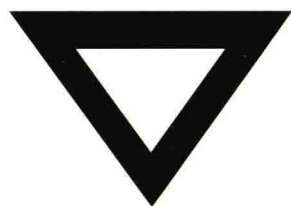


国家科技进步奖获奖丛书

物理改变世界



修订版

溯源探幽

熵的世界

The World of Entropy

$$S = k \log W$$

时间之矢构成熵永恒的主题。人文知识分子不懂热力学第二定律，就好像科学家未读过莎士比亚一样令人遗憾。

冯 端 冯少彤 著



科学出版社

国家科技进步奖获奖丛书

物理改变世界



修订版

溯源探幽

熵的世界

The World of Entropy

$$S = k \log W$$

冯 端 冯少彤 著

科学出版社

北 京

图书在版编目 (CIP) 数据

溯源探幽：熵的世界 / 冯端，冯少彤著. —北京：科学出版社，2016.4

(物理改变世界)

ISBN 978-7-03-047725-5

I. ①溯… II. ①冯… ②冯… III. ①熵—普及读物
IV. ①O414.11-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 050619 号

责任编辑：姜淑华 侯俊琳 田慧莹 / 责任校对：李 影

责任印制：徐晓晨 / 整体设计：黄华斌

联系电话：010-64035853

E-mail: houjunlin@mail.sciencep.com

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 4 月第 二 版 开本：720×1000 B5

2016 年 4 月第一次印刷 印张：15 3/4 插页：4

字数：203 000

定价：38.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

丛书修订版前言

“物理改变世界”丛书由冯端、郝柏林、于渌、陆埏、章立源等著名物理学家精心创作，2005年7月出版后受到社会各界广泛好评，并于2007年一举荣获国家科学技术进步奖，帮助我社首次获此殊荣。丛书还多次重印，在海内外产生了广泛的影响，成为双效益科普图书的典范。

物理学是最重要的基础科学，诸多物理学成就极大地丰富了人们对世界的认知，有力地推动了人类文明的进步和经济社会的发展。丛书将物理学知识与历史、艺术、思想及科学精神融会贯通，受到科技工作者和大众读者的高度评价，近年库存不足后有不少读者通过各种方式表达了对再版的期待。

在各位作者的大力支持下，本次再版对部分内容进行了更新和修订，丛书在内容和形式上都更加完善，也能更好地传承这些物理学大师博学厚德、严谨求真的精神，希望有越来越多的年轻人热爱科学，努力用科学改变世界，创造人类更加美好的未来。

同时，我们也以此纪念和告慰已经离开我们的陆埏院士。

编者

2016年3月

丛 书 序

20 世纪是科技创新的世纪。

20 世纪上叶，物理界出现了前所未见的观念和思潮，为现代科学的发展打下了坚实的基础。接着，一波又一波的科技突破，全面改造了经济、文化和社会，把世界推进了崭新的时代。进入 21 世纪，科技发展的势头有增无减，无穷尽的新知识正在静候着青年们去追求、发现和运用。

早在 1978 年——我国改革开放起步之际，一些老一辈的物理学家就看到“科教兴国”的必然性。他们深知科技力量的建立必须来自各方各面，不能单靠少数精英。再说，精英本身产生于高素质的温床。群众的知识面要广、教育水平高，才会不断出现拔尖的人才。科普读物的重要性不言而喻。“物理学基础知识丛书”的编辑和出版，是在这种共识下发动的。当时在一群老前辈跟前还是“小伙子”的我，虽然身在美国，但是经常回来与科学院的同事们交往、切磋，感受到老前辈们高尚的风格和无私的热情，也就斗胆参加了他们的队伍。

一瞬间，27 年就这样过去了。这 27 年来，我国出现了惊人的、可喜的变迁，用“天翻地覆”来形容，并不过甚。虽然老一辈的物理学家已经退的退了、走的走了，他们当时的共识却深入人心。科学的地位在很多领域里达到了高峰；科普的重要性更加显著。可是在新的经济形势下，愿意投入心血撰写科普读物的在职教授专家，看来反而少了。或许“物理改变世界”这套修订再版的丛书，能够为青年学子和社会人士——包括政界、工商界、文化界的决策层——提供一

