

学术研讨论文选登

查理定律与盖·吕萨克定律的历史探究

孙雨菲 毛婧一 秦思学 张学锋

(重庆大学物理学院物理学系, 重庆 401331)

摘 要 查理(Jacques Alexandre César Charles)是法国著名的发明家、科学家和热气球驾驶员,是热气球发展史上的传奇人物。盖·吕萨克(Joseph Louis Gay-Lussac)是法国著名的化学家和物理学家,与查理一样,是热气球和气体定律发展的先驱。两人都为气体定律的发展作出了极大的贡献,然而以两位科学家的名字命名的这两条定律却总是被混淆。本文通过介绍查理定律与盖·吕萨克定律的发展由来、命名原因以及实验过程来理清历史脉络,去伪存真。

关键词 查理定律;盖·吕萨克定律;物理学史

THE HISTORIC RE-THINKING OF THE CHARLES'S LAW AND GAY-LUSSAC'S LAW

SUN Yufei MAO Jingyi QIN Sixue ZHANG Xuefeng

(College of Physics, Chongqing University, Chongqing 401331)

Abstract Charles is a distinguished French inventor, scientist and balloon pilot, a legend in the history of balloon development. The famous French chemist and physicist Gay-Lussac, similarly as Charles, is a pioneer in the development of hot air balloons and gas laws. Both of them contributed significantly to the creation and development of gas laws. However, the Charles's law and Gay-Lussac's law are always confused in the elementary education stage. This article mainly introduces the origin, development and naming of Charles's law and Gay-Lussac's law, and explains why they are confused.

Key words Charles's law; Gay-Lussac's law; history of physics

气体状态与压强、温度和体积的关系通常作为热力学的开篇讨论。在人教版普通高中物理选修课本第三册第二章《气体、固体和液体》第三节气体的等压变化和等容变化中,对于查理定律表述如下:一定质量的某种气体,在体积不变的情况下,压强 p 与热力学温度成正比。对于盖·吕萨克定律表述为:一定质量的某种气体,在压强不变

的情况下,其体积 V 与热力学温度 T 成正比^[1]。

而在 P. E. Tippens 法文版普通物理教材《Física》中^[2],关于查理定律有以下描述:“首位通过实验证明体积与温度之间直接比例关系的是雅克·查理。其表述如下:当气体样品的质量和压强保持恒定时,其开尔文温度与体积成正比。”盖·吕萨克定律则表述为:“当气体样品的体积保

收稿日期: 2023-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(12147102),教育部高等学校教指委高等学校热学课程教学研究项目(JZW-21-RX-03);重庆市教育委员会高等教育教学改革研究项目(223020);研究生教改项目(yjg213002,yjg213008)。

通讯作者: 张学锋,男,教授,研究方向为普通物理专业教学改革研究和量子多体理论研究,zhangxf@cqu.edu.cn。

引文格式: 孙雨菲,毛婧一,秦思学,等. 查理定律与盖·吕萨克定律的历史探究[J]. 物理与工程,2023,33(4):41-46.

Cite this article: SUN Y F, MAO J Y, QIN S X, et al. The historic re-thinking of the Charles's Law and Gay-Lussac's Law[J]. Physics and Engineering, 2023, 33(4): 41-46. (in Chinese)

持恒定时,该气体的压强与开尔文温度成正比。”查理定律和盖·吕萨克定律对热力学定律的引入至关重要^[3,4],并且有助于直观阐释分子运动、建立微观与宏观的联系。事实上,基于这些定律所凝练出的理想气体模型不仅是热力学的里程碑,也是整个物理学发展的一座丰碑。

对于这两条重要的定律,国内高校教材却往往一笔带过、张冠李戴、甚至波及至中学课本——在1988年《关于盖吕萨克和查理定律的提法种种》一文中有过简单的梳理^[5],并未受到关注。本文旨在通过梳理历史过程,追溯其命名缘由,从而一方面帮助教师和同学理清物理概念,另一方面希望激发读者对于科学精神的思考。

1 两个定律的产生背景

气体定律的诞生可追溯至1643年意大利物理学家托里切利(E. Torricelli)发明水银气压计^[6]。1783年6月4日蒙特哥菲尔(Montgolfier)兄弟发明第一个高空热气球,引发社会各界对热气球的关注,因而17世纪到18世纪也成为气体定律飞速发展的阶段,科学家通过实验逐渐建立起气体宏观物理量之间的关系。到18世纪末19世纪初,作家Horace Walpole甚至创造了“Balloomania”这个词,用于描述当时风靡全国的热气球狂潮^[7,8],预示着一场科学的革命。

