分量可以简单地用某个函数 v 的微 商的负值表示，即

$$f_i = - \frac{\partial v}{\partial x_i}$$

1782 年，他又证明函数 v 满足下述方程：

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = 0$$

后来，法国物理学家和天文学家拉普拉斯修改了拉格朗日的方法，把上式表

为

$$\nabla^2 v = 0$$

1813 年，法国数学家泊松把上述方程推广到静电学中，并给了它一个更一般的形式：

$$\nabla^2 v = -4\pi\rho$$

ρ 为“荷”的密度。

1828 年，英国数学家乔治·格林明确提出了“势”的概念，指出泊松说的 v 就是势函数。1834 年，英国物理学家哈密顿也引进了“力函数”以表示只与相互作用着的粒子的位置有关的力。他还把现在称为“势能”的东西称为“张力之和”，而把动能称为“活力之和”。到了 40 年代，由于德国数学家和物理学家高斯的工作，“势”这个新函数才得到了普遍的应用。

这样，到了 19 世纪 40 年代，建立能量原理所必需的基本概念，都已齐备了。

热功当量的测定

关于热功当量的测定，是确立能量守恒原理的实验基础。詹姆斯·普雷斯特科·焦耳是曼彻斯特一个酿酒师的儿子和业余科学家，很早就关心各种物理力、特别是当时刚显示出其发展前景的电力的应用价值的研究。

焦耳首先研究了电流的热效应。电流通过金属导线发热的现象是戴维早已发现的，焦耳则进一步确定了电流生热的定量关系。他在玻璃管中装入水银，通以强弱不同的电流，测定相应的温度变化，从而发现了导线的发热量与电流强度的平方成正比；后来又通过对不同金属导线的实验，发现发热量与电阻成正比。1840 年他写出了论文《论伏打电所产生的热》，断言导体在一定时间内放出的热量同电路的电阻和电流强度平方的乘积成正比。不久写了《电解时在金属导体和电池组中放出的热》一文，得出结论：电路所放出的全部热量正好等于电池中物质化学变化所产生的热量；电流的机械动力和加热能力都和电流强度有同样的比例关系，所以电流的机械动力和加热能力成正比。这里焦耳已接近热、电、化学能相当的概念，但是焦耳认为这个实验还不能对热的来源作出判断，因为“热质”还可能通过导线从外界输入的。

焦耳想到，用磁电机（即磁电式发电机）的感生电流应该与来自直流电源的电流一样地产生热效应。他使一个线圈在电磁体的两极间转动，线圈放在量热器内。实验证明，产生的热和用来产生它的机械动力之间存在恒定的比例。由于电路是完全封闭的，水温的升高完全是由于机械能转化为电、电又转化为热的结果，这就排除了热质是从外界输入来的可能。这些实验被总结到 1843 年 8 月 21 日他在一个学术会议上宣读的论文《论磁电的热效应和热的机械值》中，他得到：“使一磅水增加 1°F 的热量等于把 838 磅物体提高一英尺的机械功。”用现在通用的单位，这个值约为 460 千克力/千卡。在该文的附录中他又补充说：“最近，测定水通过窄管时所产生的热，我得到使 770 磅物体提高一英尺的机械力可使一磅水增加 1°F 。我将立即重复并扩展这些实验，以证实自然界的力根据创世主的意旨是不能毁灭的，凡是消耗了机械力的地方，总能得到相当的热”。这样，热就被证实是能量变换的一种形式。但是，焦耳的结论得到的却是一些大物理学家的怀疑和不信任。

焦耳决心以更多的实验证明他的结论。1814 年他又作了测定空气在压缩和膨胀时所产生的热量的实验，用这种新的方法得到了热的机械当量的数值分别为 436 千克米/千卡和 438 千克米/千卡。他要求在皇家学会宣读他的论文遭到拒绝。他将这些结果写入《论由空气的胀缩所产生的温度变化》一文中。

1847 年 6 月，当焦耳要求在牛津举行的英国科学促进协会上宣读自己的论文时，会议主席以内容太多为理由，只允许他简要介绍一下他自己的实验，并且不予讨论。但在他发言之后，当时已很有名气的青年物理学家威廉·汤姆逊站起来提出了质询，认为焦耳的结论是同法国工程师们所建立的热机理论相矛盾的，因为后者是以热质说为出发点的。这个质询反而引起了人们对焦耳工作的注意。这次会后焦耳和汤姆逊作了进一步的讨论，使汤姆逊得到了“在这之前他从未有过的观念”。

后来，焦耳又进行了摩擦生热的实验。1849 年 6 月，他将论文《论热的机械当量》经法拉第送交皇家学会，被皇家学会刊印。在这篇论文中，焦耳总结了以往的工作，并介绍了现在通常被写入物理教科书上的那个经典实验：在量热器内装上带有叶片的桨轮，叶片分布在彼此成 45° 角的竖直面（共八列）；侧壁上成放射状固结着四列平板，以阻止液体的整体流动。在轮轴外端木圆柱上绕以绳子，绳子通过定滑轮吊以重物，重物下落做功而带动桨叶搅动液体使其温度升高，由此可以测定出热功当量。他用水做实验所得结果是：“要产生一磅水（在真空中称量，温度在 55°F 到 60°F 之间）升高 1°F 的热量，需要花费相当于 772 磅重物下降 1 英尺所作的机械功”。这个值即 424.3 千克米/千卡。这个测量结果同三十年后，由美国物理学家罗兰所做出的测定在 $1/400$ 的误差范围内是相一致的，由此可见焦耳实验的精确性。此后，焦耳还继续进行他的实验测量，一直到 1878 年。他前后用了近四十年的时间，做了四百多次实验，确定了热功当量的精确数值，为能量守恒原理的建立提供了可靠的实验根据。

1850 年，焦耳当选为英国皇家学会会员，他的研究成果终于得到了承认，并标志了他对科学的发展做出了重大贡献。

除迈尔和焦耳之外，这一时期还有不少人得出了同样的结论。

著名的德国生理学家和物理学家赫尔姆霍茨也是从生理现象的研究入手发现了能量守恒原理的。他认为当时流行的施塔尔关于生物机体内存在着一种“生命力”的活力说，实际上是赋予了生物体以永动机的性质。他从永动机不可能实现开始入手论证。在 1847 年自费出版的《论力的守恒》一书中，赫尔姆霍茨认为，与速度和时间无关的中心力是一切事物运动的最终原因；他把永动机之不可能同中心力的保守性相联系，从而得出在这种力的作用下“系统中的张力和活力之和是始终不变的”。他所说的“张力”即指势能，“活力”是指动能。赫尔姆霍茨曾经错误地认为，如果除中心力之外，还存在着另外的力，永动机就可能实现。后来他认识到了这个错误，对自己的理论作了修正”。赫尔姆霍茨把他所得出的能量守恒原理推广到光、热、电磁现象、化学运动以及生物机体内进行的过程上，指出“这一定律与自然科学中任何一个已知现象都不矛盾”。他说：“这个定律的完全证实，将是不远的未来物理学家们的基本任务之一”。

法国工程师卡诺早期是信奉热质说的。但在 1830 年他由于受到菲涅耳关于光与热的波动说和伦福德关于热的运动说的影响，而由热质说转向热的运

动说，在他的笔记中写道：“热不是别的什么东西，而是动力，或者说，它是改变了形式的运动”；“人们可以由此提出一个普遍的命题：动力是自然界的一个不变量，准确地说，它既不产生，也不能消灭”。卡诺未做推导而给出了热功当量的数值 370 千克力·米/千卡，这是十分明确的能量守恒与转化定律的表述。不过，1832 年卡诺困死于霍乱，未来得及发表他的上述发现。根据当时的习俗，死者的遗物都要被焚烧。直到 1878 年，他的一束未遭火焚的 23 页的手稿被发现，这些见解才公开发表，这时能量守恒原理早已确立了。

李比希的学生，德国化学家莫尔在 1837 年发表的《对热的本性的看法》中，提出了各种不同形式的能都是机械能的表现的看法。他写道：“力在适当的条件下可以表现为运动、化学亲和力、凝聚力、电、光、热或磁，从这些运动形式中的每一种都可以产生出一切其余的形式”。这个论述表达出了各种不同运动形式的统一性和相互转化。

英国律师出身的电学家格罗夫在 1842 年发表了《自然界的各种力之间的相互关系》的讲演，指出各种“物理力”在一定条件下都可以相互转化而不发生任何力的损失，热在本质上是“纯动力的”；他认为应该解决的一个重大问题“就是要确定它们的当量，亦即确定它们与某一标准的度量关系”。这篇报告于 1846 年以《物理力之间的相互关系》为名出版。

丹麦工程师柯尔丁在 1840 年已通过哲学的思考得出力的守恒原理，此后又用摩擦实验测定了热功当量的数值。1843 年他向哥本哈根科学院提出了实验报告。

此外，蒸汽机工程师，法国的马尔克·塞贯在 1839 年；德国的卡尔·霍尔茨曼在 1845 年；法国的 G·A·赫恩在 1854 年，都分别提出了能量守恒原理，并且都进行了热功当量的计算。赫恩甚至研究过一个纺织厂的热机全部输入的热量和全部输出的功，得出了内能等价地转变为机械功的结论。

这样，从 1832 年到 1854 年间，许多人彼此独立地以不同形式提出了能量守恒的思想，并基本上是同时的、分别的发现了热的运动说，宣布了热的运动说的胜利。

热力学第一定律

大量的实验表明，要使一个系统的热运动状态发生变化（如使物体的温度升高或物态变化），既可以通过做功的方式，也可以通过加热的方式。这就是说，自然界存在着两类基本的热力学过程。一类过程与广义力和广义位移相联系，过程进行中一定有宏观位移发生，或者可以归结为宏观位移的作用。例如，被推动的活塞所发生的是一种宏观位移，而电场、磁场的变化则可以归结为电荷的宏观位移的作用。在这类过程中，系统状态的变化是通过做功实现的。另一类过程则与温度差的存在相联系，系统状态的变化是通过传递热量实现的。在这类过程中，没有宏观的广义位移发生。例如，用酒精灯烘烤一个物体，或者使系统受到电磁辐射的作用等，既没有发生宏观位移，也不能归结为宏观位移的作用。一般地说，自然界实际发生的热力学过程往往是上述两类基本过程的综合，即系统既发生宏观位移而做功，又由于存在温度差而与外界交换热量。设以 A 表示外界对系统所做的功，以 Q 表示系统从外界吸收的热量，系统的能量由 U_1 变为 U_2 ，则实验表明系统的能量的变化