些扎实而有趣的参考读物，重燃科普的当年火头。

2005年是“世界物理年”。低头想想，我们这个13亿人口的大国，为现代物理所做的贡献，实在不算很多。归根结底还是群众的科学底子太薄；而经济起飞当前，不少有识之士又过分急功近利。或许在这当儿发行一些高质量的科普读物能够加强公众对物理的认识，从而激励对基础科学的热情。

这一次在“物理改变世界”名下发行的5本书，是编辑们从22种“物理学基础知识丛书”里精选出来的，可以说是代表了“物理学基础知识丛书”作者和编委的心声。于渌、郝柏林、冯端、陆埏等都是当年常见的好朋友。见其文如见其人，我在急促期待中再次阅读了他们的大作，重温了多年来给行政工作淹没几尽的物理知识。

这一批应该只是个开端。但愿“物理改变世界”得到年轻一代的支持、推动和参与，在为国为民为专业的情怀下，书种越出越多，内容越写越好。

吴家玮

香港科技大学创校校长

2005年6月

前 言

熵是一个极其重要的物理量，但却又以其难懂而闻名于世。克劳修斯于 1865 年首先引入它，用来定量地阐明热力学第二定律。正如克劳修斯本人所说的：“在头脑中掌握第二定律要比第一定律困难得多。”这样，他从明确地表述第二定律到正式引入熵的概念，足足经历了 15 个春秋。后来，玻耳兹曼于 1872 年推导了玻耳兹曼方程式和 H 定理；于 1877 年隐指了玻耳兹曼关系式，赋予了熵的统计解释，大大地丰富了它的物理内涵，明确了它的应用范围。到 1929 年，西拉德又发现了熵与信息的关系，揭示了熵含意的新层次，进一步扩大了熵的应用面。1958 年，柯耳莫古洛夫又将动力学熵的概念引入了非线性动力学之中，成为处理复杂性问题的一个工具。目前，不仅在自然科学与工程技术的许多领域，如物理学、化学、生物学、信息科学与工程、动力工程及制冷工程等，会遇到熵的踪迹，就是在社会科学甚至人文科学的书籍与文章中，也经常会碰见熵这一名词。英国作家史诺 (C.P.Snow) 在他的有关《两种文化》的两次演讲中都曾经谈及：人文知识分子不懂热力学第二定律，就好像科学家未读过莎士比亚一样令人遗憾。他还说：“这个定律是一个最深刻、最普遍的定律。它有着自身忧郁的美，像所有重要的科学定律一样，引起人们的崇敬之情。”由于熵的概念比较抽象隐晦，它既广泛地为人们所应用，也就难免不为有些人所滥用。我们撰写本书的目的就在于，用通俗易懂的语言来向广大读者介绍熵的概念，而在坚持科学性上却毫不含糊，力求正确无误。讲述的内容也大体依循了历史发展的顺序：头两章介绍了第二定律在热力学中的地位以及在热力学范围内熵的含意；第三、四两章着重讨论了熵在统计

物理学及分子动力论中的意义，给予熵以概率论的诠释，并通过有序无序相变的事例阐述了熵在物相转变中所起的作用，除了通常固体中的问题外，也说明了熵在软物质中的独特作用；第五、六章讨论了熵在非平衡态中的作用，深入探讨了熵作为时间之矢的问题；在第七、八两章中，重点讨论了低温技术、低温物理和热力学第三定律，也介绍了量子统计及一些低熵相的物理本质；然后，在第九章中引入麦克斯韦妖，用来阐述熵与信息的关系、熵在信息论和生物遗传中的意义；最后一章讨论了一些与熵有关但至今尚未完全解决的问题，强调了动力学、统计力学与热力学之间的相互关系和密切联系，以及非线性动力学的发展带来的新的洞见和挑战，用以说明对熵的某些研究直到今天还有其现实意义。至于有不少人将熵的概念应用于社会科学，乃至人文科学之中，一般采用隐喻类比的方法，缺乏严格的科学性，本书就略而不论。

本书是1991年冯端与冯步云所撰写的《熵》这本书的修改版。在保持原书基本框架的基础上，尽可能增补一些新的内容。例如本书的第四章就是原书所没有的，除了较传统的问题之外，还着重讨论了软物质科学研究带来的新问题，如熵致相变与熵致形变，乃至蛋白质分子的折叠问题；在第七章中增补了有关激光致冷的原理与技术的介绍；第八章增加了关于玻色-爱因斯坦凝聚的介绍，并对超流性与超导性的介绍进行了改写；对第十章也进行了较大幅度的改写，更加充分地论述了动力学与统计力学的关系，阐述了可逆的动力学规律与不可逆的非平衡态统计力学之间的矛盾是如何化解的。