2 查理定律的诞生与命名

查理(1746—1823年)是法国当时著名的发明家兼热气球爱好者。早在1662年,爱尔兰科学家玻意耳(Robert Boyle)就提出了**玻意耳定律**:在定量定温的封闭系统中,理想气体的体积与气体的压强成反比。1766年,英国科学家卡文迪许(Henry Cavendish)发现当某些酸与某些金属反应后会产生氢气。随后在1781年,意大利科学家卡瓦洛(Tiberius Cavallo)在论文《Treatise on the Nature and Properties of Air》中对氢气的性质展开了一系列的实验研究^[8]。

在学习了卡文迪许和卡瓦洛等人的工作后,查理于1783年8月23日,在如今埃菲尔铁塔所在地发射了世界上第一个以氢气作为提升剂的热气球。考虑到氢气的制备过程缓慢且危险,而热

空气虽然安全易收集,却存在着升力小于氢气,且容易变冷的问题。科学家们迫切需要探索更持久的热空气,还需要考虑气体的温度随高度的变化、体积随温度和压强的变化等。查理随后开始潜心研究气体定律。根据盖·吕萨克在1802年《化学年鉴》中发表的文章《气体与水蒸气膨胀速率的研究》^[3,4]中记载:“查理使用气压计作为实验仪器,将实验气体封闭在气压计的储液器中。在0℃,汞柱的高度为28英寸。将整个气压计浸没在沸水中后,汞柱上升”^[3,4]。可惜查理并未发表此研究成果。

同时期的盖·吕萨克也对气体定律产生了浓厚的兴趣。当他以优异的理论成绩和卓越的实验能力从大学毕业后,被推荐为法国化学家兼气球调研协会会员贝托莱(Claude Louis Berthollet)的科研助理。1801—1802年间,在导师的鼓励下,盖·吕萨克开始独立科研。早在18世纪初,温度计的发明者阿蒙顿(Guillaume Amontons)就发现了空气受热膨胀的现象。1789年,L. B. G. Morveau和C. A. P. Duvernois出版了《论空气与其他气体的受热膨胀》,以梳理记录这些结论。盖·吕萨克敏锐地察觉到文章中实验数据不精准。他曾评论道:“多年来,物理学家一直忙于研究气体的膨胀问题。然而研究结果却总是差异巨大”^[3,4]。

盖·吕萨克发现之前的实验者缺乏考虑水对实验结果的影响。其实验装置并不完全干燥,使得温度升高时装置内的水蒸气增加测量体积。且部分气体溶于水,从而减小测量体积,产生误差。他吸取前人教训,着手一系列改进实验,以检验《论空气与其他气体的受热膨胀》一文中的结论。与此同时,英国的著名科学家道尔顿(John Dalton)也开始着手重新开展验证实验。此项研究在英国和法国同时进行,并最终几乎在同一时期得出结论,相较于道尔顿,盖·吕萨克的实验数据更加精确,关于实验过程的记录也更加专业。

为了得到干燥的烧瓶和试管,盖·吕萨克设计了以下三个步骤:“如果烧瓶明显是湿的,我会先用滤纸擦干;再通过加热蒸发可能仍存在的一些水分;之后我借助连接着玻璃导管的风箱,将气流吹进烧瓶中排出蒸汽。重复多次上述操作,烧瓶和试管会变得非常干燥”^[3,4]。盖·吕萨克的实验极具有开创新与严谨性,简单介绍如下^[3,4]:

