

从混沌到有序



## 目录

- 1 作者为中译本写的序
- 1 前言:科学和变化
- 1 序:人与自然的新对话

- 
- 1 导论:对科学的挑战
- 

### 第一编 宇宙的幻象

- 29 第一章 理性的胜利
  - 29 1 新的摩西
  - 32 2 一个失去人性的世界
  - 40 3 牛顿的综合
  - 44 4 实验的对话
  - 47 5 科学发祥的神话
  - 54 6 经典科学的局限性
  
- 60 第二章 现实的同一
  - 60 1 牛顿定律

65	2	运动和变化
72	3	动力学的语言
78	4	拉普拉斯妖
81		<b>第三章 两种文化</b>
81	1	狄德罗及其关于生命的谈话
89	2	康德的批判的承认
92	3	自然哲学?黑格尔和柏格森
96	4	过程和实在:怀特海
99	5	“无知的人,永远无知的人”:实证主义者的口吻
102	6	新的开端

---

## 第二编 复杂性的科学

105		<b>第四章 能量和工业时代</b>
105	1	热——引力的竞争者
109	2	能量守恒原理
113	3	热机和时间之矢
117	4	从工艺学到宇宙学
119	5	熵的诞生
124	6	玻耳兹曼有序性原理
128	7	卡诺和达尔文
132		<b>第五章 热力学的三个阶段</b>
132	1	流和力
138	2	线性热力学
140	3	远离平衡态
146	4	在化学不稳定性的阈外
153	5	和分子生物学相遇
160	6	分叉和对称破缺

166	7	逐级分叉和向混沌的过渡
170	8	从欧几里得到亚里士多德
177		<b>第六章 通过涨落达到有序</b>
177	1	涨落和化学
179	2	涨落和关联
181	3	涨落的放大
189	4	结构稳定性
191	5	逻辑斯谛进化
196	6	进化反馈
203	7	复杂性的模型化
206	8	开放的世界

---

### 第三编 从存在到演化

213		<b>第七章 重新发现时间</b>
213	1	重点的改变
217	2	普适性的完结
219	3	量子力学的起源
223	4	海森堡的测不准关系
226	5	量子系统的时间演变
229	6	非平衡宇宙
233		<b>第八章 学说间的交锋</b>
233	1	概率和不可逆性
240	2	玻耳兹曼的突破
243	3	对玻耳兹曼解释的质疑
246	4	动力学和热力学:两个分离的世界
253	5	玻耳兹曼和时间之矢

256	第九章 不可逆性——熵垒
256	1 熵和时间之矢
259	2 作为对称破缺过程的不可逆性
260	3 经典概念的局限性
263	4 动力学的更新
270	5 从随机性到不可逆性
275	6 熵垒
278	7 关联动力学
282	8 作为选择原则的熵
284	9 活性物质
<hr/>	
289	结论：从地到天——自然界的再迷惑
289	1 开放的科学
292	2 时间与时代
294	3 熵垒
296	4 进化范式
297	5 演员和观众
300	6 动乱的自然界中的一个旋风
305	7 在同义反复之外
307	8 有创造性的时间进程
311	9 人类的条件
312	10 自然的更新
<hr/>	
314	译后记：迎接新的科学革命，建立新的自然观

# 第五章 热力学的三个阶段

## 1 流 和 力

让我们回到上一章给出的热力学第二定律的描述上来。在对进化的描述中,熵的概念起着中心的作用。如我们已经看到的,熵的改变量可以写作两项之和。一项是 $d_e S$ ,它联系着系统与外界的交换;另一项是 $d_i S$ ,它是由系统内部的不可逆现象引起的。后一项永远是正的,惟一的特例是在热力学平衡态,它变为零。对于孤立系统( $d_e S = 0$ ),平衡态对应于熵最大的状态。

为了估价热力学第二定律的物理意义,我们要更详细地描述各种不可逆过程,它们涉及到熵产生 $d_i S$ ,或单位时间内的熵产生 $P = d_i S / dt$ 。

