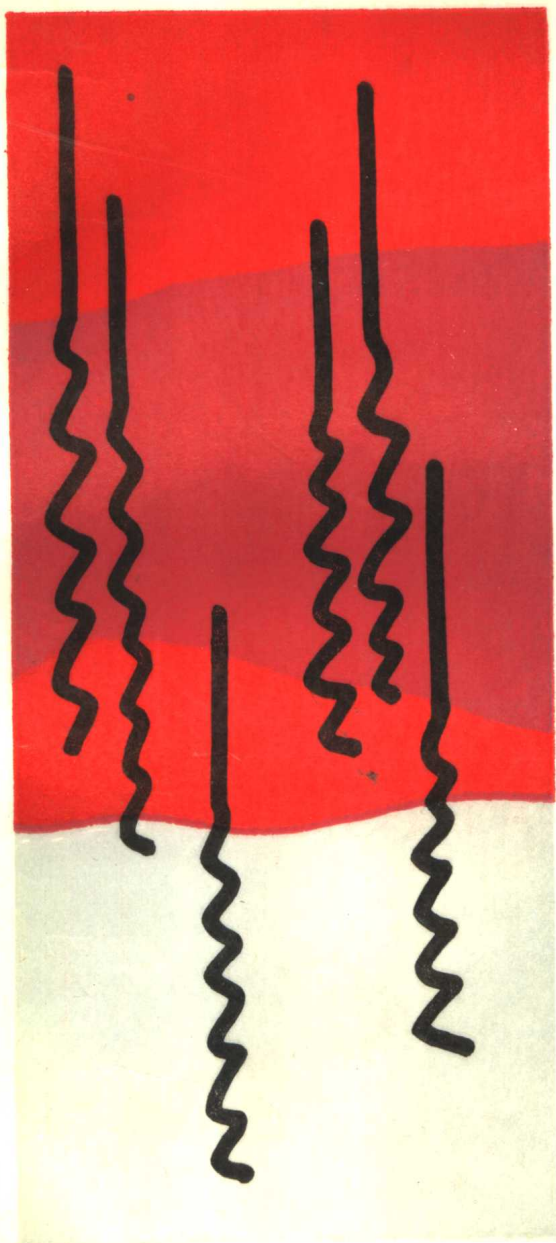


从有序到混沌

——介绍热力学第二定律

●《科学美国人》丛书

●「美」P·W·爱特金 著



●科学技术文献出版社

14

《科学美国人》丛书

从有序到混沌

——介绍热力学第二定律

〔美〕P. W. 爱特金 著

李思一 译 李泽清 校

科学技术文献出版社

内 容 简 介

本书是介绍热力学第二定律的基本概念以及它应用于说明物理学、化学、生物学中一些有关现象的通俗读物。书中通过人们熟悉的实例和简化的原子运动模型进行了讲述,内容广泛新颖,具有实用意义。尤其是书中阐明了能量转换效率的有关问题,对从事热机设计和制造,以及研究如何更有效地利用能源的人员有重要参考价值。还介绍了化学和生物学中的一些热力学过程,谈到了耗散结构与生态系统问题。对科技工作者将起到开拓思路、扩展知识的作用。书中数学公式少,说理简明生动,中学以上文化程度的读者均能阅读。

The Second Law

P. W. Atkins

Scientific American Books, Inc. 1984

《科学美国人》丛书

从有序到混沌

——介绍热力学第二定律

李思一 译 李泽清 校

科学技术文献出版社出版

北京昌平百善印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

787×1092毫米 32开本 8.375印张 178千字

1990年1月北京第一版第一次印刷

印数: 1—1000册

科技新书目: 208—122

ISBN 7-5023-0943-8/O·79

定价: 4.45元

译 者 的 话

本书是介绍热力学第二定律以及应用于分析物理学、化学、生物学有关问题的通俗读物。作者爱特金是牛津大学物理化学的讲座教授，对量子理论研究有浓厚兴趣，曾著有《分子量子力学》一书，很受读者欢迎。

作者在本书的介绍中完全避免了热力学理论的系统论述，而是追随历史发展的进程，一开始就从蒸汽机入手，从人们日常生活中熟悉的例子引导读者层层深入，逐步解答了为什么能量转换的效率是有限的，是什么影响了能量转换效率等问题，揭示了自然变化过程内在的非对称性实质。然后，作者用简化了的原子模型引出了深奥难懂的熵的概念，阐明了自然变化的过程就是熵增加，也就是从有序向混沌变化的进程。更有意思的是，作者指出了这种从有序向混沌的变化使能量的品质下降；人类在生产发展中如何一步步地耗尽品位越来越高的能源；为了人类的未来，应当怎样利用低品位的能源。

