

热力学第二定律和热寂说的起源与发展

阎 康 年

(中国科学院自然科学院史研究所)

热力学第二定律是热力学三定律中最重要的，也是一百多年来引起争论最多的一个热力学基本定律。由这个定律推广到宇宙范围而产生的热寂说，更是科学界和哲学界一直关注并引起激烈争论的重大问题。这个定律从二热体或二物质系之间热量传递的方向性，阐述了自然界的一个基本规律。但是，它的意义却更为深远，关系到包括生命物质在内的万物生长、发展和消亡的普遍性规律性问题。热功可逆转化和守恒只是这个定律在可逆过程情况下的一个特殊情况。探讨热力学第二定律和热寂说的起源与发展过程，并从它们的有关提出者和发展者的主要原始文献出发，进行较系统的考察，对澄清和深入认识这些问题也许有所裨益。

一、热力学第二定律的起源

关于热力学第二定律的探讨，可以追溯到卡诺在1824年发表的《关于火的动力和产生这种动力的机器的看法》一书，该书首次提出热机可逆循环和卡诺定理。卡诺从热系由热素组成并由热素的传递而不是被消耗才产生动力的观点出发，提出“在蒸汽机内，动力的产生不是由于热素的实际消耗，而是由热体传到冷体，也就是说重建了平衡”^[1]。这里，卡诺提出热素从热体传到冷体的方向及其产生的动力，但是对热素从冷体再传到热体的条件和产生的影响，却只从理想热机的情况予以处理，因而提出了热机可逆循环。他写道：“一定数量的动力是从A体传到B体的热素产生的，这个结果会反向产生，并且由B体向A体传递热素才得到恢复：这两种作用的顺序是循环的”^[2]。因此，

可看出他没有接触到热从热体向冷体的传递方向及其规律性。所以他提出并以他的名字命名的定理：“热机动力与参与其工作的介质无关，其数量由传递热素的物体的温度唯一地决定”，也只涉及到动力、介质和温度三个因素。卡诺从热素说出发，把实际热机的热素传递及其与动力的关系，抽象为理想热机的可逆循环中热与动力之间的关系。后来的发展说明，这对十九世纪二十年代前的热机研究，是一个重大的突破，并对热力学的发展做出开拓性的贡献。但是，由于热素说的限制，使他在当时不可能认识到热和功转化的内在的本质联系，因而忽视了实际热机中动力可以全部转化为热，而热却不可能完全转化为动力这个普遍存在的实际问题的重大意义。他约在1824—1826年间写的《笔记》中，虽然认识到热是一种运动，从而摈弃了热素说，并估算出热和动力（即1826年彭色列所提出的“功”）的当量为370 kg·m/kcal^[3]，但是仍然没有触及热转化为功的过程中热耗问题及热由冷体向热体传递的条件和规律。他的《笔记》由他的弟弟H.卡诺于1878年交给法国科学院。卡诺定理作为热力学第二定律的特殊情况，虽然可从数学上推导出热力学第二定律表示式，但确实不能得出卡诺发现这个定律的结论。

1826—1849年间，克拉佩隆、塞甘、迈尔、柯尔丁、格罗夫、焦耳和亥姆霍兹等，在热功转化及其当量的计算或实验上，做了大量的工作。但是，都是沿着卡诺的思路进行的，基本上回避了热功不可逆转化和热力学第二定律问题，究其原因，可能是由于对这个实际上普遍存在的问题从理论上加以处理，在当时确是太困难了。

