

FOUR LAWS

THAT DRIVE THE
UNIVERSE

宇宙运行四法则

[英] Peter Atkins 著
马学虎 译



大连理工大学出版社
Dalian University of Technology Press

FOUR LAWS

THAT DRIVE THE
UNIVERSE

宇宙运行四法则

[英] Peter Atkins 著

马学虎 译



大连理工大学出版社
Dalian University of Technology Press

Four Laws That Drive the Universe was originally published in English in 2007. This translation is published by arrangement with Oxford University Press.
©Peter Atkins 2007
ISBN 978-0-19-923236-9

本书英文原版于 2007 年出版。此翻译版本在牛津大学出版社的支持下出版。
著作权合同登记 06-2009 年第 53 号

图书在版编目(CIP)数据

宇宙运行四法则 / (英) 阿特金斯 (Atkins, P.) 著
; 马学虎译. — 大连 : 大连理工大学出版社, 2012.7
ISBN 978-7-5611-6189-0

I. ①宇… II. ①阿… ②马… III. ①热力学一定律—研究 IV. ①O414.11

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 072305 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

电话:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail: dulp@dulp.cn URL: <http://www.dulp.cn>

辽宁星海彩色印刷有限公司

大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:147mm×210mm
2012 年 7 月第 1 版

印张:3.625 字数:90 千字
2012 年 7 月第 1 次印刷

责任编辑:刘新彦 于建辉

责任校对:欣 宇

封面设计:冀贵收

ISBN 978-7-5611-6189-0

定价:25.00 元

前 言

在描绘宇宙数以百计的定律中，蕴涵有一组非常有力的定律，她们就是——热力学定律。热力学定律总结了能量的特性，及其从一种形式向另一种形式的转化过程。我颇感犹豫不决，是否在这样一本小册子的名称中直接加上“热力学”一词，用来表述自然的无限重要，变幻诱人，我只是希望您能够读下去，因为“热力学”的阅读想必不会轻松。而且，实际上，我没有骗你，本书的阅读的确是轻松愉快的。当你读完本书，掩卷沉思时，我保证您的思想将更加强壮，更加理性，对能量在世界中所扮演的角色一定会有更深刻的理解。简而言之，你将明白，是什么驱动着宇宙中的一切。

不要认为热力学仅仅是关于蒸汽机的——它几乎涉及世上万物。热力学的概念的确出现在

19 世纪,就是蒸汽机如日中天的时代。但是,随着热力学定律的公式化,热力学分支的出现,很明显,这门学科涉及的现象范围日益增大,从热机效率,热泵,冰箱,化学反应,一直到生命过程。本书我们将逐一亲历。

本书讲述热力学四定律,从热力学第零定律到第三定律。从零开始,有点不方便,但事出有因。前面两个定律(第零定律,第一定律)引入了两个非常熟悉但是颇高深莫测的性质——温度和能量。第三个定律(第二定律)引入了一个许多人感到头痛的性质——熵,希望通过本书你会觉得她比看起来更熟悉的温度和能量更容易理解。第二定律是空前伟大的科学定律之一,她阐明了万物发生的根本,从热物体的冷却,到思想的公式化表达。第四个定律(第三定律)技术味道更浓一些,不过她使热力学学科结构更加丰满,同时既能够实现其应用,又指明了其应用壁垒。尽管第三定律给我们建立了一道达到温度绝对 0 度——绝对寒冷——的屏障,我们还是会看到一个绝对 0 度以下的奇异的而且是可达到的镜像世界。

热力学起源于对宏观物质的观察,有时就是像蒸汽机一样的宏观整体,并且,在很多科学家确

信原子不仅仅是计量单位之前热力学就已经建立起来了。如果从原子分子的角度来解释基于现象观察的热力学表达,那么这门学科之丰富是无可估量的。因此,我们首先从观察层面来考虑每一个定律,然后潜入宏观物质表面之下,就会感受用栖息于原子世界的概念来阐明这些定律的深意。

最后一点,在您迫不及待地整理思绪,继续理解世界运行规律之前,我要感谢 John Rowlinson 先生对两版初稿给出的详细的评述,他的建议很有学术价值,本书写作深受其益。如果书中还有错误,肯定是因为我没有完全接受他的意见所致。

目 录

- 1 第零定律:温度的概念 / 1
- 2 第一定律:能量守恒 / 17
- 3 第二定律:熵增原理 / 38
- 4 自由能:功的可用性 / 66
- 5 第三定律:绝对 0 度的不可达到性 / 83
- 结 语 / 100
- 进一步阅读 / 102
- 常用中英文对照 / 104