本书在撰写过程中，与陆埏教授进行了有益的讨论；承赵凯华教授提供玻耳兹曼墓碑的照片，王义道教授和陈涌教授提供参考资料，朱竹青先生绘制了部分插图，特此致谢！

由于书中谈论的问题范围广泛，涉及众多的学科和技术领域。因此，在叙述中难免出现这样或那样的错误，而且在讨论中必然会

流露出我们对某些问题所持的观点，这也可能是有争议的。所以我们殷切希望广大读者和有关领域的专家对本书给予批评和指正。

冯 端 冯少彤

2004年12月

目 录

丛书修订版前言 / i

丛书序 / iii

前言 / v

第一章 缘起——蒸汽机带来的学问 / 1

来自实践——瓦特与蒸汽机 / 2

当务之急——提高蒸汽机效率 / 3

理想化入手——卡诺的贡献 / 5

放之四海皆准——能量守恒 / 9

走向绝对——热力学温度 / 13

又一美妙的幻想——第二类永动机之梦 / 16

应运而生——热力学第二定律 / 18

谈非论是——“不可能性”的正面价值 / 21

第二章 “天将降大任于是人也”——熵的亮相 / 23

石破天惊——一个概念的诞生 / 24

殊途同归——再谈几种说法的等效性 / 29

天道盈亏——熵恒增=能贬值 / 29

极大与极小——平衡判据 / 32

概念的拓展——化学势与复相平衡 / 34

“推敲”平衡——稳定与否? / 36

“冬季为什么要生火?”——耐人寻味 / 38

第三章 $S=k\log W$ ——墓碑上的公式 / 41

- 剑手与雄牛的决斗——学术之争 / 42
- 不朽的丰碑——“写下这些记号的，难道是一位凡人吗？” / 43
- 寓理于娱——棋盘游戏 / 45
- 黑白混淆——吉布斯佯谬 / 51
- 底蕴之所在——系统混乱度的度量 / 52
- 溯流寻源——玻耳兹曼统计 / 54
- 夹缝里的文章——涨落 / 57

第四章 无序对有序——熵与能之间的较量 / 63

- 黑白交错——有序乎？无序乎？ / 63
- 概念落实——序的转变 / 64
- 寻根溯源——能与熵的较量 / 68
- 从阳刚到阴柔——走进软物质的世界 / 70
- 大师的洞见——熵致有序 / 75
- 弹性与高弹性——键力与“熵力”的比照 / 78
- 蛋白质分子的折叠——熵与能的交缠 / 82

第五章 时间之矢——趋近平衡 / 85

- 开启演化之门——不可逆性 / 85
- 近水楼台——近平衡区的热力学 / 88
- 跨越时代的杰作——玻耳兹曼方程 / 91
- 逆其意而道之—— H 定理 / 95
- “速度反演”——对 H 定理的诘难 / 97
- “复现始态”——对 H 定理的另一诘难 / 99
- 分析与澄清——罐子游戏 / 101

