

Glansdorff-Prigogine 判据与 最小熵产生定理

陈 式 刚

1980 年 1 月 11 日收到

提 要

起因于 Graham 和 Landauer 的批评,我们在本文中讨论了 Glansdorff-Prigogine 判据和最小熵产生定理的应用范围及实用价值问题。文中指出 Glansdorff-Prigogine 判据作为热力学理论是严格的,但在多变量的实际问题中没有实用价值。同时指出最小熵产生定理的应用范围比线性非平衡热力学中其他定理的适用范围要小得多,因此把它作为一个原理是不恰当的。但是 Landauer 对最小熵产生定理的批评是错误的。

一

Glansdorff 和 Prigogine 在局部平衡假设的基础上给出了定常态稳定性的普适发展判据^[1],并在这个基础上进一步论证了线性非平衡热力学的最小熵产生原理。由于他们把普适发展判据与热力学第二定律联系起来了,这使他们得出了下面的哲学性结论。热力学所研究的趋向平衡的“结构破坏”现象与我们在周围世界所观察到的日益复杂化的“结构创生”现象遵从同样的规律,只不过前者处于热力学分支上,后者发生于远离平衡的情况下。在这个思想指导下,布鲁塞尔学派做了很多工作,取得很大成绩^[2]。

Graham^[3] 和 Landauer^[4] 对 Glansdorff 和 Prigogine 的发展判据(以下简称 G-P 判据)提出了批评。G-P 曾试图用熵的二级微分 $\delta^2 S$ 与 Einstein 公式给出涨落,这样就把涨落与发展判据联系起来了。Graham 正确地指出:这只在当所考虑的系统处于平衡态的领域时是对的。他还在 Fokker-Planck 方程的基础上提出了另一套能把热力学与涨落统一起来的方案。Landauer 也正确地指出:只靠定常态的领域性质不能区别亚稳态和稳定态。他还以 RL 电路为例说明当外加电势增加时线路的熵产生增加,外加电势减少时熵产生减少,因此最小熵产生原理是不恰当的。

起因于 Graham 和 Landauer 的批评意见,本文中讨论 G-P 判据的适用范围及其在实际问题上的应用价值问题。不少同志对这个问题有兴趣,并在这个问题上与作者有相同的看法,在本文中只想把这些看法表达得更清楚一些。

有了普适发展判据之后,讨论最小熵产生原理才有较好的理论基础。下面将可以看到最小熵产生原理只在“弱幅度”情况下才成立,这比线性非平衡热力学的应用范围要小得多,因而在实际上几乎没有多大价值。这些情况布鲁塞尔学派当然是很清楚的,这里只

是较多地从反面说明这个意思。同时还要指出 Landauer 对最小熵产生原理的批评是出于误解,事实与他的看法相反,他所举的电学上的例子刚好是属于最小熵产生原理能很好应用的情况。

二

G-P 判据所根据的基本关系式是

$$\begin{aligned} \partial_t T^{-1} \partial_t e + \partial_t (PT^{-1}) \partial_t v - \sum_{\gamma} \partial_t (\mu_{\gamma} T^{-1}) \partial_t N_{\gamma} \\ = -\frac{1}{T} \left[\frac{c_v}{T} (\partial_t T)^2 + \frac{\rho}{\chi} (\partial_t v)^2_{N_{\gamma}} + \sum_{\gamma\gamma'} \mu_{\gamma\gamma'} \partial_t N_{\gamma} \partial_t N_{\gamma'} \right], \end{aligned} \quad (1)$$

式中 T 为温度, P 为压力, v 为比容, e 为单位质量内能, μ_{γ} 为 γ 组分单位质量的化学势, N_{γ} 为 γ 组分的质量分数, ∂_t 为对时间的微商, c_v 为定容比热, χ 为定压膨胀系数,

$$\mu_{\gamma\gamma'} = \partial \mu_{\gamma} / \partial N_{\gamma'}.$$

把(1)式右边 ∂_t 换为微分符号 d , 即成为熵的二级微分。根据热力学第二定律, 平衡态的稳定性使(1)式右方小于零。左方对体积的积分在应用运动方程后可表为

$$\frac{dxP}{dt} \equiv \int \sum_{\alpha} J_{\alpha} d_t X_{\alpha} dV, \quad (2)$$

J_{α} 为流, X_{α} 为力, α 为表示不同的独立的不可逆过程的指标, P 为熵产生。根据(1)式

$$\int \sum_{\alpha} J_{\alpha} d_t X_{\alpha} dV \leq 0. \quad (3)$$

这就是 G-P 判据的一般形式。

(1) 式在局域平衡条件下成立。这里局部平衡只指热动平衡, 不包括质量作用定律所描述的化学平衡。在推导(1)式时只用到热力学关系和状态方程, 及依赖不同组分的 $\mu_{\gamma\gamma'}$ 的定义。 $\mu_{\gamma\gamma'}$ 只依赖于不同组分之间的热动平衡与相互作用, 与化学反应无关, 如在理想气体情况(布鲁塞尔学派讨论的都属于这种情况)

$$\mu_{\gamma\gamma'} = \frac{RT}{N_{\gamma}} \delta_{\gamma\gamma'}.$$

在物理上说, 到达局部热动平衡的弛豫时间是分子之间碰撞时间的量级, 而要进行化学反应除了分子要碰撞到一起外, 还要克服一个势垒(称为激活能), 因此达到化学平衡的时间要比达到热动平衡的时间长得多。这两个互相关但不互为结论的情况, 使我们可以用(3)式去讨论各组分之间的关系在局部是远离平衡的化学反应。明白这一点对于 G-P 判据在化学与生物学中的应用是很重要的。

