

论热的动力

(Memoir on the Motive Power of Heat)

B. P. E. 克拉珀龙 (Benoît Paul Émile Clapeyron)

矿业工程师 (Mining Engineer)

Journal de l'Ecole Royale Polytechnique;

Paris; vol. xiv. p.153 et seq.

1837

§ I.

很少有什么问题比气体和蒸汽的组成相关的问题更值得几何学家和自然哲学家关注：它们在自然界所起的作用，工业界从它们那里得到的好处，足以说明在这个课题上已经投入的大量重要的研究：这个巨大的问题，仍然远远没有穷尽。马略特和盖吕萨克定律，建立了气体的体积，压强和温度之间的关系，早已得到科学界的认可。最近由 Arago 先生和 Dulong 先生所做的实验，给出了这些定律中的第一个在压强很大的范围内的确定无疑的精度；但这些重要的结果没有给出关于气体所含热量的任何信息，以及在减小压强或降低温度时放出热量的信息，没有给出在体积恒定及压强恒定时的比热。但是，热的这一部分的理论，曾经是重要的研究课题，其中我们可以指出 La Roche 先生和 Berard 先生关于气体比热的研究，最后，Dulong 先生发表的一篇题为 *Recherches sur la Chaleur Spécifique des Fluides Elastiques* 的论文中，以无可辩驳的实验建立了如下事实：在相同温度和压强下，同样体积的所有弹性流体，突然压缩或膨胀同样比例的体积，放出或吸收同样数量的热量。

拉普拉斯，以及其后的泊松，发表了关于这个问题的令人瞩目的理论研究；但是他们基于不可靠的假设的数据。他们认为定容比热与定压比热的比值是一个常数，以及气体吸收的热量与其温度成正比。

我最后引用热的理论中的一个工作，由卡诺先生于 1824 年发表，题目是 *Reflexions sur la Puissance Motrice du Feu*。他的研究的想法对我而言是丰富而不可争辩的：他的论证基于不能认可动力或者热的绝对产出的可能性。这个新的论证方法给出的各种定理可以表述如下：

1. 当一个气体等温的从一个确定的体积和压强到另一个确定的体积和压强时，其所吸收或放出的热量是相同的，与具体的气体无关。

2. 定压比热与定容比热之差对所有的气体都相同。

3. 当一气体在恒定温度下改变体积，吸收或放出的热量按照算术方式变化，如果体积是以几何方式变化。

我以为这一新的论证方式值得引起几何学家的注意；在我看来，它通过了每一个对它的质疑，已经得到附加的重要性，因为 Dulong 先生的实验已经证实了其第一个定理。

我想，复活这个理论是有兴趣的：卡诺先生省去数学分析的方式，

通过一系列精致但难以理解的论证，获得的结果可以通过更一般的定律而容易推出，这就是我将要做的。但在进入这个论题之前，回到卡诺先生的研究所基于的基本假设是有用的，这也是我的出发点。

§ II.

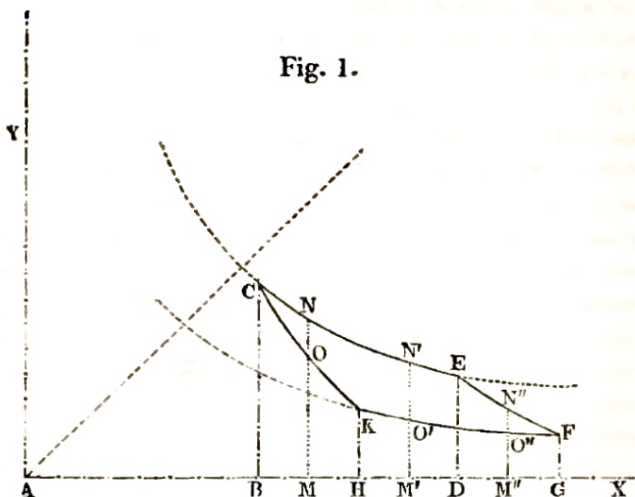
长期以来已经知道热可以用来产生动力，反过来动力也可以产生热。在第一种情况下我们总是看到一定量的热从一个给定的物体传递到另一个温度比较低的物体；从而在蒸汽机情形，机械力的产生伴随着部分在很高温度的锅炉中因燃烧获得的热量传递到温度非常低的冷凝器的水中。

相应地，总是能够把热量从高温传向低温变成产生机械力的有用过程：为了达到这一点，只要制造一个类似于蒸汽机的机器，其中热的物体以产生蒸汽而冷的凝结它。由此可知只要有不同温度的物体的直接接触，热量从一个物体传到另一个物体而不经中介物体，就丢失了活力，或机械力，或一些作用；因此，每个打算获得有效动力的机器，只要有热量在不同物体间的交流，就有动力的丢失，因而，如果不是仅仅只有相同温度的物体接触，最大的效应就是不可能达到的。现在，我们已有的关于气体和蒸汽的理论知识显示了达到这个论题的可能性。

设想有两个物体，一个保持在温度 T ，另一个保持在较低的温度 t ；例如，蒸汽机的锅炉壁，在这里热量不断的由燃烧提供并由蒸汽带走；和普通空气机的冷凝器，在此处冷水流在每一瞬间移去蒸汽放出的热量以及保持其合适的温度放出的潜热。为简单计我们称第一个物体为 A ，第二个为 B 。

现在我们拿来任何一种气体，处于温度 T ，让其与热源 A 接触，其体积为 V_0 ，由图 1 的横坐标 AB 表示，压强由纵坐标 CB 表示。如果气体置于一可以膨胀的容器内，使其可以扩展到一个空的空间内，而不损失热量（无论是辐射还是接触），热源 A 将随时提供在膨胀过程中变为潜热的热量，保持其温度为 T 。它的压强，依据马略特定律，将会降低。这个变化的规律可以由曲线 CE 表示，其中横坐标为体积，纵坐标是压强。

Fig. 1.