第六章 再谈时间之矢——远离平衡 / 104

视野扩展——表观上的差异 / 104

海阔天空——开放的世界 / 105

被忽略的问题——奇妙的对流 / 110

“蝴蝶效应”？——气象的可预测性 / 114

振荡之玄机——有趣的“化学钟” / 118

生命是什么？——值得深思的问题 / 122

不解的疑团——“热寂”之谜 / 126

第七章 “零”的追求——向绝对零度的逼近 / 131

“永久气体”——神话的破灭 / 131

从理想到实际——一篇博士论文的贡献 / 134

多孔塞的妙用——节流致冷 / 137

结束与开始——氮的液化 / 139

八仙过海——致冷奇招 / 142

“熵”中看“光”——独辟蹊径 / 146

异军突起——激光致冷 / 148

艰辛的历程——创世界纪录 / 155

第八章 琼楼玉宇，高处不胜寒——奇妙的低熵世界 / 159

登场亮相——热力学第三定律 / 159

舞台背后——导向量子世界 / 161

“芝麻开门”——量子论的诞生 / 164

改弦易辙——量子统计 / 167

理想成真——量子气体的凝聚 / 171

世纪疑谜——超导性与超流性 / 176

空中楼阁——负温度 / 183

第九章 妖精的启示——熵与信息 / 188

别出心裁——麦克斯韦妖 / 188

降妖伏魔——各显神通 / 191

不可或缺——信息 / 194

天作之合——信息与熵 / 197

待价而沽——信息与能 / 199

代代相传——信息与生命 / 201

谁执牛耳？——能熵之争 / 206

第十章 尚未了结——当代视野中的熵 / 208

从真实到虚构——相空间、系综与吉布斯熵 / 209

墨水比喻——粗粒化与混合性 / 212

分等定级——从遍历系统到伯努利系统 / 213

面包师与猫——相映成趣，共参妙理 / 215

定量刻画——李雅波诺夫指数与动力学熵 / 218

铺平道路——通向不可逆性 / 220

桌球戏的启示——回归玻耳兹曼方程 / 222

余音袅袅——物理学规律与不可逆性 / 225

后记 / 232

第一章

缘起——蒸汽机带来的学问

自然科学与应用技术之间存在着相互促进的关系，这已是人所共知、毋庸置疑的。但在具体问题上如何相互促进，却是在不同的时期、不同的学科，存在多种范式。有的是自然科学先行一步，揭示了科学规律，然后再付诸实施，建立了崭新的工业。例如，19世纪电磁学，基本上是在实验室里建立起来的，在此基础上，诞生了电机工程和无线电技术。另一类情况是，由于经济发展的需要，应用技术先行一步，继而推动自然科学的发展，再反馈到技术中去，促使技术登上一个新的台阶。热机技术与热力学之间的关系即属于后一类。我们的主题“熵”亦是首先在热力学中建立起来的关键概念，进而广泛应用于自然科学的各个领域之中。

19世纪的工业社会，建立在蒸汽机技术的基础之上。这是人类自从使用火以后，在改造自然方面所取得的重大胜利，广泛地使用蒸汽机成了第一次工业革命的主要标志。当时，卡诺（S.Carnot）欣喜地预言：“蒸汽机极为重要，其用途将不断扩大，而且看来注定要给文明世界带来一场伟大的革命。”历史充分证实了这一点。事实上，正是在蒸汽机不断改进和完善的经验基础上，热力学才得以建立；当然反过来热力学又促进了蒸汽机和其他热机技术的发展。目前，蒸汽机正在退出工业技术的历史舞台，早年的蒸汽机火车头已经成为博物馆收藏的珍品，但从历史的观点来看，蒸汽

机之功不可没!

好!就让我们从蒸汽机说起吧!

来自实践——瓦特与蒸汽机

说起蒸汽机,人们首先想到的一定是瓦特(J.Watt),瓦特使蒸汽机真正成为动力。然而,瓦特并不是一位孤立的英雄,在他之前就有好几位先驱者,如1681年发明巴本锅的巴本(D.Papin);制造出在矿井内抽水的蒸汽泵的塞维利(T.Savery);1705年改进蒸汽泵为蒸汽机的纽可门(T.Newcomon),等等。在瓦特之后,也还有不计其数的后继者。耐人寻味的是,这些先驱者,有一个共同点,要么是工匠,要么是技师,都是专门与实践打交道的人。这并非偶然的巧合,考虑到当时的历史背景,可以说是一种历史的必然。

谈到瓦特,有一个流传很广的故事,说幼年时的瓦特看到炉子上水壶里的水开了,盖子被蒸汽掀动,不停地上下跳跃,噗噗地响,很感奇怪,想了很久,竟忘了吃饭。由此他认识了蒸汽的力量,发明了蒸汽机。

