

熵，热质的再现——对热力学历史的回顾*

[德]G. Falk 著，陈敏华 译

(德国卡尔斯鲁厄大学物理教育研究所，德国 卡尔斯鲁厄)

译者按：G. 福尔克教授是德国卡尔斯鲁厄物理课程的创始人。卡尔斯鲁厄物理课程的部分教材已由上海教育出版社和广东教育出版社出版。本文所展示的就是这一课程中关于热力学课程改革的最基本的原理。这一原理对于大中物理课程改革（尤其是热力学课程改革）具有十分重要的意义。2021 年是福尔克逝世 30 周年，2022 年又是他诞辰 100 周年。为了纪念他和学习他的物理教育思想，我翻译了他 1985 年 6 月发表在《欧洲物理学杂志》(*Eur. J. Phys.*) 上的这篇重要文章，供我国物理教育界的同行们参考。



作者简介：G. 福尔克 (Gottfried Falk, 1922.8.16-1991.10.20)，德国卡尔斯鲁厄大学物理学教授。他花去了大约四分之一世纪的时间专门从事研究将吉布斯热力学成就发展成为对整个物理学都有价值的以实物型物理量为核心概念的物理课程结构。他的研究成果是德国卡尔斯鲁厄物理课程的基石。

译者简介：陈敏华，男，1962 年生，浙江绍兴人，博士，特级，正高，德国卡尔斯鲁厄物理课程教材中文译者。电子邮箱：williammhchen@hotmail.com

[本译文系浙江省教科规划 2013 年重点研究课题“传统物理课程的不足之研究：课程考古学的方法”(SB067)的研究成果之一]

摘要：与我们通常的看法相反，由克劳修斯引入物理学的熵不是一个新的物理量，而是对比当时早一百年由苏格兰化学家布莱克提出的“热量”(quantity of heat) 这个量的改造。卡诺在作为热力学基础的著作中，以“热质”(calorique)

*本译文系浙江省教科规划 2013 年重点研究课题“传统物理课程的不足之研究：课程考古学的方法”(SB067)的研究成果之一。

这一名称也运用过这个物理量。熵和布莱克的“热量”仅仅是一个物理量的两个不同名称而已。这一认识不仅具有重要的历史意义，而且在热力学教学中也具有重大意义。它表明，熵可以被想象为一种遵守“半守恒定律”的实物：它可以产生，但不会消灭。

关键词：熵；热质；热量；实物型物理量

一、 引言

熵被认为是物理学中最重要的但也是最抽象、最不能被想象的物理量之一。更仔细的考察表明，这种观点是历史原因造成的。熵本来就不难被想象。想象熵并不比想象能量难，在某些方面甚至更容易。对熵的直觉想象与“热”（heat）这个字所描述的情况密切相关。

用通常的话来说，“热”可以被描述为储存在物体中，并可以流入物体或从物体流出。可以用这样一些句子来描述“热”：“房屋的墙壁阻止热的散失”或“热源是储存热的装置”。在这些话中，热被想象为一种实物，这种实物曾被叫作“热质”（caloric）；它是局域的，并且能流动。

然而，对物理学家来说，热不是一种实物，而是一种“能量形式”。从数学的角度来看，这意味着热是用一个“不完全微分”来表示的。这表明，能量可以以热的形式从系统流出或流入，但把能量想象为以热的形式储存在系统中是错的。当热进入一个系统后，它就不成为热，而变成了能量。它跟以其他能量形式传入系统的能量没有什么区别（Falk *et al*, 1983）。

能量形式这一概念是由能量守恒定律的发现者设想出来的。结果是，很难把它统一到最初由克劳修斯（Rudolf Clausius）得出的热力学的数学公式中去。尽管热失去了作为一种物质的简单性质，但它所具有的性质仍然保留在日常话语中。

然而，有一个描述热现象的物理量能表征与日常话语中与“热”有关的所有性质。这个物理量就是熵。事实上，克劳修斯的熵恰恰就是曾作为错误概念而被抛弃的古老概念：热质。这很难被认识到，原因是由于这个概念是在抽象这张面具的掩饰下回到物理量的花名册中去的，从而看上去有点象新的样子。从这个观点来看，熵是甚至比能量更古老的概念，因而应该是不难被掌握的。对热学理论的历史回顾可以证明这一点。

二、 热量和热强度

人们对热现象的概念性理解不同于对运动的理解。一方面，热学理论比力学理论发展得缓慢；另一方面，化学家、医生和工程师对构建热学理论的基本概念的贡献要比具有数学倾向的物理学家或数学家大得多。