设气体膨胀直到体积由 AB 变为 AD , 对应的压强变为 DE , 气体在膨胀过程中产生了一定量的机械作用, 其数量为压强与体积微分乘积的积分, 在几何上由横坐标, 两条竖线 CB , DE 和双曲线的一段 CE 所包围的面积表示。

进一步, 设移开 A 物体, 气体继续在无热量穿过的容器内膨胀, 于是一部分显热转为潜热, 温度将下降, 压强继续以更快的速度以一个未知的方式降低, 这个方式可以由曲线 EF 表示, 横坐标是体积, 纵坐标是对应的压强: 我们将假设气体继续膨胀, 其显热不断减小, 直到其温度由 A 物体的温度 T 降低到 B 物体的温度 t ; 其体积成为 AG , 对应的压强是 FG . 显热, 由相同的推证, 气体在第二段膨胀过程中对外提供机械作用, 其数量是 $DEFG$ 所围的面积。

现在, 气体到了物体 B 的温度 t , 我们使其与 B 接触, 如果我们现在压缩气体并保持其仅与 B 接触, 其温度将由于压缩过程中把潜热激活为显热而有上升的趋势, 但这些显热将由 B 吸收, 所以气体的温度将仍然为 t , 压强将依照马略特定律上升, 这将由双曲线 KF 上的纵坐标表示, 对应的横坐标是其体积. 设压缩一直进行到气体放出并由物体 B 吸收的热量精确等于在前面的膨胀过程中气体从 A 吸收的热量. 令此时的体积是 AH , 对应的压强是 HK : 在这个状态, 气体包含的热量与它开始这一过程时, 即占据体积 AB , 压强为 CB 时相同. 如果我们此时移开 B , 继续压缩气体, 直到体积由 AH 减小到 AB , 通过压缩使得潜热转变为显热, 其温度将逐步增加, 并变为 T , 压强成为 BC . 事实上, 相同重量的气体相继的状态由体积, 压强,

温度和包含的热量来表征，这四个量中的两个是知道的，另外两个是前两个的函数：从而在这个情况下，气体包含的热量和体积变为其开始时的数值，我们可以肯定压强和温度也将与开始时相同。其结果是，在没有热量交换下压强随体积变化的未知规律的曲线，将由曲线 KC 表示，它将会通过点 C ，在这里横坐标总是表示体积，纵坐标表示压强。

当然，气体的体积由 AG 减少到 AB ，将会消耗一些机械作用，其数值按照我们前述的理由，将由 $FGHK$ 和 $KHBC$ 两个曲直线梯形的面积表示。如果我们把这两个从前面的两个， $CBDE$ 和 $EDGF$ （代表膨胀过程中的作用）中减除，等于 $CEFK$ 曲边四边形的面积，将代表我们刚才描述的一个循环过程中对外的作用，循环结束时系统精确地回到了开始的状态。当然，在膨胀过程中从 A 吸收热量并在压缩过程中传给 B ，均在接触时发生。

这里，我们通过热量由一个高温物体向低温物体的转移获得了机械作用，这个转移是在没有不同温度物体接触的情况下完成的。

逆转同等可能：我们拿来处于温度 T 的同样体积 AB 的气体，压强为 BC ，置于绝热的容器内，慢慢膨胀直到其温度变为 t ；我们使其与 B 接触，并继续在这个温度膨胀，直到气体从 B 获得的热量等于在前一个运转中放到 B 的热量。然后移开 B ，在绝热条件下压缩气体直到其温度成为 T 。把气体与 A 接触，继续在等温下压缩直至从 B 拿到的热量全部转移到 A 。气体将具有与开始运行时相同的温度并包含相同的热量，我们可以推断它占据开始运行时相同的体积并具有相同的压强。

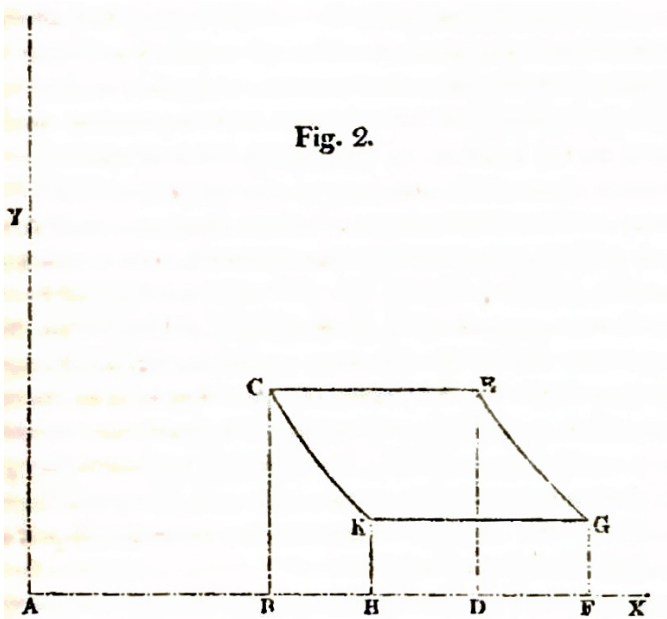
这里气体以一个相反的次序逐段运行，通过了前一个序列的所有温度和压强状态；从而，膨胀变为反向的压缩，但满足同样的规律。进一步，在第一种情况下产生的作用在第二种情况下被吸收；其数量是相同的，这是因为构成积分的元素是相同的。

我们因而看到，通过使得热量按照第一种方式从一个有确定温度的物体传递到有确定温度的低温物体，我们获得了一定量的作用输出，这个输出的作用等于依照我们随后描述的方式使得同样数量的热量从低温物体转移到高温物体必须消耗的作用。

通过把任何液体转化为蒸汽，我们可以得到类似的结果。我们把液体置于一容器，使其与 A 接触，设液体的温度是 A 的温度 T 。图 2 的横轴 AX 代表体积， AB 是液体的体积，纵轴代表压强， BC 为蒸汽的液体的压强，对应于温度 T 。

如果我们增加液体的体积，一部分液体将转化为蒸汽，物体 A 提供这个转化的潜热，从而温度保持在 T 。如果液体和蒸汽混合体的体积依次由横坐标表示，压强由纵坐标表示，压强将仍然为常数，其曲线将成为一平行于横轴的向右的直线 CE 。

当已经形成了一定量的蒸汽，液体和蒸汽的混合体占据了体积 AD ，可以把物体 A 移开并继续膨胀。一些液体继续转化为蒸汽，一部分显热转为潜热，混合体的温度和压强都将下降。设膨胀进行到温度降低为 B 的温度 t ，令 AF 是此时的体积， FG 是对应的压强。压强变化的规律为曲线 EG ，将通过 E 和 G 。



在我们描述的这第一部分的运行中，产生了由长方形 $BCED$ 和曲边梯形 $EGFD$ 的面积所代表的作用。

现在，把 B 与液体和气体混合体接触，逐步减小其体积，部分蒸汽将转化为液体，凝聚中放出的潜热将被物体 B 吸收，温度恒定为 t 。我们使其体积继续减小，直至从 A 获得的热量全部传送给 B 。

