

热学

高校通才教育特色教材

范建中 王维青 赵秀琴·著

中国海洋出版社

热 学

范建中 王维青 赵秀琴 著

中国海洋出版社

图书在版编目(CIP)数据

热学/范建中等编著. —北京:中国海关出版社,2008.10

高校通才教育特色教材

ISBN 978-7-80165-526-4

I. 热… II. ①范…②王…③赵… III. 热学—高等学校—教材 IV. 0551

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 060917 号

热 学

REXUE

范建中 王维青 赵秀琴 著

中国海关出版社

(北京市朝阳区和平街东土城路甲 9 号 100013)

新华书店经销 北京三石印刷有限公司印刷

2008 年 10 月第 1 版 2008 年 10 月第 1 次印刷

开本:1/16 印张:22.5

字数:402 千字

ISBN 978-7-80165-526-4

定价:38.00 元

海关版图书,印装错误可随时调换

发行部:010-84252703

图编部:010-64227190-653

金钥匙书店:010-65195616

出版社网址:www.haiguanbook.com



作者简介



范建中,太原师范学院基础部主任,硕士,副教授,教学名师。1986年毕业于北京师范大学物理系。多年来一直从事普通物理学、热学和热力学统计物理学等课程的教学,共发表国家级和省级论文18篇,著有一部理论物理专业课教材《热力学与统计与物理学》,2005年7月由科学技术文献出版社出版,2007年该教材荣获太原师范学院第四届优秀教材二等奖。近年来承担省级科研课题2项,院级教改课题3项;其中2006年承担山西省教育科学规划课题“大学物理与专业课相结合的实践教学模式”;2007年承担山西省科技厅软科学研究项目“科学发展观的熵理论研究”。

王维青,副教授,1982年毕业于山西大学物理系。长期从事热学、理论力学等课程的教学工作,发表科研教学论文十余篇,现主攻方向热、力分析与非线性方面的研究。

赵秀琴,讲师,1986年毕业于山西大学物理系理论物理专业,2000华东师范大学研究生毕业。一直从事物理专业的教学和科研工作。

内容提要

本书系统地阐述了热运动与热现象的基本概念、基本规律和基本方法。其主要内容分为三大部分：

第一部分以热力学为主线展开，横向与化学相衔接，使物理化学的部分内容在热学中讲授。内容包括：热力学平衡态、理想气体状态方程、热力学第一定律、化学反应中的反应热、生成焓以及赫斯定律、循环过程与卡诺循环、热力学第二定律、卡诺定理、熵的宏观意义等。

第二部分以分子动理论为主线展开，并且适当向统计物理扩展，横向与天文气象、生物物理相融合。内容包括：气体动理论、麦克斯韦速率分布律、能量按自由度均分定理、非平衡过程、耗散结构、生命与生态环境等。

第三部分以液体和固体为主线展开，横向与天文气象、生物物理和材料科学相融合。内容包括：晶体的宏观特征及微观结构、液体的微观结构、富勒烯和纳米材料、物质的第四态和第五态简介、水的结构与物理性质、相变、大气中水的相变等。

本书内容丰富、简明、流畅和便于教学，不但合理地反映了学科发展的最新成就，而且能够满足当前的实际教学需要。本教材主要为科学教育专业的学生编写，物理专业的学生也可以使用。在对热学知识体系系统讲授的基础上，重点体现热学与化学、生物知识之间的横向联系，体现科学、技术与社会之间的密切关系。通过使用本教材拟达到如下目的：

使学生掌握系统扎实的热学基础知识体系和研究问题的基本方法；

使学生明确热学与化学、生物、天文、气象和经济等学科之间的密切联系；

使学生成为具有较宽泛的知识体系、较强的社会适应性和当今社会迫切需要的综合性人才。

通过对许多传统内容采用新的讲授法，使教材的科学性、教学适用性和先进性有了进一步的增强。另外，还列举了许多具有特色的例题，便于学生掌握解题的思路、方法和技巧，增强运用热力学和统计物理学知识解决实际问题的能力。