对我们来说,化学反应具有特殊的意义。伴随着热传导,化学反应组成了不可逆过程的原型。化学过程除了其自身固有的重要性之外,还在生物学中起着基本的作用。活着的细胞就是处在永不停息的新陈代谢活动之中。这里有几千个化学反应同时发生,改造着细胞赖以生存的物质,合成基本生物分子,并清除产生出来的废物。无论就其不同的反

应速率,还是在细胞内的反应地点而言,这种化学活动性都是高度协调的。生物结构就因此而把有序与活动性结合起来。与此相反,平衡态尽管可以是有结构的比如像晶体那样,但却仍然是不活动的。化学过程能否为我们提供一把钥匙去弄清晶体行为与细胞行为间的差别呢?

我们必须从双重的观点,即动力学的观点和热力学的观点出发,来考虑化学反应。

按照动力学的观点,基本的量是反应速率。经典的化学动力学基于这样的假定,即一个化学反应的速率与参与反应的生成物的浓度成正比。的确,反应是通过分子间的碰撞而发生的,同时可以很自然地假定:碰撞数与反应分子的浓度的积成正比。

作为例子,我们取如下的简单反应: $A+X\longrightarrow B+Y$ 。这个“反应方程”的含义是,每当成分A的一个分子遇到成分X的一个分子时,反应将以某个概率发生,并且产生出一个B的分子和一个Y的分子。产生这种有关分子的变化碰撞,就是一个“反应碰撞”。在所有的碰撞中,只有一部分(通常是很小的一部分,例如 $1/10^6$ )是这种所谓反应碰撞。在大多数情况下,分子维持着它们原来的性质,仅仅是交换能量。

化学动力学处理反应过程中不同生成物的浓度变化。这个动力学是由微分方程描述的,正如运动由牛顿方程描述一样。但是,在这情形中,我们不计算加速度,而是计算浓度的变化率,浓度变化率被标为反应物浓度的函数。因此,X的浓度的变化率 $dX/dt$ 与溶液中A和X的浓度的积成正比,就是说 $dX/dt = -kA \cdot X$ ,其中k是一个比例因子,它与温度和压力等量有关,并且为所发生的并导致反应 $A+X\longrightarrow Y+B$ 的反应碰撞所占的部分提供了一个度量。因为,在所举的例子中,每当一个X分子消失时,一个A分子也要消失,而且形成一个Y分子和一个B分子,所以它们的浓度变化率是有关系的,即 $dX/dt = dA/dt = -dY/dt$

$$= -dB/dt。$$

但是,如果一个X分子与一个A分子的碰撞能引起一个化学反应,那么Y与B分子的碰撞就能引起相反的反应。因此,在所说的系统内会发生第二种反应 $Y + B \longrightarrow X + A$ ,这就为X的浓度带来了附加的变动 $dX/dt = k' YB$ 。化合物浓度的总变动量就由正反应和逆反应之差给出。在我们的例子里, $dX/dt (= -dY/dt = \dots) = -kAX + k' YB$ 。

如果任其进行下去,那么一个发生着化学反应的系统就趋于一个化学平衡态。因此,化学平衡态是“吸引中心”态的一个典型例子。无论其初始化学组成如何,该系统都会自发地达到这个最终阶段,其中正反应和逆反应在统计的意义上互相抵消,以致在浓度上不再有任何总体的变动(即 $dX/dt = 0$ )。这种统计上的抵消说明平衡浓度间的比率是由 $AX/YB = k' / k = K$ 给出的。这个结果就是众所周知的“质量作用定律”或哥德堡和瓦格定律,K是平衡常数。由质量作用定律所决定的浓度间的比率对应于化学平衡态,这和温度的均一(在孤立系统的情形)对应于热平衡态是完全一样的。相应的熵产生为零。