令 AH 为此时的混合体所占的体积，对应的压强为 KH ，等于 GF ，温度仍然是 t ，在体积由 AF 减小到 AH 的过程中，压强由与横轴平行的 KG 表示。

到达这一点，蒸汽和液体的混合体占据体积 AH ，压强 KH 并处于温度 t ，具有液体开始时所包含的热量；因而，当我们移开 B ，继续

压缩, 在绝热条件下, 直到体积重新变为 AB , 我们将具有与开始时相同的物质, 占据相同的体积, 包含相同的热量, 其温度和压强因而也必须与开始时相同; 温度重新变为 T , 压强 CB . 压强在最后一个过程中由通过 K 和 C 的曲线给出; 在此过程中吸收的作用是长方形 $FHKG$ 和曲边梯形 $BCKH$ 的面积, 如果, 我们从膨胀时的作用减去这个作用, 我们有曲边梯形 $CEGK$ 的面积, 它代表了上述整个运转过程输出的作用, 并达到液体回到其原始状态的结论.

这里需要指出的是所有从 A 得到的热量传递到了 B , 这种传递没有发生在任何不同温度接触的情况下.

可以通过与气体情况相同的方式证明, 通过以相反的次序重复同样的运行, B 的热量可以传递到 A , 但必须吸收与热量从 A 传到 B 时放出的作用相同的作用才能达到.

由前, 可知机械作用和一定量的热量传递在本质上相同, 且可以互相代替; 这与力学中一个物体从一定高度落下, 一定的质量获得一定的速度, 有同样的性质, 且可以通过物理机构互相转化是一致的.

同时, 这也得到由一定量的热量 C 从温度为 T 的物体 A 转移到温度为 t 的物体 B 产生的作用 F , 如同我们刚才指明的过程所得, 是相同的, 不论使用的是液体还是气体, 而且这也是能够获得的最大值.

设想某种过程把热量 C 从物体 A 转移到物体 B , 且能够实现更多的机械作用 F' , 我们可用其中的一部分 F 以刚才描述过的方式把热量 C 从 B 转移到 A . 用以这一过程的活力 F 与从物体 A 转移热量 C 到物体 B 时产生的活力相同; 因此, 以假定, 比 F' 小; 从而 $F' - F$ 的活力被产生出来, 这个产生是绝对的, 不消耗热量; 这是一个荒唐的结果, 意味着可以无限地产生活力或者热量. 对我而言, 这种结果的不可能性应该接受为一个基本的力学公理: 如同拉格朗日所给出的通过滑轮展示的, 无人反对的虚速度原理一样, 基于类似的原理. 同样, 也可以证明没有气体或者蒸汽, 以上面描述的方式把热量从高温物体转移到低温物体时, 能够给出更多的作用.

我们将因此建立如下原理作为我们研究的基础.

热量从一个物体转移到一个温度更低的物体可以产生一定量的机械作用, 只要有不同温度的物体接触, 就会损失一定的活力. 最大的效应可以在我们描述过的方式中实现. 我们再加上, 这个效应与气体或液体的化学性质, 数量, 压强等无关. 于是, 在转移一定量的热量从一个高温物体到低温物体时产生的最大作用与实现这个过程物质无关.

体转移到 B 的热量与从 A 转来的热量相等得到. 令 fd 是对应的压强; 做完后, 移开物体 B , 继续压缩直到气体达到体积 me . 如我们在前一节所证, 压强将也等于 ae . 同样可以证明四边形 $abcd$ 将量度由 A 向 B 传递热量过程中产生的作用. 现在容易证明这个四边形是一个平行四边形, 这来自体积和压强均是无穷小的变化: 让我们设想垂直于平面, 跟随 $abcd$ 的每一点, 其体积和压强的值由横坐标和纵坐标指定, 在每一点有垂直竖起的两条线, 分别对应两个量 t 和 Q , 第一个是温度, 第二个是气体具有的绝对热量. ab 和 cd 两线段属于温度曲面上相距无穷小, 等温度的两条线的投影; ab 和 cd 因而平行. ad 和 bc 是由两条相距无穷小, 在 $Q = f(pv)$ 上等热量曲线的投影. 这两条线也是平行的. 四边形 $abcd$ 因而是平行四边形, 其面积可由与 A 接触或与 B 接触时的体积改变, 即 eg 或 fh , 乘以这两个过程时对应于相同体积 v 的压强差 bn 得到. 现在, eg 或 fh , 是体积的微分, 等于 dv ; bn 通过保持 v 为常数时对方程 $pv = R(267 + t)$ 微分求得, 我们将得到 $bn = dp = R\frac{dt}{v}$. 于是作用的表达式将是 $R\frac{dt dv}{v}$.

还需要产生这个效应的热量: 它等于气体在等温下, 体积增加 dv 时从物体 A 得到的热量. 现在 Q 是气体所包含的绝对热量, 必须是 p 和 v 作为独立变量的某种函数, 由气体吸收的热量从而是

$$dQ = \frac{dQ}{dv}dv + \frac{dQ}{dp}dp;$$

但体积变化时温度仍然是常数, 我们有

$$vdp + pdv = 0, \text{ 由此 } dp = -\frac{p}{v}dv,$$

从而

$$dQ = \left(\frac{dQ}{dv} - \frac{p}{v} \frac{dQ}{dp} \right) dv.$$

如果我们把产生的效应除以这个 dQ , 我们将有

$$\frac{R dt}{v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp}}$$

作为从温度为 t 的物体转移单位热量到温度为 $t - dt$ 的物体时能获得的最大效应的表示式.

我们已经证明这个作用的量与转移热量的介质无关, 因此它对于所有的气体都相同, 同样也与气体的重量无关. 但没有什么可以证明它与温度无关; $v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp}$ 因而必定是一个温度的未知函数.