由下式决定：

$$U_2 - U_1 = A + Q$$

对一个热力学系统来说，表征它的热运动状态的能量，就是系统的内能。从微观角度来看，热力学系统的内能包括物体内部分子无规则运动的动能，分子间的相互作用能，原子与电子的能量，原子核内的能量，等等。概括地说，内能就是热力学系统由其内部状态所决定的全部能量的总和，它并不包括系统整体作宏观机械运动的动能以及系统整体在外力场中的势能。不过，在系统经历一个热力学过程而发生了热力学状态的变化时，并非其内部的各种能量形式都会发生变化的。例如在较小的压缩过程中，原子内的能量就不发生变化，在通常的燃烧过程中，原子核内的能量也不发生变化。

如果 U 所表示的是系统的内能，上式就是热力学第一定律的数学表达式。它表明，当热力学系统由某一状态经过任意过程到达另一状态时，系统内能的改变等于在这过程中所做的功和所传递的热量的总和。

实际上，热力学第一定律的本质含义是很广泛的，并不只适用于热学现象。如果不仅仅涉及系统的内能， U 所表示的是系统所含的一切形式的能量，如机械能、内能、电磁能、化学能等； A 也表示各种形式的功，如机械的、电磁的、化学的功，那末就可以将热力学第一定律理解为普遍的能量转化和守恒定律。它表明，自然界的一切物质都具有能量，对应于不同的运动形式，能量也有不同的形式，如机械运动的动能和势能，热运动的内能，电磁运动的电磁能，化学运动的化学能，原子核运动的核能等，它们分别以各种运动形式特定的状态参量来表示。当运动形式发生变化或运动量发生转移时，能量也从一种形式转化为另一种形式，从一个系统传递给另一个系统；在转化和传递中总能量始终不变。

能量守恒和转化定律的确立，一方面找到了各种自然现象的公共量度——能量，说明了不同运动形式在相互转化中有量的共同性，从而把各种自然现象用定量的规律联系了起来。另一方面，这个定律的确立，突破了人们关于物质运动的机械观念的范围，从质上表明了各种物质运动形式之间相互转化的无限可能性，说明运动形式相互转化的能力也是不灭的，是物质本身所固有的。这样，能量守恒与转化定律就第一次在极其广阔的领域里把自然界各种物质运动联系了起来。

能量守恒和转化定律的确立，具有重大的实践意义和理论意义。在实践上，它对于制造永动机的不可能实现，给予了科学上的最后判决。它指出，如果没有外界热源供给热量，则有

$$U_2 - U_1 = A$$

就是说，如果系统的内能减少，即 $U_2 < U_1$ ，则 $A < 0$ ，系统对外界做功。所以对外界所做的功是以系统内能的减少为代价的，决不是无中生有创生出来的。但是，若想使系统源源不断地对外界做功，就必须使系统能够回到初始状态，以便在循环中周而复始地不断进行工作。这样，就会有 $U_2 = U_1$ ，而 $A = 0$ 。这就表明，在无外界能量供给的情况下要使系统不断对外做功，是不可能的。这个结论彻底粉碎了永动机的幻想。

在理论上，能量守恒与转化定律为物理学的发展提供了一个有力的支点，使经典物理学从经验科学发展成一系列完整的理论科学。没有其他任何一个定律能如此广泛地把物理学的各个部门乃至自然科学的各个学科联系在

一起，自从这个定律建立以来，自然科学、特别是物理学中的每一个理论，首先都要经受它的检验。每当一个过程中出现了不能用已知的能量形式说明能量的出现或消失，即出现了能量守恒似乎被破坏的现象时，科学家们总是倾向于假定尚有某种未知类型的能量存在，而不愿考虑能量不守恒的可能性。

当然，应该指出，任何一个重要的科学原理的具体形式，都有它的相对性，对能量守恒与转化定律来说，能量及其转化也有各种具体形式。事实上，由于人们对自然事物之间转化过程的认识，是随着社会实践特别是科学实验的发展而不断向前拓进的，因而对能量形式的认识也是不断丰富的。在 18 世纪中叶以前，人们还只是觉察到了机械能的守恒；随着蒸汽机的出现和广泛应用，人们才逐渐认识到了热运动的能量；电池的出现，电磁现象的研究以及电力技术的发展，又引导人们认识了化学能和电磁能。所以，到上个世纪 40 年代，人们确立了能量守恒与转化原理时，所说的只是机械能、热能、化学能和电磁能的守恒。而到上世纪末和本世纪初，当人们发现物质的天然放射性现象和镭化合物的永恒发热时，一些物理学家就惊呼能量守恒与转化定律不再成立了。后来的研究表明，这是因为还存在着一种新的能量形式，即原子核内的放射性能量，漏掉了这种能量形式，自然谈不到“能量守恒”了。现在，物理学家们正是以核能释放的机制解释了恒星巨大的辐射能的来源。当然，我们毕竟生活在宇宙的一个极小的角落里，和整个宇宙的发展相比，我们也只是在一段极其有限的时间内检验过已确立的物理定律的有效性，而且我们的检测手段也不是绝对精确的。因此，我们不能说已经认识了所有的能量形式和转化过程。随着科学实验的发展，人们完全可能发现一些新的能量形式，认识一些新的转化机理，甚至探索到一些难以想象的效应。那时，这一重要原理也会以崭新的面目呈现在我们面前。

热力学第二定律

卡诺第二定理

热力学第二定律的初步思想，最早是从关于热机效率的研究中萌发出来的。从 17 世纪末萨弗里制造出蒸汽水泵以来，经过纽可门、瓦特和其他人的工作，蒸汽机得到不断的改进。每一个新结构的发明，经常都使蒸汽机的效率——从一定燃料的燃烧中所能得到的机械功的数量——得到一些提高。从 19 世纪初起，蒸汽机得到愈来愈广泛的应用，对交通和工业的发展产生了深远的影响。但是，关于控制蒸汽机把热转变为机械运动的各种因素的理论却未形成，人们只是凭着经验和技巧改进着蒸汽机。热机效率的提高到底有没有限制？提高热机效率的关键途径是什么？这些问题都是亟待解决的。法国的科学家和工程师们首先从理论上对这些问题进行了研究。其中，卡诺是一个佼佼者。

1842 年，出版了卡诺的《关于火的动力的思考》一书，总结了他对热机的早期研究成果。书中谈到了他发明热机的目的就在于提供动力，以解决人们的各种实际需要。他还指出，热机消耗的燃料太高，效率很低。因此卡诺给自己提出了迫切的实际任务：以普遍的理论的形式得出关于消耗热而得到功的结论，从而阐明热机工作的原理，找出热机不完善性的原因，以提高热

机的效率。

当时，热的运动说还没有被人们普遍接受，多数科学家还信奉热质说，卡诺在这一时期也持有热质说的观点，这使他把蒸汽机和另一种原动机——水车相比。因为水车是靠水从高处降落做功的，蒸汽机是靠热质从高温的锅炉中流向低温物体而做功的，二者很相似。他说：“我们可以恰当地把热的动力和一个瀑布的动力相比，瀑布的动力依赖于它的高度和水量；热的动力依赖于所用的热质的量和我们可以称之为热质的下落高度，即交换热质的物质之间的温度差”。

这个类比使卡诺得出了一个有益的见解，即为了使蒸汽机能够做功，它至少必须工作于一个高温热源和一个低温热源之间；蒸汽机所产生的机械功，原则上依赖于锅炉和冷凝器之间的温度差和从锅炉传到冷凝器的热质的量。他写道：“蒸汽机产生动力，从本质上说，是由于燃烧等化学作用或其他作用，使热平衡受到破坏，蒸汽机则是使这种被破坏的热平衡得到恢复，……根据这个原理，为了产生动力，不仅要产生热，而且要具备冷。没有冷，热也就不能利用了。”“温度差的存在，使热平衡的恢复得以表现出来，同时就产生了动力。”卡诺还指出：除了加热器（锅炉）和冷凝器外，还必须有工作物质，工作物质在被加热和冷却时会发生状态的改变而做功。在蒸汽机中工作物质就是水蒸汽，它从锅炉中吸取热量而推动活塞做功，而后再向冷凝器放出热量使自身恢复到起始状态。卡诺写道：“水蒸汽只是一种手段，而且不是唯一的手段。一切物质都可用于这一目的，因为一切物质都可以发生冷热交换，都能收缩或膨胀，在发生体积变化的时候都有克服阻抗而做功的能力，因而都能产生动力。”这样，卡诺就得出了一个基本结论：热机必须工作于至少两个热源之间，只有当热质从高温热源流向低温热源的过程中才能做功；热机效率——做出的有用功 A 与工作物质从

加热器中获得的热量 Q_1 之比，通常表为 $\eta = \frac{A}{Q_1}$ ，仅仅取决于两个热源的温度差，而与采用什么工作物质无关。这个结论就是现在被称为卡诺第一定理的基本内容。

把蒸汽机与水车类比，也使卡诺得出了一个错误的结论：正如水通过落差带动水车做功后水的总量并无改变一样，在蒸汽机工作过程中，热质的总量也没有损失，从高温加热器放出的热量全部传给了低温热源。他说：“蒸汽机实际上并没有消耗热，只是使热质从高温物体转移到低温物体。”