本书的使用对象为本科物理专业和科学教育专业的学生，也可作为高等学校物理类专业的教科书或参考书。

序

太原师范学院物理系于 2002 年在全国率先设置了科学教育专业以来,经多年教学实践,积累了较多的经验。太原师范学院范建中副教授、王维青副教授和赵秀琴讲师多年从事高等师范院校教学和科研工作,他们将长期积累的教学经验与当前学科的发展相结合,编写了这本有特色的《热学》教材,弥补了当前科学教育专业热学教材的空白,希望这本教材的出版既能够满足科学教育专业的教学需要,又能对科学教育专业的教材建设起到一些促进作用。

考虑到科学教育专业的学生在掌握系统的基础知识和研究问题的基本方法的同时,必须有更为广阔的知识面、必须具有创新意识、具有从事探究式教学的能力,这本教材在保持强调系统扎实的热学基础知识和研究问题的基本方法的同时,加强了热学与化学、生物、天文、气象和经济等学科之间的联系,注意拓宽学生的知识面,关注对学生创新意识的培养。因此本教材适合宽口径地培养知识面广、综合知识能力强、具有创新意识和适于从事探究式教学的新型的理科综合教师的需要。

由于对本科生进行宽口径教育和创新意识的培养并非科学教育专业特有的需要,所以这本教材对物理及相近专业使用也有一定的特色与优势。

管 靖

2008 年 3 月于北京师范大学物理系

前 言

热学这门课是我国高等学校物理专业所设置的普通物理课程,是高等学校物理专业本科教学所必修的一门基础理论课。关于这门课程的教材近年来也出版了不少,对许多新的教学模式进行了不断的探索,涌现出来许多比较成功的教材,这些教材均是针对物理学专业的学生编写的。对于科学教育专业来说,还没有适合专业特点的热学教材,因此本教材的编写对于科学教育专业热学这门课程的教学改革无疑是非常重要的。

由于我国高等学校众多,各校的办学层次也不尽相同,而且热学教材的编写主要是由一些重点大学的教师参与编写,所体现的新的教学模式可能对那些重点大学的学生是比较有效的。因此,在编写教材和改革教学模式方面,一些地方普通高校是很难发挥作用的,也不可能体现出地方普通高校教师和学生的想法。这就迫切需要地方普通高校中有丰富教学经验的教师参与到编写教材和改革教学模式方面来,逐步探索出一条适应普通高校教学改革的新模式,特别是需要针对科学教育这样的新专业的课程模式进行认真系统的研究。但就目前情况来看,这种模式的建立和完善,无论在课程的深度、体系的严谨性和内容的取舍方面,还是在教材的实用性和教学实践方面都有很多问题需要探究。

编者从事物理专业“热力学和统计物理学”与“热学”及相关课程的教学十余年,并且对于新设立的科学教育专业的“热力学和统计物理学”与“热学”进行了教学改革尝试,积累了一定的教学改革经验。在教学实践中,曾采用和参考过不同风格和体系的教材组织教学,通过不断地学习和探索,逐渐形成了适应像我校这样的非重点师范院校特点的教学思想,并在此思想指导下编写了“热学”讲义。经过编者近年来在太原师范学院物理系物理专业和科学教育专业中使用,并通过在教学实践中反复征求师生意见,不断进行修改、增补,最后才定稿。

本书的编写突出了科学教育专业培养“理科通才”型未来教师的特点,真正体现了 21 世纪对人才培养提出的要求。新世纪人才应该具有较强的创新能力与适应科技、经济飞速发展的应变能力,本教材致力于培养专业口径宽、知识面广、综合知识能力强、而且具有一定创新能力和应变能力的新型的未来理科教师。本教材的编写不仅注重知识体系的完整和系统,而且注意对当今科技的新