历史上，在对热现象的概念的澄清方面有过杰出贡献的第一位人物是苏格兰化学家和医生布莱克（Joseph Black 1728-1799）。布莱克认识到[Johann Heinrich Lambert（1728-1777）也认识到]，对热的理解需要两个不同而独立的概念，即**热量**（quantity of heat）和**热强度**（intensity of heat）。对上述第一个概念的解释可在他的《化学元素讲义》（Lectures on the Elements of Chemistry）一书[此书在布莱克去世后四年由他的学生罗比森(John Robison)编辑而成]中找到：“如果，譬如在一个容器中有一磅水，在另一个容器中有两磅水，并且这两个容器中的水一样热（这可由温度计来测量），那么很显然，两磅水必定比一磅水包含多一倍的热量”（Black, 1803）。

这一解释是不含糊的，是清楚的。布莱克所说的热量是**包含**在物体中并能**流入**或**流出**物体的量；简单地说，它是一个描述**实物型**（substance-like）性质的广延量。

上述第二个概念，即热强度，在布莱克以前就已经作为**温度**被人们所认识。根据布莱克的说法，它描述的是一种“张力”（tension）或“压力”（pressure）。包含在物体中的热受这种“张力”或“压力”的支配。因此，它表示热要离开所包含的物体的总趋势。如果两个物体发生接触（今天我们叫作“热接触”），那么，热就要从热强度（温度）高的物体流向热强度（温度）低的物体。当两个物体的热强度相等时，也就是当它们的温度相等时，这种流就停止了。布莱克把这种状态叫作两个物体间的**热平衡**状态。

根据布莱克的上述观点，必定需要有下列物理量。对这些物理量，今天我们已经用一种大家熟悉的符号来表示了。

S = **热量**，以下简称为热。 S 被包含在物体中，或更一般地说，被包含在物理系统中，并可以被想象为一种可局域分布的“实物”。

I_S = **热流**或 S 流。当 I_S 从物体流出时，其值为正。

T = **温度**。它测量支配物理系统中的 S 的“张力”。下面两个限制条件可供我们作为温度标度的任意选择：(i) 如果两个物体发生热接触，热就从 T 值较大的物体流出；(ii) 如果当两个物体发生热接触时无 S 流，则它们具有相同的 T

值，并处于热平衡。

应当注意到，在布莱克以前的 17 和 18 世纪的许多研究者们也产生过把热当作一种实物的观点。开始时人们把它叫作“燃素”（phlogiston）（Becher, Stahl, Scheele），后来到 18 世纪末又把它叫作“热质”（Lavoisier, Berthollet, de Fourcroy, de Morceau）。可以肯定，在这一图像中，人们所关心的不是热量这一概念，而是它与化学燃烧过程的关系问题。

三、 热容

把热想象为能从物体流入或流出的实物，这大大有利于我们建立这样一幅图像：包含在物体中的热 S 的增加导致热的“张力”的增强，也就是其温度的升高。这与上面讲到的关于两个物体间的热流和最后导致热平衡状态的意思是一致的。这可用数学公式表示为

$$\Gamma = \frac{\partial S}{\partial T} > 0. \quad (1)$$

布莱克把量 Γ 叫作物体的**热容**（heat capacity）。正象（1）式所表示的那样， Γ 不能为负值。其理由很简单。假如一个具有负热容的物体与一个具有正热容的物体发生热接触，且第二个物体的温度比第一个的高，那么当热从第二个物体流到第一个物体时，两个物体的温度都将下降。再进一步假设，若第二个物体的热容比第一个物体的（负）热容的绝对值大，则当它们发生热接触时，不但两个物体的温度都将下降，而且它们间的温度差也将增大。因而，热接触导致的结果是，物体将“自发地”冷却，以至于它们间的热平稳永远不可能建立。

在布莱克关于热现象的描述框架中，以上分析表明，热容是一个有用的量；它必须为正值的意义在于，两个温度不同的物体之间的热的自由传递将导致热平衡。根据吉布斯的理论， Γ 为正值是热稳定的条件（Gibbs, 1961）。

热容这一概念这么容易被人接受，这在历史上是不同寻常的。简单的理由是，这个量与以前产生的仅用温度这一概念来描述热现象的观念是相吻合的。此外，当时还寄望热容可以帮助人们找到“正确”的温标。当时对温度的定义被认为是不成功的，因为它包含了许多随意的因素：（i）温度计物质的选择；（ii）要测的量 X 的选择（ X =压强、体积、相对体积变化等）；（iii）确定函数关系 $T=f(X)$ 。当时人们曾希望，如果热容用“正确”的温标测出来了，那么热容或比热容 $\gamma = \Gamma/m$

(m = 物体的质量) 将被证明与温度无关, 从而成为表征材料性质的常量。这个希望从拉瓦锡 (Lavoisier) 和拉普拉斯 (Laplace) (1780-1784) 在 18 世纪 80 年代对温度和比热的关系的研究以及最后杜隆和珀替 (Dulong and Petit, 1817) 的研究开始逐渐消失了。同时, 热容这个概念当时在某种程度上起着决定性的、但有时是夸大的作用。根据现行的习惯, 把乘积 $T\Gamma$ (而不是 Γ) 叫作热容。