现在由方程 $pv = R(267 + t)$ 知, t 是 pv 乘积的函数, 从而偏微分方程是

$$v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp} = F(p.v),$$

具有解

$$Q = f(p.v) - F(p.v) \log[(\text{hyp})p].$$

不失一般性, 在公式中把两个 pv 的函数以两个温度的函数 B 和 C 乘以系数 R 代替

$$Q = R(B - C \log p).$$

容易检验, 这个 Q 的值满足所有它应具有的条件, 事实上我们有

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dv} &= R \left(\frac{dB}{dt} \frac{p}{R} - \log p \frac{dC}{dt} \frac{p}{R} \right) \\ \frac{dQ}{dp} &= R \left(\frac{dB}{dt} \frac{v}{R} - \log p \frac{dC}{dt} \frac{v}{R} - C \frac{1}{p} \right); \end{aligned}$$

于是

$$v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp} = CR,$$

结果有

$$\frac{Rdt}{v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp}} = \frac{dt}{C}.$$

在 Q 中压强的对数的系数, 函数 C 是非常重要的; 它与气体的性质无关, 只是温度的函数; 它永远为正, 作为热量传递产生的最大作用的量的量度.

我们看到四个量 Q , t , p , 和 v , 两个已知, 另外两个由其确定, 他们必须由两个方程联系起来; 其中之一,

$$pv = R(267 + t),$$

来自马略特和盖吕萨克定律的结合. 方程

$$Q = R(B - C \log p),$$

由我们的理论推导而来, 是第二个. 当然, 当压强和体积以任意方式改变时, 气体中热量变化的数字, 需要知道 B 和 C 的具体形式. 我们将看到, 在另一个情况下, 可以在很大的温度范围内获得函数 C ; 此外, 对于一个气体得到它也就是对所有情况都得到了. 至于函数 B ,

可能随不同气体而变, 当然, 很可能它对于所有简单气体是相同的, 因为实验表明这些气体具有相同的热容量.

让我们回到方程

$$Q = R(B - C \log p).$$

我们将压缩一个占据体积 v , 处于压强 p 的气体, 直到其体积为 v' , 然后令其冷却直到温度降为开始的温度. 令 p' 是新的压强; 令 Q' 是新的 Q 值; 我们将有

$$Q - Q' = RC \log \frac{p'}{p} = RC \log \frac{v}{v'}.$$

函数 C 对于所有的气体都相同, 显然 相同体积的任何弹性流体, 处于相同的温度和压强下, 压缩或膨胀同样比值的体积, 放出或吸收同样数量的热量. 这一定律曾经由杜隆先生在实验上直接得到.

这个方程也表明 当一气体在等温下改变体积, 如果体积依几何方式改变, 则放出或吸收的热量依代数方式改变. 卡诺先生在所引文章中证明了这一点.

方程

$$Q - Q' = RC \log \left(\frac{v}{v'} \right)$$

表示了一个更一般的定律; 它包含了所有的能够影响现象的情况, 如压强, 体积和温度.

事实上, 既然

$$R = \frac{p_0 v_0}{267 + t_0} = \frac{pv}{267 + t},$$

我们有

$$Q - Q' = \frac{pv}{267 + t} C \log \frac{v}{v'}.$$

这个方程展示压强的影响, 它表明所有相同体积的气体, 在等温下压缩或膨胀相同的比值, 放出或吸收的热量与压强成正比.

这一结果解释了为什么空气突然进入空气泵的真空不放出一定量的热. 空气泵的真空是体积为 v 的气体, 其压强 p 非常小; 如果空气进入, 其压强 p 将突然变为大气压强 p' , 其体积缩小到 v' , 放出的热量的表达式是

$$C \frac{pv}{267 + t} \log \frac{v}{v'} = C \frac{pv}{267 + t} \log \frac{p'}{p}.$$

由于空气重新进入真空放出的热量是这个表达式中的 p 变得非常小时的情况；于是 $\log \frac{p'}{p}$ 变的很大，但是 p 和 $\log \frac{p'}{p}$ 的乘积不是比较小；事实上，我们有

$$p \log \frac{p'}{p} = p \log p' - p \log p = p(\log p' - \log p),$$

是一个当 p 减小时趋向于零的量。

放出的热量因而正比于微弱的接受者的压强而很小，且在真空为理想时成为零。我们将附加上方程

$$Q = R(B - C \log p)$$

给出在等压和等容下的比热。

第一个表达式是

$$R \left(\frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \log p \right);$$

第二个是

$$R \left(\frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \log p - C \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} \right),$$

等于

$$R \left(\frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \log p - \frac{C}{267 + t} \right).$$

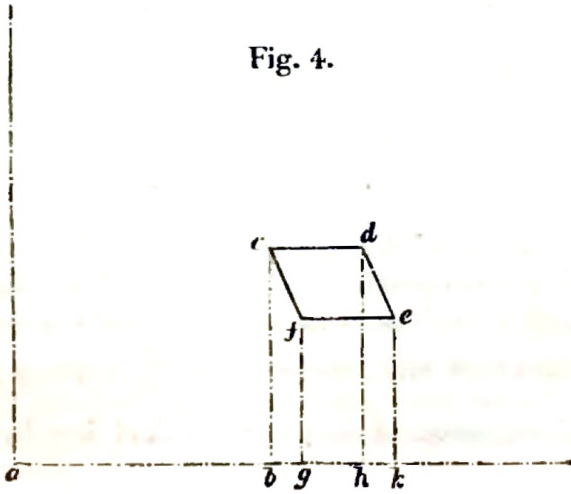
第一个通过保持 p 为常数，把 Q 对 t 求导得到；第二个，设 v 是常数。如果我们在相同的温度和压强下拿相同体积的不同气体， R 将对所有气体相同；因此我们看到等压热容量超出等容热容量的部分，对于所有气体均相同，且等于 $\frac{R}{267+t}C$ 。

§ IV.

同样的论证用于蒸汽，可使我们建立潜热，体积和压强之间的一个新的关系。

我们在第二节证明了液态到蒸汽的转化如何用来把处于温度 T 的高温热源的热量传递到温度为 t 的低温热源，及如何由此对外输出作用。

Fig. 4.