这样，卡诺热机最简单的结构至少有一个高温热源和一个低温热源，即一个加热器和一个冷凝器。因此，这个热机必然是由两个等温过程（当工作物质与两个热源接触时）和两个绝热过程（当工作物质与两个热源脱离时）所组成的一个循环。当汽缸与加热器相连时，汽缸内的工作物质如水和饱和蒸汽极其缓慢地膨胀着，以使在整个过程中水和蒸汽都处于热平衡状态；然后使汽缸同加热器隔绝，蒸汽绝热地膨胀到温度降至与冷凝器的温度相等；再让汽缸与冷凝器相连缓慢地推动活塞等温压缩蒸汽，到适宜的状态时让汽缸与冷凝器隔绝，做绝热压缩，直到工作物质回到原来的高温状态，从而完成一个循环。在这个循环中，工作物质从加热器吸收了一定数量的热量 Q_1 ，向冷凝器放出了热量 Q_2 ，卡诺从热质守恒观念认为 $Q_1=Q_2$ ；但因为压缩时所需的功少于膨胀时做出的功，所以对外做了多余的净功 A ，这是一般热机所

完成的任务。如果使这个循环沿相反方向进行，即先做绝热膨胀使工作物质降温，然后在低温下做等温膨胀；再通过绝热压缩使工作物质的温度升到原来的高温状态，最后做等温压缩使系统恢复原状。在这个循环中外界对系统做了正功，热量则从低温热源传到高温热源，其效果是达到致冷的目的，这就是卡诺致冷机的循环。

卡诺知道，对于一个实际的热机来说，它的效率与热机的结构、加热器和冷凝器的温度、工作物质的性质等因素都有关系；但是对于一个理想热机，其效率只取决于加热器和冷凝器的温度。这种理想热机是不能制造出来的，但可以设想有这样的热机。它的理想性在于：这种热机中的一切过程都可以逆方向进行，即可以严格地按相反的顺序实现热机中所进行的各项操作，这样构成的理想循环是可逆的，即可逆的卡诺循环。

卡诺提出了“可逆过程”这一重要概念。设一个系统由状态 A 出发，经历了一系列中间状态而到达另一状态 B，我们就说系统经历了过程 AB。如果系统能够严格地沿相反方向、以相反的次序由 B 经历原来的各个中间状态返回到状态 A，同时又消除掉原来的过程 AB 在外界引起的一切变化，即使系统和外界都恢复原状，那末原来的过程 AB 就是一个可逆过程。反之，如果用任何方法都不能使系统和外界完全恢复到原来状态，即或者系统本身残留下了某些变化，或者在周围物体中产生了某些影响，或者二者都遗留下了变化的残痕，那末原来的过程就是不可逆过程。可见，可逆过程要求系统和外界在经过其逆过程后都必须能够完全复原。

卡诺断言，在相同温度的高温热源和相同温度的低温热源之间工作的一切可逆的卡诺热机，不论工作物质如何，它们的效率都相等。这就是卡诺第一定理的确切表述。

那末实际热机的效率如何呢？会不会大于可逆卡诺热机的效率呢？卡诺根据热质守恒思想和永动机不可能制成原理，证明了这样一个结论：在相同温度的高温热源和相同温度的低温热源之间工作的一切实际热机，其效率都不会大于可逆卡诺热机的效率。这就是现在所说的卡诺第二定理。

我们可以用现在常用的符号和公式将卡诺的这段话解说如下；设有一部任意的实际热机甲和一部理想的可逆卡诺热机乙，它们在温度为 T_1 的高温热源和温度为 T_2 的低温热源之间工作。它们从高温热源吸收的热量分别为 Q_1 和 Q'_1 ，向低温热源放出的热量分别为 Q_2 和 Q'_2 ，在一循环中做功分别为 A 和 A' ，所以它们的效率分别为

$$\eta_{\text{实际}} = \frac{A}{Q_1},$$

$$\eta_{\text{理想}} = \frac{A'}{Q'_1}.$$

假设这部实际热机的效率大于理想的可逆卡诺热机的效率，即 $\eta_{\text{实际}} > \eta_{\text{理想}}$ ，我们可以调整两部热机的冲程使 $Q_1 = Q'_1$ ，则有

$$A > A'.$$

这样，我们就可以将两部热机联合起来，让实际热机甲做正向循环，而带动理想热机乙做逆向循环，从而将热量 Q'_2 放回给高温热源。卡诺根据热质守恒思想断言，在整个循环过程中热质的量并无改变，只是在两个热源间

转移，所以 $Q_1=Q_2$ ， $Q'_1=Q'_2$ 。这样，联合运转的结果是每一次循环后，两个热源和工作物质都恢复原状，只是 $A>A'$ ，或 $A-A'>0$ ，即对外做出了净功。由此可见，只要在相同的两个热源之间工作的实际热机的效率大于理想热机的效率，就可以在热源和工作物质的热状保持不变的情况下，源源不断地对外界提供了多余的净功，这就是所谓的永动机。

由于卡诺坚信，永动机是不可能实现的，所以卡诺得出结论，理想的可逆卡诺热机所能得到的最大动力，就是利用任意方法所能得到的最大动力。一切热机的效率有一个极大值的限制，它仅由加热器和冷凝器的温度完全确定，实际热机的效率都低于这个极大值。

卡诺循环不仅清晰地反映出了热机中热向机械运动转化过程的本质，而且揭示了热机效率主要地是由两个热源的温度差决定的。在实践上，卡诺定理的提出，为提高热机效率指明了方向和可能达到的限度。只要设法提高两个热源的温度差，热机效率就能够提高。在理论上，卡诺所断言的热机必须工作于至少两个热源之间，如果只有一个热源，热机就不可能工作，这实际上已包含了热力学第二定律的基本内容。所以，卡诺的思想是非常深刻的。正如恩格斯所说：“他差不多已经探究到问题的底蕴。阻碍他完全解决这个问题，并不是事实材料的不足，而只是一个先入为主的错误理论。”因为卡诺的类比和全部论证，都是建立在热质观念的基础上的。非常有意思的是，他由错误的观念出发却得出了正确的结论。

不过，从卡诺遗留的笔记本的残页上可以看出：他在 1826 年~1842 年间，已觉察到了热质观点不是令人完全满意的，还需要仔细地研究。上一章中我们已经指出：到了 1830 年，卡诺已经意识到把热机和水车类比是不恰当的，在热机的循环中一部分热由于转变为机械功而消耗了，所以他抛弃了热质说而转向了伦福德和戴维所主张的热的运动说，并且得出了能量守恒与转化的结论，进行了热功当量的计算。但是，由于卡诺的过早去世，使他的才华没有得到更好的发挥。而且他的大部分遗物（包括遗稿）按照当时法国的风俗又被焚烧，残存的一些遗稿到 1878 年才被发表，这时能量守恒原理早已被普遍承认了。

卡诺的工作的重要价值，在一个长时期内没有被人们所了解，他的重要著作也渐渐被遗忘了。只是由于法国工程师、巴黎桥梁道路学院教授克拉贝龙的进一步研究和发展，卡诺的理论才被人们所注意。1834 年，克拉贝龙发表了论文《关于热的动力》，文中克拉贝龙吸取了英国人瓦特曾经绘制过的用图线的形式表示蒸汽压力如何随汽缸的容积而变动的方法，在 P-V 图上描绘了卡诺的理想循环。这是由两个等温曲线 AB、CD 和两个绝热曲线 BC、DA 所组成的闭合过程。克拉贝龙证明，卡诺热机在一次循环中所做的功，其数值正好等于闭合曲线 ABCDA 围成的面积。这种方法使卡诺的理论变得非常直观和易于理解，所以卡诺的理论很快就得到了科学界和工程界的广泛承认，为它的进一步发展创造了条件。

自然界的不可逆过程

如前所述，卡诺在构造他的理想循环（热机）时，已经提出了“可逆过程”的概念；而且还指出，单纯的、无机械能耗散效应的力学过程都是可逆过程。那末热力学过程是不是可逆的呢？我们现在结合热力学第二定律的开

尔文表述和克劳修斯表述来进行分析。

大量的经验事实表明，功可以完全转变为热，或者更准确地说，机械能可以完全转化为内能，人们经常遇到的摩擦生热现象就是一个明显的例子。但是，热力学第二定律的开尔文表述却断言，第二类永动机是不可能制成的，即不可能在不产生其它任何影响的情况下，把热百分之百地变为功。比如，在焦耳测定热功当量的实验中，重物自动下降做功而使量热器中的水温升高了，表明功完全转化为热了。但是，人们从来未曾见到量热器内的水自动降温，而将放出来的热量变为机械功，克服重力把重物重新提升上去。这说明功变热的过程和热变功的过程是不对称的，后一过程不能完全抵消（补偿）前一过程所产生的一切影响。所以，热力学第二定律的开尔文表述实质上是说，功变热的过程是不可逆的。

大量事实还表明，当温度不同的两个物体互相接触时，热量总是自动地由较热的物体向较冷的物体传递，使热物体的温度降低而冷物体的温度升高，最后达到两个物体的温度相等。但是，热力学第二定律的克劳修斯表述却断言，不可能存在这种理想的致冷机，其唯一的效果（即在不产生其它任何影响的情况下）是把热量从较冷的物体传到较热的物体，使二者的温度差愈来愈大。例如，将一块冰放进热水中，热量就会从热水传到冰块中，使冰融化并最终达到温度均匀；但从来未曾发生过热量自动地从冰块流到水中，使这块冰的温度远远低于零度，而把水加热到沸腾。所以，热力学第二定律的克劳修斯表述实质上是说，热传导的过程也是不可逆的。

自然界的不可逆过程是多种多样的，而且各种不可逆过程都是互相关联、完全一致的，所以每一种不可逆过程都可以被选来作为热力学第二定律的表述。每种表述实际上就是选择一种典型的不可逆过程，指出它所产生的效果无论用什么办法也不可能完全消除。不管如何表述，热力学第二定律的实质在于揭示出：一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

对于每一种具体的不可逆过程，人们在经验上往往可以找出一个特定的物理参量来判断自发过程进行的方向和限度。例如，对于热传导过程，可以用温度作为判断标准，热量总是从高温处自发地向低温处传递，直到温度相等为止；对气体的扩散过程，可以用密度作为判断标准，气体总是从密度大处自发地向密度小处扩散，直到密度均匀为止；等等。人们自然会提出这样的问题：既然各种不可逆过程是互相关联、彼此一致的，那末能不能找出一个普遍的物理量作为共同的标准，来判断任何不可逆过程的方向和限度呢？现在，我们来分析一下这种可能性。