四、 潜热

如果把公式 (1) 写成

$$\Delta S = \Gamma \Delta T \quad (2)$$

的形式, 那么可以推断, 包含在物体中的热和物体的温度之间的关系总是由 (2) 式给出, 这样我们就可以用 (2) 式来定义 ΔS 。然而, 这并不总是可能的。熔解和蒸发过程——通常叫作相变——就是一个证据。对布莱克来说, 它们是量 S 的独立性和重要性的直接证明。通过一系列创造性的观察和实验, 布莱克证明冰的熔解和水的蒸发在人们熟悉的压强不变的条件下, 不发生温度变化, 但仍需要相当数量的热。

现在可以说, 熔解是一个物体“消灭”和另一个物体“产生”——如冰熔解时水的数量“产生”和冰的数量“消灭”——的过程。水的产生等价于包含在它当中的所有物理量的产生: 水的质量的产生 Δm 、包含在水中的热的产生 ΔS 和其他物理量 (它们与我们所关心的问题没有直接关系) 的产生。因此, 对于水或其他物质, 必定存在关系式

$$\Delta S = \sigma \Delta m \quad (3)$$

($\Delta T = 0$), 这里 Δm 和 ΔS 表示其质量和热的变化, σ 表示 Δm 和 ΔS 之间的比例关系 (在温度不变的情况下)。 σ 表征构成所考虑的物体的材料的特性。因而, 对于水或冰, 有形如 (3) 式的关系式。对于液态水和冰, 相应的 σ 分别为 $\sigma_{\text{水}}$ 和 $\sigma_{\text{冰}}$, 它们的差是 $L = \sigma_{\text{水}} - \sigma_{\text{冰}}$ 是布莱克所说的冰-水相变的潜热。如果把它乘以 T , 今天我们仍把它叫作潜热。公式 (3) 也可以写成

$$\sigma = \frac{\partial S(T, m)}{\partial m} \quad (4)$$

现在, (1) 式中出现偏微分的第一个依据是: 包含在物体中的热 S 不仅只与 T 有关, 而且还与其他更多的物理量有关, 至少在布莱克的方法中还与 m 有关。

事实上，正象我们将看到的， S 也与物体的其他物理量有关，尤其是与体积和压强有关。热 S 与其他几个量的关系在历史上证明是一个严重的起决定作用的障碍，它不仅是建立布莱克概念系统的障碍，也是他以后下个世纪热学理论发展的障碍。

五、 绝热过程

看来，寻找与包含在与物体中的热 S 有关的那些物理量是一件很难的事，因为没有明显的直接测量 S 及其变化的方法。然而，有一个解决这一困难的方法，这就是保持 S 不变来看这些量在这个约束条件下的耦合关系。这个想法立即导致人们设想以下实验：把物体用不能穿透热的外壳 (=绝热外壳) 包围起来 (暂且假定用这种方法 S 可以保持不变)，然后去研究物体在这样的情况下所容许的所有变化。

这样的实验当时一直没有做。然而，盖·吕萨克 (Gay-Lussac, 1807) 发表了一个叫作气体“自由膨胀”的实验。这可以认为是绝热膨胀的一个特殊的 (极端的) 情况。在这里，我们将知道， S 并不保持不变，反而在增加——但当时没有被认识到会发生这种情况。气体的绝热过程最后由泊松 (Poisson, 1823) 作了解释。卡诺 (Carnot, 1824) 也认识到了这种过程对热学理论的意义。

是什么原因使人们忽视“ S =常量”这样重要的过程？一个可能的答案是：对于液体和固体，在绝热分离中其体积实际上是固定不变的，显然其压强和体积没有耦合，所以就无法进行这种实验。然而，这不是关键性的理由，因为对气体的研究已经进行了很长的时间。从 18 世纪 80 年代开始人们就知道，气体向真空自由膨胀时温度会下降。在相反的过程中，如在绝热压缩过程中，气体的温度会升高。这样一种重要的现象且没有被物理学家、化学家和医生发现。1803 年，在法国艾蒂安 (Etienne en Forez) 的步枪厂的一位工人应用这个现象发明了气压打火机 (Mach, 1919)。只有从那时开始科学家们才对此产生了兴趣。绝热过程当时几乎被忽视的原因也许是由于在布莱克的所有概念中，那些派生出来的概念 (尤其是热容) 较容易被接受，使它们比基本物理量热 S 更重要了。这样，布莱克概念分类的逻辑顺序被颠倒了。

根据布莱克概念分类的观点，气压打火机的发明证明，包含在气体中的热 S 与温度 T 、压强 p 和用质量 m 来度量的气体的量有关，因而 $S=S(T,p,m)$ 。如果 m 和 S 保持不变，则根据“ $S(T,p,m)=$ 常量”我们可观察到 T 是 p 的函数。并且，