W. 汤姆逊(即后来的开尔文勋爵)于 1851 年曾指出,对卡诺假设或卡诺循环的真实性“作为一个普遍性的原理产生怀疑的,是由卡诺本人提出的”,但是他认为卡诺在其证明上是失败了。他从 1847 年在牛津举行的英国科学促进协会的会议上对焦耳的《论热的机械当量》论文感兴趣之后,直至 1851 年 3 月 13 日他的著名论文《论热的动力学理论》定稿之前,对焦耳主张热是一种运动以及他的热功转化当量的思想,一直怀疑。在十九世纪四十年代末发表的一篇论文中,仍坚持认为卡诺原理是热力学研究最可能的基础。他写道:“没有进一步的实验研究,这是不可逾越的,而且在其基础上改革热理论有着无数的困难”。但是,克劳修斯则进一步指出,人们不应当被这些困难吓倒,问题也不会是那么严重,只要从热功转化的观点出发,把通常所说的形式变化一下,就会发现与任何事实并不矛盾。他写道:“与新考虑的方式相抵触的,并不是卡诺原理本身,而只是那个没有热损失的补充,因为在功的产生中可能有两个过程同时发生,即一些热量转化了,另一些热量从热体传到冷体”。因此,他认为“卡诺已经得出,作为产生当量功的热,在由热体向冷体传递时,没有损失热量”^[4]卡诺论点的前一部分是主要的、正确的,但是后一部分,即“没有损失热量”,则与自己提出的热力学第一定律矛盾,坚持这个看法,势必把问题搞乱。但是,有热量损失的现象是现实中普遍存在的,即使在热以确定的热功当量作功时,也同样存在。于是,他决定保留卡诺这个说法的前一部分,修改其第二部分,以得出与热力学第一定律并行的热力学第二定律,他称之为“变化等当定律”。《热力学悲喜剧史》作者特鲁塞尓 (C. Truesdell) 写道:“克劳修斯认为卡诺循环过于简单了,所以他介绍了一个更复杂的过程,然后用以处理传递理想‘气体的三个不同物体问题’是有道理的。

克劳修斯于 1850 年发表的著名论文《论热的动力和由此推导的热学定律》中,设想如下的实验,得出与上述卡诺说法的第二部分相背离的结论。这个实验就是他设想了两种物质,在

既定热量转化条件下,一种物质比另一种能转化较多的功,或转化为既定量的功时一种物质比另一种能从 A 体向 B 体传递较少的热量。如果交替应用这两种物质,使前者将热转化为功,使后者将功转化为热,结果二热体又处于其原来状态。由于产生和消耗的功刚好抵消,则按热力学第一定律,热量既未增加也未减少。但是,从 B 体向 A 体传递的热量比 A 体传递到 B 体的热量要多些,结果在总体上形成从 B 体向 A 体传递热量的情况。所以,重复此二交替过程,会出现不需消耗任何力或其他变化,就可以把任意多的热量从冷体传递给热体。但是,这和经验相矛盾,这个经验就是热传递的普遍趋向是使温差消失和从热体传向冷体。所以,保留卡诺上述说法的前一部分,发展成热力学第一定律,再修改其第二部分,变“没有损失热量”为热只能自发地从热体传到冷体,而不能自动地从冷体传到热体,提出热力学第二定律。因此,马赫在《热学原理》一书中,指出问题的清晰性不是通过实验完成的,而是“通过对不同理论的历史观点的谨慎批评。这一点应归功于克劳修斯”。W. 汤姆逊在 1851 年 3 月发表的《热的动力学理论》一文中明确指出,在这个正确的原理上“首先建立定理的功劳,应属于克劳修斯,他发表关于它的证明是在去年 5 月,在其热力学论文的第二部分之中”。同时,他又声明,他在一年之前,在“得知克劳修斯的说明或证明这个定理之前,就已经产生了自己的观点”。据《开尔文勋爵——动力学的胜利者》一书作者舍林 (H. I. Shelling) 介绍说,开尔文勋爵的这篇论文是在同年 3 月 1 日写完,3 月 13 日修改成接近发表的形式。他写道:“开尔文坚持自己的工作是独立做的,直到他的著作完成之时,还没有听到过克劳修斯的论文”。W. 汤姆逊在 1856 年发表的贝克里安讲演《论热的传导》中指出,“这个真正的卡诺原理形式是克劳修斯于 1850 年 5 月第一次发表的。它曾出现在我的身上,而且是在那时之前不久,我曾用它发现了描述理想热机的性能”。“对这个问题的研究,我只是在 1851 年 3 月才通知皇家学会”。

W. 汤姆逊虽然承认了克劳修斯发现了热力学第二定律的优先权，但是关于这个优先权的争论，使他很痛苦。早在 1851 年的上述论文中，他曾说：“我做这些论述，不是希望宣布优先权。在正确原理上首先建立命题的功劳，完全是属于克劳修斯”。他甚至在其他著作中，一再声明：“请允许我在这儿说吧，我没有声明发现这个理论”，“优先权问题，对于对它们有兴趣的人来说，在获得深入洞察自然奥秘的任何方面，都是没有意义的”。热力学另一个奠基人朗肯 (R. W. J. Rankine) 则认为，这个定律可能是克劳修斯于 1849 年发现而于 1850 年发表的。