作者在书的后半部分用大量生动的实例，表明了自然过程的复杂多样性，表明各种过程的关联引起局部的违反自然进程的变化，以及貌似反自然的“佯谬”。在这些论述中，大量引用了化学过程和生物过程的变化实例，使人们得到一些化学热力学的基本知识。最后，作者还简单介绍了耗散结构的思想，并讨论了一点生态平衡问题。

本书题材新颖，思路开阔，论述颇具哲理性，读来饶有兴味。对于科学基础知识不足，但热心于研究能源的有效利用以及对化学热力学、生物化学初步知识感兴趣的读者是很有吸引力的。对于具有一定科学基础知识的读者也具有启发性，而且书后作者还提供了一些有关专题的较深入的学习参考资料。

然而，热力学毕竟是一门复杂而深奥的学科，作者的介绍也注重在通过实例建立热力学的基本概念方面，对一些具体的生动事例不可能展开描述，行文也不太口语化，翻译过来难免有一些复杂的长句子，虽然笔者尽力克服，但还不能尽如人意，所以阅读本书还需要一点耐性和毅力，若有什么意见，望向译者直书所见，本人当不甚感谢！

最后，向本书校对者李泽清同志表示衷心感谢，他在校对中为一些名词的译法做了不少工作，他的细致工作也弥补了我在翻译中偶尔出现的疏忽。

作 者 序

科学对解放人类精神的贡献没有任何部分象热力学第二定律那样大，同时科学的其他部分也几乎没有这样高深莫测。提起热力学第二定律便使人想到笨重的蒸汽机，复杂的数学及使人永远难以透彻了解的熵。没有多少人能通过C. P. 斯诺的一般基础考试，因为在这项考试中，不懂热力学第二定律就等于没有读过莎士比亚的作品。

在本书中，我期望采用适当方式揭示这个定律的基本原理，阐明它的应用广度。我从蒸汽机开始，对早期的有关科学家作敏锐的观察，最后以考虑生命过程结束。通过深究热力学经典公式的内涵，我们了解了它的机理。一旦做到了这一点，我们就认识到理解它是多么简单，它的应用又多么广泛。确实，根据分子的行为来解释热力学第二定律不仅直截了当（按我的观点甚至比第一定律——能量守恒定律还容易理解），而且更有威力。我们将看到，深入剖析它就能使我们超越经典热力学的范畴，了解造成世界丰富多样性的过程。

这种阐述的一个特点，是从蒸汽机引出我们对热力学第二定律的知识，进而确认蒸汽机是以最明晰的方式，模型化地体现了世界根本的不可逆性的装置。19世纪的物理学家拨开了发动机周围的迷雾，接受了具有一切形式的变化的原理，他们之所以能如此，是因为蒸汽机以非常简单的方式蕴含了

一切变化的核心特征。在深入考察以后，就可能找到一些更微妙的例子，其中内在的简单性隐蔽了起来，我们再去拨开迷雾，最后再次看到简单性。这样，我们探究生物事例就一直可追溯到由蒸汽机以明显的简单性展现的过程上。我们将完成的这一旅程是从蒸汽机开始，达到意识的边缘。

阐明热力学的困难，尤其是第二定律的经典形式或统计形式的困难，在于这个题目本身的数学性质。在文中我尽力避免一切数学公式，只是在必须用公式的特殊情况下才偶尔出现公式，因为我假定读者的科学基础较差。因此，除了少数地方外，本书的论述是有毅力、但科学底子不厚的读者可以接受的。对于有一定科学知识基础的读者，我要为文中不时出现的进展缓慢表示歉意，不过我希望就是这些读者在本书的其他章节也可以从观察世界事物进程的新角度上获益。

我意识到，在我写的材料中有一项重要遗漏：我在仔细考虑后删去了对有关信息论和熵之间的关系的介绍。一方面，我同意信息论的原理和数学公式可能对热力学的公式以及对它的内容的解释贡献甚大；另一方面，在我看来，也存在一种危险，就是给人一种印象，好象熵需要存在某种具有处理“信息”能力的认识实体，或存在某种程度无知的实体。那末，再引伸一点就会滑向这样一种臆断：熵完全是精神的，因此是观察者方面的概念。我没有时间去澄清这种纠缠不清的问题，而是要尽量限制这类先验性的引伸想法的出现。因此，我舍弃了任何有关信息论和热力学之间类比的讨论。