在我们讨论化学反应的热力学描述之前,让我们简要地考虑动力学描述的一个附加的方面。化学反应的速率不仅受到参加反应的分子的浓度和热力学参数(例如压力和温度)的影响,而且可能受到系统中存在某些化学物质的影响,这些化学物质改变反应速率,而它们本身在反应过程中并不变化。这类物质被称为“催化剂”。例如,催化剂可以改变动力常数 $k$ 或 $k'$ 的值,或者甚至使系统能沿着一条新的“反应路径”进行反应。在生物学中,这个作用是由一些特殊的蛋白质即“酶”来完成的。这些大分子的空间配置,使得它们能够改变给定反应的速率。它们常常是极特殊的,只影响一种反应。就酶的催化作用而言,一种可能的机制是提供不同的“反应场所”,反应中的不同分子倾向于把它们自己引向

这些场所,因而增加了接触和反应的可能性。

有一类催化反应很重要(尤其是在生物学中),在这种反应中,一种产物的存在正是合成它自己所需要的。换句话说,为了产生分子X,我们必须从一个已经含有X的系统开始。例如极为常见的,分子X激活一种酶。它通过把自己束缚到这个酶上,而稳定那个提供有效反应场所的特殊构形。与这种自催化过程对应的反应模式有如下例: $A+2X \longrightarrow 3X$ ,在分子X存在时,一个A分子转变为一个X分子。因此,我们需要X,以便产生更多的X。这种反应可以用反应“环”来加以符号化:含有这种“反应环”的系统的一个重要特点是,描述该系统中发生的变化的动力学方程是非线性微分方程。



如果我们应用上述的同样方法,则对 $A+2X \longrightarrow 3X$ 这一反应所得出的动力学方程为 $dX/dt = kAX^2$ ,式中X的浓度的变化率与它的浓度的平方成正比。

在生物学中,另一类非常重要的催化反应是交叉催化反应,例如 $2X+Y \longrightarrow 3X, B+X \longrightarrow Y+D$ ,这种反应可以用图3的环来表示。

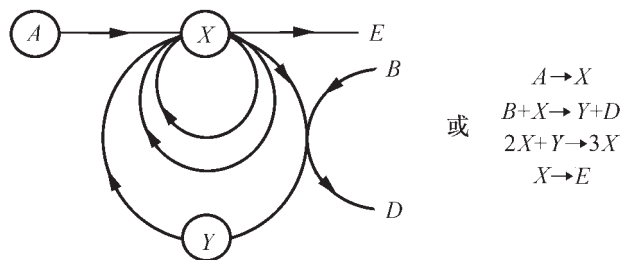


图3 代表“布鲁塞尔器”反应的反应路径(详述见正文)

这是一种交叉催化反应,因为  $X$  是由  $Y$  产生的,而同时  $Y$  又是从  $X$  产生的。催化作用不一定增加反应速率,相反,它可以导致反应的禁止,这也可以用适当的反馈环来表示。

用来描述带有催化步骤的化学过程的非线性微分方程的特殊数学性质,对于远离平衡的化学过程的热力学而言,如我们稍后将看到的那样,是极为重要的。此外,我们已经提到,分子生物学所建立的这些环,在代谢机能中起着关键作用。例如,核酸与蛋白质之间的关系可以用一种交叉催化效应来描述:核酸含有产生蛋白质的信息,而蛋白质反过来又产生核酸。

除了化学反应速率之外,我们还要考虑另一些不可逆过程的速率,比如热传导和物质扩散。不可逆过程的速率也称为流,并记作  $J$ 。没有什么普遍的理论使我们能导出速率或流的形式。在化学反应的情形,速率与分子机制有关,这可以用我们已给出的例子来加以验证。不可逆过程的热力学引入第二种量:除了速率或流  $J$  之外,热力学使用“引起”流的“广义力” $X$ 。最简单的例子是热传导的广义力。傅里叶定律告诉我们,热流  $J$  与温度梯度成正比。这个温度梯度正是引起热流的“力”。按定义,在热平衡态,流和力均为零。我们将看到,熵产生  $P = d_i S/dt$  可以从流和力计算出来。

