

汤甦野 著

熵：一个世纪之谜的解析

(第2版)

**Tackling a Century
Mystery—Entropy**

存在某种形式的第二定律物理学吗？
这是一个问题。

中国科学技术大学出版社

汤甦野 著

熵：一个世纪之谜的解析

Tackling a Century Mystery—Entropy



(第2版)

中国科学技术大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

熵：一个世纪之谜的解析/汤甦野著. —2 版. —合肥：中国科学技术大学出版社，2008. 6

ISBN 978-7-312-02126-8

I. 熵… II. 汤… III. 熵—研究 IV. O414. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 013400 号

出版 中国科学技术大学出版社

安徽省合肥市金寨路 96 号，邮编：230026

网址：<http://press.ustc.edu.cn>

印刷 合肥现代印务有限公司

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 880mm×1230mm 1/32

印张 7

插页 1

字数 210 千

版次 2004 年 7 月第 1 版 2008 年 6 月第 2 版

印次 2008 年 6 月第 2 次印刷

印数 3001—5000 册

定价 28.00 元

26 种尝试发生在今天的创生之前，所有的尝试都注定地失败了。人的世界是从先前世界碎片的混沌中心出现的，他也暴露在失败和没有任何回报的危险面前……“让我们希望它工作吧！”上帝在创造这个世界时这样呼喊过。

序

我第一次注意到熵概念是在大学二年级,那时我正在学习化学热力学的有关内容.在此之前的课程也曾经讲到了熵,但我没有特别注意.但是,化学热力学关于熵的定义却实实在在把我给弄糊涂了,当时我只感到熵概念的数学表达式非常形象,除此之外,就是可逆过程不变,不可逆过程将增大,但却不知道它究竟是什么.后来我发现,直到大学毕业,我都完全没能理解化学热力学关于熵的定义.因为定义太绕人,干脆按自己的直觉去理解,也算是质朴的物理学方法,只是心中一直存有疑问.多年之后,当我尝试去领悟熵的确切意义时才真正认识到,这一疑问背后所隐含的深刻内涵是原先始料未及的.

要对熵概念做出完备的解释确非易事,一百五十多年的尝试一直未能解开最初的困扰:这个奇怪的物理学概念的定义无法说明它的物理意义.更重要的是,熵概念和热力学第二定律带来了一种与动力学完全不同的思想:源于经典物理学的动力学理论结构来自一条守恒定律——能量守恒定律的展开,这是全部动力学“主方程”对存在和变化描述的主线.而熵概念和热力学第二定律则提供了一种探索关于存在和演化问题的新向导,并将能量分布性质与演化过程关系的主题研究引入了物理学,熵概念的提出,带来了一种与经典观念基础上的“变化”完全不同的自然观.

在现代物理学理论框架中,全部动力学理论体系可能只是“第一定律的物理学”,熵概念和热力学第二定律不大可能在现有动力学理论基

础上被“约化”成某种动力学形式. 因为从根本上来讲, 热力学第二定律所揭示的自然原理乃是与守恒定律完全不同的主题, 热力学第二定律或许在更广泛的层次上都是一条基本的自然原理, 它同时可能也是关于演化的时间方向的起源. 这要求我们用熵概念和热力学第二定律的观点重新考察理论物理学的基本结构, 寻找和发现一种物理学全部理论体系统一的源泉. 在物理学发展史中, 源于对一个基本概念의 困惑而引导出可能重整全部物理学的线索, 这样的机会并不多见.

存在某种形式的第二定律物理学吗? 这是一个问题. 如果情况确如我们推测的那样, 科学发现的逻辑将历经一次深刻的转变, 并将再次迎来“发现”的黄金时代. 毫无疑问的是, 我们也同样会在探索过程中历经孤独和迷失方向, 但这并不妨碍我们为解开心中的疑问坚守住最初的一份信念, 因为能够有机会发现和面对这样的挑战实在是人生的一种运气, 它将考验我们的智慧、感情、信念以及是否具有冲破一切困难的勇气, 它将使人生因为心有归属而丰富多彩, 虽然注定一生辛劳, 但却可能因此而获得心灵的安宁和思想的自由.