本书的结构如下：根据对蒸汽机的观察（第一章），我们注意早期热力学家总结出第二定律（第二章），然后我们深入物质内部（第三章），并看到在粒子运动水平上热力学

第二定律具有简单而富有成果的形式。下面（第四章）我们探索在多大程度上这种定性的深刻认识可以转化为定量的形式，正是在这里我们不得不引用一点数学知识（不过这对本书其余部分影响不大）。由于建立了基本观念，我们再返回到蒸汽机及其衍生概念上来（第五章），看看它们怎样说明热转化为功。随着功的产生得到解释，我们转向物质的产生（第六章），看到奠基了物理学的思想也可说明化学。在本书中逐渐详尽阐明的一个思想便是关于结构的思想。在我们已经确认第二定律在简洁的物理学和化学中所起的作用之后，我们就可以看到结构性有序可以怎样以多种多样的方式强制得到：通过物理变化，尤其是电冰箱（第七章），也可通过化学变化（第八章）。在第八章，我们还可看到，第二定律如何说明具有生命特征的内在有序形式的出现。最后（第九章），我们从侧面察看，看看我们走了多远，再潜心研究“结构”思想的深意，看它是怎样从热力学第二定律中产生的。最后还有几个附录：第一个是说明能量的单位及几个有关的概念；第二个给出了作为本书背景知识的正式热力学公式的简要说明；第三个列出了几个表演本书例子的计算机程序。这些程序（同时用 BASIC 语言和高级程序语言写出的）可分别买到磁盘。

P. W. Atkins
Oxford, England
January 1984

目 录

作者序	(1)
第一章 自然界的非对称性	(1)
对能量的认识	(3)
热力学的定律	(7)
非对称性的革命	(10)
对非对称性的认识	(13)
第二章 变化的令牌	(22)
热和功的性质	(22)
变化的根源	(24)
采用借喻	(29)
熵	(31)
熵的测量	(35)
品质的衰退	(40)
效率的上限	(42)
外部探讨的结束	(46)
第三章 崩溃致混沌	(47)
内在的能量	(48)
宇宙模型	(52)
温度	(58)
自然变化的方向	(61)

自然的过程.....	(67)
第四章 混沌的量化	(69)
波尔兹曼的精灵.....	(70)
精灵的牢笼.....	(77)
混沌、统一和溃塌.....	(82)
第五章 混沌的潜力	(86)
微观卡诺循环.....	(87)
斯特林发动机.....	(94)
内燃.....	(104)
涡轮动力.....	(118)
趋向统一.....	(122)
第六章 混沌的变化	(124)
化学变化.....	(125)
铁的燃烧.....	(128)
随加热而冷却.....	(133)
扩散的速率.....	(139)
混沌与有序.....	(143)
第七章 温度的幕次	(145)
正常生命.....	(147)
致冷.....	(148)
第一回降十的一次幕.....	(155)
第二回降十的一次幕.....	(160)
降温到更低的幕次.....	(162)
加热升幕.....	(167)
超越无限热.....	(169)
走向生命.....	(177)

第八章 建设性的混沌	(178)
复杂结构的出现.....	(178)
蛋白质.....	(181)
自由能.....	(184)
生命的非自然反应.....	(192)
生命的电化学.....	(195)
第九章 混沌的各种模式	(200)
结构.....	(201)
耗散结构.....	(202)
复杂性的出现.....	(212)
蒸汽发动机的礼赞.....	(220)
附录	(224)
附录 1 单位制.....	(224)
附录 2 公 式.....	(226)
附录 3 计算机游戏.....	(232)
进一步阅读的参考书目.....	(251)

第一章 自然界的非对称性

战争和蒸汽机结合了起来，凝聚成世界最精妙的概念之一。沙迪·卡诺——拿破仑手下一名作战部长的儿子，法兰西共和国一位已故总统的叔父——于1814年在巴黎郊外战斗。在后来的动乱时期，他得出了一种看法，法国之失败是因其工业落后。英法两国利用蒸汽技术之差距反映出全部差别。他看出，拿掉英国的蒸汽机就等于拿掉了她的军事力量的核心。那末，她的煤也就会失去了，因为矿井里没有了水泵；她的铁也会失去，由于木柴短缺，煤是炼铁的要素；接着她的军事力量就会垮掉。