根据 $S=S(T,p,m)$ 我们得到:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{\partial S(T,p,m)}{\partial T} + \frac{\partial S(T,p,m)}{\partial p} \frac{dp(T)}{dT}. \quad (5)$$

这个关系式对固体或液体很难推导出来, 这是因为热 S 与压强的关系不紧密。因此, (5) 式的第二项可以忽略不计。这样, 看上去似乎只有一个单独的热容。然而, 对气体来说, 第二项是不能忽略的。

六、 热 S 的可产生性

包含在气体中的热不但与 T 和 m 有关, 还与 p 有关。对这一事实的发现是难的。这一困难被盖·吕萨克在 1807 年所做的那个实验反而加重了。那时人们已认识到, 系统的热 S 不但可以通过外界流入来增加, 还可以通过在系统内产生来增加。我们所关心的现象很容易用一个绝热膨胀过程来演示。把某种气体密封在一个带有可移动的活塞的气缸中。假定气缸壁和活塞用绝热材料 (S 绝缘材料) 制成。这样, 下列过程将发生在绝热分离中 (图 1)。

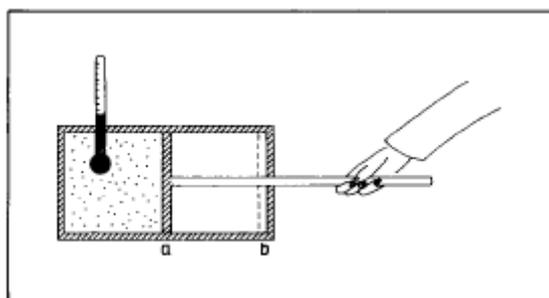


图 1. 绝热过程的实现 (参见正文)。

让我们来考虑以下过程: 活塞从初始位置 a 移动到中间位置 b , 然后再从 b 回到 a 。假定活塞在任何位置时气体的温度可以被读出来。实验将得出以下结论:

1. 如果活塞以足够慢的速度从 a 移到 b , 气体的温度就从初温 T_a 降到 T_b 。这个温度与下面要讨论的温度相比是最小的, 故我们把它叫作 $T_b(\min) < T_a$ 。如果活塞再缓慢地从 b 移到 a , 气体的温度将回到初温 T_a 。

2. 如果活塞以很快的速度从 a 移到 b , 气体的温度就降得小一些。事实上, 活塞移动得越快, 气体的温度就降得越小, 末温 T_b 是对活塞从 a 到 b 移动速度的直接测量。活塞以“无穷大”的速度从 a 移到 b (例如, 将活塞在 a 处打碎,

就能实现这一速度), 将导致最大温度 $T_b(\text{max}) \leq T_a$ 。用这种方法得到的末温形成一个区间 $[T_b(\text{min}), T_b(\text{max})]$ 。实际上, 盖·吕萨克曾试图在他的自由膨胀实验中确定温度 $T_b(\text{max})$, 并从他的测量中得出结论: 对于理想气体 (这在我们的研究中可以不考虑) 有 $T_b(\text{max}) = T_a$ 。

现在, 如果在经过一个快速膨胀以后将活塞移回到 a (以适当缓慢的速度移动, 以致不会发生不期望发生的事) 气体的温度总是 $T' > T_a$ 。气体的温度只有当抽取一定量的热 $\Delta S'$ 后才能返回到初温 T_a 。 $\Delta S'$ 由 $T' - T_a$ 确定。由于气体在膨胀和随后的压缩过程中是用绝热材料密封的, 使得我们既不能向它提供热, 也不能从中提取热, 所以我们可以得出结论: 为了使气体回到初始状态而必须从中抽取的那部分热 $\Delta S'$ 是产生出来的。

从上面所描述的实验中所得出的进一步结论是: 将物体用绝热材料密封起来不能保证包含在物体中的热 S 保持不变, 即 $S = \text{常量}$ 。这种情况只有当绝热分离过程进行得“很慢”时 (更确切地说, 当过程进行得使所有涉及到的强度量的差别保持足够小时) 才会发生。事实上, 热力学第二定律在这里表述为: 在任何一种可能的绝热分离过程中, 包含在系统中的热 S 可以增加, 但决不会减少。只有当 S 可以从系统流出时, S 的减少才有可能。因此, 如果热从所考虑的系统传到通常叫作外界环境的系统, 那么以任何方式产生的热都可以被传递出去。然而, 在任何过程中产生的热是不能被消灭的, 用物理术语来说, 热的产生是不可逆的。