二、热力学第二定律的提出和说法

克劳修斯于 1850 年发表的论文《论热的动力和由此推导的热力学基本定律》中，将热力学第二定律表述为：“没有任何力的消耗或其他变化，把任意多的热量从冷体传到热体，是与热的行为不符合的”^[9]。他的明确的科学表述（也就是接近后来公认的克氏说法），是他于 1854 年在《物理和化学年鉴》上发表的《论机械热理论第二定律的一个改变形式》论文中提出来的。这个说法是：“如果不同时引起其他关系的变化，热不可能由冷体传到热体”^[10]。在此论文中，他提出热量传递的方向和正、负号表示法，他规定功转化为热和热量由高温物体传到低温物体为正向变化，反之为负向变化。此外，他提出了适用于热体和冷体之间热传导的各种情况都适用的状态函数 $F(t_1, t_2)$ ，称之为“二温度的等函数”。由于热功转化呈比例关系，而作功过程又决定于此状态函数，则热量 Q 与温度变化之间存在当量 $Q \cdot f(t)$ 或 $Q \cdot F(t_1, t_2)$ 。因为 $f(t) = 1/T$ ， $F(t_1, t_2) = (1/T_2) - (1/T_1)$ ，所以 $Q \cdot f(t) = Q/T$ ， $Q \cdot F(t_1, t_2) = Q[(1/T_2) - (1/T_1)]$ 。他将热传导和热转化为功的实际过程分为无数个极小的过程，称为“简单的循环过程”。这些极小过程 $Q_1/T_1, Q_2/T_2, \dots$ 的总和 N 可近似地表示整个实际过程的 Q/T ，于是

$N = \sum Q/T$ 或 $N = \int dQ/T$ ^[11]。在这篇论文中，他没有给出 $\int dQ/T$ 的物理概念和名称，只看作一个状态函数的表示式，但是，他把

$$\int dQ/T = 0$$

看作可逆循环情况下的热力学第二定律的推论，即其在可逆循环情况下的特殊情况。

1865 年 4 月 24 日，在苏黎士举行的自然科学家协会的会议上，克劳修斯做了题为《关于热的动力理论主要方程的各种应用的方便形式》的讲演（随后发表在《物理和化学年鉴》上），他提出了 $\int \frac{dQ}{T} \leq 0$ 不等式，这个不等式第一次明确地概括了热、功可逆和不可逆循环的状态函数。他认为 dQ/T 既然是一个与变化途径无关的状态函数，那么可以用 dS 表示，

$$dS = dQ/T.$$

S 象热力学第一定律的表示式中的 U 一样，都是状态函数， S 是热体内含的变化 (Veränderungsinhalt)。他根据 S 的物理意义与“能”的概念类似，在字形上也应当接近才好。于是，他建议，“能”的希腊文是 $\eta\tauοoη$ （德文字为 energie），可以按希腊字 $\eta\tauοoη$ 为 s 的德文同音字 entropie 定名^[12]。这个词的中文译名是我国物理学家胡刚复教授确定的，他于 1923 年 5 月 25 日，在南京东南大学为德国物理学家 R. 普朗克来我国作《热力学第二定律及熵之观念》讲学作翻译时，译成为“熵”。据钱临照教授的回忆，胡刚复曾亲自对他谈过，“熵”一词是胡刚复首先译名的，因为“熵”这个概念太复杂，所以他从它是热量变化与温度之比出发，把商字加火字旁，译成了熵。据王竹溪教授说，克劳修斯曾造了很多词，只有熵这个词流传下来。在 1865 年的这篇论文中，他从热的自发传递方向和有无补偿的观点出发，对热力学第二定律做了新的表述：“反方向即负方向的变化，只能以伴随发生正的变化来补偿”。1867 年 9 月，克劳修斯在法兰克福举行的第 41 届德国自然科学家和医生大会的会议上的讲演中，仍持“负的

转变只能在有补偿的情况下发生，而正的变化即使没有补偿也能发生”的观点。1875年他又在《热动力理论》一文中，把这些观点简化为“热从冷体传到热体，不可能无补偿地产生”，并把热力学第二定律表述为“热不可能自发地从一个冷体传到一个热体”，这就是至今广泛流传的热力学第二定律的克氏说法。显然，这个说法不及他在1854年的有关论述全面而深刻。