汤甦野

2007 年 8 月 26 日

目 录

序	I
---------	---

导言	1
----------	---

1 熵：一个世纪之谜的解析	4
---------------------	---

1.1 熵的诞生	4
----------------	---

1.2 一个世纪之谜	11
------------------	----

1.3 经典理论的完备性疑问	19
----------------------	----

1.4 普适模型：热力学	27
--------------------	----

1.5 一个世纪之谜的解析：态变量全微分	33
----------------------------	----

1.6 热力学：应用和展开	39
---------------------	----

1.7 热力学：对外交换和内部变化	48
-------------------------	----

2 形态发生与热力学诠释	55
--------------------	----

2.1 熵定理之谜	55
-----------------	----

2.2 普适性疑难	64
-----------------	----

2.3 普适模型：分子分布	69
---------------------	----

2.4	变化的方向	72
2.5	新的结论	79
2.6	形态发生与热力学诠释	86
2.7	不可逆性的建设性意义	90

3	动力学的更新	97
---	--------	----

3.1	物理学两大理论体系的矛盾	97
3.2	玻耳兹曼动力论	108
3.3	从个体到相关的方程变换	115
3.4	普适模型：动力学	127
3.5	力学熵和单调变化性质	135
3.6	反演对称性破缺	149
3.7	动力学的更新：量子力学表象	163
3.8	动力学的更新：电动力学	182
3.9	动力学和热力学：新的综合	195

4	永恒的追求	203
---	-------	-----

4.1	时间之矢	203
4.2	第二定律物理学	207
4.3	永恒的追求	212

附录	寻找边界	214
----	------	-----

参考文献		217
------	--	-----

导 言

为什么历经一百五十余年饱含人类辛劳和智慧的努力,我们仍旧无法解释由一个物理学概念引发的种种疑难?

熵概念和热力学第二定律的提出,在科学史上是一个极其重要的里程碑.即使在今天看来,科学的发展已经涉及了极其广泛的领域,然而熵至今仍然是遍及所有科学领域、具有特殊意义的概念.因为它第一次、在今天仍然是惟一地表达了“变化”和时间方向的普适性特征,它第一次从全域的角度阐述了变化方向的含义,并将时间表达为“变化”的内部性质.熵概念的出现,对于科学应当怎样去理解自然存在和演化的基本观点——世界观产生了极其深刻的影响.

但是,熵概念的出现也给物理学带来了严重的困扰,由于没有“态变量”定义,这个以一种奇特方式定义的物理概念的含义解释实在令人困惑.严格来说,1854年克劳修斯只是给出了一个表达式,而没有对熵的物理意义做出解释.经典热力学已经得到的结果对于解释熵的物理意义是无能为力的,它不能开宗明义地说明熵是什么,而只是在说熵会如何变化.

这是一个难以解释的现象,因为熵概念看来并未涉及我们这个时代的科学认知极限.没有人能够从克劳修斯的经典文献或者任何一本教科书中通过卡诺循环以及化学热力学关于熵概念的导出分析领悟“此状态函数”是什么,而只能知道“此状态函数”会如何变化.这是一个自洽的结果吗?

我们今天对于熵概念的理解主要来自玻耳兹曼的统计理论. 在熵定理中, 玻耳兹曼指出熵与“热力学几率”的对数成正比, H 定理则将热力学第二定律解释为“热力学几率状态”的演绎. 这后来发展成为一种非常流行的观点: 熵是统计集体无序程度的量度.

玻耳兹曼的统计理论在今天仍然面临一系列问题, 它不适用于存在相互作用的情形, 这是因为等几率假设显然不能普适地适用于描述统计集体的状态(例如, 处于热力学平衡的多相共存态、部分互溶二元系形成液相分层或偏析的输运过程). 因此, 玻耳兹曼熵定理与热力学熵具有不同的普适性. 除了存在相互作用、涉及非布朗运动性质的体系物质粒子区域分布问题之外(吉布斯统计非常小心地回避了这一问题), 它还涉及“负温度”等诸多疑问. 统计解释留给我们的一个疑问是: 为什么它只是作为对克劳修斯熵的解释形式出现, 而不是直接对熵概念所表征的物理实在给出直接定义?

令人疑惑不解的是, 我们已经知道不能忽略摩擦、粘滞性等耗散因素去讨论热力学第二定律, 我们也知道这些耗散因素显然与相互作用有关, 但在统计理论中以忽略相互作用的近独立子系或近独立方法为基本分析模型的现象却普遍存在, 在这样的思想体系中, 该怎样去描述摩擦、粘滞性等耗散因素的作用?