前面已经指出，所有的自发过程都有一个共同的特点，即当系统在外界影响的情况下，自发地由初态变到终态后，用任何方法都不能使系统重新回到初态而不引起其他任何变化。可见，这种自发过程的不可逆性与过程进行的方式无关，而是由过程的初态和终态的性质及其相互关系所决定的。由此可以预期，通过对热力学第二定律的数学分析，有可能找到一个特殊的状态函数，这个态函数在初态和终态的数值差异，可被用来作为自发过程进行方向的数学判据。这个态函数是由克劳修斯找到的。

前面讲到，克劳修斯曾经从对卡诺可逆循环的分析中得到一个等式：

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

或者将 Q_1 、 Q_2 取代数值，上式就可表为

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

克劳修斯将这个结果推广到更复杂的任意可逆循环过程，如果取和用积分代替，于是得出

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

T 为热源的绝对温度， dQ 表示工作物质在一无穷小过程中从该热源吸收的热量。这个结果是克劳修斯 1854 年在《论热的动力理论的第二原理的另一形式》一文中提出的。

1865 年，克劳修斯在《论热的动力理论的主要方程的各种应用上的方便形式》的演讲中又把上述积分推广到更一般的情形，得出

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

式中等号用于可逆循环过程，不等号用于不可逆循环过程。关于可逆循环，克劳修斯指出：如果每当物体的变化从任意一个初态开始，连续地经过任意的其他状态又回到初态时，积分 $\oint \frac{dQ}{T}$ 总等于零，则积分号里的表达式

$\frac{dQ}{T}$ 必定是一个量的全微分，它只与物体目前所处的状态有关，而与物体到达这个状态的途径无关。如果用 S 表示这个量，则我们就可以规定：

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

克劳修斯把 S 称为物体的熵 (entropie)，外文的意思就是物体的“转变”含量。

在数学上我们知道，如果任意函数 X 适合方程 $dX=0$ ，则 X 必为一态函数；在任意两个状态 P_0 与 P 之间，积分 $\int_{P_0}^P dX$ 的值只由这两个状态决定，而与积分的路径无关。同样，系统的熵也是一个态函数，当系统处于一个确定的平衡状态时，它的熵就完全确定了，与通过什么过程实现这一平衡态无关。

为了找到用态函数熵来判断实际过程进行方向的方法，我们来具体分析一个典型的不可逆过程——热传导中熵的变化情况。

设想把一块冰放进热水中，热水的温度为 T_1 ，冰的温度为 T_2 ，所以 $T_1 > T_2$ 。这时如果有一定的热量 Q 自动地从冰块传递到热水中，则热水的熵就会变化 $\Delta S_1 = +\frac{Q}{T_1}$ ，冰块则因损失了热量，其熵变化了 $\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2}$ 。于是，热水和冰块所组成的系统总的熵变化则为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} < 0$$

可见，热量从冰块自动传向热水的过程相当于熵的减少，而这是与热的本性相矛盾的，即热力学第二定律所不允许发生的过程。相反，如果热量是从热水自动流向冰块的，上面的符号都会反过来，于是

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} > 0$$

这个过程则是符合热力学第二定律的。这表明，符合热力学第二定律的过程，系统的熵是要增加的。在这个具体问题中，我们实际上是把冰块和热水当作一个孤立系统进行计算的。

上述结果是有普遍意义的，克劳修斯严格地证明了，任何孤立系统（即与外界没有任何热交换或机械相互作用的系统），它的熵永远不会减少，这就是“熵增加原理”，它是利用熵的概念所表述的热力学第二定律。

这样，我们就看到，熵这个态函数，完全可以用来作为判断自发过程进行方向的判据。对一个孤立系统来说，自发过程只能沿着熵值增加的方向进行；相反，使熵值发生减小的方向上的过程则不能自动实现。所以，熵增加原理统一地用定量的方式明确表述了实际宏观过程的方向性。克劳修斯在1865年的这篇论文的后面就写道：“我所给出的热力学第二原理的这个形式断定：自然界中一切沿着我称之为正方向进行的过程，能够自动地、无补偿地发生；而沿着相反的方向、即负方向的那些过程，则只能以这样的方式发生：要以同时相伴发生的正方向的过程所补偿。”

那末，熵这个概念的具体的物理意义是什么呢？我们已提到，克劳修斯把熵看作是“物体的转变含量”。他写道：“我故意把字 Entropie（熵）造得尽可能与字 Energie（能）相似，因为按照这些字所命名的这两个量，就其物理意义来说彼此变得如此接近，以致在名称上有某种相同性，在我看来似乎是恰当的”。所以在克劳修斯看来，在热力学第二定律中所引进的熵这个概念是与热力学第一定律中所引进的“能”这一概念有某种相似的。事实上，“能”这一概念从正面表征着运动转化的能力，能越大，运动转化的能力也越大；而熵这一概念却是从反面量度着运动转化的能力，即表征着转化已经完成的程度。在没有外界作用的情况下，一个系统的熵越大，就愈接近于平衡状态，就愈是不易转化。所以，熵这个概念表示着运动丧失转化能力的程度。虽然机械能等可利用的能量可以百分之百地自动转化为热，但热却不能百分之百地自动转化为功；随着热量自发地从高温部分向低温部分的传递，物体间的温度差减小，热向有用功的转化率也越来越小。这时总能量虽然仍然守恒，但随着熵的增加，系统的能量也有更多的部分不再可供利用了。所以熵这个概念表示着封闭系统内部能量的“退化”和“贬值”，表示着这种内部能量不能转化为其他能量形态的程度；或者说是有用能的“耗散”。汤姆逊在1852年就写道：“目前在物质世界中存在着的普遍倾向是机械能的耗散”；“任何机械能的复原，在无生命物质的过程中是不可能的，而且可能也是从来没有用有机物质实现的，不论这是具有植物生命的物质还是服从动物意志的物质”。

自从牛顿以来，人们普遍认为宇宙就像一架大机器，它的各个部分都毫无损伤地一直运转着。反映在物理学理论上，就表现为各个基本运动定律对于时间是对称的；在运动的基本方程中时间符号既可以是正的，也可以是负的。如果物体发生了某一种运动，则相反的运动也同样可以发生，只不过物体所经历的各个状态的顺序彼此相反而已，就像电影胶片反向放映时各个镜头按照倒回的顺序一一再现出来那样。这助长了一种形而上学的观点：在宇宙中只有那些守恒律才是真实存在的，宇宙可以完全恢复它原有的一切旧貌，它可以以同样的形式永远存在下去。但是，熵增加原理（或者说热力学

第二定律)却揭示出自发过程的不可逆性,运动的转化对于时间的增加方向和减小方向具有质的不对称性。按照有些人的说法:“世界正在走下坡路,这台机器的各部分正在用旧。”如机械运动可以完全转化为热,但散失了的热却不能完全转化为机械功,这里虽然能量仍是守恒的,但却逐步丢失了它的有用价值;炒鸡蛋时虽然质量仍然守恒,但它的有机结构却无法重新复原。所以,在这些过程中都普遍存在着某种不守恒性,这种不守恒性可以用熵的增长统一地表示出来。可见热力学第二定律所引入的新概念“熵”和物理学上的其他许多概念不同,它描写的不是系统的僵死的不变的状态,而是揭示出系统的某种发展的倾向。正是因为热力学第二定律揭示了能量转化的新的特点——自然过程的方向性,所以才成为独立于热力学第一定律之外的另一个重要定律。

宇宙的“热寂”

热力学第二定律从一个侧面表明了自然界里某些区域过程的不可逆性,这在物理学理论的发展中是一个重大的进步。但是汤姆逊、克劳修斯等却把这个定律外推到整个宇宙,得出了宇宙“热寂”的结论。

汤姆逊在 1852 年发表的论文——《论自然界中机械能散失的一般趋势》中,从他所提出的原理导出结论:在自然界中占统治地位的趋向是能量转变为热而使温度趋于平衡,最终导致所有物体工作能力减小到零,达到“热寂”状态。

1865 年,克劳修斯又同样写道:“如果在宇宙发生的全部状态变化中,一个确定方向的变化在量上总是超过相反方向的变化,那末宇宙的全部状态必定愈来愈多地按第一种方向变化,因而宇宙必然逐渐趋于一个终态。”在这篇论文的结尾,他利用能和熵这两个概念,非常精练地把热的动力理论的两条基本原理表述为:“宇宙的能量恒定不变”,“宇宙的熵趋于一个极大值”。1867 年,在《关于热的动力理论的第二原理》的演讲中,他又进一步提出:“我们应当导出这样的结论,即在所有一切自然现象中,熵的总值永远只能增加,不能减少。因此,对于任何时间、任何地点所进行的变化过程,我们得到如下所表示的简单规律:宇宙的熵力图达到某一个最大的值。”他继续说道:“宇宙越接近于其熵的最大值的极限状态,它继续发生变化的可能就越小;当它最后完全到达这个状态时,也就不再出现进一步的变化了,于是宇宙就将永远处于一种惰性的死寂状态。”在克劳修斯看来,宇宙现在处于不平衡状态,而任何不平衡状态总是要在有限时间内达到平衡状态的。随着熵的无限增加,一切其他的运动形式(机械的、光的、电磁的、化学的、生命的)都将最终转化为热运动,热量又不断从高温处向低温处放散,最终达到处处温度均衡,于是宇宙便进入一切运动过程都终止的“热寂”状态。

克劳修斯这一论断是否正确呢?在科学界引起了许多争论。格林、兰金、台特、普列斯顿等人曾举出了一些看来是与克劳修斯原理相矛盾的例子。但是克劳修斯等证明了这些反对意见的错误性,并进一步断言不可能找到与第二定律相矛盾的过程。尽管如此,一些物理学家还是认为,把在与宇宙的发展相比是极短暂的时间内,以地球上的实验为根据建立的原理,推广到整个宇宙,这是不足凭信的。他们还指出,第二定律的绝对适用性意味着从实质上消灭了第一定律,因为不能转化的能量就不是能量。