上面所描述的实验从来没有以思想实验的形式或实际实验的形式进行过, 虽然可以提供部分与之有关的两个现存实验的内容。这两个单独的实验分别是与气压打火机的活塞运动有关的压缩过程和与盖·吕萨克的“自由膨胀”有关的无限快速的活塞运动。因此, 现有的条件可以满足上述研究的需要。并且, 在盖·吕萨克的实验中已经实现了热的产生。尽管如此, 这些显而易见的关于热的性质的结论当时还是没有得出。让我们暂且假设当时已得出热会产生的结论。其反应也许与三十年以后的一样: 布莱克的 S (后来叫作“热质”), 由于“与事实不符”, 被断定是一个错误的概念。当时认为, 任何实物型量都必须遵循守恒定律。这一古老的哲学学说 (偏见) 在那时是很盛行的。物质可以产生和消灭这一观念象神话一样, 是人类的一个幻想 (例如, 在童话故事中有这种事发生); 但是, 这样一种“错误”观念在科学思维中是没有地位的。

七、 卡诺: 热和功

关于热，1824 年卡诺提出了一个新的问题：热和功是什么关系？这个问题是由英国蒸汽机已经达到的巨大经济效益所引起的。卡诺受改进这些机器的实际问题（输出一定量的功——通常用转轴从底部抽出的一定量的水来度量——需要燃烧最少的煤）的启发。他把这一问题上升为一个科学问题：由热机所提供的功的上限由什么来决定？

对卡诺在论文中的观点在历史上有相当大的分歧。在刚开始的头十年，它完全被科学界所忽视。后来它才被矿业和铁道工程师克拉珀龙所采纳和推广（Clapeyron, 1834），但没有得到任何明显的反应。在 19 世纪 40 年代，它甚至被认为是错误的，因而被抛弃了。最后，汤姆逊（后来叫开尔文）在关于绝热温标的著作中提到卡诺的观点（Thomson, 1848）。他应用了卡诺的思路，并把它引入了他的另一篇论文中（Thomson, 1849）。今天，卡诺的论文毫无疑问被认为是科学中最伟大的成果，它简直包含了当今热力学的基础。关于卡诺的研究结论，有两点对我们来说是重要的：

1. 布莱克的任意温标被一种（由汤姆逊给出的）绝对温标所替代。

2. 在卡诺的理论中，除了热 S （卡诺把它叫作“热质”，今天我们把它叫作熵）外，还可建立第二个广延量 E （卡诺本人没有把它建立起来）。这个量独立于 S 。今天我们把它叫作**能量**。

我们强调，在卡诺的理论中，热 S 和能量 E 是两个不同的广延量。象热 S 一样，能量 E 可以被想象为“实物”；象 S 可以从物体流出或流入一样，能量 E 也可以从物体流出或流入。因此，除了热流 I_S 外，还有能流 I_E 。

卡诺理论的一个中心论断是， I_S 、 I_E 和 T 由下列法则联系起来：如果热流 I_S 从绝对温度为 T 的物体流出（或流入），那么这热流总伴随着能流 I_E ，其值为

$$I_E = T I_S. \quad (6)$$

根据这个关系，我们可以知道，如果热流 I_S 从一个温度（恒定）为 T_2 的物体 2 流出，则量值为 $T_2 I_S$ 的能流必定也从这个物体流出。如果离开物体 2 的热的总量（必要时还应加上在物体 2 外面产生的另一部分热量）传到另一个温度（也是恒定的）为 $T_1 < T_2$ 的物体 1，则热流 I'_S ($\geq I_S$) 和能流 $T_1 I'_S$ 流入物体 1。因而，在物体 2 传给物体 1 的能量和物体 1 接收到的能量之间就存在着一个差 ΔE ：

$$\begin{aligned} \Delta E &= T_2 I_S - T_1 I'_S = (T_2 - T_1) I_S - T_1 (I'_S - I_S) \\ &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} (T_2 I_S) - T_1 I_S (\text{产生}). \end{aligned} \quad (7)$$

现在我们都知道， $\Delta I_E/T_2 I_S$ 是热机的效率 η 。这热机通过将热从高温 (T_2) 物体传到低温 (T_1) 物体输出 ΔI_E 的能流。(7) 式表明，效率 η 比卡诺的最大效率 $(T_2 - T_1) / T_2$ 小“由于不可逆性而导致的” $T_1 I_S$ (产生) / $T_2 I_S$ 。对于一台可逆热机，这部分为零。

公式 (6) 所表明的能量的性质，即能量与其他广延量 (在这种情况下是量 S) 一起传递的性质，具有普遍性。能流总至少与一个别的广延量的流伴随在一起，或者用赫尔曼的话来说：能流总被另外的广延量所“携带” (Herrmann, 1979)。不同的“能量形式”只不过是能量被不同的广延量所伴随或携带。在能量转化过程中，能量携带者发生了变换 (Falk *et al*, 1983; Falk and Herrmann, 1981)。