H 定理则一直无法解释洛施米特(J. Loschmidt)1876 年提出的“反演佯谬”和基于彭加勒 1890 年在《力学原理》中提出的“再出现定理”由泽梅洛(E. Zermelo)提出的“循环佯谬”. 玻耳兹曼本人后来也意识到了 H 量模型作为解释从动力学推演出不可逆性的方案仍然存在难以解释的问题, 它仅仅是一个现象学模型. 如同卡尔·波普尔(K. R. Popper)所言: “玻耳兹曼没有成功阐明 H 定理的状态, 也没有解释清楚熵的增加.”

另一个问题是, 由于在动力学理论中一直没有发现类似于热力学熵那样单调变化的态函数, 动力学基本定律的一般数学特性(反演对称性)表明了动力学“变化”的可逆性. “热力学几率状态”的解释则进一步表达了物理学理论对基本动力学过程和统计集体行为两个层次的变化和时间方向不同描述的矛盾. 由于“热力学几率状态”的解释不能适用

于微观状态变化方向的描述,这意味着在动力学框架中将不存在热力学第二定律意义上的不可逆性. 这一现象使得物理学两大理论体系动力学和热力学对于变化和时间方向的描述表现出了完全不同的特征: 动力学模型中没有时间方向的变化和热力学现象的不可逆性导致了两个理论体系在自然观方面的冲突. 在物理学理论中,我们一直无法在一个统一的基础上建立牛顿、爱因斯坦、薛定谔的时间和克劳修斯、玻耳兹曼的时间之间的联系. 前者向我们描述了一个没有演化的世界,后者则把沧桑变迁表述为热力学第二定律的展开.

物理学通常把玻耳兹曼的统计理论看做建立从基本过程的动力学到统计集体的热力学的联系的一个方案,但是这一理论体系一直不能给出完备的结果,它的适用范围一直含糊不清. 统计概率描述表明了这样一种观点: 在基本动力学层次上,不存在熵和不可逆性的微观解释. 从这样的意义讲,玻耳兹曼的方案导致了基本动力学过程和统计集体行为两个不同层次关于演化的时间描述被完全割裂开来. 例如,我们可以从放射性衰变计数器的“嘀嘀”声响中感觉到变化单向性的存在,但这不是玻耳兹曼统计理论所表述的时间方向. 我们也很难理解怎么会从可逆的、决定论的动力学推演出不可逆的、非决定论的分子运动理论.

从 19 世纪 50 年代至今,在其后的一百五十余年中,关于熵的物理意义以及动力学和热力学对“变化”和时间方向的不同描述的矛盾问题已经成为存在和演化理论的一个核心疑难. 由于热力学第二定律所揭示的单向性涉及了变化方向和时间含义,这一问题关系到了人们对自然存在和演化的基本看法. 大多数科学家认为第二定律是一种近似的结果,玻耳兹曼的解释是主观观点对物理学精致理论体系的入侵. 尽管已经给出了一系列绥靖的解释,但最初的困扰在一百余年中并未发生任何改变. 我们仍然不得不一次又一次地重复一个在过去一百五十余年中一再激起强烈感情的问题:

熵是什么?

是什么发生了不可逆变化?

1 熵：一个世纪之谜的解析

热力学第二定律在它建立了一百五十余年之后，看起来仍然像是一个发展规划，极其不像是一个通常含义下已经完善的理论。因为对于熵的产生来说，除了给出符号之外，严格地说就什么也没有讲，甚至于连不等式的有效范围也没有确定。

——伊·普利高津

1.1 熵的诞生

19 世纪中叶，物理学的一个分支——热力学正在酝酿着一次新的突破。在此之前，牛顿经典力学给自然科学带来的第一次激动人心的时刻使人记忆犹新，万物运行规律第一次被用精美的数学语言表达为普适性的法则，牛顿第二定律、拉普拉斯的宇宙系统论、哈密顿方程以及能量守恒定律的建立似乎已经对自然图景做出了完美的描述：万物遵

循一定规律永恒运动,时间均匀流逝,而运动永恒不息,一切变化都可以用 $\mathbf{F} = \frac{m d^2 \mathbf{r}}{dt^2}$ 和能量守恒定律给出精确描述. 过去、现在和未来的自然图景都将依照动力学定律亘古不变.

