

# 热学基础概念的源流与认知路径

陈征<sup>1,†</sup> 强艳<sup>2</sup>

(1 北京交通大学物理科学与工程学院 北京 100044)

(2 北京大学附属中学 北京 100080)

2022-10-08收到

† email: chenzheng@bjtu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20221009

## 1 引言

热学作为与牛顿力学、经典电磁学一起撑起经典物理大厦的三大支柱之一,其研究范围涉及物质结构、物态变化、热功转换、化学反应等诸多领域,其发挥的作用在生产生活中无处不在,重要性毋庸置疑。然而也正是因为热学研究的内容横跨了许多表面上看起来相去甚远的范围,其基本概念和规律往往比力学和电磁学更为抽象,以至于许多从事与热有关工作的科技工作者都对一些基本概念感觉认识模糊,常有“伤(熵)透脑筋”、“含(焓)糊不清”的调侃。

或许由于热学给人的这种艰深感,热学在高中物理中被列为选修,普通大学物理中热学篇幅也较少,课程内容通常只是对如物态、温度、气体定律、热力学基本定律等知识进行概略介绍,对基本概念往往直接使用而不谈其来历,使学生理解起来有较大难度。本文尝试对热力学几个核心基础概念的形成和演变进行简要梳理,形成对相关概念的认知路径,以期对学习有所帮助。

## 2 温度

如本专栏反复提及的“物理学是用量描述质的学问”,热学作为研究热性质的学科,首先要解决的问题

就是给热来定量。

1593年,伽利略把一根玻璃管倒扣在水里,利用管中封闭空气的热胀冷缩来观测冷热;1632年,法国人莱伊(Jean Rey)改用敞口玻璃管中水的热胀冷缩;1657年,佛罗伦萨的学者们把测温物质改成了酒精;1659年,法国天文学家布利奥(Boulliau)又制造了基于水银的冷热观测装置;1660—1700年间,玻意耳(Boyle)和他的助理胡克(Hooke)以及牛顿等人也都意识到需要制定冷热的量化标准;1702年,阿蒙顿(Amontons)用盛水银的U型管制作了和今天标准气体温度计很像的冷热观测装置;1714年,荷兰人华伦海特(Fahrenheit)制作出了第一批有可靠量化标准的水银和酒精的冷热测量装置,华伦海特的量化标准今天被称为“华氏温标”;1742年瑞典天文学家摄尔修斯(Celsius)引进百分刻度,建立另一套量化标准,也就是今天所称的“摄氏温标”<sup>[1]</sup>。以上历程在今天的教科书中通常被叙述为温度计的发展过程,但笔者在这里使用了“冷热观测”来描述这一过程,因为汉语中的“温度”这个词本身已经潜藏强度量的含义<sup>1)</sup>。我们从这些装置上定性或定量读到的信息到底是热的什么性质?其实还需要进一步辨明。

这就涉及到热到底是什么的问题。18世纪早期,德国人施塔尔

(Stahl)认为热是一种燃素;荷兰人布尔哈夫(Boerhaave)则干脆把热看成一种物质,在他看来那些“冷热观测装置”上读出的信息反映了热质的多少;1744年彼得堡科学院的克拉夫特提出用(1)式确定冷热水混合后的温度(式中 $t$ 为观测装置上读出的温度, $m$ 为物质的质量),这里的系数颇有今天比热容的味道,但克拉夫特却把一个实验得到的系数视为了普适量;1750年里奇曼(Richmann)把(1)式改成了(2)式。直到此时, $t$ 代表的冷热观测装置上的读数还被视为“热的多少”。

$$\frac{c_1 m_1 t_1 + c_2 m_2 t_2}{c_1 m_1 + c_2 m_2} \quad (c_1, c_2 \text{ 为系数}) \quad (1)$$

$$\frac{m_1 t_1 + m_2 t_2 + m_3 t_3 + \dots}{m_1 + m_2 + m_3 + \dots} \quad (2)$$

1755年,瑞士人朗伯(Lambert)明确地将“热的强度”和“热的多少”分开;英国人布莱克(Black)进一步澄清冷热观测装置上读到的是热的强度——温度,而热的多少则需要建立新的概念。往下我们可以大大方方地使用“温度”这个中文词汇了,因为它隐含的强度量暗示得到了确认。至于通过“冷热观测”装置上看到的那些物质表面状态(如体积、压强、电阻、电动势等)来反映潜藏的“热的强度”到底是什么?在伯努利碰撞理论的基础上,19世纪中期赫拉帕斯(Herapath)提出温度取决于分子运动,克劳修