八、 1840 年后热的理论的发展

热的理论经过一个世纪的发展突然由于迈尔 (Mayer) 和焦耳 (Joule) 关于能量守恒定律的发现而中止。每个物理学家都熟悉热的理论的这一遭遇。能量守恒定律这一新的发现成为当时重新构建热的理论的核心。除了它的基本的守恒性质外，(据说) 能量还有区别于其他物理量的基本性质：它可以以不同的形式出现，并能从一种形式转化为另一处形式。从此以后，“热”一字就被用来表示能量的一种形式。类似地，功表示另一种能量形式——“机械能”。用这种方法来说，热机是吸收温度为 T_2 的热能，然后输出功这种形式的能量和温度为 T_1 的热能。一般地，任何一个物理过程，尤其是循环过程，都包含这种能量的转化。

克劳修斯建立熵这个新的物理量这件事曾被认为是具有特殊意义的科学事件。熵 (entropy) 一字源于希腊文 (稍微作了些修改)，其意思是“转化” (transformation) (德文为 *Verwandlung*)。克劳修斯试图寻找定量地测定 (功变成热和热变成功的) 转化的方法。他写道：“现在我们必须去找出用数学方法表示这种转化的定律。这样，两个转化的等效性就表现为它们的等值性。一个转化的数值可以 (这样就定下来) 被叫作等效值 (equivalence-value)” (Clausius, 1887)。熵正好是这个等效值的技术术语。克劳修斯用了三个概念来建立熵：能量形式热、绝对温度和可逆过程。暂且不说克劳修斯的方法的抽象性，对初学者来说最难理解的是：特意用可逆过程建构起来的熵却不限于可逆过程，而是所考虑的物理系统的一个“态函数”，因而对系统的任何过程 (可逆或不可逆) 都适用。

熵最独特的性质被认为是在不可逆过程中会产生。“宇宙热寂说”就是一个

例子。然而，熵的实物型性质，因而它的局域性质和能在空间流动的性质在当时还没有被清楚地认识到。克劳修斯推出了另一个热学发展的障碍，他认为熵的值（象能量的值一样）在一个过程中不能绝对地被确定，而只能确定其增加量。最值得注意的是，当时（甚至今天）人们没有认识到克劳修斯用极大的精力和令人钦佩的科学机智所创建的熵不过就是布莱克早就提出的 S^* 。

九、热力学定律的作用

为了进一步弄清楚建立热力学的布莱克-卡诺方法和对第一、二定律特别强调的“经典”方法之间的逻辑关系，我们提出下述问题：在热力学中是否存在这样的关系，如果能量守恒和熵不灭这两个定律不再成立，这种关系不会因此受到影响？回答既简单又使人感到惊奇：描述一个物理系统的性质的物理量之间的任何数学关系不会因此受到影响。更恰当地说，几乎所有出现在物理教科书中的公式，特别是在热力学中的公式独立于这两个定律。因此，当有一天发现能量不总是守恒的或熵有时会消灭的时候，这些公式不会被证明是错的（Falk and Ruppel, 1976; Falk, 1968）。

那么，这两个定律在理论中的作用是什么呢？它们表示系统中可以引起多少熵或能量的变化。因此，一个系统的能量只有当附近第二个系统传递或吸收这个系统的能量 ΔE 时才会发生变化。然而，与能量变化 ΔE 有关的系统的其他量的变化（由系统的内部结构所造成的）与产生 ΔE 的变化的方式无关。在系统发生熵变 ΔS 的情况中，如果 $\Delta S > 0$ ，则第二个系统的存在不是绝对需要的；但如果 $\Delta S < 0$ ，则一定存在第二个系统。系统不“知道”其熵的增加 ΔS 是由于熵 ΔS 从第二个系统流入第一个系统，还是由于在系统内产生了 ΔS （或是由于两个原因同时造成的）。系统只“注意”到其熵发生了 ΔS 的变化，但不“知道”这变化是怎样造成的。这样，联系系统的熵和其他物理量的任何一个关系式都不取决于熵是否是内部产生的（即使完全是产生出来的）。

这样，熵包含在物体中并能从物体流出或流入的性质与由第二定律所给出的熵不灭定律没有逻辑关系。把熵想象为实物是很重要的。然而，如果我们突出强调“熵是在不可逆过程中产生的”，这无助于我们认识熵的实物型性质。

在物理学中存在着普遍有用的（general）物理量。对任何一个物理系统的描

* 对此，值得提一下施雷贝尔(K. Schreber)(克拉珀龙论文的德文译者)的一段评论。他写道(Schreber 1926): “在我看来，对热质(calorique)一词较为合适的翻译是熵(entropy)。这样，热的一般理论的卡诺表述和今天的观点之间的差别就会缩得更小。”另外，请看本文末尾加在校样上的注释。