另一种意见认为热力学第二定律本身就蕴含着运动要逐渐消灭的思想，因为承认自然过程的不可逆性，必然要否认过程向相反方向的转化，这就会导致运动消灭的结论。因此，要批判“宇宙热寂论”，必须首先否定热力学第二定律，否定自然过程的不可逆性。这种看法是缺乏充分科学根据的，因而是错误的。“宇宙热寂论”并不是热力学第二定律的必然结论，而是对热力学第二定律的反科学的推论。事实上，热力学第二定律和其他已发现的许多自然科学规律一样，也有其特定条件，因而是有局限性的，只是在一定领域里才适用。

第一，严格证明的“熵增加原理”是：“一个物体系统从一个平衡态出发，经过绝热过程到达另一个平衡态，它的熵不减小。”这里要求物体系统在过程的开始和终了时都处于平衡态，因为只有这样熵函数才有确定的意义和数值。但是，平衡态只是一种局部的、暂时的状态，既不可能扩大到很大的空间，也不可能无限期地保持下去。一个平衡态在一个村庄、一个城市都不能实现，更谈不上在全宇宙实现平衡态了。

热力学的进一步发展表明，熵增加原理也可以推广到初态和终态不处于完全平衡态的情况，但是必须不远离平衡态，而宇宙则是一个远离平衡态的无限系统。

第二，一个孤立系，必然满足绝热的条件，所以也可以说：孤立系中熵不能减少。但是，孤立系是全脱离了外界环境的系统，而世界上的事物都是互相联系着的，根本没有绝对的孤立系统。热力学的孤立系，只是一种抽象，在实际上只能在一小的空间范围和短的时间内近似地得到体现。这时系统所受到的外界的影响还是存在的，只是小得可以忽略或总的影响近似地被消除而已。比如，在不长的时间内，一只暖水瓶里的系统就可以看作是一个孤立系，但它并不是一个真正的孤立系。很显然，这种作为抽象概念的孤立系同整个宇宙是本质上根本不同的东西，不能把由此得出的适用于局部范围现象的结论应用于整个宇宙。

所以，热力学第二定律所揭示的熵增加过程，只是无限多样的运动过程的一个局部表现，只是在一定条件下、有限范围内和热运动有关的宏观物质运动的一个特殊规律；它既不适用于微观世界，也不能外推到宇宙范围。“宇宙热寂论”正是形而上学地把热力学第二定律当作宇宙的普遍规律而走向了谬误。

按照辩证唯物主义的基本原理，宇宙中导致物质和能量逸散的过程必然与导致物质和能量集中的过程不可分割地联系着。在一个定条件下熵要增加，能量要发散，而在另一些条件下熵则减小，能量则集结。

近几十年来，人们通过天文观测了解到：各种天体无不处在聚集和分散、塌缩和爆发、生成和死亡的不断转化之中；年老的星体渐渐冷下去，年青的星体正在热起来，宇宙空间丝毫没有走向热平衡的趋势。这些事实表明，在宇宙中，热并不是单一地由高温物体向低温物体发散而使宇宙体系走向热寂状态，而是到处发生着热不断放散和热重新集结的转化过程。

近些年来，天体物理学中发展起来的“黑洞”理论认为，质量大体相当于三个太阳质量的那些恒星，在其晚年将会由于强大的引力作用而自动地收缩下去，这种无限引力塌缩的结果将形成“黑洞”。它的强大引力会把一切掉进去的物质和辐射吞下去，即使有巨大速度的光线也只能进不能出；于是它就形成一个封闭的视界，不再有任何光或物质的信息从它的表面上发送出

来，外界观察者将不可能获得有关视界内的任何信息，所以它是黑的，“黑洞”的名称就是这样来的。按照这个理论，大质量的天体系统在其晚期演化中总免不了要成为黑洞的。近年来关于中微子也具有质量的发现，使我们所观测到的这部分宇宙的平均物质密度大大增加了，因而其引力作用也比人们原来估计的要大得多。因此，虽然我们观测范围大约在 150 亿光年以上的宇宙体系目前正在膨胀，但终归有一个时候要在其内部引力的作用下转变为收缩的。这种收缩一旦开始，就势必向无限塌缩进行下去。从这个意义上说，我们也是处在一个黑洞之中。

不言而喻，黑洞是作为吸引战胜排斥因素的产物而引入物理学的，在黑洞区域聚集将超过分散。这么说来，散失的物质和能量只能集结而不能发射，岂不是避开了热力学第二定律所断言的单向逸散的不可逆性，而又坠入了单向集结的不可逆性吗？它又如何重新活动起来呢？1974 年，英国天体物理学家霍金在研究量子力学对黑洞附近物质的行为的影响时，证明了黑洞也存在着由“温度”所标志的辐射。量子力学指出，粒子要以“穿过”核力的势垒跑出来，这就是“隧道效应”。经典物理认为黑洞只能吸收不能发射；量子力学却允许辐射从黑洞强大的引力势垒中穿出来。而且随着辐射减小黑洞的质量，辐射过程将加快，黑洞的表面温度将升高，反过来更促进辐射的增强，所以黑洞会变得越来越热，辐射会越来越快，最后黑洞会被完全“蒸发”掉。所以，按照量子力学的观点，黑洞并不是一个稳定态，而是一种引力的激发态；黑洞并不是物质演化的终点，进入黑洞的物质还会被发射出来，不断转化为其他的物质运动形态，重新展示出丰富多彩的宇宙物质运动。

当然，这还只是个粗略的揣摩。随着自然科学的进展，对于放射到太空中的热，如何重新集结和活动起来的问题，必定会获得解决的。那时，包括热力学在内的整个科学理论，也将获得重大的进展。

姆潘巴问题的奥秘

1963 年，坦桑尼亚的马干巴中学三年级的学生姆潘巴经常与同学们一起做冰淇淋吃，他们总是先把生牛奶煮沸，加入糖，等冷却后倒入冰格中放进冰箱的冷冻室内冷冻。因为学校里做的同学多，所以冷冻室放冰格的位置一直比较紧张。有一天，当姆潘巴来做冰淇淋时，冰箱冷冻室内放冰格的空位已经所剩无几了，一位同学为了抢在他前面，竟把生牛奶放入糖后立即放在冰格中送进了冰箱的冷冻室，姆潘巴只得急急忙忙把牛奶煮沸，放入糖，等不得冷却，立即把滚烫的牛奶倒入冰格里，送入冰箱的冷冻室内，过了一个半小时后，姆潘巴发现他的热牛奶已经结成冰而其他同学冷牛奶还是很稠的液体，没有冻结，这个现象使姆潘巴惊愕不已！

他去请教物理老师，为什么热牛奶反而比冷牛奶先冻结？老师的回答是：“你一定弄错了，这样的事是不可能发生的。”后来姆潘巴进了伊林加的姆克瓦高中，他向物理老师请教：“为什么热牛奶和冷牛奶同时放进冰箱，热牛奶先冻结？”老师的回答是：“我所能给你的回答是：你肯定错了。”当他继续提出问题与老师辩论时，老师讥讽他：“这是姆潘巴的物理问题。”姆潘巴想不通，但又不敢顶撞老师。一个极好的机会终于来到了，达累斯萨拉姆大学物理系主任奥斯玻恩博士访问该校，作完学术报告后回答同学的问题。姆潘巴鼓足勇气向他提出问题：如果你取两个相似的容器，放入等容积

的水，一个处于 35℃，另一个处于 100℃，把它们同时放进冰箱，100℃ 的水先结冰，为什么？奥斯玻恩博士的回答是：“我不知道，不过我保证在我回到达累斯萨拉姆之后亲自做这个实验。”结果他和他的助手做了这个实验，证明姆潘巴说的现象是事实！这究竟是怎么回事呢？

发表在 1969 年英国《物理教师》杂志上的由姆潘巴和奥斯玻恩两个撰写的一篇文章中作了第一次尝试性的解释：他们做了一系列的实验，实验用的是直径 4.5 厘米容积 100 毫升的硼硅酸玻璃烧杯，同放 70 毫升沸腾过的各种不同温度的水。通过对实验结果的定量分析得出的结论是：冷却主要在于液体表面，冷却速率决定于液体表面的温度而不是它的整体的平均温度，液体内部的对流使得液面温度维持比体内温度高（假定温度高于 4℃），即使两杯液体冷却到相同的平均温度，原来热的系统的热量损失仍要比原来冷的系统来得多，液体在冻结之前必须经过一系列的过渡温度，所以用单一的温度来描述系统显然是不够的，还要取决于初始条件的温度梯度。

后来许多人在这方面进行了大量的研究，发现这个看来似乎简单的问题，实际上要比我们的设想复杂得多，它不但涉及到物理上的原因，而且还涉及到微生物作为结晶中心的生物作用问题。

从物理方面来说，致冷有四种并存的机制：辐射、传导、汽化、对流，通过实验观察，对结果进行比较，发现引起热水比冷水先结冰的原因主要是传导、汽化、对流三者相互作用的综合结果，如果把热水和冷水结冰的过程叙述出来并分析原因就更能说明问题了：盛有 4℃ 冷水的结冰要很长时间，因为水和玻璃都是热的不良导体，液体内部的热量很难依靠传导有效地传递到表面，杯子里的水由于温度下降，体积膨胀，密度变小，集结在表面，所以在水表面处最先结冰，其次是底部和四周，形成了一个密闭的“冰壳”，这时内层的水与空气隔绝，只能依靠传导和辐射来散热，所以冷却的速率很小，阻止内层水温继续下降的正常进行，另外由于水结冰时体积要膨胀，“冰壳”起着一种抑制作用。盛有 100℃ 热水那一杯冷冻的时间相对来说要少得多，看到的现象是表面的冰层总不能连成冰盖，看不到“冰壳”的现象，沿冰水的界面向液体内部生长出针状的冰晶（在初温低于 12℃ 时，看不到这种现象）。随着时间的流逝，冰晶由细变粗，这是因为初温高的热水，上层水冷却后密度变大向下流动，形成液体内部的对流，使水分子围绕各自的结晶中心结成冰，初温越高，这种对流越剧烈，能量的损耗也越大。正是这种对流，使上层的水不易结成冰盖，由于热传递和相变潜热，在单位时间内的内能损耗较大，冷却速率较大，当水面温度降到 0℃ 以下并有足够的低温，水面就开始出现冰晶。初温较高的水，生长冰晶的速度较大，这是由于冰盖未形成和对流剧烈的缘故，最后我们观察到冰盖还是形成了，冷却速率变小了一些，但由于水内部冰晶已经生长而且粗大，具有较大的表面能，冰晶的生长速率与单位表面能成正比，所以生长速度仍然要比较初温低的水快得多。