W. 汤姆逊是继克劳修斯之后，提出热力学第二定律另一说法的物理学家。他在1856年发表的《论动力的起源和转变》的论文中，谈到他建立热力学第二定律的出发点和看法时指出，“但是，应该注意，热体给出的热量并不象得到的热量那么多（卡诺指出如果热是物质，这物质将是一样多），而象焦耳指出的，给出与机械功相当的热量，少于得到的热量。以此去修改卡诺理论，使它适应这个暗示的真理。而且，二者最大的差异是它会导致所说的可逆和不可逆的动力转变”。他从卡诺的热机理论和克劳修斯论点出发，提出了自己的说法（证明热力学第二命题）。

“命题二（卡诺和克劳修斯）——

如果一台发动机反向作功时，其运动的每一部分的物理的和机械的效用（agencies）都是可逆的。就会象在同一热源和冷凝器的温度下工作的任何热机一样，由既定的热量能够产生同样多的机械效用”。

他提出的定理是“不可能用由非生命物质将物质冷却到比周围最冷的东西还要低的温度的方法，使物质的任何部分产生机械效用”^[9]。这个定理后来被不少作者（如麦克斯韦）作为热力学第二定律的另一说法。舍林在前述著作中，称之为“后来称为热力学第二定律的一种形式，它曾被评价为十九世纪最重要的突破之一”。J. J. 汤姆逊在《回忆与感想》一书中，曾提到开尔文勋爵把自己在计算太阳年代方面的工作，看作他一生中最重要的工作。但是“依大多数人的意见，他的关于热力学的那些论文¹⁾可看作是最重要的”。W. 汤姆逊在叙述这个定理

之后加了这样的附注：“如果这个定理被在一切温度条件下予以否定，则必须承认永动机²⁾可以作功。并且可用冷却海洋和土地的方法产生机械效用。但是，从土地和海洋，或实际上从整个物质世界产生的总热损失，实际上是无限的”。他否定了第二类永动机，提出了关于热力学第二定律的新说法。在这篇文章后面，W. 汤姆逊又把他的想法推广到物质系，提出了适用于物质系的推论：

“定律二——如果运动的每一部分及其一切效应是完全可逆的，并且如果系统的所有区域（locality）以两个温度之一放出或接受热量，则在高温处接受或放出的总热量，必超过低温处接受或放出的总热量。当这些温度相同时，不论物质系的物质的特殊性和安排如何，也不论它经受的工作的特殊性如何，它们永远具有同一比率”^[10]。

W. 汤姆逊的第一个命题中的机械效用，可理解为机械功。反向过程的各个微小可逆循环在既定的冷、热源之间工作，都具有热量与温度变化之比的状态函数，他称为“绝对函数”。以上都是从可逆循环作为不可逆循环的特殊情况出发探讨热力学第二定律的。因此，都具有 $H_i/t, H'_i/t', \dots, H_i^{(n)}/t^{(n)}$ 项，热力学第二定律的表示式也就表达为

$$H_i/t + H'_i/t' + \dots + \frac{H_i^{(n-1)}}{t^{(n-1)}} + \frac{H_i^{(n)}}{t_n} = 0.$$

这就是 W. 汤姆逊把不可逆循环近似地划分为无数局部的小可逆循环，然后近似地导出热力学第二定律的表示式（实际上是不可逆循环情况下的特殊情况）。

关于克氏说法和开氏说法的关系问题，W. 汤姆逊认为，他的与克氏的说法虽然表示形式不同，但是“每一个的证明理由与卡诺原来给出的极其相似”^[11]。马赫认为，W. 汤姆逊将焦耳和卡诺的原理统一起来，并发展成定律，认为“这个基本定律和克劳修斯的仅是形式上的不