发现、新成就及其应用前景的介绍,如非平衡态理论、信息科学、遗传密码、激光致冷、纳米材料、温室效应与大气污染等。同时还注意加强本学科与其他学科间的联系,与化学、生物、地理、天文、材料等联系的内容有:热化学,化学反应熵,化学反应动力学,化学振荡,生物中的负熵,遗传密码,人的体温调节,大气温度的垂直递减率,大气环流及逃逸,风、云、雨、雪、冰雹、雾、霜等气候现象。为了加强热学相关内容与生产技术中应用的联系,在教材中根据相关内容的讲解,适时介绍了汽油机、柴油机、冰箱、空调、热管、燃料电池、低温技术、人工降雨、液晶等现代技术应用。

在对教材传统内容作了比较有针对性的调整的同时,还特别强调强化科学思维方法的训练。未来社会对人才素质的更高要求,使加强大学生科技及创新能力的培养成为时代教育的必然特征。高等学校作为培养高素质创造性人才的基地,时代就必然赋予其新的要求和使命,不仅要传授大学生科学文化知识,而且要全面培养大学生的科学素养和创新能力。创新能力来源于宽厚的基础知识和良好的素质,仅仅掌握单一的专业知识是很难做到的。因此,加强大学生基础教育的内涵更新和外延拓展及构建合理的课程体系非常重要。首先要优化课程结构,确保学生具备较为扎实的基础知识。还要提高学生获得信息的手段,使学生有机会接触各学科发展前沿,了解科技发展的趋势,掌握未来变化的规律。在教学中要积极实行启发式和讨论式教学,让学生积极参与教学过程,以使學生从被动学习转变为主动学习。还要充分调动学生学习的自觉性,使其思维活跃、敏捷,善于动脑筋,能够解决各种问题。激发学生独立思考和创新的意识,让学生感受、理解知识产生和发展的过程,培养学生的科学精神和创新思维习惯。本书的编写十分重视发挥学生学习的主动性,以热学知识为主线,穿插了许多相关的阅读材料,便于学生根据自己的兴趣主动学习,每章后均配置了大量的思考题,使教师和学生可以通过其中的一些问题进行深入的思考和讨论,以达到培养学生独立思考的习惯和对相关问题的深入而广泛的理解。

现行教育中往往存在着过分强调逻辑思维而忽视直觉思维、重演绎法而轻归纳法、多数学推演而少联系实际的倾向,这些现象都不利于培养学生的科技创新能力。科学发现与技术创新常常首先不是在严密推理的过程中实现的,而首先是在想象力自由发挥(发散思维)中萌发的。发散思维是创新思维的核心,发散思维又称多向思维、辐射思维,就是沿着不同的方向、不同的角度思考问题,从多方面寻找解决问题的答案的思维方式。创新思维是一种借助于想象与联想、直觉与灵感,使人们的认识打破常规、寻求变异、探索多种解决问题的新方案或新途经的思维方式,是灵活运用多种思维方式的独特思维过程,是众多思维方法的综合、交替运用。本书的编写十分重视物理思维方法的训练,非常

重视物理模型的建立,多处运用近似方法处理问题,同时也强化数量级估计和量纲分析等物理思维方法的介绍。

在内容的覆盖方面,充分考虑了国内这门课程的教学现状和普遍实施的教学大纲,全书共分为七章,强调了热运动与机械运动的区别、统计规律性与力学规律性的区别,可以达到使学生在认识物质运动形态的多样性和各自所遵循的规律的特殊性方面得到加强。在每章后均配备了一定数量的习题,以使学生在理论的运用方面得到训练,同时提高学生对进一步深造的适用能力。除此之外,还选择了一些典型例题,使学生在在学习理论的同时掌握一些解题技巧和方法。