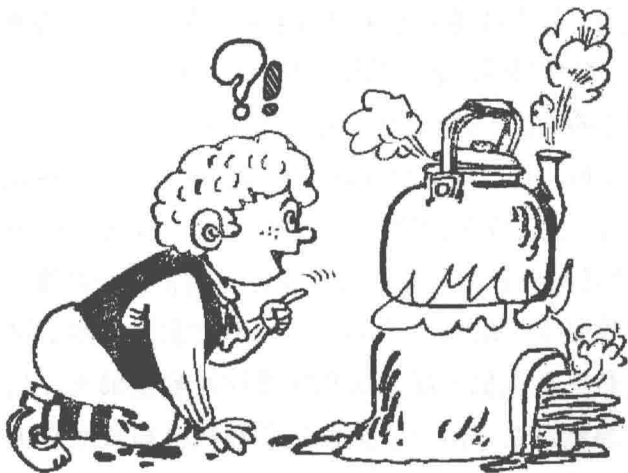


图 1.1 瓦特的传说故事

我们当然不必去认真考证这个故事是否真实，其细节是否可信。这个故事和牛顿看到苹果落地悟出万有引力的故事如出一辙：反映了一般人对于形象思维的偏爱，即使在自然科学领域中亦复如此。可以肯定的是，瓦特专心研究蒸汽，矢志造出新式蒸汽机，以及其新式蒸汽机的独特设想，与这故事中水壶盖的行为相吻合，充分说明瓦特之所以能由一个普通的修理工而成为创造蒸汽机的大师，细于观察，勤于实践，锐意革新，不能说不是一个重要因素。

瓦特不断改进前人和他自己的机器：给蒸汽机增添了冷凝器，继而使机器的断续动作变为连续工作；发明了活塞阀，又变活塞的往复运动为旋转运动；增加飞轮和离心节速器……为 18 世纪末现代蒸汽机的问世，做出了重要贡献。从而蒸汽机获得了巨大的成功：1785 年被用于纺织工业，1807 年被应用于轮船，1825 年被应用于火车。

当务之急——提高蒸汽机效率

蒸汽机使人类摆脱了以人力和畜力为主要动力的时代，进入了火热的工业社会，特别是在工业社会的前期，蒸汽机几乎成为主要的动力来源。随着 19 世纪的到来，英伦三岛开风气之先，继而普及到西欧与北美。但蒸汽机固有的使用效率低（当时蒸汽机效率一般只能利用能量的 5%~8%）、笨重及其他种种弱点暴露无遗，阻碍了蒸汽机的广泛应用。于是，很自然地提出了热机效率提高的问题，促使人们对有关物质热性质、热现象的规律作深入的研究，不少科学家和工程师将探索的目光投向了理论，开始由根本上来研究蒸汽机（或一般热机）的效率，拓宽了科学的视野，诞生了热力学。

为更好地理解这一点，我们不妨以蒸汽机为例，分析一般热机的工作原理，探讨热机效率之意义。

如图 1.2 所示，锅炉 A 中的水受到高温热源加热后，变为蒸汽进入过热器 B 中继续加热，变为高温高压的蒸汽；然后进入汽缸 C 中绝热膨胀，推动活塞对外做功，出来的低压蒸汽进入冷凝器 D，向低温热源放热冷凝为水，水重新进入锅炉加热，如此周而复始地循环。水作为工作物质，从高温热源吸热，同时也向低温热源放出部分热，余下能量在汽缸中对外作了机械功。

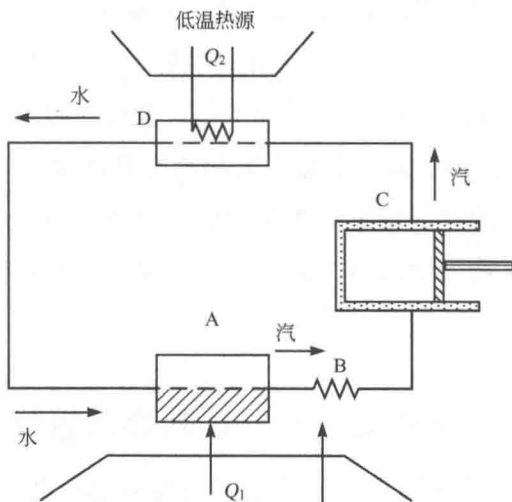


图 1.2 蒸汽机工作原理图

此即蒸汽机工作的主要过程，它概括了一切热机的主要特征。剖析之，可以看出，正因为热机不可能把从高温热源吸的热全部转化为功，就必然要研究它从高温热源吸收的热 Q 中，有多少能转化为功 W 的问题。如此，定义热机效率为：

$$\eta = \frac{W}{Q_1}$$

分子要大，分母要小，多么美好的愿望！然而毕竟只是愿望。高效率能否实现？如何实现？效率是否有最高限？……众多的问题期待着答案，看来没有理论是不行了！