但是,从 18 世纪开始的热机研究却带来了一些新的信息:从工程技术及经济角度对热机效率的研究一直把热机最高效率——将热完全转化为有效功作为追求目标. 对于工作在两个热源之间的热机,在工程学方面有两个问题需要从理论上得到说明:其一是两个热源温度及温差与热机效率的关系;其二是热的损耗问题. 1824 年,法国热机工程师卡诺提出了著名的卡诺循环,建立起了热机最大效率的理论循环模型,为热机效率研究奠定了理论基础. 这种研究最终导致了一种新的观念:热功转换不可避免地伴随着热的耗散,“不可能从单一热源取热,使之完全转化为有效功,而不产生其他影响”,能量转换有着一个不可逆的方向. 1850 年至 1851 年,克劳修斯、开尔芬勋爵、朗肯分别从不同角度对这种观念做出了理论上的描述,并以“热不能自发从低温物体流向高温物体”为表述形式形成了热力学第二定律. 但是,科学的表述需要一种精确的数学语言给出证明,于是,一个新的状态函数,一个对其后科学发展产生了极其深刻的影响,至今仍使人感到困惑不解的物理概念——熵,就这样出现了.

1854 年,克劳修斯在《论机械热理论第二基本定律的一个改变形式》一文中,根据卡诺命题“热的动力与参与完成工作的介质无关,其数量仅仅由传递热量物体的温度所决定”,提出了由一个冷体(温度为 T_1)和热体(温度为 T_2)温度决定的传热过程状态函数

$$f(T_1, T_2) = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}, \quad (1.1)$$

并依据热量 Q 和温度 T 之间存在的 $Q \cdot f(T_1, T_2)$ 函数关系,确定了下式:

$$Q \cdot f(T_1, T_2) = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (1.2)$$

为了在数学上便于处理,采用微分形式表述,于是得到

$$N = \sum \frac{dQ}{T} = \int \frac{dQ}{T}. \quad (1.3)$$

克劳修斯指出,此式在可逆循环中应为零,即

$$\int \frac{dQ}{T} = 0. \quad (1.4)$$

在这篇论文中,克劳修斯并没有给出 $\int \frac{dQ}{T}$ 的物理概念和名称,而只是给出了一个状态函数的表达式. 1865 年 4 月,克劳修斯在论文《关于机械热理论主要方程的各种应用的简便形式》中正式提出 $\int \frac{dQ}{T}$ 的物理意义是一个与变化途径无关的状态函数,并将不可逆性与函数 $\int \frac{dQ}{T}$ 相联系,同时,以定义 $dS = \frac{dQ}{T}$ 提出了物理量 S 的概念,命名为熵. 在这篇论文中,克劳修斯将热力学第二定律表述为

$$\Delta S = S - S_0 = \int_{p_0}^p \frac{dQ}{T} \geq 0. \quad (1.5)$$

等号适用于可逆过程,不等号适用于不可逆过程.

为了详细考察量 S 的产生,我们需要对克劳修斯的推导过程做一个完整的分析. 在下面的分析中,我们将根据克劳修斯最初依据卡诺循环导出熵概念的基本思路和目前所公认的由卡诺循环中有关物理量分析导出熵概念及熵增定律的一般方法,对卡诺循环及熵概念的导出做详细分析.

熵概念产生的背景是对热机效率的研究,在 18 世纪末,由巴本(Denis Papin)、纽卡门等发明的早期热机主要是利用两个不同热源(锅炉和水)工作的蒸汽机. 为了提高热机的效率,人们开始研究热源温度(决定蒸汽压力)与做功能力的关系,并试图寻求减少在热机工作时热的无效耗散的途径,有关问题的研究需要通过理论模型给出普遍的说明.

卡诺循环是一个在两个温度恒定的热源之间工作的循环过程,它通过一组理想化的步骤,消除了热的无效耗散,使循环过程可逆地进行. 图 1-1 所示为任意力学变量的卡诺热机.

循环由四个理想化的步骤组成：

- (a) 从温度为 τ_h 的高温热源等温吸热 Q_{12} (图 1-1 过程 1→2)；
- (b) 绝热地降低到较低温度 τ_c (过程 2→3)；
- (c) 等温排给温度为 τ_c 的低温热源热量 Q_{34} (过程 3→4)；
- (d) 绝热地回到温度为 τ_h 的初态 (过程 4→1)。