1) 通过品位“硬度、刚度、密度”等类似词汇不难发现这一点。西文中相应概念对应的名词(如英文的 temperature)在构词法上通常没有指向强度量的暗示。

斯认为温度是分子动能的平均值, 玻尔兹曼则认为温度是原子运动的时间平均值, 并从动能守恒逐步推导了温度的定义式。直到1939年英国物理学家拉尔夫·福勒提出热力学第零定律, 温度才算有了完整的定义和测量的依据。

### 3 热量与内能

“热的多少”依然是个问题。延续着热是一种物质的观点, 1777年拉瓦锡(Lavoisier)和拉普拉斯(Laplace)设计了量热器以测量热这种物质的多少, 拉瓦锡还给这种物质起了个名字——卡路里(法文: calorique); 1784年麦哲伦(Magellan)引进“比热”这个术语, 同一时期威尔克(Wilcke)提出以水的比热为1来测定其他物质的比热。“量热学”这门学问正是萌生在测量热这种“物质”的多少的过程中。虽然期间胡克、罗蒙诺索夫等学者认为热应该是运动的一种形式, 但到19世纪初期, 萨迪·卡诺(Sadi Carnot)在其父拉扎尔·卡诺(Lazare Carnot)的守恒思想启发下论证著名的卡诺定理时, 依然基于热质守恒的概念<sup>[2]</sup>。

在1789年伦福德伯爵(Count Rumford)的镗大炮试验和1799年戴维(Davy)的冰摩擦融化实验基础上, 1839年赛贯在《论铁路的影响》一书中提出了热功当量的概念; 1840年赫斯发表热化学反应中反应热与中间过程无关, 焦耳发现电的热效应, 并把科里奥利在1829年建立的机械功的概念推广到电功等广义功; 1843年焦耳发表热功当量测定的论文。人们逐渐认识到热的确不是某种实体物质, 而是物质内部运动的

2) 势能的概念是兰金在1853年引入的。

外在表现。

1842年, 迈尔提出了普遍的“力”的转化和守恒的概念; 1847年, 亥姆霍兹基于“有心力”假说, 从力学角度出发论述了机械运动、热、电磁等过程中“力”互相转化和守恒的规律, “热力学第一定律”也就是热现象中的能量守恒定律初具雏形。1850年克劳修斯(Clausius)给出了如(3)式的热力学第一定律的数学形式, 其中 $dQ$ 为热的交换量,  $dH$ 为物体内热的变化量(克劳修斯认为物质由微粒组成, 其热的多少是微粒动能的总和),  $dJ$ 为物体内粒子系统决定的某个状态量(这一项可以看做物质内部的势能<sup>2)</sup>),  $dW$ 是外部的功。因为不知 $dH$ 和 $dJ$ 的具体形式, 但它们都只和物质本身的状态有关, 克劳修斯把这两项合并, 形成了(4)式, 但没有给这个只与物质状态有关的状态函数 $U$ 起名字。

$$dQ = dH + dJ + dW \quad (3)$$

$$dQ = dU + dW \quad (4)$$

1851年开尔文勋爵(Lord Kelvin)为了避免各种模糊不清的“力”概念引起的混淆, 把托马斯·杨在1807年建立的“能量”概念引入热力学, 给函数 $U$ 起了个名字——内能, 一个描述以热的形式存在能量的状态量。内能等于组成物质的微粒所具有的动能和势能之和<sup>2)</sup>, 它看起来才是描述前面所说的“热的多少”的物理量。

那热量呢? 今天的热学中, 热量既不是一定状态物质“热的强度”, 也不是“热的多少”, 而是在热传导中物体之间交换的能量数额, 没有热传递过程也就没有交换数额可言, 所以热量描述的不是物体的冷热状态, 而是热交换过程中



交换量, 是个描述过程的量。

### 4 熵与焓

在热力学第一定律建立的同时, 热功转换、有限温差热传导、化学反应等实际过程的不可逆程度性质也成为必须关注的重要性质。1854年克劳修斯在卡诺定理的基础上证明对于任意可逆循环都存在克劳修斯等式(5), 而由此得到的式(6)从类型上看是和温度、内能一样的, 只和初、末状态有关的状态函数(状态量)。1865年克劳修斯把这个物理量命名为熵(entropy), 并进一步证明了熵增原理: “孤立系统中的可逆过程其熵不变, 不可逆过程其熵增加; 孤立系统中不可逆过程总是朝着熵增加的方向进行, 直达到熵的最大值”。克劳修斯熵定量描述了过程可逆程度的性质, 实现了热力学第二定律的定量表述, 完成了“用量描述质”的目标<sup>[3]</sup>。

$$\oint_{\text{可逆}} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5)$$

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{\delta Q}{T} \quad (6)$$

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \frac{2}{3} \Omega \quad (7)$$

玻尔兹曼在1871年推广了麦克斯韦分布律, 并在1872年揭示出它和热力学第二定律的关系。在1866年到1877年间, 他通过多篇文章对熵进行了深入探讨, 最终以概率为抓手连接了宏观状态克劳修斯熵与微观状态数, 其简化关系如(7)式,