述都可以用各自特殊的方式将这些物理量联系起来。这一事实与是否存在对这些量中的某几个量的产生或/和消灭的一般禁戒在逻辑上是无关的。由于这个原因，虽然卡诺本人对他所运用的量的守恒观点部分地是错的，但根据卡诺的观点引出的热力学量之间的相互关系仍然是有效的。

十、 在教学上的结论

我们的讨论似乎使以下事实合理起来了：熵之所以有既很难想象又很难理解这个不好的名声，是因为由于这样一个历史原因，即能量守恒定律的发现者们认为布莱克-卡诺的理论是错的。当时人们把能量分成各种形式，并把其中一种叫作“热”。这种观点在某种意义上完全不同于以前的说法。这在当时看上去似乎是很合理的，但后来被发现是不合适的。首先，热这个概念消失了它本来应该具有的简单的可想象性，并且变成了一个“不完全微分”。这是一个过程量（相对于“状态量”）。然而，正象布莱克和卡诺已经认识到的那样，由于单独一个量不能满足描述热现象的需要，因此在当时设法引入以前布莱克用过的 S 已成为必要了。在这方面克劳修斯成功地建立了复杂而含糊的熵的概念。从根本上说，人们经过了一段艰苦而曲折的道路后，又回到了他们以前曾经到达过的地方。当然，我们并不是要贬低卡诺以后的物理学家们所作出的贡献；或者说，我们并不是说他们没有弄清本质的东西。相反，科学的范围大大地得到了扩展。然而，概念的一返一复给描述问题带来了不必要的复杂性。

根据这一观点，值得考虑乔布的建议，即把以前曾使用过的“热”一词作为“熵”的同义词来使用 (Job, 1972)。这就赋予熵以布莱克的热或卡诺的热质所具有的基本的可想象性。用通常的话来说，“热”一字直接意味着它是一个包含在物体中并能从物体流出或流入的量。因此，即使以前没有有关这方面知识的人也有可能形成熵的图像，从而形成掌握它的感性知识。熵的这一图像不仅在定性描述中是有用的，而且在掌握物理过程、化学过程和生物过程的定量细节中也是可行的。

上述讨论启示我们，在熵的教学中应该主要地把熵想象为一种储存在物体中的实物。在把熵应用于实际情况中时，熵的这一图像看来是不可缺少的。另一方面，这一图像似乎意味着熵也象电荷一样是守恒的。需要特别指出的是，物理量的实物型性质并不一定要求它是守恒的。因而，如果熵服从“半守恒定律”——它可以产生但不能消灭——这也是不矛盾的。这样就得到了描述不可逆过程的概

念上的方法。如果我们采用其他方法，并一开始就研究在不可逆过程中熵产生的性质，那将会很难理解熵的实物型性质。正象上面所表明的那样，在逻辑上是不可能从熵产生这一角度得出熵的实物型性质的。

加在校样上的注释

本文其中一位审稿者向作者介绍了卡伦德 (H.L.Callendar) 在 1911 年伦敦物理学会上的会长演说 (*Proc.Phys. Soc. London* **23** 153-89)。在题为“热的热质理论和卡诺原理”的演说中，卡伦德基本上得出了与这里所介绍的同样的结论，即熵就是卡诺称之为“热质”的那个很古老的量的别名（正象这里所指出的，它也就是布莱克的“热量”的别名）。现对卡伦德的话摘录如下：

“由于卡诺的公式……没有经过实质性的修改被引入力学理论中……卡诺的热质概念就必然迟早会再现在力学理论中。它最早以三重积分的形式再现在求不均匀的加热物体的有用功这一问题的开尔文解答中 (1852 *Phil. Mag.* **4** 305)。这个解答（后来作了改正）与下述表述等效：当温度可逆地趋于均匀时，热质的总量保持不变。以后，热质以兰金 (Rankine) 的“热力学函数”和“转化的等效值”的形式再现 (Clausius 1854 *Pogg. Ann.* **93** 497)。最后，到 1865 年，当它的重要性被完全认识时，克劳修斯 (*Pogg. Ann.* **125** 390) 把它取名为“熵”，并把它定义为 dQ/T 的积分。这种定义只有对数学家才有吸引力。我们应该把它叫作热质，并直接根据卡诺的公式来定义它，这样对卡诺才是公正的……。这对每个学生来说都能理解。甚至对数学家来说，如果跟想象电一样把热质想象为一种流体（这种流体能在摩擦或其他不可逆过程中产生出来），他们也能理解。”

我很遗憾，卡伦德的论文没有引起我的注意。我感谢审稿员的提示。根据卡伦德的观点，上述“布莱克的热和卡诺的热质与熵的等效性当时没有被人们所认识”之类的说法当然需要修改了。然而，仍然有一个明显的——也是最遗憾的——事实，这就是尽管卡伦德的研究毫无疑问具有科学价值，但它从来没有被编入热力学教材中。更使人感到惊奇的是，与此同时产生了另外与卡伦德相同的观点，象拉莫尔 (Joseph Larmor) 的“论热的性质——根据卡诺的假设所作的直接推论” (1918 *Proc. Roy. Soc. A* **94** 326) 和伦恩 (Arthur C Lunn) 的“热的测量和卡诺原理的范围” (1919 *Phys. Rev.* **14** 1)。