设物体 B 比物体 A 的温度低无穷小 dt . 我们已经看到如果 cb (图 4) 代表液体的蒸汽在处于物体 A 的温度 t 时的压强, fg 对应于物体 B 的温度为 $t - dt$ 时的压强, bh 是因与 A 接触而生成蒸汽的体积增加, hk 是物体 A 移开后生成的蒸汽的体积, 期间温度下降了 dt , 我们看到, 通过在 A 吸收的潜热, 传递到 B 而产生的作用由四边形 $cdef$ 的面积来量度. 如果我们略去二阶以上的小量, 这个面积等于体积 cd 和压强的微分 $dh - ek$ 的乘积. 令 p 表示蒸汽在温度 t 时的压强, p 是温度 t 的函数, 我们有 $dh - ek = \frac{dp}{dt} dt$.

cd 将等于在压强为 p 和对应的温度下由液体转化为蒸汽时体积的增加. 如果我们称 ρ 是液体的密度, δ 是蒸汽的密度, v 是形成的蒸汽的体积, δv 将是其重量, $\frac{\delta v}{\rho}$ 是蒸发了的液体的体积. 形成体积为 v 的蒸汽所致的体积增加将是

$$v \left(1 - \frac{\delta}{\rho} \right).$$

从而产生的效应是

$$\left(1 - \frac{\delta}{\rho} \right) v \frac{dp}{dt} dt.$$

产生这个效应的热量, 就是体积 v 的蒸汽的潜热; 令温度 t 的函数 k 代表单位体积的蒸汽在实验温度 t 和对应压强下包含的潜热, 体积 v 的潜热是 kv , 产生的效应与消耗的热量之比表示为

$$\frac{\left(1 - \frac{\delta}{\rho} \right) \frac{dp}{dt} dt}{k}.$$

我们已经推演出这是能够达到的最大。其与所用液体的性质无关，而且与气体时得到的相同：即表示为 $\frac{dt}{C}$ ， C 是与气体的性质无关的 t 的函数；我们由此又有

$$\frac{\left(1 - \frac{\delta}{\rho}\right) \frac{dp}{dt}}{k} = \frac{1}{C}, \quad \text{于是 } k = \left(1 - \frac{\delta}{\rho}\right) \frac{dp}{dt} C.$$

对于一般的蒸汽，只要温度不是太高，蒸汽的密度与形成蒸汽的液体的密度之比 $\frac{\delta}{\rho}$ 在其达到一之前可以略去，因此将有，明显的

$$k = C \frac{dp}{dt}.$$

这个方程表示 不同液体的蒸汽在相同温度和压强下，相同体积包含的潜热正比于压强对于温度的导数 $\frac{dp}{dt}$ 。

于是，那些只有在高温下沸腾的液体，例如汞，其潜热很少，因为对于这些蒸汽， $\frac{dp}{dt}$ 非常小。

我们将不特别强调由如下方程所得的结论

$$k = \left(1 - \frac{\delta}{\rho}\right) \frac{dp}{dt} C.$$

我们只是指出，如所有情况引致我们相信， C 和 $\frac{dp}{dt}$ 在任何温度都不会变成无穷大，当 $\delta = \rho$ 时潜热 k 消失，即当压强足够强，温度足够高使得蒸汽的密度与液体相同时，潜热降到零。

§ V.

所有物体在受到温度和压强的变化时改变其体积；液体和固体满足此定律，同样可以用来产生热的动力；曾经有用其替代水蒸汽以使得这种动力实现的建议；它们有时甚至在需要在很小的限度下产生相当大的冲击效应时优先使用。

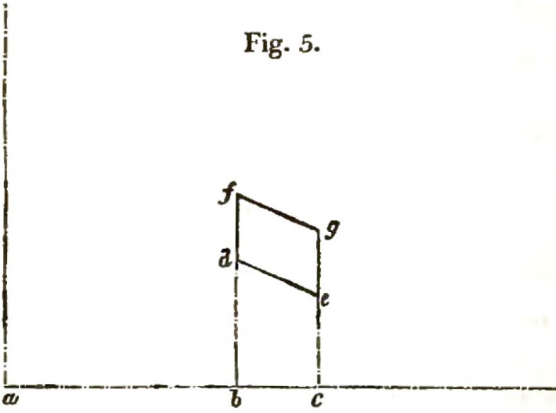
此类物体，同气体一样，其四个量即体积 v ，压强 p ，温度 t ，热量 Q 中，两个被确定，另两个由此导出，例如选定 p 和 v 作为独立变量，另外两个 t 和 Q 是前两个的函数。

可以通过物体的弹性和膨胀的直接实验获得量 t ， p ，和 v 之间如何相互变化；这样就有了对于气体弹性的马略特定律和其膨胀的盖吕萨克定律，引导出方程

$$pv = R(267 + t);$$

剩下的就是确定 Q 作为 p 和 v 的函数。

Fig. 5.



存在一个函数 t 和 Q 之间的关系, 可以由类似于我们刚刚建立的原理导出. 设物体的温度增加一无穷小量 dt , 同时不让体积增加, 压强将会改变, 如果体积表示为横坐标 ab (图 5), 原来的压强是纵坐标 bd , 这个压强的改变可以表示为 df , 它与温度的增量 dt 是同一量级, 也是无穷小.

现在我们用一热源 A , 保持在温度 $t + dt$, 并允许体积 v 增加 bc ; 存在保持在 $t + dt$ 的热源阻止温度的降低. 在这个接触过程中, 物体拥有的热量 Q 将增加 dQ , 来自热源 A . 然后移开 A , 给定的物体降温 dt , 并同时维持体积 ac . 压强将下降无穷小量 ge .

物体的温度因而降到 t , 这就是热源 B 的温度, 与 B 接触, 将物体的体积减小 bc , 这样减小体积时放出的热量将全部由 B 吸收, 而温度将一直维持在原来的温度 t . 体积 v 也变为开始操作时一样, 可以确定压强也将回到初始值 bd , 以及热量 Q 亦如此.

如果连接 f, g, e, d 四个点, 将得到一个四边形, 其面积量度运行过程中产生的动力. 可以容易的看出 fg 和 dc 是无穷接近的两段, 由无穷接近的两条曲线描述, 其方程是 $t + dt = \text{const.}$, 和 $t = \text{const.}$, 它们因而考虑为是平行的, 两条另一方向完成四边形的竖线也是平行的, 图是一平行四边形, 面积为 $bc \times df$.

fd 是体积维持在 v 不变时压强 p 的增量, 且 t 变为 dt . 因而有

$$df = \frac{dp}{dt} dt,$$

因此

$$fd = \frac{1}{\frac{dt}{dp}} dt.$$

以及 bc 是体积的增加 dv

$$fd \times bc = \frac{dv \cdot dt}{\frac{dt}{dp}}$$

剩下的就是确定产生机械作用的这个过程中消耗的热量。

我们在恒定体积 v 下升高温度 dt , 然后, 在体积变为 $v + dv$ 时, 恒定体积降低同样大小的温度 dt . 可以看到这两个作用联合可以不消耗热量. 假设 n 是一个无穷大量, 温度区间 dt 除以数 n 成为小区间 $\frac{dt}{n}$, 我们有 $n + 1$ 个维持在 $t, t + \frac{dt}{n}, t + \frac{2dt}{n}, \dots, t + \frac{(n-1)dt}{n}$ 和 $t + dt$ 的热源.