在本书的编写过程中,得到了北京师范大学、南京大学、北京交通大学、山西大学等院校的许多专家教授的指导,并且提出了许多宝贵意见,使这本书无论在内容的科学性和前瞻性,还是体系的合理性和系统性方面都具有了可靠的理论依据。北京师范大学物理系管靖教授给本书写了序言,对本书进行了客观的评价,使本书增色不少。本书的编写属于太原师范学院“科学教育专业热学教学改革研究”教改课题的研究工作,也是山西省教育厅“高师院校科学教育专业课程体系构建与‘5+3’人才培养模式的研究与实践”科研课题的子课题,本书的编写得到了课题组成员的大力支持和帮助。太原师范学院教学指导委员会专家教授对本书的编写给予了热心指导和帮助。太原师范学院物理系主任阎元红副教授对本书的整体结构的构思和具体的编写工作提出了许多宝贵的意见。太原师范学院化学系教授王春涛博士对相关内容的编写提出了许多建设性的建议。本书的出版得到了太原师范学院教务处新专业教材建设基金的资助和院领导的大力支持,编者在此一并表示衷心的感谢。

本书的编写是在范建中的主持下,在王维青、赵秀琴两位老师的协助下共同完成的。其中范建中负责绪言、第一、第二、第三章和附录的编写以及全书的统稿工作;王维青负责第四、第五章的编写工作;赵秀琴负责第六、第七章的编写工作。

本书虽经数年试用,多次修补反复订正,但限于水平,其错误和疏漏必不少见。望广大读者不吝赐教。

范建中

2008年3月于太原师范学院

目 录

绪 论	1
第一章 热力学平衡态 温度	7
§ 1.1 热力学平衡态、状态参量	7
§ 1.2 温度和温度计	11
§ 1.3 热量的测量	21
§ 1.4 理想气体状态方程	25
第一章 思考题	33
第一章 习 题	35
第二章 热力学第一定律	39
§ 2.1 准静态过程、功和热量	39
§ 2.2 内能 热力学第一定律	48
§ 2.3 气体热容量 焓	51
§ 2.4 理想气体的等体过程和等压过程	55
§ 2.5 化学反应中的反应热、生成焓以及赫斯定律	58
§ 2.6 理想气体的等温过程和绝热过程	63
§ 2.7 循环过程与卡诺循环	70
§ 2.8 热机在工程技术上的应用	78
§ 2.9 能源利用与大气污染	84
§ 2.10 潜在能源——自然冷能	87
第二章 思考题	92
第二章 习 题	94
第三章 热力学第二定律	100
§ 3.1 热力学第二定律的两种表述	100
§ 3.2 卡诺定理及其应用	107
§ 3.3 热力学温标	113

§ 3.4	克劳修斯等式和不等式	115
§ 3.5	热力学第二定律的数学表述	117
§ 3.6	熵的宏观意义 能量品质 生物中的负熵流	126
§ 3.7	热力学第三定律 化学反应的熵变	129
第三章	思考题	132
第三章	习 题	134
第四章	气体动理论	138
§ 4.1	物质的微观模型	138
§ 4.2	分子力及分子相互作用势能	141
§ 4.3	理想气体的压强	145
§ 4.4	温度的微观实质	151
§ 4.5	麦克斯韦速率分布律	154
§ 4.6	麦克斯韦速度分布律	165
§ 4.7	玻耳兹曼分布律	171
§ 4.8	能量按自由度均分定理	175
§ 4.9	理想气体的内能和摩尔热容	178
§ 4.10	气体动理论与热力学第二定律	182
§ 4.11	熵与信息 遗传密码	187
第四章	思考题	191
第四章	习 题	192
第五章	非平衡过程	196
§ 5.1	气体分子的平均自由程	196
§ 5.2	黏滞现象的宏观规律及其微观解释	201
§ 5.3	热传导现象的宏观规律及其微观解释	205
§ 5.4	太阳辐射、大气吸收和温室效应	213
§ 5.5	扩散现象的宏观规律及其微观解释	219
§ 5.6	三种输运现象的讨论及理论与实验结果的比较	224
§ 5.7	化学反应动力学	227
§ 5.8	耗散结构 生命与生态环境	230
第五章	思考题	235
第五章	习 题	236