需要补充说明的是，这些文章——包括卡伦德的文章——都是为了力争达到两个目的。我们必须细致地把这两个目的区分开来。第一个目的是为了证明熵与

曾受到怀疑的热质是等同的。这可以被证明是**正确的**（或错误的）。第二个目的具有不大严格的特点。它意味着卡诺确实在他的论文中完全预料到了定义热的两个历史上的方法：将热和热质（即熵）等同起来（正象布莱克和卡诺已经做的那样），或把热作为“能量形式”来处理（正象能量守恒定律的发现者们所做的那样）。虽然不能否定对卡诺的文章可以用这种方法来解释，但仍然难以使人确信，卡诺当时真正意识到有大量推论需要用到他的理论。如果假定卡诺是受到强烈的物理直觉的引导而不是完全靠领会他所有的结论，他的科学地位当然不会受到损害。分清这两个不同的目的，可以使我们容易接受应该很久以来一直被接受的事实，即卡伦德敏锐地把熵和热质等同起来是一个确凿无疑的科学真理。

致谢

我对格拉布纳（Ludwig Grabner）博士在将此文翻译为英文时所做出的重要贡献表示衷心的感谢。

参考文献

- Black J 1803 *Lectures on the Elements of Chemistry* ed. J Robison Edinburgh
- Carnot S 1824 *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propre à développer cette puissance* Paris (English, paper 1 of “The Second Law of Thermodynamics” ed. J Kestin. *Benchmark Papers on Energy* Vol V (Stroudsburg, Pa: Dowden, Hutchinson and Ross)
- Clapeyron E 1834 *J. de l'Ecole Polytechnique* **14**
- Clausius R 1864 *Die mechanische Wärmethorie* 3. Aufl. Braunschweig Engl. transl. W R Browne 1879 (London: Macmillan)
- Dulong P L and Petit A T 1817 *Ann. Chim.* **VII**
- Falk G 1968 *Theoretische Physik II Allgemeine Dynamik, Thermodynamik IIa Aufgaben.* Heidelberger Taschenbücher, Bd. 27 und 28 (Berlin: Springer-Verlag)
- Falk G and Herrmann F 1981 *Neue Physik, Das Energiebuch* (Hannover: Schroedel-Verlag)
- Falk G, Herrmann F and Schmid G B 1983 *Am. J. Phys.* **51** 1074
- Falk G and Ruppel W 1976 *Energie und Entropie* Kap. VI and VII, (Berlin:

Springer-Verlag)

Gay-Lussac J L 1807 *Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil*
I (Paris: Société d'Arcueil)

Gibbs J W 1961 *The Scientific Papers*, Vol. I, (New York: Dover) pp. 100-15

Herrmann F 1979 *Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts* Heft 3
(Hannover: Schroedel-Verlag)

Job G 1972 *Neudarstellung der Wärmelehre — die Entropie als Wärme*
(Frankfurt-am-Main: Akademische Verlagsgesellschaft)

Lavoisier A and de Laplace P S 1780-4 *Histoire de l'Académie Royale des*
Sciences pp. 355-408

Mach E 1919 *Die Principien der Wärmelehre—Historisch-kritisch entwickelt* 3
Aufl. (Leipzig: Barth)

Poisson S D 1823 *Ann. Chim. Phys.*

Schreber K 1926 *Ostwalds Klassiker* **216** 41

Thomson W 1848 *Phil. Mag.* 33 313

—1849. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh* **16** 541

Entropy, a resurrection of caloric - a look at the history of thermodynamics

G. Falk

Institut für Didaktik der Physik, Universität Karlsruhe, Kaiserstrasse 12, 7500
Karlsruhe 1, Germany

Abstract: The entropy introduced into physics by Clausius was, contrary to general belief, not a new physical quantity but the reconstruction of the “quantity of heat” conceived about one hundred years earlier by the Scottish chemist Black. The same quantity was also used under the name “calorique” by Carnot in his work which laid the foundations of thermodynamics. That entropy and Black’s “quantity of heat” are only two names for the same physical quantity is not only of historical interest but is of significance to the teaching of thermodynamics as well. It asserts that entropy can be visualized as a kind of substance which obeys “half a conservation theorem”: it

can be created but not destroyed.

Key words: entropy; caloric; quantity of heat; substance-like quantity

[陈敏华 2020 年译自 *Eur. J. Phys.* **6** (1985) 108-115; 2020 年 1 月 20 日, 绍兴]