为了把我们操作的物体的温度从 t 升高到 $t + dt$, 可以相继地让其与第二个, 第三个, 以及第 $n + 1$ 个热源接触, 直到它每次达到了热源的温度. 反过来, 当体积增加了 dv 之后, 我们希望给予它温度 t , 可以相继地令其与第 n 个, 第 $n - 1$ 个, 以及第一个热源接触, 直到每次达到了对应热源的温度. 这样, 我们就给每个热源还回了第一过程借来的热量; 热容量因 v 和 Q 的变化而导致的差别是高阶无穷小, 因而无需保留。

除了因把温度从 $t + \frac{(n-1)dt}{n}$ 升到 $t + dt$ 时热源 $t + dt$ 失去的热量和从 $t + \frac{dt}{n}$ 降到 t 时给予热源 t 的热量外, 其它热源没有失去或得到热量. 如果假设 n 无穷大, 这个量可以忽略不计.

因此, 当问题中的物体 (其温度因而已经降到 t) 与热源 B 接触时, 从热源 A 转移来的热量将是所有从开始以来获得的热量. 因而与 B 接触减小体积, 将回到初始的体积和温度; Q 和 P 将因而获得其原始的值; 因此可以确定从热源 A 借来的热量, 将给予热源 B .

因此, 所产生的效果

$$\frac{dv \, dt}{\frac{dt}{dp}}$$

是由于实验用的物体与热源 A 接触时吸收的热量随后流入热源 B 这个转移的结果.

在与热源 A 接触期间温度维持不变, 从而压强和体积的变化 dp 和 dv 由如下关系式联系

$$\frac{dt}{dp} dp + \frac{dt}{dv} dv = 0$$

变化 dp 和 dv 导致绝对热量 Q 的变化, 其表达式是

$$dQ = \frac{dQ}{dp} dp + \frac{dQ}{dv} dv = dv \left[\frac{dQ}{dv} - \frac{dQ}{dp} \left(\frac{\frac{dt}{dv}}{\frac{dt}{dp}} \right) \right];$$

这是在产生我们刚才所计算的效应时消耗的热量。由单位热量产生的效应因而为

$$\frac{dt}{\frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dt}{dp} - \frac{dQ}{dp} \cdot \frac{dt}{dv}}$$

如同气体中一样，将证明这个效应是可以实现的最大效应；既然自然界的所有的物质可以用来依照刚才指明的方式产生最大的效应，它必须对所有物质都相同。

当这个理论用于气体时，我们把 dt 的系数 $\frac{1}{C}$ 称为最大作用；因而，自然界的所有物质，固体，液体或气体的方程，将是

$$\frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dt}{dp} - \frac{dQ}{dp} \cdot \frac{dt}{dv} = C$$

这里的 C 是温度的函数，对所有物体都相同。

对于气体我们有

$$t = -267 + \frac{1}{R}pv,$$

因此，我们导出

$$\frac{dt}{dp} = \frac{v}{R} \quad \text{和} \quad \frac{dt}{dv} = \frac{p}{R}.$$

上述方程应用于气体时有如下形式

$$v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp} = RC = F(p, v);$$

这是我们已经得到的公式，对于它，积分是

$$Q = R(B - C \log p);$$

而对于一般的方程

$$\frac{dQ}{dv} \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \frac{dT}{dv} = C$$

其形式为

$$Q = F(t) - C\phi(p, v);$$

$F(t)$ 是一个温度的任意函数， $\phi(p, v)$ 是一个满足方程

$$\frac{dt}{dv} \frac{d\phi}{dp} - \frac{dT}{dp} \frac{d\phi}{dv} = 1, \quad (\text{见本论文所附的注记.})$$

的特别函数。

现在，我们将从所得到的一般公式导出各种结论。

先前看到当我们在等温下把物体压缩 dv 时, 通过冷凝放出的热量等于

$$dQ = dv \left[\frac{dQ}{dv} - \frac{dQ}{dp} \left(\frac{dt}{dv} \right) \right];$$

因

$$\frac{dQ}{dv} \frac{dt}{dp} - \frac{dQ}{dp} \frac{dt}{dv} = C,$$

前面的表达式有如下形式

$$dQ = dv \frac{C}{\left(\frac{dt}{dp} \right)} = -dp \frac{C}{\left(\frac{dt}{dv} \right)}$$

这个最后的方程可以写成

$$dQ = -dp C \frac{dv}{dt};$$

$\frac{dv}{dt}$ 是压强不变时体积对温度的微分.

我们因而得到这个一般定律, 它对于自然界的所有物体, 固体, 液体或气体都成立: 在相同温度下, 对于作用在不同物体上的压强增加一个小量, 将会放出热量, 放出的热量与其对热的膨胀率成比例.

这个结果是从如下公理导出的最一般的结论: 假设动力可以无偿地, 绝对地产生是荒唐的.

§ VI.

我们已经看到, 温度的函数 C 在热的理论中是非常重要的: 它进入所有物体包含的潜热的表达式, 这些潜热通过压强放出. 不幸的是没有实验结果能够使我们对于所有的温度确定这个函数的数值. 为了获得 $t = 0$ 的值, 我们以如下方式进行.

杜隆先生已经证明, 空气及其它所有气体在 0° 和 0.76 米汞柱的压强下, 当压缩体积的 $\frac{1}{267}$ 时, 放出的热量能够把同样体积的温度的温度提升 0.421.

设想对于占据 $v = 0.770$ 立方米的体积, 处于大气压强 p -等价于每平方米 10230 千克-下的一千克空气进行操作; 我们有

$$pv = R(267 + t),$$

和

$$Q = R(B - C \log p).$$

如果 v 突然在热量 Q 没有变化时改变 dv , 我们有

$$p dv + v dp = R dt,$$

和

$$0 = R \left(\frac{dB}{dt} - \log p \frac{dC}{dt} \right) dt - RC \frac{dp}{p},$$

或, 更方便的转为

$$\begin{aligned} \frac{dt}{C} R \left(\frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \log p \right) &= R \frac{dp}{p} \\ &= \frac{R}{p} \left(\frac{R dt - p dv}{v} \right) = \frac{R dt - p dv}{267 + t}. \end{aligned}$$

现在, $R \left(\frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \log p \right)$ 是 Q 在固定 p 时对于 t 的偏微分, 即为空气的定压热容量; 它是大气压下一千克空气的温度升高一度所需的热量; 因此我们有

$$R \left(\frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \log p \right) = 0.267.$$

然后以 $-\frac{v}{267}$ 代替 dv , 0.421 取代 dt , 我们得到

$$\frac{1}{C} = 1.41.$$

这是一定的热量从 1° 到 0° 的最大效应, 等于一千克零度的水升高 1° . 它用单位千克升高一米表示.