1) 主要是指1848年关于绝对温标和1851年的有关论文。

2) 指第二类永动机。

同，W. 汤姆逊知道它们是一样的”^[12]。他又认为 W. 汤姆逊发现这个定律与克劳修斯无关，但在这个问题上他没有先于克劳修斯而占有优先权。王竹溪教授生前曾向作者介绍说：“热力学第二定律通常是开尔文的提法，这个提法非常深刻”。我们知道关于开氏说法，通常流传的是：“不可能从单一热源取热，使之完全变为有用的功而不产生其他影响”或“第二类永动机不可能造成”。这个说法强调了两个热源的必要性，王竹溪认为这相当于说摩擦生热过程是不可逆的。他指出“从开尔文的说法，我们马上可以看到，卡诺发现的热机必须工作于两个热源之间的结论具有原则性的意义”^[13]。这种原则性的意义也表明了与热力学第一、二定律相对应第一、二类永动机的不可能性。1775 年法国科学院决议不再接受永动机的方案。“发明家之父”爱迪生在回答一个设计永动机的老人提的问题时，曾幽默地说：“你要做的就是给机器提供一个胃，然后给它以好的牛排和马铃薯，它就将发出使它工作所需要的能量”^[14]。

热力学第二定律的另一说法是朗肯提出的，他在 W. 汤姆逊帮助下读了克劳修斯的 1850 年论文，在 1851 年 3 月向皇家学会宣读的论文中，首次提出状态函数 $\dot{H} = Q/(\theta - \theta_0)$ ， Q 为热量， θ 和 θ_0 为高、低温热源的温度。这个状态函数与克劳修斯于 1854 年提出的一致，因此哈特齐逊（K. Hutchison）在《朗肯和热力学的产生》一文中，指出“朗肯是第一个提出这个重要公式的人”。从引证的史料来看，朗肯是最早提出熵概念的物理学家，但没有定名。1891 年他在《蒸汽机和其他发动机教程》一书中，提出他的热力学第二定律说法：“如果想象地将各向同性和均匀的热材质的总实际热（actual heat）量分成任意数量的相等部分，则形成这些部分作功的效应该相等”^[15]。他进而用绝对温度表示总实际热量，得出其说法的另一表述，并认为总实际热量与绝对温度之比为状态函数，用以表示熵。由于他的说法与开氏说法接近，而且没有后者严格，一般很少提及。朗肯的 1851 年论文发表前曾将结果告诉了 W.

汤姆逊，主要是因为他的 $\dot{H} = Q/(\theta - \theta_0)$ 概念倾向于克劳修斯观点，担心引起 W. 汤姆逊反感。他们的热力学第二定律说法相近，可能是相互影响的结果。

三、宇宙熵增原理和热寂说的起源

克劳修斯把宇宙看作一个孤立的绝热系统，在这系统中热的正向变化总是大于负向变化，因此宇宙热量的总和向一个方向变化而趋于最终状态。他提问道：“人们会问，为什么可以把整个宇宙简化为这个整体状态并用这个定律表述呢？”他的回答是：“把这些转变作为数学量来考虑，计算这些当量值，并通过代数加法结合成一个总和”。这说明他把熵增原理用于宇宙，是出于数学上的考虑，另外，他的熵只包含了焓（warmehaltenes）及热离散度（Disgregation），而未考虑当时已知的热辐射和由“以太”传播的热量等。他写道：“由此，熵尚未用尽，还必须考虑辐射热，或以以太振动方式通过宇宙空间弥散的其他形式，以及不包括在热名义下的那些扩展更远的某种运动”。他特别提出辐射热不能简单地加以处理，只是假定它的变化与热力学理论不矛盾。为了计算，他又假定宇宙的构成是连续的。克劳修斯正是在上述前提下，通过数学分析和推理，在 1865 年的前述论文中得出他说的“宇宙基本原理：1. 宇宙的能量是常数；2. 宇宙的熵趋于一个极大值”^[16]。

克劳修斯于 1867 年 9 月 23 日，在法兰克福举行的第 41 届德国自然科学家和医生会议上的讲演《关于机械热理论的第二定律》中，从数学概念出发，把宇宙看成无数可逆过程的总体，即宇宙是孤立的绝热系统，其热转变的总和为零。他写道：“当我们把宇宙作为一个整体来考虑这种特殊行为时，就会得出一个令人瞩目的结论”，这个结论就是“在一切自然现象中熵的总值永远只能增加而不能减少”，其结果是“宇宙的熵趋于一个极大值”和“宇宙热寂状态”。因此，他得出“宇宙越是接近于这个熵是