从生物作用方面来看，水要结成冰，水中需要许多结晶的中心，生物实验发现，水中的微生物往往是“结晶中心”。而某些微生物在热水（水温在 100℃ 以下一点）中繁殖比冷水中快，这样一来，热水中的“结晶中心”比冷水中的多得多，加速了热水结冰的协同作用，围绕“结晶中心”生长出子晶，子晶是外延结晶的晶核，对流使各种取向的分子都流过子晶，依靠晶体表面的分子力，抓住合适取向的水分子，外延出分子作有序排列的许多晶粒，悬浮在水中，结晶释放的能量通过对流放出，而各相邻的冰粒又连结成冰，直

到水全部结冰为止。

以上是对观察到的现象进行分析，得出的一些结论和提出的一些解释。但要真正解开“姆潘巴问题”的谜，对其作出全面定量的令人满意的结论，还有待进一步探索。

超导现象的微观机理

超导是某些金属或合金在低温条件下出现的一种奇妙的现象。最先发现这种现象的是荷兰物理学家卡麦林·昂纳斯。

1911年夏天，当昂纳斯的两个研究生在做低温实验时，偶然发现某些金属在极低温环境中，金属的电阻突然消失了。昂纳斯接着用水银做实验，发现水银在4.1K时（约相当于-269℃），出现了这种超导现象；他又用铅环做实验，九百安培的电流在铅环中流动不止，两年半以后仍旧毫无衰减。

昂纳斯的这一发现轰动了全世界的科学家，大家纷纷想要揭开超导的奥秘，因为只有了解了超导现象的微观机理，才能使它为人类作出更大的贡献。

美国伊利诺斯大学的物理学教授约翰·巴丁也想解开导体的电阻为什么在超低温时会消失这个令人费解的斯芬克斯之谜。1955年金秋季节，巴丁与他的研究生罗伯特·施里弗，以及另一位年轻的博士利昂·库珀组成了一个探索超导现象微观机理的研究小组，开始朝这一神秘的领域进发。巴丁原是半导体领域的专家，1956年因发现晶体管效应而荣获诺贝尔物理学奖；库珀对量子场论、量子统计以及处理数理方法非常熟悉；而施里弗则年轻敏捷、敢想敢闯。他们老、中、青三结全，为揭开超导之谜奠定了可靠的知识基础。

早在1950年，英国物理学家弗罗里希就曾预言：超导体的临界温度与同位素的质量之间存在一定的关系。所谓“临界温度”，就是导体从正常导电状态变为超导电状态时的转变温度。果然，弗罗里希的预言得到了实验的证实。那么它的实质是什么呢？他经过分析后认为，同位素之间的电子分布状态是相同的，而原子质量是不同的，那么，超导电性会不会与晶格原子的性质有关呢？也许，超导的出现（即电阻的消失）是由于电子和晶格原子的相互作用才产生的吧！那么，电子和晶格原子是怎样互相作用的呢？弗罗里希对这一问题一筹莫展，无能为力；而这正是巴丁希望他研究小组能尽早解决的关键问题所在。

仅过了一年，库珀就提出了“库珀对”的崭新概念。“库珀对”是一种电子束缚对，它由两个电子组成，由于晶格的存在，这两个电子之间除了库仑斥力之外，还有一种由晶格引起的引力。正是这种附加的引力作用，才使这两个电子彼此挨近，组成电子对的。库珀建立了物理模型，接下去的数学计算重任落在了施里弗的肩上。

就在库珀提出“库珀对”概念的下一年——1957年，施里弗在阅读英国物理学家伦敦的一本书的，顿时茅塞顿开，豁然开朗。伦敦这位超导理论的前驱，他是怎样论述的呢？他在书中写道：“超导体是电子在宏观尺度的量子结构，是某种平均动量的凝聚。”正是这句话使施里弗认识到，“库珀对”中的两个电子虽然相距非常微小，但相对于原子核来说却是异常大的。这样，大量的“库珀对”必然要相互联系，形在凝聚状态，正是微观尺度上的这种凝聚态，在宏观尺度上表现为奇妙的超导电性。这样，当务之急便是用量子力学的方法写出描述这种凝集态的波函数，即超导体的基态波函数。经过连

续奋战，施里弗如愿以偿，写出这个“众里寻它千百度”的波函数。在此基础上，巴丁、施里弗和库珀三位科学家又通力合作，乘胜追击，一套完整的超导微观理论终于呈现在这三位合作者的眼前，超导性的奥秘终于揭开了，他们三人荣幸地分享了 1972 年度的诺贝尔物理学奖。这一理论也以他们姓氏的头一个字母命名，称为“BCS 理论”。

然而，天有不测风云。在很长一段时间内，超导材料的临界温度都在相当低的温度范围内徘徊，但科学家无时无刻不在千方百计地企图提高它的温度。他们从纯金属找到合金，从无机材料找到有机材料……总想有所收获，有所发展。在昂纳斯发现超导现象后的第 75 个年头，即 1986 年，从瑞士苏黎世的 IBM 实验室传来了激动人心的消息：当科学家在许许多多的导电材料面前束手无策，从而转向绝缘材料时，情况出现了转机，钇钡铜氧化物的临界温度可能会突破铌三锗 (Nb_3Ge) 一统天下的局面，达到 30K (约-243)。经过全世界科学家们的不懈努力，到 1987 年初，捷报频频传来，一度使这个以“冷”著称的领域成了前所未有的“热点”，成了科学界内外各方人士关注的“焦点”，科学家把超导材料的临界温度一下子提高到了近 100K (约-173)，并且大有向室温 (300K) 冲刺的势头。

科学家对此真可谓“望穿秋水”了。然而，它却对解释超导机制的 BCS 理论是一次严峻的挑战！因为根据 BCS 理论，超导最高临界温度不会超过 40K，而现在却早已远远地超过了这一极限。很显然，BCS 理论是解释不了新发现的超导现象的，这就类似于本世纪初时，牛顿力学所遇到的尴尬局面，人们在努力寻找超导领域中的“爱因斯坦相对论”。新的超导机理在何方？许多科学家为此作了种种探索。

日本物理学家田中昭二等人对超导陶瓷的结构进行了分析，提出了 6 个氧原子包围铜原子所组成的八面体分为两层，当电子在这“夹层”中穿过时，就出现了超导现象。

美国物理学家菲利普·安德森也提出了一个新的超导理论，他一反“库珀对”的常规，认为电子不是互相吸引而是互相排斥，正是这种排斥才使电子与电子挨近了，结合了。

中国复旦大学的陶瑞宝也提出了一个超导的激子渗流理论，这一理论认为，处于超导态下的电子具有特殊的能带结构，这些电子形成的电子波在晶体中互相迭加，当在这晶体中通以电流时，电子就会绕过晶体中的点阵，沿电子波迭加的方向运动，不会产生阻力，由此便产生了超导现象。

当然，所有这些理论还都十分稚嫩，他们能够解释某些现象，但又无法解释另外一些现象。超导现象真正的微观机理还是一个谜，人们期待着它早日“呱呱坠地”，为了寻找更高临界温度的超导材料“出谋划策”。

热学小知识

关上加热器

冬季，如果你要离开家约一刻钟去买东西，为了节约能源，你最好关闭加热器。

当外界很冷时，你的房子总是在丢失热量，如果它不损失热量，你只需加热一次房间就可以永远保持温暖，加热器是用来补偿损失的热量，那么损

失的热量是多少呢？这由房子的保温性能和外界的寒冷程度来决定。房子内外温差越大，降温速度便越快（这是牛顿的冷却定律：降温速度正比于温差）。你离开家以后，保持房内暖热所失去的热量多于房内温度较低时失去的热量。与外界相比，屋内温度越高，它损失热量的速度越快。当然，没有温差就不需要供热。

我们可以形象地将房子想象成有许多小洞的水桶，桶内水面高度代表室温。桶内水面越高，水在洞口的压力就越大。水流速度就越快。保持高水面每分钟所需的水量大于保持低水面所需的水量。显而易见，如果我们要节约水，只需将水面降低。如果将水龙头关闭，哪怕是很短一段时间，不就能节约更多的水吗？只要稍微想一下便会发现，将水龙头完全关闭后，在需要时再次充满它，所需水量比保持同一水平面和以相应速度漏出的水量要小得多。当桶内水量为零或接近于零时，水面升得很快，因为此时流入量大于漏出量，直到流入量和漏出量相等时，水面就保持不变了。

因此。就象关掉龙头后再次给有洞的水桶充水所需水量小于保持水面不变所需水量一样，再次加热已冷却的房间所需热量小于保持室内温度高于室外温度所需热量。

为了节约能源，要随手关灯，在你离开家时，别忘了关上加热器。

压强的起伏

烟是由无数微小灰尘组成的。如果你能测出象烟尘那样小的一个空间的空气压强，你将发现：

在任何时刻，不同位置有不同压强——房间的各处压强不等；

在房间的任何一处，不同时刻有不同的压强——压强随时间变化；

由于空气分子在空间是无规分布的，因此，你不能希望在每一小块空间中都有相同数目的空气分子。当分子运动时，将不时地在空间中的这里或那里出现一个个小的聚集体。在大的空间里，很难发现这种小聚集体的作用。但在小块空间中，它将表现为压强的起伏——当空气分子在某一小空间中聚集起来，则其中的气压将增大。设想，一个细小烟尘粒子左侧的空气压强突然增大，它便被推向右侧，过一会儿又被推向另一方向，因为空气分子在烟尘的任意一侧都可能聚集起来。