1

第零定律:温度的概念

第零定律是人们事后的想法。尽管很久以前就认识到它对于热力学逻辑体系很重要,直到 20 世纪初,人们才考虑给它起一个名字,给它一个编号。那时,第一和第二定律的地位都已经很牢固了,没有指望再返回去重新给这些定律编号。正如我们将看到的,每个定律都拥有实验基础,引入了一个热力学性质。第零定律确定了热力学性质——温度,我们最熟悉但事实上又最高深莫测的热力学性质。

热力学,如同绝大多数其他学科一样,此术语取自日常用语,也有通常的含义,然后我们将之清晰化——有人也许会说是

“征用”了此用语——使之拥有确定、准确的含义。在介绍热力学的整个过程中我们会时不时看到这种情形。实际上,开篇我们就遇到了。在热力学上,世界上我们所关注的部分称为系统。所谓系统,可以是一块铁,一杯水,一台发动机,或者人的躯体。系统甚至也可以是实体的各个特定的部分。系统之外的部分称为环境。所谓环境也是观察者观察系统并推断其性质所处的位置。实际的环境常常是指恒温水浴,它不过是真实环境的近似,比真实环境更好控制一些。系统与其所处环境共同组成了宇宙。然而,对于我们来说,宇宙指的是所有的事物,而对于一个严肃的热力学家来说,宇宙也许就是指浸没在水浴(环境)里的一杯水(系统)。

一个系统由它的边界定义。如果系统能够与外界进行物质传递——向系统中添加物质,或从系统中移除物质,则该系统称为开放的(open)。水桶,或者更文雅一点,开口烧瓶,就是一个很好的例子,因为我们可以倒入原料。如果边界内的系统是密封的,没有任何物质的添加或移除,则称此系统是封闭的(closed)。一个密封的瓶子就是一个封闭系统(closed system)。如果边界内的系统对所有事物都是封闭的,就是说,不管环境发生什么变化,系统都保持不变,则称此系统为孤立的(isolated)。一个装有热咖啡的塞住瓶口的保温瓶就可以近似看做是一个孤立系统。

系统的状态参数(properties)与其控制条件有关。例如,气

体的压力取决于气体占据体积的大小。如果该系统的壁面可以变形,我们则可观察到体积变化对压力的影响。最好把“弹性壁面”想象为一个其他部分都是刚性的,只有一小块壁面可以活动——一个活塞——可以进进出出。想象一个给自行车打气的气筒,如果你用手指封住气筒的出气口,就是这种情况。

状态性质分为两类。广度性质(extensive property)与系统内物质的量的多少有关。系统的质量就是一个广度性质;系统的体积也是广度性质。2 kg 铁的体积是 1 kg 铁的体积的两倍。强度性质(intensive property)与系统内物质的量的多少无关。温度(无论它是什么物质)和密度都是强度性质。从搅拌充分的热水槽里取出水,无论取出水的体积是多少,其温度都是相同的。无论一块 1 kg 的铁,还是一块 2 kg 的铁,其密度都是 $8.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。随着热力学的展开,我们将会遇到很多广度性质和强度性质,记住它们的区别将对我们很有帮助。

这些稍显琐碎的定义先说到这里吧。现在,我们将用活塞——系统边界上的可活动部件——引入一个重要概念,她将会作为我们解开温度之谜,揭开第零定律之谜的基础。

假设有两个封闭系统,每个系统的一侧都有一个活塞,活塞由销钉固定,得到一个刚性容器(图 1)。两个活塞由一个刚性杆连接,一个活塞向外运动时,另一个活塞则相应向内运动。拔掉活塞上的销钉。如果左侧的活塞驱使右侧的活塞向右移动,我

们就可以推断出左侧系统的压力大于右侧系统的压力,即使我们没有直接测量两个系统的压力。如果右侧的活塞占了上风,我们就可以推断出右侧的压力大于左侧的压力。如果松开设钉后活塞没有变化,则说明两系统的压力肯定相等。所谓“压力相等”,专业表达就是“力平衡”。“没有变化?!”热力学家们对此感到非常兴奋,至少也是非常有兴趣。随着我们对热力学定律的了解,这一平衡条件将越来越重要。

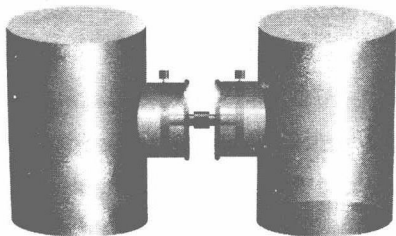


图1 如果两容器内气体压力不同,当拔掉锁定活塞的销钉时,活塞就会向某一侧移动,直到两侧系统内气体压力相等。此时,两系统就处于力平衡。如果初始时两系统的压力相同,拔掉销钉时,活塞将没有移动,因为两系统已经处于力平衡状态。