如图1所示,装置I收集气体。将实验气体

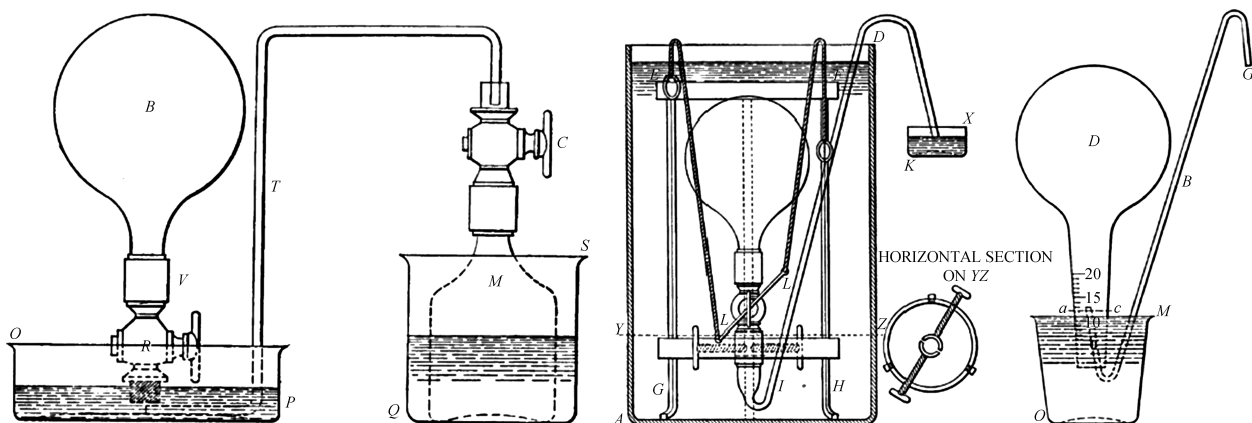


图1 记录于盖·吕萨克《气体与水蒸气膨胀速率的研究》中的实验仪器 I, II, III (左, 中, 右)^[3]

充入钟形玻璃罩 M , 并浸泡在水浴池 QS 中, 旋塞 C 、 R 控制开闭。打开旋塞后气体充入真空的圆底烧瓶 B 中, 为确保仪器的密闭性, B 开口浸泡在汞浴池 OP 中。当收集满实验气体后, 关闭旋塞, 将仪器 B 和 V 接入到实验仪器 II 中, 其中 V 是铁制的旋塞, 可以与弯管 ID 连接。

实验装置 II 气瓶固定在圆柱形的铁笼 $EF-GH$ 上, 将其浸泡在铜制的水浴池 AD 中。为隔绝外界空气, 将弯管 ID 的末端浸泡在汞浴池 KX 中。 LL 杠杆的设计非常精妙, 它与两端的绳索连接, 通过控制绳索实现旋塞的开闭。之后盖·吕萨克将装置水浴加热至 10°C , 并迅速打开和关闭旋塞。气体在受热膨胀下会迅速从烧瓶 B 中流出并将弯管 ID 中的大气排出。当温度上升至 40°C 时, 弯管中就不再有大气。在进行充分加热后 (大约 $15\sim 20$ 分钟), 该装置中所有的仪器和内部气体都可以达到相同的温度。此时打开旋塞并将弯管 ID 的末端移出汞浴池 KX , 待实验气体与大气的压强达到平衡后关闭旋塞, 这时将装有实验气体的圆底烧瓶取出并放入冰水混合物中降温。经过足够长的时间后, 气体与冰水混合物达到相同温度, 再将圆底烧瓶放入水中并打开旋塞。由于圆底烧瓶中的气体减少, 水会进入到烧瓶中, 当达到平衡时烧瓶中的水的体积与受热被排出的气体体积相同。擦干圆底烧瓶表面的水后, 通过比较充满水的圆底烧瓶重量和实验后的重量计算水的体积, 以及被排出烧瓶的气体体积。

此外, 盖·吕萨克还描述了另一种简单的实验方法 (实验装置 III)。

排除所有的误差来源后, 盖·吕萨克设定处于

冰水混合物温度下的大气体积为 100, 加热至沸水温度后, 记录最后的体积。经过 6 次实验他得到的结果: 137.40、137.61、137.44、137.55、137.48 和 137.57。平均值接近于 137.50。若将从冰水混合物的温度到沸水温度分为 100 等份, 可以发现温度每升高 1 度, 体积的变化是初始体积的 $\frac{137.50-100}{100\times 100}$ 倍, 这个膨胀系数被盖·吕萨克写为 $\frac{1}{266.66}$ 。他的这一发现也可以记作: $V=V_0\left(1+\frac{t}{266.66}\right)$, 其中 V 为加热后的体积, V_0 为初始体积, t 为温度变化。

在研究了大气的受热膨胀后, 盖·吕萨克转向更多类型的气体, 见图 2。

Between the temperature of melting ice and that of boiling water, 100 parts of	Suffer an increase of	Differences
Atmospheric air	37.50 parts	
Hydrogen gas	37.52	+0.02
Oxygen gas	37.48	-0.02
Nitrogen gas	37.49	-0.01