让我们考虑对应于化学反应的广义力的定义。回到反应  $A + X \longrightarrow Y + B$  上来。我们已看到,在平衡态,浓度间的比率怎样由质量作用定律给出。如肖菲尔·德·当德(Théophile de Donder)所指出的,可以引入一种“化学力”,即“亲和力” $\mathcal{A}$ ,它决定着化学反应速率的方向,就像温度梯度决定着热流方向一样。在我们所考虑的反应情形中,亲和力与  $\log K_{BY/AX}$  成正比,这里  $K$  是平衡常数。十分明显,在平衡态,亲和力 $\mathcal{A}$ 为零,因为这时根据质量作用定律,我们有  $AX/BY = K$ 。当我们

使系统离开平衡态时,亲和力将增加(绝对值)。当通过反应  $A+X \longrightarrow Y+B$  而形成  $B$  分子时,如果我们把它们从系统中去掉一部分,我们就可以看出上面的结论。亲和力可以当作系统的实际状态与平衡态间的距离的度量。而且,如我们已提到的,它的符号决定化学反应的方向。如果  $\Delta A$  是正的,那么  $B$  和  $Y$  的分子“过多”,净反应将按  $B+Y \longrightarrow A+X$  的方向进行。反过来,如果  $\Delta A$  是负的, $B$  和  $Y$  “太少”,净反应将按相反方向进行。

我们所定义的亲和力是使炼金术士所描述的古老亲和力更加精确的一种方法,炼金术士用古老亲和力来解释化学体之间的选择关系,即分子间的“爱好”和“厌恶”。化学活性不能被归约为力学轨道,不能被归约为动力学定律的平静支配,这种思想从一开始就被强调指出。我们终于可以引用狄德罗的话。尼兹西后来在不同的场合断言,谈论“化学定律”是可笑的,似乎化学体是由一些类似于道德法的规律所统治。他抗议道:在化学中没有任何约束,每个物体高兴作什么就作什么。这不是“尊敬”的问题,而是权力之争的问题,是强者无情地统治弱者的问题。亲和力为零的化学平衡态就对应于这个矛盾的解决。按照这种观点,热力学亲和力的特殊性实际上用现代的语言重述了一个古老问题,即区分两个世界的问题,这两个世界就是动力学定律的合法和冷漠的世界与化学反应所从属的自发活性和生产活性的世界。

让我们强调一下物理学和化学在基本概念上的区别。在经典物理学中,我们至少可以想象出一些可逆过程,例如无摩擦的摆的运动。在动力学中对不可逆过程的忽视总是对应于一种理想化过程,不过,至少在某些情形中这是一种有意义的理想化。在化学中,情况就完全不同了。这里,定义化学的那些过程,即以反应速率为特征的

化学变化过程,都是不可逆过程。由于这个原因,化学不能被归约为经典力学或量子力学(在其中过去和未来起着等价作用)所据以建立的理想化。

可以预期,所有可能的不可逆过程都在熵产生中显现出来。它们中的每一个都通过其速率或流  $J$  与相应的力  $X$  的乘积而参加进来。单位时间里总的熵产生  $P = d_i S / dt$  是这些贡献之和。它们中的每一个都通过乘积  $JX$  而显现出来。

我们可以把热力学分为三个大领域,对这三个领域的研究对应着热力学发展过程中的三个相继阶段。在平衡态,熵产生、流和力均为零。在近平衡态的区域,热力学力是“弱”的,速率  $J_k$  是力的线性函数。第三个领域被称为“非线性”区域,因为在这里,速率常是力的更为复杂的函数。让我们首先强调指出适用于近平衡态情形的线性热力学的某些一般特点。

## 2 线性热力学

1931年,拉尔斯·翁萨格(Lars Onsager)\* 首先发现了非平衡态热力学的一般关系,这些关系是对线性的靠近平衡态的区域而言的。这就是著名的“倒易关系”。定性地说,该关系指出:如果有一个力“1”(例如某个温度梯度),它可以影响一个流“2”(例如某个扩散过程),那么力“2”(某个浓度梯度)也会影响流“1”(热流)。这个关系已经得到了验证。例如,在每一个温度梯度引起物质扩散过程的情形中,我们发现浓度梯度能引起一个通过该系统的热流。