我们还需要了解力平衡的另一个方面:这一点似乎有点啰嗦,但这种类比可让我们很容易地引入温度的概念。假设有两个系统,我们称为系统 A 和系统 B,当把这两个系统连接起来并拔掉销钉时,两系统处于力平衡。也就是说,它们的压力相同。现在,假设我们断开系统 A 和系统 B 的连接,用活塞将系统 A 与第三个系统 C 连接。假设据我们观察活塞没有变化,则可推

断系统 A 和系统 C 处于力平衡,进而我们可以说它们的压力相同。现在,假设我们断开系统 A 和系统 C 的连接,将系统 C 与系统 B 连接。即使不做这个实验,我们也知道活塞不会移动。因为系统 A 和系统 B 压力相同,系统 A 和系统 C 压力也相同,我们可以自信地断定系统 C 和系统 B 也具有相同的压力。压力是力平衡的通用指示器。

现在,让我们从力学领域进入到热力学领域,进入第零定律的世界。假设系统 A 和系统 B 有刚性的金属壁面。使两系统相互接触,也许会发生某些物理变化。例如,系统的压力也许会改变,或者,我们可通过观察孔看到系统颜色发生了变化。用通俗的语言我们会说,“热从一个系统流到另一个系统中”,它们的状态参数也随之改变了。现在不要想象我们已经知道了什么是热——神秘的热是第一定律的事情,现在我们连第零定律还未了解呢。

当两个系统接触时,也许两系统都没有任何变化,即使两系统都是金属制作的。对于这样的系统,我们说它们处于热平衡状态。现在考虑三个系统的情形(图 2),就像刚才我们讨论力平衡的状况一样。如果系统 A 和系统 B 相互接触,它们处于热平衡状态;系统 B 和系统 C 相互接触,它们也处于热平衡状态;当系统 C 和系统 A 相互接触时,显然它们也处于热平衡状态。这种观察相当老生常谈,可它就是热力学第零定律的本质:

如果系统 A 与系统 B 处于热平衡状态,系统 B 与系统 C 也处于热平衡状态,那么系统 C 与系统 A 一定处于热平衡状态。

第零定律意味着:正如物理参数压力可使我们预知连接在一起的系统是否处于力平衡状态,无论它们的组成和大小如何;同样也存在一个状态参数使我们可以预知两个系统是否处于热平衡状态,也无论它们的组成和大小如何。我们将这一普适参数(universal property)称为温度。我们现在可以把三系统两两热平衡用简单的话概括为:它们都有相同的温度。

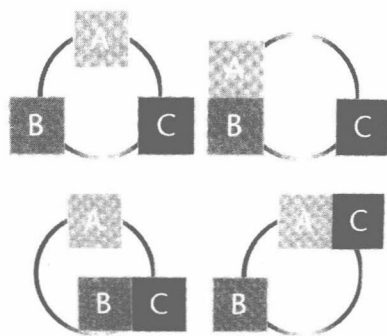


图2 第零定律图示。包括(左上角)三个系统,可以两两热接触。如果 A 与 B 处于热平衡状态(右上角),并且 B 与 C 处于热平衡状态(左下角),那么,我们确信如果 C 与 A 接触,它们也将处于热平衡状态(右下角)。

现在,我们还不能说已经认识什么是温度了,到此为止只不

过认识到第零定律意味着存在一个热平衡判据——如果两系统的温度相同,那么当它们通过导热壁接触时,两系统将处于热平衡状态,也就是说没有发生任何变化。观察者足以为此感到兴奋了。

我们现在介绍与热力学一词有关的另外两个东东。刚性壁,允许两个相互接触的封闭系统的状态发生变化,用第 2 章的术语来说,就是允许热传导——我们称此壁面是透热性的(dia-thermic,取自希腊语“through”,通过,和“warm”,温暖)。典型的透热性壁是由金属制成的,但是任何导热材料都可以。炖锅就是一种透热性容器。如果两系统接触时没有发生变化,要么两系统温度相同,要么该壁面是绝热的(热无路可通)。不要混淆,两者是不一样的。我们知道,如果壁面材料是隔热的,则壁面就是绝热的。例如,保温瓶或者发泡聚苯乙烯裹起来的系统都是绝热的。

第零定律是温度计的理论基础,所谓温度计是测量温度的一种东东。温度计就是我们前面刚讨论的系统 B 的一个特例。与具有透热壁的系统接触时,它有一个参数将发生变化。通常温度计是利用水银的热膨胀性质或者材料的电特性的变化制成。如果有一个系统 B(就是温度计),把它与系统 A 热接触,温度计没有变化;然后,我们把温度计与系统 C 接触,发现温度计仍然没有变化,那么我们就可以报告系统 A 和系统 C 的温度相同。