卡诺还觉察到，无论谁若拥有有效的蒸汽动力，他就不仅是世界工业和军事的霸主，还会是一场比法国当时的革命更为广泛的社会革命的先驱。卡诺把蒸汽动力看作是一种普适的发动机，这种发动机因其巨大的经济效益将取代畜力，还因其可靠和便于控制将取代风力和水力。卡诺看到，这种普适的发动机将扩展人类的社会经济领域，将其引向有成就的新世界。今天，许多人看到的早期蒸汽机，那是用木头和铁构成的庞然大物，只能把它当作过去污秽和贫穷的象征，但它却代表着新生的工业社会。事实上，这些土里土气的庞然大物却是人类理想翅膀的证明。

就改进蒸汽机来讲，卡诺是个富于想象力的敏锐的分析

家（他的父亲是个机械装置的精明分析家），可是关于他那以技术为目的的研究可能引起的智力革命，他大概是一无所知的。由于发现了在热转变为功的过程中，存在内在的低效率，他便提出了一种理智的作用机理，这条原理在一个半世纪以后概括了一切活动。在确定蒸汽机的效率、标明它的界限的过程中，卡诺无意中确立了一种新的态度，那就是注意一切类型的变化，注意煤中储存的能量向机械力的转化过程，甚至注意一片叶子的展开。而且他还建立了一个新的科学理论，超出了牛顿的完全抽象的物理学。它既能说明单个粒子的抽象运动，又能说明发动机的实际运行。这些全都纳入了本书的题材范围；我们从最初显然是粗陋的工业发动机出发，直至鉴赏那巧夺天工的精细机械，从中逐一认识它们。

卡诺的研究（这在他1824年发表的《关于火的推进动力的思考》中概括介绍出来）依据的是一个错误概念。尽管如此，它仍奠定了我们要讨论的这个课题的基础。卡诺赞成当时通行的理论，即认为热是一种无质量的流，或叫热质。他的观点是，蒸汽机的运转犹如水车的运转，热质从锅炉流向冷凝器，驱动机械传动轴使之运转，颇像水流驱动水车。正如水流过水车做功时保持水量不变一样，（卡诺相信）热质在做功时其量也保持不变。这样，卡诺进行分析的依据是热量是守恒的，发动机产生功是因为有热流从热的（即热学上“高”的）源头流向冷的（即热学上“低”的）槽中。

要从这错误观念中清理出真理，还得通过智慧的努力和等待新思想的产生。在1820年前后出生的一代人中，有三个人迎接了挑战，解除了迷团。

对能量的认识

那三个人中第一个是焦耳，生于1818年。焦耳是曼彻斯特一位酿酒人的儿子，他父亲的财富和酿酒厂给了他施展嗜好的机会。他的一个嗜好就是发现一个带普遍性的、统一的论题，用以解释一切现象，借之激发科学兴趣，例如电学、电化学，涉及热和机械的过程。在19世纪40年代，他仔细做了一些实验证实热并不守恒。通过提高实验的精确性，使他看到功可以定量地转化为热，这就是热功当量概念的诞生，即功和热可以相互转化，热并不是象水那样的物质。

这个实验例证推翻了卡诺在上个时代得出的结论赖以成立的依据，但没有动摇结论本身。这正是理论家迎接挑战、说明热的本质的时候。

威廉·汤姆生在1824年生于北爱尔兰首府贝尔法斯特，1832年移居格拉斯哥，10岁时便上了大学，那时已经显示出超人的智力，这是他生命的杰出标志。虽然，他主要是一位理论家，却具有极强的实践才能。确实，他丰富的才华从实践中迸发出来。从剑桥大学毕业后，1843年短期侨居巴黎使他的头脑更加敏锐。1846年他重新开始他在格拉斯哥的事业，年仅22岁就被聘为自然哲学的教授。他一面从事高质量的理论分析，同时又用部分时间做电报工作，挣得了可观的收入。英国在国际通信和海底电缆电报领域的优越地位，可以追溯到汤姆生对远距离信号传输问题的分析，以及他发明的一种接收机（专利），它已成为一切电报局的标准装置。

威廉·汤姆生，若按英国人有时故意混淆的习惯来讲，

后来成长为开尔芬爵士，从现在起我们就要讲到他。他的学识和实际成就现在大都被人们遗忘了。他留给人们的最后的纪念，除了那块威斯敏斯特修道院的石碑外，就只有他的知识成就。

开尔芬和焦耳于1847年在牛津的一次英国科学促进会的会议上相识。会后，开尔芬带着一种不安的想法回去，据说焦耳否认热守恒的思想使他大为震惊。尽管焦耳作出的证明给了他深刻印象，但他相信，如果热不守恒，如果不存在热质流这种东西，卡诺的研究就付之东流了。