第六章 非理想气体 固体和液体	238
§ 6.1 范德瓦耳斯方程	238
§ 6.2 非理想气体的内能 焦耳—汤姆逊效应	246
§ 6.3 晶体的宏观特征及微观结构	253
§ 6.4 晶体中粒子的结合力和结合能	259
§ 6.5 晶体的热学性质	265
§ 6.6 液体的微观结构 液晶简介	271
§ 6.7 液体的表面张力	274
§ 6.8 弯曲液面下的附加压强	278
§ 6.9 毛细现象和毛细管公式	282
§ 6.10 纳米材料 物质的第四态和第五态简介	285
第六章 思考题	289
第六章 习 题	290
第七章 相变	292
§ 7.1 相和相变的一般概念	292
§ 7.2 液气相变	295
§ 7.3 二氧化碳实验等温线 液气二相图	301
§ 7.4 范德瓦耳斯等温线	306
§ 7.5 克拉珀龙方程	310
§ 7.6 气体的液化 低温	312
§ 7.7 固液相变 固气相变 三相点	317
§ 7.8 C_{60} (富勒烯)和团簇	323
§ 7.9 大气中水的相变	325
§ 7.10 水的结构与性质 水是生命之源	328
第七章 思考题	332
第七章 习 题	332
参考答案	334
附 录	340
主要参考书及文献	342
索 引	343

绪 论

一、热现象和热运动

热学是物理学的一个重要分支,它是研究物质热运动规律的学科.

物质的运动形式是多种多样的,在力学中已经研究了物质最简单的运动形式——机械运动,并采用了牛顿力学的确定论的研究方法.

日常生活和生产中的大量实践表明,当物体的冷热程度发生变化时,物体的大小、状态、力学性质和电学性质等也将发生变化.例如铁条的热胀冷缩、水的蒸发和沸腾、水的结冰、在同样日照下湖水和地面热的程度不同、钢件经过热处理硬度会变化、导体受热后电阻会发生变化等.这些与物体冷热程度(温度)有关的物理性质及状态的变化,统称为热现象.

在力学中研究机械运动时,只涉及物体的质量、位移、速度、加速度、它所受的作用力、外界对它做功以及它的机械能等,这些物理量中或者本身就是力学基本量,或者是可以由三个基本量长度、质量和时间导出的量.当研究热现象时,仅有这三个基本量就不够了,还必须引入第四个基本量——温度.自然界中发生的一切现象(如物理、生物、化学变化等),简单的如地面附近物体的自由下落、复杂的如植物的生长、食物的变质等,没有不包含热现象的,前者难免因与空气摩擦而生热,后者尽人皆知,植物的生长和食物的保存均需要在一定的温度下才能进行.因此,热现象是自然界中最普遍的现象之一.

热现象的发生和力学现象的发生一样,也是由于物质的运动.通常的固体、液体和气体都是宏观物体,它是由大量微观粒子(分子、原子或离子)组成的系统,我们把以宏观物体的热现象为主要标志的运动形态称为热运动.通过大量的科学实验和逻辑推理表明,宏观物体的热运动实质上就是组成这些物体的大量微观粒子的无规则运动在总体上所表现出的一种运动形态.热学就是研究宏观物体热运动规律的学科,它是物理学的一个重要组成部分.

热运动与机械、电磁、化学、生物等运动形态之间既有着本质的不同,又存在着广泛和深刻的内在联系.例如当炮弹、飞机等物体在空气中运动时,物体会变热,它周围的空气也会热起来;当导体中通有电流时,导体也将会变热,热的导体将通过电阻的变化而对电流产生影响;当氢气或木材在空气中燃烧而发生

化学反应时,会伴随着放热现象;维持动物生命活动的热量也是在燃烧过程中产生的,即动物的体温是由于血液中的血红蛋白与氧分子发生氧化反应放出的热量所维持的结果.特别需要指出的是,在实际过程中,经常发生着各种运动形态之间在一定条件下的相互转化.例如,在空中飞行的炮弹或飞机通过与空气发生摩擦,可以实现机械运动向热运动的转化;电流通过电阻丝时导致电阻丝发热,从而实现了电磁运动向热运动的转化;在温差电现象中,可以实现热运动向电磁运动的转化;利用蓄电池可以实现化学运动向电磁运动和电磁运动向化学运动的转变;各种动物的活动是由生物运动向机械运动和热运动转变的结果.热运动和其他运动形态之间的相互转化,构成了热学研究的基本内容.