必须强调的是翁萨格关系的一般性。例如,不可逆过程究竟发生在

---

\* 翁萨格(1903—1976),美国物理学家,化学家,奠定了不可逆定理热力学基础,1968年获诺贝尔化学奖。——译者

气态的、液态的还是固态的媒质中,是无关紧要的。倒易表达式的有效性与任何微观假定都无关。

倒易关系已经成了不可逆过程热力学的最早的结果,表明这不是什么尚未确定好的无人之境,而是一个很有价值的研究课题,其成果之丰富可与平衡态热力学相比。平衡态热力学是十九世纪的成就,非平衡热力学是在二十世纪发展起来的,翁萨格关系就标志着人们的兴趣从平衡态转向非平衡态的转折点。

现在来说这个线性的非平衡热力学领域中的第二个一般结果。我们已经谈到过某些热力学的势,其极值相当于平衡态,即热力学变化所不可逆地趋向的态。孤立系统的熵  $S$  和给定温度下封闭系统的自由能  $F$  就是这样的势。近平衡态系统的热力学也引进了这样的一个势函数。特别值得指出的是,这个热就是熵产生  $P$  本身。实际上,最小熵产生原理表明了,在翁萨格关系成立的区域(即线性区域),系统朝着某个定态演变,这个定态的特征是具有和系统的外加约束相容的最小熵产生。这些约束是由边界条件确定的。例如,它们可以对应于系统中保持在不同温度上的两个点,或者对应于连续地维持一个反应并吸收其生成物的某个物质流。

于是,系统演变所趋向的这个定态就一定是个非平衡态,在这个态上发生着速率不为零的耗散过程。但是因为它是定态,所以描述该系统的所有的量,比如温度浓度,就成为与时间无关的量。同样,系统的熵现在也变成与时间无关。因此,它的时间变动量为零,即  $dS = 0$ 。但我们已经看到熵的时间变动量是由两项组成的,即熵流  $d_e S$  和正的熵产生  $d_i S$ 。因此  $dS = 0$  就意味着  $d_e S = -d_i S < 0$ 。从环境中来的热流或物质流确定了一个负的熵流  $d_e S$ ,但这个负的熵流被系统内部的不可逆过程所引起的熵产生  $d_i S$  抵消了。负的熵流  $d_e S$  说明系统向外界传输熵。因此在该

定态,系统的活动不断地增加着它周围环境的熵。对所有定态来说,这都是对的。但是最小熵产生原理还有更多的含义。系统所趋向的特殊的定态,就是向外界传导的熵小到可与外加边界条件相容的态。这样看来,平衡态就相当于边界条件允许熵产生为零时的特殊情形。换句话说,最小熵产生的理论表达了某种“惰性”。当边界条件阻止系统走向平衡态时,系统就去作次一等的最省力的事,它走向熵产生最小的态——即“尽可能”靠近平衡态的态。

因此,线性热力学描述了系统趋向于与提供给它的流相容的最小活动性的行为。这种行为是稳定的,可以预言的。像平衡态热力学一样,线性热力学可以用一个势即熵产生来描述。这个事实说明,无论在趋向平衡态的演变中,还是在趋向某个定态的演变中,初始条件都被忘却了。无论初始条件是什么,系统最终都将达到由外加边界条件所决定的态。因此,这种系统对边界条件的任何变化所作出的反应就是完全可以预言的。

我们看到,在线性区域,情况仍和在平衡态时基本一样。虽然熵产生不为零,但也无法阻止人们把不可逆的变化看作是趋向于某个完全可从一般定律推出的态的演变。这个“演化”不可避免地导致任何差别、任何特殊性的消灭。是卡诺呢,还是达尔文呢?我们在第四章提到过的佯谬依然如故。一方面是自然的有组织的形式在出现,另一方面是“忘却”初始条件的趋势,同时产生出无组织性,这两者之间仍然没有任何联系。