由此可见, 在局部热动平衡的基础上, (3)式是严格的, 它可以应用于包括化学反应在内的远离平衡的情况。G-P 判据只是热力学理论, 而 Graham 和 Landauer 提出的批评都关系到涨落问题 (Landauer 的问题只当涨落大到使得亚稳态能转变到稳定态时才有意义), 我们不期望一个热力学理论能解决涨落问题。固然, Graham 的建议能解决这个问题, 但是它失去了与热力学第二定律的直接联系, 失去了与由第二定律定义的与热量联系在一起的熵及熵产生的概念, 这些概念在保持局部热动平衡的化学与生物学系统中是很

有价值的。从这个角度来说,我们宁可舍弃 Graham 的建议而采用 G-P 理论。

为了讨论 G-P 判据是如何应用及其可能得出的结论,不妨直接从(1)式右边的积分出发,这样得到的结论是一目了然的。它可写为

$$\frac{dxP}{dt} = - \int \frac{1}{T} \left[\frac{c_v}{T} (\partial_t T)^2 + \frac{\rho}{\chi} (\partial_t v)_{N_r}^2 + \sum_{rr'} \mu_{rr'} \partial_t N_r \partial_t N_{r'} \right] dV \leq 0. \quad (4)$$

把利用了局部热动平衡的运动方程代入(4)式,其结果应该与(3)式相同。运动方程把 $\partial_t T$, $\partial_t v$, $\partial_t N_r$ 表示为 T , v , N_r 及其对坐标微商的函数。为了简单起见,下面只讨论空间均匀系统的化学反应,它不包含空间导数项。

容易证明:当温度保持不变时空间均匀的化学反应系统的虚变化

$$\delta xP = - \frac{V}{T} \sum_{\rho} \omega_{\rho} \delta \frac{A_{\rho}}{T}$$

可表为

$$\delta xP = - \frac{V}{T} \sum_{rr'} \mu_{rr'} \partial_t N_r \delta N_{r'},$$

其中 ω_{ρ} 为 ρ 反应道的反应率, A_{ρ} 为 ρ 反应道的亲合势。证明中要用到 ω_{ρ} , A_{ρ} 的定义及运动方程。定常态的稳定性条件是:相对定态的虚变化

$$\delta xP = - \frac{V}{T} \sum_{rr'} \mu_{rr'} \partial_t N_r \delta N_{r'} \geq 0. \quad (5)$$

设运动方程为

$$\partial_t N_r = K_r(N_{r'}) \quad (6)$$

在定常态处

$$\partial_t N_r = K_r = 0. \quad (7)$$

所以在定常态附近(5)式可写为

$$\delta xP = - \frac{V}{T} \sum_{rr'} \mu_{rr'} \delta K_r \delta N_{r'} \geq 0 \quad (8)$$

或

$$\delta xP = - \frac{V}{T} \sum_{rr'} \xi_{rr'} \delta N_r \delta N_{r'} \geq 0, \quad (9)$$

式中

$$\xi_{rr'} = \sum_{r''} \mu_{r''r'} \frac{\partial K_{r''}}{\partial N_r}. \quad (10)$$

这样的 $\xi_{rr'}$ 不再保证(9)式对任意虚变化 δN_r 有定号性质。(9)式作为稳定性条件的含义是:如果对于任意的虚变化 δN_r 都能使(9)式成立,那么不可能有从定常态出发的满足运动方程的运动——这种运动使(4)式成立,因此定态是稳定的。反之,如果对任意虚变化 δN_r 都有 $\delta xP < 0$,那么总存在一种使得(4)式成立的使系统偏离定常态的运动,所以定常态是不稳定的。在这里我们特别强调“任意”两个字是因为:我们希望不解运动方程而直接以(9)式判定稳定性,在得到(9)式时分别用了运动方程两边的虚变化 δN_r 和

δK_r , 对任意虚变化它们不一定相等或成比例(当 $\delta N_r \propto \delta K_r$ 时, 若 $\delta xP > 0$, 则处于 δxP 的状态会回到 $\delta xP = 0$; 若 $\delta xP < 0$, 则处于 $\delta xP = 0$ 的状态会向 $\delta xP < 0$ 的状态发展), 但如果对任意虚变化都有 (9) 式成立, 那么肯定不可能有满足运动方程的变化使 (4) 式成立. 据此, 对于只有一个独立变量的系统, 我们可以肯定地说

$$\begin{aligned} \delta xP > 0 & \quad \text{系统稳定,} \\ \delta xP = 0 & \quad \text{临界稳定,} \\ \delta xP < 0 & \quad \text{不稳定.} \end{aligned} \quad (11)$$