开尔芬首先陈述了物理学所面临的概念纠葛。他进一步发展了这样一个观点（发表在1851年他的论文《论热的动力学理论》中），即热力学的两个定律也许隐藏在表面经验之中，同时在某种意义上，卡诺的研究可以不与焦耳的研究相冲突而成立。这样，就出现了称为热力学的研究，它是关于热的机械作用的理论，也是人们认识到自然界具有两种作用中心的开端。

第三个重要思想产生于19世纪20年代，是由鲁道夫·戈特勒提出的。几乎没有几个热力学的学生知道这个名字，因为戈特勒选用了—个古典名字来迎合大众的口味。因此，我们以后叫他克劳修斯，这是众所周知的名字。

克劳修斯生于1822年。事实上，热力学的这三位创建者是同时代人应该是毫不奇怪的。热力学是那个时代学者争论的目标，充满希望的可能性吸引了杰出的思想家。克劳修斯的第一个贡献比起开尔芬所做的更切合实际。对于由卡诺提出、由焦耳继续下去、由开尔芬发展起来的热力学论题，克劳修斯写出了论文《论火的推进动力》，发表于1850年。在

此，克劳修斯清楚地说明了热力学所面临的问题，这样一来就使其明朗起来以便于分析。他的论述是综合的思考，与开尔芬的论述相比，犹如显微镜对望远镜。

克劳修斯还看出，如果自然界有两个基本原理的话，卡诺与焦耳之间的矛盾就可以在某种程度上得到解决。他改进了卡诺的原理，摆脱了热质的观念，而且他还前进了一步：尽管他仔细地使他的一般结论摆脱推测性思索，但他仍继续思索怎样才能使热可以用构成物质的微粒的行为解释。这标志现代热力学时代的黎明。

卡诺生于1796年，在1832年死于霍乱，那时，他对热质的真实性的信念已经有点动摇。焦耳、开尔芬和克劳修斯出生于1818至1824年之间，他们这一代把热力学推进到了学术阶段。不过，还需第三代来统一这个新学科，还要将它与科学上正在涌现的其他潮流联系在一起。

路德维希·波尔兹曼生于1844年。他的贡献是逐渐揭示了大块物质的性质（这些性质是由开尔芬和克劳修斯的热力学引伸出来的）与物质的个别粒子，即原子的行为之间的联系。开尔芬、克劳修斯及其同时代人培育了由卡诺播下的种子，并由之建立起一座巨大的联系各种观察现象的知识库。然而，要真正理解这些关系，只有对粒子及其性质作出机械学解释时才能达到。

波尔兹曼认为，观察者所看到的大块物质的性质是原子之间一种协同作用的体现，他凭直觉感到要弄清原子之间的协同作用，就有必要深入到自然界最内在的运动中去。尽管他还有些目光短浅，却比他的大多数同代人更深入地看到了世界的本质，他着手去发现变化的深层结构，而且他做这一

切是在原子的存在被普遍接受之前。他的很多同代人怀疑他的假定和论点的可靠性，他们认为在变化的深层世界的机制中存在的目的性，担心波尔兹曼的研究摒弃了这种目的性，恰象当时达尔文剥夺了这种机制的外部形式一样。由于受到这些人的蔑视，波尔兹曼因动摇和不幸而绝望，最后自杀了。

在1906年，波尔兹曼死的时候，各种思想正在传播，技术在推广使用，这些现象胜过了对他的批评，使他作为最伟大的理论物理学家之一而树立起威望。量子理论的出现以及对原子结构的实验研究和详细描述，给微观世界带来一幅现实图景，尽管它与我们熟悉的事物大相径庭，却是必须接受且实质上是不可辩驳的。到了这时，没有人能严格否认原子的存在，尽管他们显示出的行为方式乍看起来（还有点）奇怪。现在我们的技术已经能显示单个原子和原子结合的分子图象。波尔兹曼观点的基础已经是毋庸置疑的，尽管微观世界远比他所能预见的要奇异得多。

卡诺和波尔兹曼所选定的目标和所采取的态度，集中体现了热力学的实质。卡诺研究热力学是从发动机出发，然后考虑工业化社会的信条，他的目的是提高热机的效率。波尔兹曼研究热力学是从原子出发，具有正在出现的科学经典主义信条的特征，其目的是以当时想象到的最深层次来增强我们对世界的认识。热力学一直就具有两方面特性，反映出其目的、态度和应用上的相互补充。它由笨重的机器而引出，却已凝炼成十分精密的法则。它跨越了人类事业的一切范围，支配着资源与思想的组织与展开，尤其是支配着关于我们周围世界中变化的性质的思想。几乎没有其他成就比蒸汽机和原子这个骄子对人类认识的贡献更丰富。