有了对应于 $t = 0$ 的 C , 从此点开始, C 将以怎样的比例增加或者减小? 是一个很有兴趣的问题. De Laroche 先生和 Bérard 先生关于压强改变时, 空气比热变化的实验, 可以让我们计算微分系数 $\frac{dC}{dt}$ 的数值.

事实上, 按照我们的公式, 在压强 p 和 p' 之间, 空气比热的差为 $R \frac{dC}{dt} - \log \frac{p'}{p}$; 将此值对应到使其等于由 De Laroche 先生和 Bérard 先生的结果中导出的比热的结果, 取两个实验的平均值, 我们发现

$$\frac{dC}{dt} = 0.002565.$$

在此实验中进入量热器的空气的温度是 90.90° , 并在 22.83° 放出; 因此 0.002565 是微分 $\frac{dC}{dt}$ 在这两个温度之间的平均值.

从这个结果我们知道, 在这两个温度限之间 C 随温度增加, 虽然很慢; 因此 $\frac{1}{C}$ 随温度减小, 从而热产生的效应在高温下减小, 虽然很慢.

蒸汽的理论将给予我们其它温度下 C 的数值. 让我们回到已经在 IV 中论证过的公式

$$\frac{1}{C} = \frac{\left(1 - \frac{\delta}{\rho}\right) \frac{dp}{dt}}{k}.$$

如果我们相对于液体略去蒸汽的密度, 这个公式约化为

$$\frac{1}{C} = \frac{dp}{dt}.$$

在继续前, 我们指出在沸腾温度下 $\frac{dp}{dt}$ 对所有的蒸汽都几乎相同; C 随温度变化很少, 所以 k 几乎是常数. 这就解释了一些哲学家的观察, 他们指出在沸点时, 等体积的所有蒸汽包含同样数量的潜热; 但我们同时看到这个定律仅仅近似成立, 因为它假设 C 和 $\frac{dp}{dt}$ 对所有沸点的蒸汽相同.

由若干学者所做的实验我们能够计算不同的液体对应于沸点的 k 和 $\frac{dp}{dt}$ 的值; 我们由此推出对应的 $\frac{1}{C}$ 的值.

液体	大气压下的沸点温度的 $\frac{dp}{dt}$	沸点的蒸汽密度, 空气密度取为 1.	一千克蒸汽所包含的潜热.	沸点温度.	对应的 $\frac{1}{C}$
硫酸醚	$\frac{1}{28.12}$	2.280	90.8	35.5	1.365
酒精	$\frac{1}{25.19}$	1.258	207.7	78.8	1.208
水	$\frac{1}{29.1}$	0.451	543.0	100.	1.115
松节油精	$\frac{1}{30}$	3.207	76.8	156.8	1.076

这些结果以一个令人惊异的方式证实了我们解释的理论; 它们证明 C 随温度缓慢增加, 如已经表述的那样: 我们已经看到对于 $t = 0$, $\frac{1}{C} = 1.41$, 即 $C = 0.7092$; 这个结果由关于声速的实验导出.

我们发现, 由水蒸汽在 $t = 100^\circ$ 的实验, $\frac{1}{C} = 1.115$, 即 $C = 0.8969$; 从而从 0 到 100° , C 增加了 0.187, 这给出这两个温度之间的平均微分系数是

$$\frac{dC}{dt} = 0.00187.$$

两个由 De Laroche 先生和 Bérard 先生所做实验给出，在温度 22.83° 和 96.60° 之间的平均值， $\frac{dC}{dt}$ 为 0.002565.

这两个结果相差很小，它们的差别可以被充分地解释为是由于通过数个不同的实验所获得数据，从中将其推导出来.

还有一个近似计算扩展了温度范围的 $\frac{1}{C}$ 的数值的方法；为此需要认可在给定重量的水蒸汽中包含的热量是相同的，与对应的温度和压强无关；且进一步，气体的关于压缩和膨胀的定律对于水蒸汽同样适用. 采用这些定律，近似地得到公式

$$\frac{1}{C} = \frac{dp}{k dt}$$

它将 k 表示为 t 的函数； $\frac{dp}{dt}$ 在 0 到 100° 可以由多个学者长期以来的实验获得， 100° 到 224° 可由 Arago 先生和 Dulong 先生的最近实验数据导出，这样我们得到 $\frac{1}{C}$ 的数值如下

温度 t	$\frac{1}{C}$ 的值
$t = 0.$	$\frac{1}{C} = 1.586$
$t = 35.5$	$\frac{1}{C} = 1.292$
$t = 78.8$	$\frac{1}{C} = 1.142$
$t = 100.$	$\frac{1}{C} = 1.102$
$t = 156.8$	$\frac{1}{C} = 1.072$

$\left. \begin{array}{l} \text{对应于相同的} \\ \text{温度 } t, \text{ 已经} \\ \text{得到的 } \frac{1}{C} \end{array} \right\}$

$\left. \begin{array}{l} 1.410 \\ 1.365 \\ 1.208 \\ 1.106 \\ 1.078 \end{array} \right\}$
--

这些的后一列，从声的实验得到，利用了硫酸醚，酒精，水和松节油的蒸汽，与第一列的符合非常满意.

这些数据由对于各种非常不同类型的现象获得的很不相同的数据所做的运算获得，其令人注目的相互符合，对我们而言，极大地增加了我们理论的证据.

§ VII.