### 3 远离平衡态

在非线性热力学的根基上有着某种非常惊人的东西,首次看上去像是一种失败:尽管付出了巨大的努力,对于流不再是力的线性函数的

那些系统，最小熵产生原理的一般化几乎是不可能的。在远离平衡态处，系统依然可能进化到某个定态，但一般来说这个态不再以某个适当选择的势(比如对近平衡态而言的熵产生)为特征。

由于缺乏某个势函数，产生了一个新问题：对于系统进化所趋向的那些态的稳定性，我们能够说些什么呢？事实上，只要吸引中心态是用某个势(如熵产生)的最小值来定义的，那么它的稳定性就是有保证的。的确，涨落有可能使系统偏离这个最小值，但是热力学第二定律能强制它回到吸引中心态。因此，系统对于涨落是有“免疫力”的。由此，只要我们确定出一种势，我们便是在描述一种“稳定世界”，在其中，系统的进化将把它们引到一个静止的情形，而这种静止情形一旦建立，便永远继续下去。

然而，当作用于一个系统的热力学力变得超过线性区域时，该定态的稳定性，或它对涨落的独立性，便不再有保证。稳定性不再是物理学一般定律的结果。我们必须考查某个定态对由系统或系统环境所产生的不同类型涨落的反应方式。在某些情形，这种分析引出如下结论：某个态是“不稳定”的，在这样的态，一定的涨落不是在衰减下去，而是可能被放大，而且影响到整个系统，强迫系统向着某个新的秩序进化，这新的秩序和最小熵产生所对应的定态相比，在性质上可能是完全不同的。

热力学导出了与能够摆脱支配着平衡态的那种类型的秩序的系统有关的最初的一般结论。这些系统一定是“远离平衡态”的。在不稳定可能存在的情形，我们必须确定一个阈值，即与平衡态的距离，在该阈值上涨落可能引出新的状态，不同于那作为平衡态或近平衡态系统之特征的“正常”稳定状态。

为什么这一结论如此令人感兴趣呢？

这种类型的现象在流体动力学及液体流动的领域中是人们熟知的。例如,人们早就懂得,一旦达到某个流速,流体中就会出现湍流。米歇尔·塞利最近回顾道,早期原子论者特别关心湍流,以致看来完全有理由把湍流看成是启发卢克莱修物理学的一个基本源泉。卢克莱修写道,有时候,在一些不确定的时间和地点,永恒而普遍存在的原子的降落被某一个十分轻微的偏差(即“趋向”)干扰,所形成的涡旋便产生了世界,产生了一切自然物。这个自发的和不可预言的偏差(即“趋向”)经常被批判为卢克莱修物理学的主要弱点之一,说它是被特别引入的某种东西。事实上,其对立面是对的——这趋向想要解释如片流不再是稳定的,且自发地变成湍流那样的事件。今天,流体力学的专家们引入了一种微扰来检验流体流动的稳定性的,这种微扰表达了分子无序性加到平均流动上去所产生的效果。我们距离卢克莱修的“趋向”不甚遥远了。

在一段很长的时期中,湍流被视为与无序或噪声等同。今天我们知道并非如此。事实上,湍流运动在宏观上看是无规则的或混沌的,但在微观上看则相反是高度有组织的。湍流中所涉及的多重空间和时间尺度对应着亿万分子的相干行为。这样看来,从片流到湍流的过渡是一种自组织的过程。在片流中属于分子热运动的那部分系统能量逐渐被传递给宏观有组织的运动。

所谓“贝纳德不稳定性”是一种产生出自发自组织现象的定态的不稳定性的另一个突出例子。这种不稳定性出自在水平液层中建立的垂直的温度梯度。液层的下表面被加热到高于上表面温度的某一给定温度。作为这些边界条件的结果,建立了从底到顶的持续热流。当所建立的梯度达到某个阈值时,液体的静止状态(即热量只靠传导而不靠对流传输的定态)变为不稳定的。相应于分子系统相干运动的对流产生了,增