图2 记录于盖·吕萨克《气体与水蒸气膨胀速率的研究》中的实验数据 I^[3]。

根据图 2 中的实验数据, 盖·吕萨克在文章中写道: “大气、氧气、氢气和氮气从融冰的温度到沸水的温度之间膨胀到相同的程度”^[3,4]。为了验证大气与其他可溶于水的气体的膨胀系数相同, 盖·吕萨克进行了验证实验 (见图 3), 左边试管充碳酸、盐酸、亚硫酸、一氧化二氮或氨气等气体, 右边试管中充大气, 并将它们同时放于含水银的盆 AC 中。同时对两个试管中的气体加热, 观察气体

的膨胀,从而验证两者的气体膨胀率是否相同。盖·吕萨克在他的文章中记录道:“无论我多么仔细地观察,我从未发现任何不同,两个试管中气体总是同时膨胀至同一个刻度”^[3,4]。

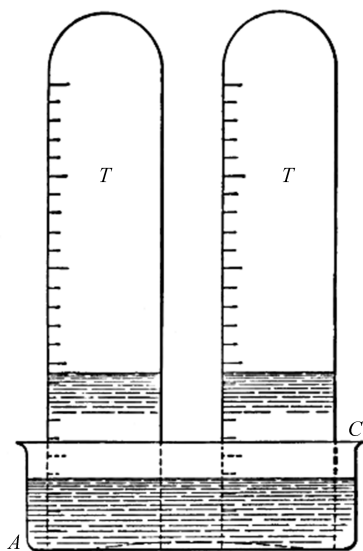


图3 记录于盖·吕萨克《气体与水蒸气膨胀速率的研究》中的实验仪器IV^[3]

盖·吕萨克还对乙醚蒸汽进行实验,与大气进行比照,发现乙醚蒸汽与大气的膨胀率也相同。总结以上实验,盖·吕萨克得出了两条结论:“1. 所有气体以及所有蒸汽,无论密度或者水溶性的差异,在加热至相同温度下的膨胀程度相同;2. 对于永久性气体,如果将冰水混合物温度到沸水温度区间划分为100等份,体积变化是初始体积的

$\frac{100}{266.66}$ ”^[3,4]。盖·吕萨克测得的气体膨胀系数

$\frac{1}{266.66}$ 非常接近标准值 $\frac{1}{273.15}$ 。通过将公式 $V =$

$V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15}\right)$ 进行变形,就能得到关系式: $\frac{V}{V_0} =$

$\frac{T}{T_0}$ 。需要强调的是,同时期道尔顿的结果与盖·

吕萨克大相径庭。杜隆(Dulong)和佩蒂特(Petit)曾指出:“盖·吕萨克先生的实验证明,对于温度的等量增加,气体膨胀体积是恒定的。相反,道尔顿先生认为,对于温度的每次等量增加,气体膨胀体积与前一个温度区间的膨胀体积保持恒定比例”^[9]。

1802年盖·吕萨克发表了自己的研究成果^[3],他在论文中承认参考查理的工作。他写道:“尽管我发现了氧气、氮气、氢气、二氧化碳、大气等多种气体从0~80℃的膨胀程度相同。然而早在15年前,查理就注意到了气体存在这种性质,只是并未发表,而我很碰巧地知道这些成果”^[3,4]。

盖·吕萨克非常敬佩他的同胞查理,认为查理不应该因实验结果未发表而被历史遗忘。所以最终盖·吕萨克将此定律命名为查理定律。有时,该定律也被叫做查理-盖·吕萨克定律,而国内的一些资料会直接简称为盖·吕萨克定律。

事实上,在查理和盖·吕萨克之前,早在1708年,英国科学家豪克斯比(Francis Hauksbee)也独立的发现了这个规律^[10]。豪克斯比的实验结果发现在压强不变的情况下,温度与体积成正比的这一事实。但是由于英法两国在那个年代的学术交流不深,盖·吕萨克并没有注意到豪克斯比的成果(见图4)。