如果你将燃着的香烟放在玻璃窗的小盒子里，然后用显微镜向里观察，你将看到烟尘微粒在空气中浮动所画出的折线，就象一个醉汉似的。即使最好的显微镜也观察不到空气分子，但正是这些空气分子在运动过程中不断撞击“大”的烟尘粒子并迫使它“跳起舞来”。这种舞蹈称之为布朗运动。事实上，单个的撞击无法对烟尘微粒产生影响，然而，在某一方向上多次的撞击，便产生了明显的运动。

热望远镜

将温度计的水银球插入衬有铝箔的咖啡纸杯中，这就制成了一架热望远镜。在一个凉爽干燥、晴朗的夜里，先将望远镜指向天空，读出温度，然后再将望远镜指向地面，也读出温度。你的结果表明：

地面比天空热；

夜晚，地面将白天获得的热量辐射回到空间中去。（否则，地面将一天比一天热）。当热望远镜向下指时，一部分由地面回到天空中去的辐射（红外线辐射）就进入其中，而当它指向天空时，是收集不到这种辐射的。

顺便讲一下，外层空间的温度仅高于绝对零度 4 度，仅有温度计和咖啡纸杯是无法测出这种低温辐射的。首先测出此温度的实验工作者，由于他们的努力而获得了诺贝尔奖。

圆盘的扩大

张开你想象的翅膀，设想我们称作太阳的圆盘变得很大很大，并假定随着圆盘的扩大，每一小部分的强度减弱，因此我们得到的总能量是不变的。现在假设这个大圆盘充满了整个天空，于是没有了昼夜之别，不管在任何地方都可在 24 小时内得到均匀的太阳光，而不是只在白天。我们获得的能量与太阳扩大之前是一样的。假设上述情况真的发生了，那么地球的平均温度将：不变。

在太阳扩大后，地球获得的能量没有变，地球温度必须保持足够高，以便将从太阳获得的能量辐射回空间中去，因此，即使太阳布满了整个天空，地球温度是不变的。但是，太阳的温度却是要改变的。因此使同样的能量分散，使它从一个大的面积上辐射出来，必然导致其温度下降。所以，随着圆盘的扩大，它的温度会降低，太阳也就由黄色变为桔黄再变为红色。

热带气候

新奥尔良及海湾地区的夏季气候高温而湿润，在这种气候里，一天中什么时间最舒服？答案是：太阳初升后气温略有上升时。

热带气候不舒服的主要原因是潮湿。汗从你的皮肤上蒸发掉要带走一些热量，而使你降温，而如果空气非常潮湿，其中水汽已饱和，那么汗就要留在你的皮肤上。一立方米空气所能含有的水的克数由气温决定，高气温时空气能含的水分更多些。太阳落山后，气温逐渐降低，空气所含水的能力减小，这种时候的空气不利于你身上的汗水的蒸发。当气温降得更低，空气中的水汽便会冷凝出来，这就是夜晚的露水。

太阳升起时，气温渐高，空气就能容纳更多的水汽，于是水就蒸发进入空气中，此时，露水以及身上的汗水也就蒸发进入空气中，这使你感到干燥而凉爽——但为时不长，天气将又是高温而闷热了。

为什么蒸发可以降温？因为液体中分子运动速度不同。例如，在 20℃ 水中，水分子并不都是 20℃，有些是 30℃，有些是 10℃，也有些是 10℃，平均温度是 20℃，哪种分子首先蒸发呢？运动速度快、或者说热的分子，如 30℃ 的，这样就降低了平均温度的等级。留下的是 20℃ 或 10℃ 的分子，平均温度或许就降到 15℃（这由液体中不同温度的分子相对数量决定）。因此，当高速或高温分子离开后，剩下的液体平均温度就降低了。

压强的升高

在海平面处大气压强下，水在 100℃ 沸腾，0℃ 结冰，若压强升高，水的

沸点升高，冰的熔点降低。

到海拔高的地方，水将在较低的温度下沸腾，如在 10000 英尺处水的沸点是 90°C 。即不到 100°C 时，水就全部蒸发掉了。那就是为什么在山上鸡蛋煮不熟——水温不够高。只要压强足够低，水在室温便可沸腾。这一点很容易证明：将一盘水注入真空容器中，然后抽走该容器中的空气，水便沸腾了。另一方面如果压强很高，水即使过热了，也不会沸腾。高压锅里的水，热水喷泉底部的水温都超过 100°C ，而它们都不沸腾。

当给冰块加压时，即使温度在 0°C 以下，它也会融化。在冰块上放一重物，如石块，便可证明这一点。

为什么高压使冰易于融化而低压使水易蒸发呢？一种简单的解释方法是：冰融化时体积缩小，高压可以帮助体积收缩；水蒸发成为水汽时，体积增大，而高压阻碍这种膨胀。

流星的轨迹

流星划过天空产生的明亮的轨迹，有时可以保留几秒钟，而闪电在空中形成的闪光在几分之一秒内即消失。产生这种现象的原因是：

流星是在空气稀薄的高空飞过，而闪电发生在气压很高的低空。

流星通常是宇宙空间闯入地球大气层的宇宙砂粒，它在空气中运动很快而且能够打掉空气原子中的电子，从而形成一个等离子区。丢失电子的空气或气体原子构成了等离子区，它是由裸露的原子和自由电子共同组成的。等离子区过去也称作电离气。在大约一秒钟量级的时间之内，自由电子再次与原子结合并释放能量，这能量正是迫使它离开初始位置时所需的能量。在结合过程中的能量是流星尾巴发光的能量来源。

闪电也同样形成一个等离子区，它是由形成闪电电流的电子将原子中的电子打掉而形成的。

流星在大气层的高处（也许二十里），那里气压很低，即空气中原子相隔很远，因此自由电子找到原子并与它结合而释放能量需要一秒钟左右，而闪电发生在低空，或许只有一、两英里高，近地面处气压很高，意味着空气原子相距很近，因此自由电子只需几分之一秒内就恢复为常规气体。空气变成等离子气要从闪电中吸收能量。当等离子气又恢复成空气时将释放出能量，如光、热、声。

多数情况下，闪电中能量大于流星的能量，而且闪电释放能量的速度更快些，因此闪电放出的功率将比流星大。再者，闪电呈现蓝色，而流星呈黄色——这说明闪电的等离子区温度更高。闪电的等离子气是由电能形成的，流星尾部的等离子气是由流星体的动能形成的。但不管等离子气是如何形成的，由它恢复成正常空气所需时间是由自由电子找到它所要结合的原子所需的时间决定的。

零度的两倍

一块金属的温度为零度，与它大小相同的另一块金属的温度是它的 2 倍，则此金属温度应为： 273°C 。

温度是它两倍的那块金属具有两倍的热能，因此它有零度金属两倍的绝

对温度。零度金属块的热能是多少？一块一点能量也没有的金属，其温度将是绝对零度，或负的 273 。另一块金属比零度热两倍，那么它的温度应是 +273 。

黑白金属

表面一黑一白，大小相同的两块金属都加热到 500 ，哪个辐射的能量多？是黑色。

设想你有一个密封的盒子加热到 500 ，盒内一半衬有表面是黑色的金属，一半衬有表面白色的金属，两者不接触，所以它们只有通过辐射交换热量。一部分热量由黑金属块辐射到金属块，一部分由后者辐射到前者。这两部分必定相等，否则散发热量多的一边将很快变得比另一边冷。净能量自动地由低温处流向高温处是不可能的。表面是黑色的一侧，能把所有的辐射到它上面的热量都吸收，若物体温度保持恒定，它将辐射出同样多的热量——物体表面吸收的热量与其放出的相同。我们知道一个好的吸收器必是一个很好的辐射器。在白色表面上，对于辐射到其上的热量大部分将被反射，而只吸收一小部分。因此它辐射的热量也少。一个好的反射体却是一个很糟的辐射体。黑白表面之间的能量流是相等的，因为白色表面辐射较少是由它反射较多热量来补偿的。

由此我们得出在 500 时，黑色金属比白色金属辐射的热量多。这便是为什么好的散热器表面总要涂成黑色。

另外，如果白色表面被破坏了，它的反射能力就会减弱。相应就会吸收更多的辐射。如果我们将白色表面破坏得使它的反射能力和黑色表面一样，这样它对热辐射的吸收应该同黑色表面一样。它就和黑色表面起一样的作用，这就意味着它应和黑色表面一样辐射能量。我们是怎样改变白色表面的呢？我们在白色表面上刻下许多划痕，当划痕很深时，它们就象小空腔一样起到能隔住进入其中的辐射作用。大部分进入空腔的辐射是不能被反射出来的，它们最终被吸收了，空腔起了辐射陷阱的作用。事实上，无论空腔是由金、银、铜、铁，还是碳制成的，它们的效果都如同黑色的空腔。设想在一个阳光灿烂的日子里，有一幢敞开窗户的房子。敞开的窗子便是一个空腔，无论房间里的墙壁涂成什么颜色（银白、金黄等等），从外面看去，房间里是黑色的。

无需燃料的船

思考一下这个问题：一艘船是否可以不需煤或石油，采用下面的方法加热锅炉并带动自身前进。将温暖的海水抽进来，从中吸取热量并集中到锅炉，然后将冷却的海水排入大洋。如果从水中吸收的热量足够多，那末排出的海水很可能结成了冰。第一个问题是：这种设想违反能量守恒定律吗？答案是否。