因此,热学是以物质的热运动以及热运动与其他运动形态之间的转化规律为其研究对象的一门学科.热学理论在热机、化学、生物、冶金、气象以及原子核反应堆的设计方面,都有着重要的应用.

二、 热学的研究方法

在热学中,研究热运动有两种方法.一种是直接通过观察和实验去总结热运动的规律性,这种方法不涉及物质的微观结构,称为热力学方法.用热力学方法得到的理论,是热运动的宏观理论,称为热力学.另一种方法是从物质的微观结构出发,即从分子(或原子)运动和分子(或原子)间相互作用出发,依据每个粒子所遵循的力学规律,用统计的方法阐明宏观物体的热运动的规律性,这种方法称为统计物理方法.用统计物理方法研究大量微观粒子的行为所得到的理论,称为统计物理学.热力学方法可测定物质系统的宏观参量,并可表达它们之间的关系和变化的规律,并不涉及系统的内部结构.统计物理学从组成系统微观结构的原子或分子出发,探讨大量各自依照力学规律运动着和相互作用着的个体(原子或分子)的集体行为,并确认宏观参量和宏观规律根源于这种集体行为.

热力学所得到的结果,并不依赖于统计物理学不得不做出的各种简化假设,因而一般是精确和可靠的,可以用来验证统计理论的正确性.但是由于热力学没有深入到现象的微观运动机理中去,对于所得的结果往往知其然而不知其所以然.统计物理学则深入到热现象的本质,从分子运动出发求出宏观参量的微观决定因素,从而弥补了热力学的不足.总之,热力学和统计物理学在对热运动的研究上是各具特色、相辅相成的,正如美国物理学家 R. C. Tolman 所说:“以较为抽象的统计物理学来对热力学作出了完满的解释,这是物理学最大成就之一.此外,由于统计物理学的研究更带有根本性,因而它能使普遍的热力学原理得到极为重要的补充.”

气体分子动理论是统计物理学的组成部分,由于使用了简单和鲜明的理想气体模型和其他模型如范德瓦耳斯(Van der Waals)模型,使它成为统计物理学最先发展起来的并最易被人们所理解的部分。

本课程主要讨论热力学最基本的部分和气体分子动理论,最后介绍非理想气体、固体和液体的一些热学性质。

三、热学的形成与发展

人们对热现象的认识可以追溯到远古时代对火的广泛应用。但是,由于生产和认识水平的限制,在很长时期内,人们对热的本质只有一些初浅的想法,如古希腊人认为火、土、水、气是构成世界的四种元素,我们的祖先曾把火当作构成万物的五行(金、木、水、火、土)之一。但也有人如古希腊哲学家柏拉图(Plato)把热和火当作是某种运动。因此,在那时的人们还分不清热究竟是物质的一种运动形态,还是运动着的物质。直到18世纪初资本主义萌芽时期,由于社会生产力有了很大的发展,生产中遇到的热现象增多了,因而提供了大量的有关知识,大大促进了人们对热现象的研究。当时生产上需要动力,人们产生了利用热来获得机械功的愿望。1705年英国工程师纽可门(Newcomen)等制造出第一台可以连续工作的蒸汽机。1724年荷兰物理学家华伦海特(G. D. Fahrenheit)制成了水银温度计,并制定了华氏温标。1742年瑞典天文学家摄耳修斯(A. Celsius)制定了沿用至今的摄氏温标。随着系统温度的定量描述,使热现象的研究走上了定量的实验科学的道路。1754年英国化学兼物理学家布莱克(J. Black)用混合量热法测定热量、比热容和相变潜热。1765年英国工程师瓦特(J. Watt)对纽可门蒸汽机做了重大改进,使冷凝器与汽缸分离,发明曲轴和齿轮转动以及离心调速器等,制造出了划时代的往复式蒸汽机,大大地提高了蒸汽机的效率。由于工业生产的需要、知识的积累、温度的测量以及量热方法和工具的创造,使对热现象和热运动的研究逐渐形成了一门科学——热学。当时,由于各种物理现象的相互联系未被揭示出来,还由于化学的进展缓慢以及形而上学思想的影响,大多数物理学家以孤立的、片面的观点看待事物,所以就用一种臆想的特殊物质——热质来解释自然界的冷热变化。1798年和1799年英国伯爵伦福德(Count Rumford)(1753—1814)和戴维(H. Davy)(1778—1829)先后以金属钻削实验和两块冰在真空中摩擦融化的实验,对热质说进行了反驳。