现存在几种温度标度体系,简称温标。这些体系是如何建立的?从本质上来说此问题是第二定律的范畴(见第3章)。然而,我们不能直到那时才提及温标,这对我们描述问题太困难了,尽管理论上我们可以做到。实际上,我们都知道摄氏(Celsius, centigrade)温标和华氏(Fahrenheit)温标。瑞典天文学家 Anders Celisus(1701~1744)——摄氏温标就是以其名字命名的——设计了以水的冰点温度为 100°C , 沸点温度为 0°C 的温标,与现行的温标体系正好相反;现在我们将冰点温度设为 0°C , 沸点温度设为 100°C 。德国仪器制造商 Daniel Fahrenheit(1686~1736)首次在温度计中使用了水银。他将盐、冰和水的混合物所能达到的最低温度设为 0° , 选择他的体温为 100° , 这个标准人们很容易懂,但很不可靠。该温标体系中,水的结冰温度为 32°F , 沸点温度为 212°F 。(图3)

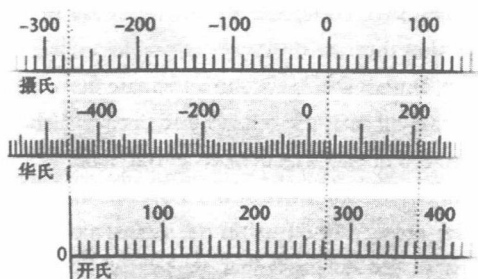


图3 三种常用温标体系的关系。左边垂直的虚线表示可达到的最低温度;右边两条虚线分别表示水的正常冰点和沸点。

因为那时的技术条件很差,华氏温标当时的现实优点就是

很少需要负值。然而，我们将会看到，华氏温标存在一个绝对 0° ，绝对 0° 是不能够越过的，任何负数温度没有任何意义，只在某些理论推导中用到，我们现在都不用了（参见第 5 章）。因此人们在测量温度时自然将可达到的最低温度设定为 0° ，引入绝对温度作为热力学温度了。通常用 T 表示热力学温度，在本书中此符号始终适用。也就是说，绝对温度 $T=0$ 对应于可能达到的最低温度。最常用的热力学温标是开尔文 (Kelvin) 温标，单位为开氏度 K，它的刻度与摄氏温标一样。在开氏温标中，水的冰点是 273 K（也就是绝对 0 度以上的 273 度），沸点温度在 373 K。换句话说，开氏温标的绝对 0 度就是一 -273°C 。我们偶尔会用到绝对兰氏 (Rankine) 温标，兰氏温标与华氏温标表示绝对温度的刻度相同。

在前三章的每一章，我将从系统外部观察者的角度引入一个状态参数。然后，带领大家思考系统内部此参数的变化，进而丰富对这些参数的理解。说到系统的“内部”，其结构是用原子和分子来表述的，这一点与经典热力学不同。但是这可使我们进行深度观察，在某种程度上可以说，科学就是“观察”。

所谓经典热力学是指 19 世纪的热力学。那时人们还没有完全认同原子的存在。经典热力学涉及宏观状态参数之间的关系。即使不相信存在原子，你也可以进行经典热力学的研究。到了 19 世纪末，大多数科学家已经相信原子是真实存在的，原子不仅仅是个计量单位了，出现了热力学的另一种形式，称为统

计热力学。统计热力学试图从物质的原子组成观点解释系统的宏观状态参数。所谓“统计”是说,讨论宏观状态参数时,虽然不需要考虑每一个原子的行为,但的确需要考虑大量原子的平均表现。例如,气体的压力来源于气体分子对容器壁的碰撞。不过,为了了解和计算压力,我们并不需要计算出每个单一分子对压力的贡献,我们只需要考察气体分子冲击容器壁的平均力量。简而言之,动力学处理每一个体的运动行为,热力学则处理大量个体的平均运动行为。

本章所关注的统计热力学的核心思想是一个表达式,由 Ludwig Boltzmann (1844~1906) 在 19 世纪末给出。提出表达式是他自杀前不久的事情。他的自杀部分原因是难以容忍同事们反对他的思想,这些同事都不相信存在原子。正如第零定律从宏观状态参数角度引入了温度的概念,Boltzmann 表达式是从原子角度引入的,并从原子概念出发阐明了此表达式的含义。

为了理解 Boltzmann 表达式的本质,我们首先要了解,一个原子只能拥有一定的能量。这属于量子力学的范畴。不过我们并不需要知道量子力学的很多细节,只需要记住这个结论即可。处于一定温度下(宏观性质)的一些原子,部分处于最低能级(基态),部分处于相邻的稍高能级;依此类推,随着能级越来越高,处于此能级上的原子数逐渐减少,直至为 0。当各能级粒子达到其“平衡”状态时,原子仍然在各能级间不停地跃迁,但是处于各能级上的粒子数不会有净变,此时各能级上的粒子数可以通过