如已经看到的，函数 C 非常重要，它是所有热在固体，液体或气体上产生的热现象的连接. 非常期望最确切精度的实验，例如不同温度下声在空气中传播的实验能够进行，以所有需要的确切性建立这个函数. 它将有助于决定其他几个热的理论中的重要元素，这些元素我们几乎无知，或在实验上由近似程度非常差的实验给出. 这个数据

中可能包含有压缩固体和液体时放出的热量；我们推演的理论允许我们在足够精确的知道函数 C 的前提下，对所有温度，从 $t = 0$ 到 $t = 224^\circ$ ，确定出这个热量的数值。

我们已经看到由增加 dp 的压强放出的热量等于实验中物体膨胀率乘以 C 。对于处在零度的气体，放出的热量可以按照下述的方式直接从关于声的实验导出。

杜隆先生已经证明压缩 $\frac{1}{267}$ 升高零度的空气 0.421° 。现在需要 0.267 单位的热量把一千克零度的气体在等压下升高一度，等于维持气体在零度膨胀 $\frac{1}{267}$ 所需的热量，加上膨胀了的空气在恒定体积下升高一度所需的热量；后一个等于前一个的 $\frac{1}{0.421}$ ，其和就是前一个乘以 $1 + \frac{1}{0.421}$ ；前一个，即维持一千克空气在体积膨胀 $\frac{1}{267}$ 时保持在零度所需的热量，等于 $(0.267) : (1 + \frac{1}{0.421})$ ，即 0.07911。

我们利用公式

$$Q = R(B - C \log p),$$

即

$$dQ = RC \frac{dv}{v},$$

取 $C = \frac{1}{410}$ ，注意到减小 $\frac{1}{267}$ 的体积对应于增加 $\frac{1}{267}$ 的大气压强。也可以得到相同的结果。

知道了气体被压缩时放出的热量，为了获得类似压强下任何物体放出的热量，例如铁，我们写出比例：由压强增加了 $\frac{1}{267}$ 大气压强的，体积为 0.77 立方米空气放出的 0.07911 的热量，对同样体积处于同样条件下的铁放出的热量之比，为空气的立方膨胀率 0.00375 对铁的立方膨胀率 0.00003663 之比。由此我们得到比例第二项的数字为 0.0007718。现在 0.77 立方米的铁重 5996 千克；一千克铁放出的热量将是 $\frac{0.0007718}{5996}$ ；对于一个大气压，它将是此数据的 267 倍，即等于 0.00003436；把这个数据除以一个大气压下铁的相对于水的比热，给出铁在一个大气压下温度的升高；我们看到，它太小了，无法由我们的量热设备来测量。

§ VIII.

我们在本文中不再继续给出热理论的结果；但是，加上关于热作为动力的几句话或许是有用的。在已经引用的工作中，卡诺先生显然已经建立了这一重要的实际力学部分的真实基础。

高压或低压无阻尼的机器利用包含于蒸汽中的热质的活力，在其从高温蒸发器到低温冷凝器的传递中放出；高压无冷凝器的机器的运行相当于提供了一个温度是 100° 的冷凝器。在后者中，所有应用到的是蒸汽中所包含的热量中的潜热，从蒸发器的温度转移到 100° 。至于蒸汽的显热，在所有无阻尼的机器中全部丢失了。

显热在有阻尼的机器中部分的被使用，在这里蒸汽的温度容许泄露：汽缸的包覆，用于 Woulf 的两缸机以保持蒸汽在恒定温度，虽然对于减小作用于活塞的动力的变化幅度有用，但具有对于相比于消耗的燃料而产生的效应的数量有伤害影响。

为了使得所有的动力对我们有用，阻尼应该持续到蒸汽的温度降低到冷凝器的温度；但是，由机器所使用获得动力的方式的实际考虑，阻碍维持到这个极限。

我们在别处证明了在同样的温度限度内使用气体，或任何不是水的液体，无法对已获得的结果增加任何东西；但从前面的考虑可知，火的温度比蒸发器的温度高 1000° 到 2000° ，热在从火炉到蒸发器的转移中经历巨大的活力损失。因此只有通过高温下使用热，通过发现合适地实现其动力的工作物质，才能获得热的动力的使用方式的重大改进。

注记.

积分一般方程

$$\frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \frac{dT}{dv} = C,$$

如我们已经做过的，可以得到

$$Q = F(T) - C\phi(p, z) \quad \text{有误?}$$

$$Q = F(T) - C\phi(p, v) \quad (1)$$

$F(T)$ 是一个温度 T 的任意函数，随所用物体而变； C 是一个对所有物体都相同的温度的函数， $\phi(p, v)$ 是一个 p 和 v 的函数，满足方程

$$\frac{dT}{dv} \frac{d\phi}{dp} - \frac{dT}{dp} \frac{d\phi}{dv} = 1 \quad (2)$$

这个函数 ϕ 可以用下述方式确定. 令

$$\phi = \int \frac{dp}{\frac{dT}{dv}} + \phi',$$

代入方程 (2), 将是

$$\frac{dT}{dv} \frac{d\phi'}{dp} - \frac{dT}{dp} \frac{d\phi'}{dv} = \frac{dT}{dp} \frac{d}{dv} \int \frac{dp}{\frac{dT}{dv}};$$

这个方程在令

$$\phi' = \int dp \frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}} \frac{d}{dv} \int \frac{dp}{\frac{dT}{dv}} + \phi'';$$

时满足. ϕ'' 满足方程

$$\frac{dT}{dv} \frac{d\phi''}{dp} - \frac{dT}{dp} \frac{d\phi''}{dv} = \frac{dT}{dp} \frac{d}{dv} \int dp \frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}} \frac{d}{dv} \int \frac{dp}{\frac{dT}{dv}},$$

我们将有等式

$$\phi'' = \int dp \frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}} \frac{d}{dv} \int dp \frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}} \frac{d}{dv} \int \frac{dp}{\frac{dT}{dv}} + \phi''.$$

我们因而看到 $\phi(pv)$ 由一系列项给出, 每一项由其前一项得到, 通过对 v 求导, 乘以比值 $\frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}}$, 然后将其结果对 p 积分. 这个序列的第一项是 $\int \frac{dp}{\frac{dT}{dv}}$, 显然 ϕ 的值可以容易得到; 把这个结果代入方程 (1), 我们有偏微分方程

$$\frac{dQ}{dv} \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \frac{dT}{dv} = C$$

的一般积分表达式

$$Q = F(T) - C \left| \begin{array}{l} \int \frac{dp}{\frac{dT}{dv}} \\ + \int dp \frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}} \frac{d}{dv} \int \frac{dp}{\frac{dT}{dv}} \\ + \int dp \frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}} \frac{d}{dv} \int dp \frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}} \frac{d}{dv} \int \frac{dp}{\frac{dT}{dv}} \\ + \dots \end{array} \right.$$

这个方程给出比热的规律和自然界任何物质在体积或压强变化时放出的热量, 如果温度, 体积和压强之间的关系知道的话.