3 盖·吕萨克定律的诞生与命名

1805年,盖·吕萨克开始着重观测压力、温度和湿度的关系。在向法国大学写的信里,洪堡评价道:“借此这个机会请阁下注意这位朋友[盖·吕萨克],他在精确测量方面具有杰出的功绩,兼具谦虚、纯粹的习惯和勇气,这些特质都激发和维持着他的研究”^[9]。

盖·吕萨克与洪堡在研究氢气与氧气燃烧反

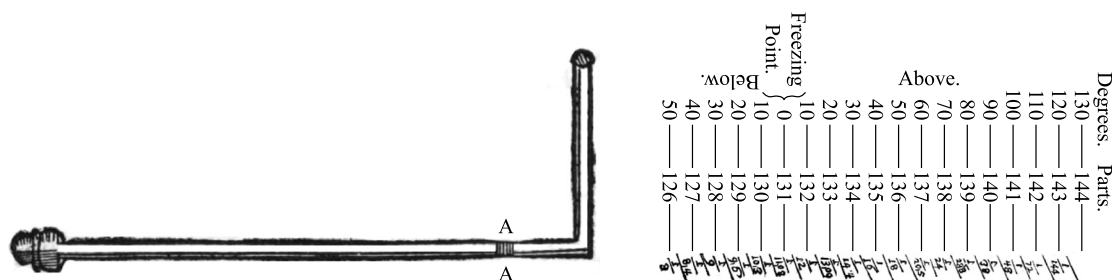


图4 记录于豪克斯比论文中的实验仪器(左)和实验数据(右)^[10]

时应注意到,当氧气与氢气以超过 10 : 1 的比例混合时,两种气体不能完全结合在一起。当选择与氧气化学性质相差巨大的氮气替代过量氧气时,对氧气与氢气的结合同样具有抑制效果。盖·吕萨克将这一现象归因于掺入气体会吸收热量,使得容器中的温度降低到燃烧所需温度以下,且不同气体的吸热效果相同。于是他提出了猜想:“人们都自然地倾向于概括,我们(至少特别是我)保留了这样一种观点,即所有的气体都具有相同的热容。在探究气体比热的过程中,盖·吕萨克发现了盖·吕萨克定律”^[11,12]。

在盖·吕萨克以往研究中已经得出所有气体在受热会均等膨胀,而已知气体所占的体积与压缩它们的重量成反比,所以盖·吕萨克与道尔顿一致认为若将气体置于相同的条件下,然后将施加在它们上的压力降低相同的量,从温度的变化可以看出它们是否有相同热容量。为了验证这一猜想,盖·吕萨克准备了两个 12 升、含两个开口的烧瓶。一个开口装旋塞,另一个开口装精确度为百分之一度的酒精温度计。为避免水分影响,每个烧瓶中放入干燥的氯化钙。在确保仪器的密闭性后,将两个烧瓶抽真空,其中一个烧瓶中充入实验气体。大约 12 小时后,用一根铅管连接两个烧瓶,打开旋塞使实验气体流入空瓶中达到平衡。在平衡过程中,盖·吕萨克详细记录了温度计的变化。为作区分,盖·吕萨克将装有实验气体的烧瓶记作 1 号烧瓶,将另一空烧瓶记作 2 号烧瓶。当打开旋塞后,1 号烧瓶的气体压强变为原来的 $1/2$ 。若再把 2 号烧瓶抽真空后再进行相同操作将 1 号烧瓶与 2 号烧瓶连接,那么 1 号烧瓶中的气体压强变为原来的 $1/4$ 。盖·吕萨克在常压、 $1/2$ 大气压和 $1/4$ 大气压下对空气进行实验后得到了如下的实验数据(见图 5)。

DENSITÉ DE L'AIR exprimée par le baromètre.	FROID PRODUIT dans le ballon n° 1.	Chaleur produite dans le ballon n° 2.
0 ^m , 76...	0°, 61...	0°, 58...
0 ^m , 38...	0°, 34...	0°, 34...
0 ^m , 19...	0°, 20...	0°, 20...