极大的极限状态，进一步变化的能力就越小，如果最后完全达到这个状态，那就任何进一步的变化都不会发生了，这时宇宙就会进入一个死寂的永恒状态”^[17]，这就是克劳修斯著名的热寂说的来历。

克劳修斯是在一次讲演中提出的，他忽视或回避了 1865 年文中提出的前提条件，因此引起百多年的激烈争论。

最早提出热寂说的物理学家是 W. 汤姆逊，这一点近半个多世纪来被人们忽视了。亥姆霍兹提到，他早在十九世纪五十年代初就在一份通知书 (a letters) 中，提出宇宙会因热寂而“永远死亡”^[19]。在 1861 年的不列颠科学促进协会会议上，他宣读并在 1862 年发表了《关于太阳热的可能寿命的物理考察》一文，明确提出“热寂说”。他写道：

“热力学第二个伟大定律孕含着自然的某种不可逆作用原理，这个原理表明虽然机械能不可灭，却会有一种普遍的耗散趋向，这种耗散在物质的宇宙中会造成热量逐渐增加和扩散，以及势的枯竭。如果宇宙有限并服从现有的定律，那么结果将不可避免地出现宇宙静止和死亡状态。但是，对宇宙中物质的广延设想出一个界限是不可能的。因此，科学宁指向它通过一个无限空间的无限进程。这种作用包括势能转变成可感知的运动，并且然后又转变成热，而不是指向单一的有限机构，象一台时钟那样停下来，并永远停下去。设想没有统治的创世力量，生命会开始或延续，也是不可能的。所以，没有一种关于地球未来状况的动力学结论，能给出关于目前地球上居住的智能生物赖以生存的竞争命运的令人颓丧的观点。”

本文提出的目的是应用这些普遍原理，去发现过去和未来时期可能界限，在这个时期中可依赖太阳作为热和光的来源”^[18]。

从 W. 汤姆逊的这段话可以看出，他从机械能转化为热而耗散和热力学第二定律，得出宇宙必将热寂的观点。克劳修斯在 1865 年就指出：“这个定律在宇宙中的应用，已得出一个结论，那是 W. 汤姆逊首先注意得出的，因此我才发表我所说的论文”^[19]。可见，克劳修斯承认 W. 汤姆逊先于他提出热寂说，并启发他做进一步的尝试。

宇宙热寂说是一个哲学上的原则问题，是自然科学上无法直接验证的学术问题，也是关系到人类和宇宙未来的重大问题，从它出现后不久，自然就引起科学和哲学界的关注和激烈的争论。

参 考 文 献

- [1] S Carnot, *Reflections sur la Puissance du Feu et Sur le Machines Propres a developper Cette Puissance*, Librairie Scientifique, A. Hermann and Fils, (1912), 10.
- [2] ibid. [1], p. 56.
- [3] E. Mach, *Die Principien der Wärmelehre*, Leipzig, (1923), S. 244.
- [4] R. Clausius, *Annalen der Physik und Chemie*, Band LXXIX, (1850), s. 371.
- [5] ibid. [4], s. 500.
- [6] R. Clausius, *Annalen der Physik und Chemie*, Band XCIII, No. 12, (1854), s. 488.
- [7] ibid. [6], s. 499.
- [8] R. Clausius, *Annalen der Physik und Chemie*, Band CXXV, (1965), s. 390.
- [9] W. Thomson, *Mathematical And Physical Papers*, Vol. I, Cambridge, (1882), 179.
- [10] ibid. p. 234.
- [11] ibid. p. 181.
- [12] See Refer. [3], s. 282.
- [13] 王竹溪,《热力学简程》,人民教育出版社, (1964), 66; 9.
- [14] M. Josephson, *Edison: A Biography*, New York, McGraw-Hill Book Company, (1959), 217.
- [15] K. Hutchison, *The British Journal For The History of Science*, Vol. XIV, No. 46, (1981), 10; W. J. M. Rankine, *A Manual of The Steam Engine And Other Prime Mover*, London, Charles Griffin and Co., (1981), 306.
- [16] R. Clausius, *Annalen der Physik und Chemie*, Band CXXV, (1965), s. 399; 400.
- [17] 自然科学争鸣, No. 1 (1975), 74.
- [18] W. Thomson, *Philosophical Magazine*, 5(1862), 158.
- [19] ibid. [16], p. 398.