给出了熵的统计意义<sup>[4]</sup>。1948年香农把“熵”的概念引入信息论中，作为随机事件不确定性的量度，虽然超出了热力学的范畴，但内涵上和玻尔兹曼熵是统一的。

焓(enthalpy)这个词通常被认为是昂内斯(Onnes)在1920年代提出的。在热力学中它更像是为了追求数学表达上的简洁而定义的一个具有能量量纲的辅助函数，在等压过程中一个系统的热交换量等于这个函数的改变量：

$$Q_p = \Delta H. \quad (8)$$

焓在热力学中并没有明确的物理意义，不过在分析如化学反应和工质流过汽轮机、锅炉、风机、管道等

开口系统、处于常压环境中的热力学过程时会带来许多方便。

## 5 基础概念的认知路径

以上我们对热学最重要、最基础的几个概念源流的系统梳理，既是对概念认知过程的历史回顾，同时也是概念内涵的辨析过程。如温度、热量、内能的概念都源自定量描述“热”的目的，经过“热的强度”和“热的多少”的辨析明确了温度表征热的强度，在人们对热的本质认识从热质到运动的演进过程中，理解了内能和热量的区别——前者是“热的多少”，而后者是“热交换了多少”；焓定量描述了另一个

性质——热力学过程的不可逆程度；至于焓则更像一个辅助函数，但是在工程上十分好用。

把基础概念放回到认知过程中去，理解概念形成的原因和目的，明确概念发展各阶段的认知水平和所基于的物理图像，是降低认知门槛的最佳路径。

## 参考文献

- [1] 王竹溪. 物理通报, 1962, (04): 145
- [2] 赵凯华. 新概念物理学教程——热学(第二版). 北京: 高等教育出版社, 2005
- [3] 白锦会, 戴志松. 华中师范大学学报(自然科学版), 1990, (01): 119
- [4] 苏都毕力格, 咏梅. 内蒙古师范大学学报(自然科学汉文版), 2022, 51(04): 385

## CAEN 新型高密度数字化解决方案

### R5560-128通道 14位@125MS/s 脉冲处理单元

性能卓越的多功能读出系统，专为<sup>3</sup>He管中子探测中的位置灵敏应用而设计，并适用于多种探测器（PMT，气体探测器，Segmented HPGe等等）

配备一个开放式FPGA，用户可以使用随附的编程工具 **SCI-Compiler** 轻松定制，用于实时数据处理。



官方授权代理商(中国)：  
北京中检维康电子技术有限公司

www.phyclover.com  
电话: 86-10-88026700  
邮箱: info@phyclover.com

www.caen.it  
Small details... Great differences

# Scryo® 连续流型低温恒温器

- ▶ 新型高效热交换器结合超绝热轻质柔性液氮传输管线，超低液氮消耗率，最低温度<1.8K
- ▶ Scryo-S-200/300和500采用特殊温度漂移补偿设计和优化的超绝热支撑设计
- ▶ 与Qcryo®结合可升级为无液氮闭环系统，无需消耗液氮即可获得<1.8K，并保持低振动和漂移特性



Scryo-S-500显微



Scryo-S-300紧凑显微



Scryo-S-100通用



Scryo-S-400超高真空插件

## Scryo® 系列低温恒温器典型特性 \*

类型	Scryo-S-500 显微	Scryo-S-300 紧凑显微	Scryo-S-200 超高真空显微	Scryo-S-100 通用	Scryo-S-400 超高真空插件
典型特性					
样品环境	真空	真空	超高真空	真空	超高真空
温度范围	<1.8K-420K	<1.8K-420K	<1.8K-420K	<1.8K-500K	<1.8K-500K
振动水平	<5nm	<10nm	<5nm	-	-
漂移水平	<2nm/min	<3nm/min	<2nm/min	-	-
温度稳定性	<10mK	<10mK	<10mK	<25mK	<25mK
制冷剂消耗率	<0.55L/hr@5K	<0.55L/hr@5K	<0.55L/hr@5K	<0.5L/hr@5K	<0.5L/hr@5K
典型应用	显微(磁光)、 低维材料、拉 曼/傅里叶/布 里渊散射、高 压/高能物理等	(正置/倒置/ 红外)显微 镜、显微磁 光、低维材 料、拉曼/傅 里叶光谱、高 压/高能等	STM、AFM、 离子阱、显 微、低维材 料、拉曼、高 能物理等	紫外 / 可见 光 / 红外 /THz、傅里叶 光谱、基质隔 离、穆斯堡尔 谱、高压 / 高 能物理等	ARPES、 MBE、STM、 AFM、离子 阱、ESR、高 能物理、 X-ray等