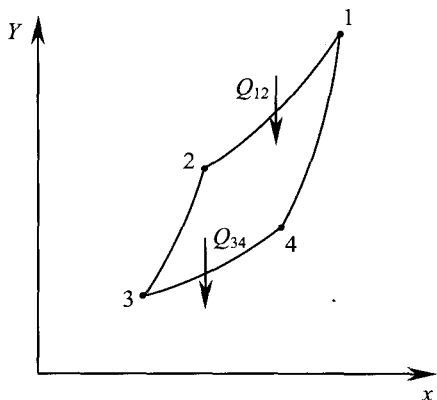


图 1-1 任意力学变量的卡诺热机

在一个完整的循环中，热机所做的功可由微功 Ydx 沿循环路径积分得到，热机总效率 η 由做功与吸热之比给出：

$$\eta = \frac{\sum W}{Q_{12}}. \quad (1.6)$$

根据热力学第一定律，可求得

$$\sum W = \oint Ydx = Q_{12} - Q_{34}. \quad (1.7)$$

联合式(1.6)和式(1.7)，热机总效率 η 可写成

$$\eta = 1 - \frac{Q_{34}}{Q_{12}}. \quad (1.8)$$

根据卡诺定理，一切卡诺热机的效率相同，与力学变量 Y 和 x 的选择无关，它只依赖于两个热源的温度 τ_h 和 τ_c 。这使得我们有可能定义一个绝对温标，由式(1.8)可得

$$\frac{Q_{34}}{Q_{12}} = f(\tau_h, \tau_c), \quad (1.9)$$

其中, $f(\tau_h, \tau_c)$ 是温度 τ_h 和 τ_c 的函数. 开尔芬勋爵后来由此提出了著名的开氏温标, 它被定义为

$$\frac{Q_{34}}{Q_{12}} = \frac{\tau_c}{\tau_h}. \quad (1.10)$$

正如下面将要看到的, 开氏温标与理想气体温标等价, 后者被用于理想气体状态方程中, 可以用气体温度计来测量.

作为卡诺循环的一个特例, 考虑一个以理想气体为工作介质的卡诺热机(图 1-2). 为了求出循环效率, 我们可以根据理想气体的状态方程 $pV = nRT$ 对过程进行详细计算.

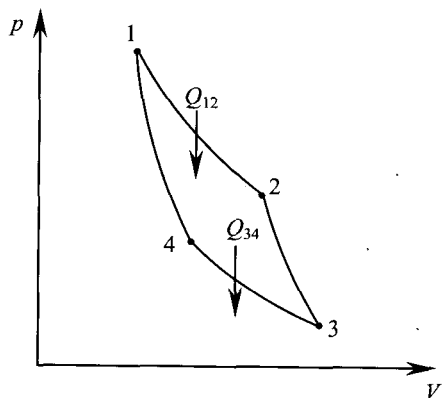


图 1-2 以理想气体为工作介质的卡诺热机

对循环的四个步骤分析如下:

(a) 等温膨胀, 温度保持在 $T = T_h$, 使气体体积以可逆方式增加. 在此过程中, 只有对气体输入热量才能保持等温. 由热力学第一定律, 求得所吸之热为

$$Q_{12} = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.11)$$

(b) 绝热膨胀, 气体温度由 T_h 降至 T_c . 由于绝热, $Q_{23} = 0$. 由绝热

方程可以确定

$$T_c V_3^{2/3} = T_h V_2^{2/3}. \quad (1.12)$$

(c) 等温压缩, 施加功于气体, 使之被压缩. 为保持等温, 气体将放热 Q_{34} . 所放热量为

$$Q_{34} = -nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (1.13)$$

(d) 绝热压缩, 气体温度由 T_c 升至 T_h , 回到初态. 由绝热方程得到

$$T_c V_4^{2/3} = T_h V_1^{2/3}. \quad (1.14)$$

联合式(1.11)、式(1.12)、式(1.13)和式(1.14), 可以计算出卡诺循环效率

$$\eta = 1 - \frac{Q_{34}}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \cdot \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_c}{T_h}. \quad (1.15)$$

将上式与式(1.10)相比较, 可见开氏温标与理想气体温标完全等价. 由于所有卡诺热机效率相同, 都只依赖于热源温度, 因此式(1.15)将适用于任意力学变量的卡诺热机.

由式(1.15), 我们可以写出这样一个关系式:

$$\frac{Q_{12}}{T_h} + \left(-\frac{Q_{34}}{T_c}\right) = 0, \quad (1.16)$$

式中, 负号表示气体放热.

上式可推广到任意可逆热机, 因为我们可以将这样的热机看成是由许多无穷小的卡诺循环组成的, 于是有

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (1.17)$$

记

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (1.18)$$

量 S 可以看做一个状态函数, 因为绕一闭合路径的 dS 的环路积分为零(请注意: 这不是任意闭合路径的结果). 克劳修斯正是根据这一性质