19世纪上半叶,在热学中出现了突破性的研究成果。1842年迈耶(R. J. Mayer)(1814—1878)提出了能量守恒的学说,他认为热量是一种能量,能够与机械能相互转化。他还从空气定压比热容与定体比热容之差推算出热功当量(约3.57J/cal)。他的计算方法完全正确,但由于缺乏准确的数据,致使计算结果

误差很大. 19 世纪最伟大的物理学家之一, 现代热学的创始人焦耳(J. P. Joule) (1818—1889) 在 1842 年到 1850 年间做了大量的实验, 以各种方式测量了热功当量. 如利用重物下降做功带动桨叶搅动容器中的液体, 使液体的温度升高, 来计算重物做功和液体所获热量之比 $m'gh/mc\Delta T$, 式中 m' 为重物质量, h 为下降高度, m 为液体质量, c 为液体比热容. 此比值在多次实验中为一常数, 不依赖于 m' 、 h 、 m 和 c . 焦耳还用了包括电热方法在内的其他许多实验设计, 所获结果惊人地一致. 现在公认的热功当量为 $4.186\text{J} \cdot \text{cal}^{-1}$. 热功当量的测定彻底粉碎了热质说, 并揭示了各种运动形态之间的联系与转化, 且在转化中“运动的量(能量)”守恒. 热功当量的测定证明了能量守恒与转化定律, 该定律被恩格斯称为 19 世纪上半叶的三大发现之一. 因此, 热功当量测定的意义已经远远超出了它本身的物理意义了.

到 19 世纪上半叶, 已有很多能量转化的形式被发现. 1800 年意大利科学家伏打(Volta, 1745—1827) 制造了第一个伏打电堆, 这是化学能转化为电能的例子. 法国化学家拉瓦锡(Lavoisier, 1743—1794) 与李比希(Liebig, 1803—1873) 先后提出了动物的体热和它的机械活动的能量可能来自食物中的化学能的思想. 瑞士出生的俄国物理、化学家赫斯(Hess, 1802—1850) 于 1840 年通过实验建立了赫斯定律, 这就是适用于化学反应的热力学第一定律, 也即涉及化学反应的能量守恒原理. 1831 年法拉第(Faraday, 1791—1867) 发现了电磁感应现象, 这是电、磁能量之间的转换. 历史上第一个发表论文阐述能量守恒原理的是德国医生迈耶(Mayer, 1814—1878), 1840 年他在从荷兰去爪哇的船上当医生, 到爪哇时为治疗肺炎, 他用当时的治疗方法为病人放血, 发现静脉血非常红, 这种生理现象启发他思考其中的道理. 他根据拉瓦锡的理论提出如下观点: 动物的热是燃烧过程中产生的, 即动物的体温是血液和氧结合的结果. 他认为燃烧热的发生源不是筋肉而是血液, 由此他产生了热功转换的思想, 并且具体论述了在自然界中普遍存在的机械能、热能、化学能、电磁能、光能和辐射能之间的相互转化.