上述设想并不违背能量守恒，因为锅炉里的热量是从设想的海水那儿得来的，我们并未创造能量，只是使能量由一个物体（水）转移到另一物体（锅炉）而已。

第二个问题：这种设想可行吗？

答案仍是否。

如果它可行，我们早就这样做了，但我们发现这种情况在我们的生活中是不可能发生的。物理定律是从人类的总体经验中总结出来的。这类过程不可能发生的结论来自热力学第二定律。热量总是由高温处传递到低温处，它自己无法从温暖的海水里转移到温度高得多的锅炉里，如同一个球不可能自己向上滚一样。热量可以在外力作用下由低温处转移到高温处——冰箱便是如此。但迫使热量由低温处转移到高温处需要能量，且这个能量必定大于锅炉获得的能量。

船的世界就是海面。如果整个世界温度相同、那么无论温度多高，无论这个世界上的热能有多少，都无法将其变为功。

热能的转化

如果你用一定燃料（煤油、天然气或煤）烧炉子而获得的热量是 X ；如果同样多的燃料在发电厂燃烧，由此发的电全部通过电炉来加热你的房间。电炉此时：

产生的热量远远小于 X ，因为热量不可能完全转换成电能。

在多数发电厂附近，你会看到冷却塔将热水放入河、湖或流湾中。原因是热能无法百分之百地转化为电能，必定要浪费掉一部分热能（在水电站这种浪费可以忽略），因为除了很小量的摩擦外可以认为落水的机械能可以全部转换成电能。为什么传到冷却塔、河中的热量不能通过循环再回到动力厂的锅炉里呢？因为热量自己是无法由低温物体转移到高温物体的，而锅炉温度总是远远高于废热的温度。为什么不用热泵迫使废热进入锅炉呢？因为热泵工作要消耗能量。在消耗多少能量呢？至少与动力厂在产生这些废热所耗的电相等，于是也就没有什么剩余的电力供输出了。

首先，为什么会有废热产生呢？因为在蒸汽机或汽轮机中，汽体必须膨胀以推动机械活塞或汽轮叶片。汽体膨胀时它的温度降低，如果汽体能够膨胀到使其温度降为绝对零度，那么全部热能就都用来作功了。但实际上，它并不能比外界温度低（约为绝对温度 300 度），因此，你无法利用全部的热能。

下面这种方案如何？你可以使蒸汽膨胀后变成水，再将热水放回锅炉。这样做还会有什么损失呢？你会认为没有损耗了，因为似乎有了一个闭合的循环，但你错了。首先，蒸汽膨胀作功推动活塞时要耗掉一部分能量，当然这正是你所需要的，因此我们算它是能量损失。浪费在下面：蒸汽膨胀直到温度降为 100°C ，这时机器内部压强与外界大气压相同，它不能再膨胀了。这时它还不是水，而是 100°C 的蒸汽冷凝成 100°C 的水必须排除冷凝时释放的潜热。 100°C 的蒸汽变成 100°C 水时，温度不变，却有很大一部分热量放出，这一部分热量不能回到锅炉，因为它的温度仅 100°C ，而锅炉的温度却远远高于它。冷凝的潜热成为废热，大糟糕了，为什么锅炉的温度一定要高于 100°C 呢？因为 100°C 蒸汽的压强未超过大气压强。

当你为电热器付钱时，你不仅要为加热你的房间的热量付钱，还要为加热河流、大海和天空付钱。

超值热能

若你给电热器输入 10 焦耳的电能，你将得到 10 焦耳的热能。在实际中，有没有可能给某一设备输入 10 焦耳电能而得到的热能大于 10 焦耳呢？

可以，只要你非常非常聪明，你便可以从 10 焦耳的电能中获得超过 10 焦耳的热能。

想一下窗户上的空调机，夏天室外热，室内凉，电能输入空调可后，它就从室内吸收热量并排放到室外。排放到室外的热量有多少呢？如果空调机吸入 9 焦耳的电能（一个非常差的空调机），那么它一定向外放出 19 焦耳的热能。冬天的时候，外界很冷，你想升高室内温度，就将空调机颠倒一个方向，原本在室外的部分朝向室内。开动机器，输入 10 焦耳的电能，同时从外界吸收 9 焦耳热量，这时它必然放出 19 焦耳的热能。这样倒装的空调机称作热泵。

那么热泵真的能以无换有吗？是，也不是。你可以看到热量可以产生，例如烤炉就能产生热量；热量还可以转移，如在空调机里，热泵就能转移热量。热量本身总是由高温处转移到低温处的，但有了热泵（它的运转需要能量），就可以从低温处将热能移到高温处。

吸收体是黑色

眼睛的虹膜有不同颜色，而瞳孔却只有一种颜色——黑色，这是因为：好的吸收体总是黑色的：

可以问一下你的老师，为什么黑色物体是很好的吸收体，即黑色物体吸收的能量多于白色物体，它的机制是什么？如果你的老师并没有发现到这个问题本身是一种误解，而企图找出答案，那将使自己陷入困境。这是因为黑色表面能吸收更多的辐射热量是一个错误的概念。严格说，应反过来讲，一个强吸收的表面，因为它能吸收大部分能量而表现为黑色。例如，眼睛的瞳孔能吸收光，因而表现为黑色的。不能说因为瞳孔是黑色的，它所以能吸收光。表现为黑色是瞳孔吸收光能的结果，而不是原因。

这个问题又包含着另一个问题，“为什么好的吸收器呈现为黑色？”这是因为吸收与反射是两个相反过程，一个表面不可能同时既是一个很好的吸收体，又是一个很好的反射体。如果它的吸收能力强，它的反射能力就弱。如果一个表面吸收了所有到达其上的辐射能，而一点也不反射，它看上去就是黑色的。眼睛的瞳孔就是一个空腔，不反射一点光，就象上个问题中提到的窗户一样，表现为黑色。

低温角

一些人合理地根据宇宙空间形成时的大爆炸所释放的热量认为整个宇宙温度约为 4K。若真是这样的话，宇宙的某一部分的温度是否可能低于 4K？

是的，可以使某一部分的温度变低些。

七月份，整个路易斯安娜州的温度是 95 ° F，但一个好的空调机可以使室温降到 65 ° F，因此一些实验室当然可以获得低于 4K 的温度。当然这需要能量，而这能量归根结底来源于类似太阳的恒星。有意思的是，我们之所以能使宇宙某一部分的温度低于 4K 的原因是宇宙中有些部分，如恒星，它们的

温度远远高于 4K。

水壶哨音

一只水壶直接放在火焰上加热，而另一只放在直接置于火焰上的金属板上。当水沸腾即发出哨音时关闭炉子，此时：

放在金属板上的水壶继续出声，而另一只立刻停止声音。

这个问题也许会使物理很好的学生犯错误，他可能认为由于金属的热容量小于水的热容量，所以金属提供的热量不如水的。可这个问题的关键在于金属的温度高于水壶里的水的温度。因为热量是从金属板传入水壶的，当然金属板更热些，而且在关闭炉子后，它的高温还要保持一段时间。在这段时间里，热量由金属板传入水壶而使它发出响声。如果没有金属板，炉子一关就没有热量传给茶壶，它也就不再出声了。

金属环的膨胀

加热一金属圆环直到金属膨胀了 1%，那么圆环中心的圆孔的直径将：变大。

圆孔不过是个空缺，而空缺也会膨胀，这是无法避免的。所有圆环的尺寸都要按比例胀大。形象地说，设想有一张圆环的照片，将其放大 1%，照片上的任何部位都将被放大，当然圆也不例外。

也可以这样理解这个问题：将圆环弄直使它形成一直棒，加热时，它不仅变厚而且变长，这样当这根直棒再弯成环形时，内部圆孔的周长就象它的厚度一样也变大了。

如果我们想象一块方金属板中间有一方孔，那么很容易看出方孔将由于金属板的膨胀而变大。把方金属板切成小方块，加热使它们膨胀，再将它们拼成原样，方孔便同固体金属一样也膨胀了。

以前，铁匠给木轮加轮箍是采用这种方法：将略小于车轮外缘的轮箍加热，由于加热使轮箍膨胀，此时把轮箍刚好套在木轮上。待冷却后，不需任何另外的固定便会很牢固地箍在木轮上。

下次，当你打开一个罐子上的金属盖时，在热水里浸一下或放在热炉子上加热片刻，因盖子以及它的内周长的膨胀而很容易打开了。

空气压缩

如果将一定量的空气占有的体积缩小，那么空气的温度将：无法确定。

考虑这个问题时，你脑子中出一的图象可能是：将一只气球放进冰箱，在这种情况下，气球体积缩小是因为温度的降低。但另一个人想象的可能是打气筒或活塞中被压缩的空气。在这种情况下，体积缩小伴随着温度的升高。空气温度的变化不仅仅由它的体积变化决定，你还必需知道它的压强变化。空气的温度是它的体积和压强共同作用的结果，仅知道其中之一是不够的，如果气体体积减小，压强减小或不变，则空气温度降低。但如果空气体积只减小一点而压强增大很多，那么空气温度升高。如何衡量“一点”与“很多”呢？如果气体体积减少到原来的 $1/2$ ，而压强增大到原来的 2 倍，温度就不

变；但如果压强增大到大于的 2 倍，温度就升高；如果气压不到原来的 2 倍，温度就降低。我们说，气体温度与其压强和体积的乘积成正比： $T \sim PV$ 。

生锈的螺母

螺钉上有一只生锈的螺母，那么用加热的方法可以取下它。

回忆一下“圆环的膨胀”。螺母与螺钉并非紧密地挨在一起的，两者之间总有一点很小的空隙。螺母固定得很紧，问题在于这空隙大小。怎样才能使这空隙变大一些呢？加热。加热可以使任何物体膨胀，螺母膨胀，螺钉也膨胀，最后重要的是，两者间的空隙也膨胀。因此，要想旋松螺母，就加热，尽管螺钉也会膨胀。

熔化的铅水

有些人声称他们能把手很快地插进熔化的铅中而不受任何损伤，这种自夸有何科学根据？

熔融铅的温度高达 327（约 600 °F）左右，因此做这个实验是相当危险的。但是先将用水浸湿的话，还是有希望将此实验做成功的。因为蒸发手上的水需要消耗大量的热量。粘附在手上灼热的铅首先将水加热至沸腾，然后成蒸汽蒸发。不过在此刻应立即将手拿出来，否则后果将不堪设想。