图 5 盖·吕萨克气体膨胀的实验数据。图中第一列为通过气压计测量的气体密度;第二列为 1 号烧瓶中气体降低的温度;第三列为 2 号烧瓶中气体升高的温度^[11]。

通过比较两个烧瓶中的温度变化盖·吕萨克发现,除了第一组实验中 1 号烧瓶降低的温度与 2 号烧瓶升高的温度不尽相同,第二组和第三组都是相同的。关于这一现象,盖·吕萨克认为:“第一组实验误差足够小到可以忽略的情况下,我们发现两个烧瓶的温度变化完全相等”^[11,12]。

在这个实验中,盖·吕萨克第一次得出结论:“将两个特定的容器连在一起,一个是空的,另一个充满气体,那么每个容器中气体的温度变化彼此相等”^[11]。这一结论对于后来的能量守恒定律发展具有非常重要的历史意义,由于盖·吕萨克的著作没有被翻译成英文让更多科学家读到,直到 1845 年焦耳(Joule)才又重新独立地发现了这一事实^[9]。

除此之外,盖·吕萨克还发现:“当空气凝结或膨胀时,其温度变化很可能与其密度变化成正比”^[11]。在盖·吕萨克的实验中,气体的密度是由气压计测量,这个结果也被解释为在恒定体积下,气体温度的变化与其施加到真空的压强成正比。虽然盖·吕萨克研究的重点不在于此,但他确实在实验中发现过这条定律,被命名为盖·吕萨克定律。

类似于查理定律,法国科学家纪尧姆·阿蒙顿(Guillaume Amontons)早在 1699 年就发现关于在恒定体积下,气体压强与温度的关系这一问题。^[13-15]同年阿蒙顿还研究了摩擦定律,发表了利用热空气膨胀制造新型热机等论文,因此这些成果在当时的法国更被人熟知,以至于他的关于气体压强与温度关系的研究总是被人忽视。即便如此,盖·吕萨克定律偶尔也会被叫做阿蒙顿定律。

4 结语

百年前,人们普遍对乘坐热气球产生恐惧,它将人类的身体与地球分离。但是查理和盖·吕萨克为了探索自然,勇敢无畏地登上热气球。查理曾在报告中写道:“落日为我独自升起,用它的光芒为气球镀上一层金光,我看见大自然其余的部分都陷入了阴影。我沉迷于高空中的难以言喻的喜悦和沉思的狂喜”^[8]。对于科学家最大的尊重莫过于尊重历史。关于查理定律和盖·吕萨克定律混淆的问题不仅出现在高等教育课本中,连带

着中学课本也出现相同的错误^[1],更不必说网络内容。借以此文,希望可以將这一混淆改过。

参 考 文 献

- [1] 物理选择性必修第三册[M]. 北京:人民教育出版社,2019: 26-28.
- [2] TIPPENS P E. Physics 7th edition[M]. McGraw-Hill Education 2005: 383;388.
- [3] GAY-LUSSAC J L. Recherches sur la dilatation des gaz et des vapeurs[J]. Proceedings of the Annales de chimie, 1802(43): 137.
- [4] RANDALL W W. The expansion of gases by heat: Memoirs by Dalton, Gay-Lussac, Regnault and Chappuis [M]. New York: Ameecan Book Company, 1902.
- [5] 张学龙. 关于盖吕萨克和查理定律的提法种种[J]. 玉溪师范学院学报,1988 (4): 62
- [6] Gillispie, C C, (1960). The edge of objectivity: An essay in the history of scientific ideas [M]. Princeton University Press. 1960: 100-100;doi: 10.2307/j.ctvc779t6
- [7] DAVIS T. Lighter Than Air[M]. The Johns Hopkins University Press. 2009.
- [8] 理查德·霍姆斯. 好奇年代:英国科学浪漫史[M]三联书店, 2020.
- [9] CROSLAND M. Gay-Lussac: Scientist and Bourgeois[M]. Cambridge University Press, 1978.
- [10] HAUKSBEER F. An account of an experiment touching the different densities of the air, from the greatest natural heat, to the greatest natural cold in this climate[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1708.
- [11] GAY-LUSSAC J L. Premier essai pour déterminer les variations de température qu'éprouvent les gaz en changeant de densité, et considérations sur leur capacité pour le calorique[J]. Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, 1807.
- [12] MAGIE W F. A source book in physics[M]. Harvard University Press, 1935.
- [13] ASIMOV I. Motion, sound and heat[M]. New American Library, 1969.
- [14] AMONTONS. Moyen de substituer commodement l'action du feu, a la force des hommes et des cheveaux pour mouvoir les machines[J]. Histoire de l'Académie royale des sciences, 1699.
- [15] JOHN MARTYN E C. The philosophical history and memoirs of the Royal Academy of Sciences at Paris[M]. London: Knapton, 1742.