焦耳所作的一系列实验都揭示出做功不仅可以改变物体的机械能, 做功还可以改变系统的另一种形式的能量——内能. 焦耳通过研究气体的节流膨胀过程, 从而对气体的内能有了更加全面的认识. 于是, 热力学第一定律建立起来了, 它是包括功、热量和内能的能量守恒定律. 后来德国生理学家、物理学家亥姆霍兹(Helmholtz, 1821—1894) 发展了迈耶和焦耳的工作, 论证了当时的力学的、热学的、电学的、化学的和生物学的各种科学成就, 总结出了更加普遍适用的能量守恒定律: 在各种运动中能量是守恒的.

为了进一步提高热机的效率, 1824 年法国工程师卡诺(Sadi Carnot, 1796—

1832)研究了理想热机的效率问题,提出了卡诺定理. 1850 年德国物理学家克劳修斯(R. E. Clausius, 1701—1744)发现热传递过程的不可逆性. 1851 年英国物理学家开尔文(Kelvin 即 W. Thomson)发现功转化为热过程的不可逆性,从而各自独立地发现了热力学第二定律,其基本思想是:涉及热的过程是不可逆的. 1865 年克劳修斯引入了系统的一个物理量——熵,并把热力学第二定律表达为数学形式.

在热力学发展的同时,分子动理论也迅速发展起来. 最早,分子动理论的研究是为了探讨热的本质. 1744 年罗蒙索诺夫(Помоносов, 1711—1765)明确提出了热是物质内部分子运动的表现以及气体分子运动是无规则的重要思想. 1797 年伦福德观察了钻炮膛时不断生热的现象,由于用热质说解释不通,因此首次从实验肯定了热来源于运动. 19 世纪中叶,克劳修斯、麦克斯韦(J. C. Maxwell)、玻耳兹曼(L. Boltzmann)的工作为分子动理论奠定了坚实的基础. 麦克斯韦于 1859 年导出了气体分子的速度分布律,玻耳兹曼得出了分子按能量的分布律. 在这一时期,克劳修斯也作出了最出色的工作,他引进了分子自由程的概念,并导出了平均自由程公式,阐明了气体分子发生碰撞的统计规律,运用这个规律能够正确说明分子能量按自由度均分定理和解释气体内的迁移现象等.

1870 年以后建立了麦克斯韦—玻耳兹曼统计法. 1902 年美国物理学家吉布斯(J. W. Gibbs)把麦克斯韦和玻耳兹曼所创立的统计方法推广而发展成为适用范围更大的系综理论,从而使热学上很多与平衡有关的问题获得了普遍的解决,从此经典统计物理学的理论和方法基本完善.

统计物理理论使热力学过程的不可逆性失去了绝对的意义,它指出了任何宏观平衡态都必然伴随着永不停息的微小涨落,这种涨落说明了布朗(Robert Brown)在 1827 年发现的悬浮在液体中的超显微粒子持续的无规则运动(布朗运动). 1904 年、1905 年斯莫卢霍夫斯基(Smoluchowski)和爱因斯坦(Albert Einstein)提出和完成了关于布朗运动的统计物理理论.

1900 年普朗克(M. Planck)在当时物理学家们从多种理论解释黑体辐射规律取得进展的基础上得到了普朗克公式. 为了使得到的辐射公式和实验曲线完全符合,必须抛弃辐射能量连续发射和吸收这一经典概念,代之以辐射能量量子化的概念,从此建立了量子论. 在 1924—1926 年量子力学基本建立起来以后,量子统计物理学也相应建立起来,有力地推动了固体、液体和等离子体中各种物质性质的研究. 与此同时,热力学理论也得到了进一步发展,超出了平衡态热力学的范畴,进入了非平衡热力学的领域. 20 世纪 60 年代末,以比利时物理学家普利高津(I. Prigogine)为代表所创立的关于非平衡系统自组织现象的理论,在物理学、化学、生物学、医学、生态演化、天体演化等领域内的应用,都取得