对多变量的系统情况就比较复杂, 因为在 $\delta xP > 0$ 与 $\delta xP < 0$ 之间有这样的状态, 对它, 不同的虚变化——即沿着相空间的不同方向可以使 $\delta xP > 0$ 或 $\delta xP < 0$. 由于上述的 δxP 的性质, 它不是定常态附近的状态函数, 某些方向的 δN_r 引起的变化是没有意义的, 只有沿着相空间某些由运动方程规定的方向它才有意义, 因此处于定常态的系统不一定会通过涨落向 $\delta xP < 0$ 的方向变化. 对于这样的定常态, (9) 式的 δxP 不能告诉我们关于稳定性的任何知识, 而系统的稳定边界刚好都存在于这个区域内, 因此 (9) 式只能作为当任意虚变化 δN_r 都成立时的稳定性的充分条件来应用. 反之, 当对任意 δN_r 都有 $\delta xP < 0$, 给出了不稳定性充分条件.

若在上述的中间区域对系统作线性稳定性分析:

$$\delta N_r = \delta N_r e^{i\omega t}, \quad (12)$$

则

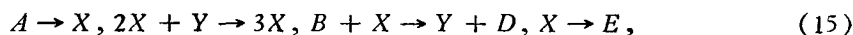
$$\delta K_r = \delta \partial_t N_r = i\omega \delta N_r, \quad (13)$$

所以

$$\begin{aligned} \delta_m P &= -\frac{V}{T} \sum_{rr'} \mu_{rr'} \frac{1}{2} (\delta K_r^* \delta N_{r'} + \delta K_r \delta N_{r'}^*) \\ &= -\frac{V}{2T} (\text{Re} \omega) \sum_{rr'} \mu_{rr'} (\delta N_r^* \delta N_{r'} + \delta N_r \delta N_{r'}^*) \geq 0. \end{aligned} \quad (14)$$

把 (14) 式作为稳定性判据得到与线性稳定性分析同样的结论: 如果 $\text{Re} \omega < 0$, 定常态是稳定的; 如果 $\text{Re} \omega > 0$, 则不稳定. 这是利用了运动方程 (13) 的结果. 由于 $\delta_m P$ 不是状态函数, 用简正模的线性组合代进去是没有意义的——对于上述的中间区域, 总可以选一适当的简正模线性组合, 可使稳定定态的 $\delta_m P < 0$, 这显然是没有意义的. (14) 式只分别地对每个简正模有意义. 由此可见, 为了得到准确的稳定性边界, 仍需作线性稳定性分析, 虽然 G-P 判据 (14) 式的结论在这时仍与它完全一致.

三分子模型



可以作为上述讨论的例子. 定态 $X_0 = A, Y_0 = B/A$ 的

$$\delta_m P = \frac{1}{AB} \{B(1-B)\delta X \delta X^* + A^2 \delta Y \delta Y^*\}. \quad (16)$$

当 $B > 1$ 时, $\delta X = \delta Y = 0$ 点不是 $\delta_m P$ 的极小点, 而是鞍点, 但只要 $B < 1 + A^2$, 所讨论的定常态仍是稳定的, 线性稳定性分析证明了这一点. 文献 [1] 中有关于这个模型的详细讨论. 上面对 G-P 判据的几点讨论都可以在这个模型中得到检验, 读者可以自己验证.

我们知道化学与生物学中遇到的有趣的问题都是多变量问题。而我们特别关心的正是它的定常态的稳定性边界问题。对于这样的问题, (9)式形式的 G-P 判据是没有实际价值的, 最基本的工具仍是线性稳定性分析。当把 $(\partial_t T)^2$ 项和 $(\partial_t v)^2$ 项考虑进去时, 结论是完全相同的。

三

G-P 判据给线性非平衡热力学范围内的最小熵产生定理以更坚实的理论基础, 它使我们能更好地了解这个定理的含义及适用范围。

如果有线性律及 Onsager 倒易关系

$$J_\alpha = L_{\alpha\beta} X_\beta \quad L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}, \quad (17)$$

则

$$\begin{aligned} \frac{dxP}{dt} &= \int \sum_\alpha J_\alpha dt X_\alpha dV = \int \sum_{\alpha\beta} L_{\alpha\beta} X_\beta dt X_\alpha dV \\ &= \int \sum_\beta X_\beta dt J_\beta \leq 0, \end{aligned} \quad (18)$$

所以

$$\frac{dxP}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dP}{dt} \leq 0. \quad (19)$$

(18)和(19)式成立的条件是: $L_{\alpha\beta}$ 是常数, 即不是任何状态变量的函数(但可以是空间坐标的函数), 因为熵产生 P 是状态函数, 所以(19)式表明有最小熵产生原理: 在给定的边界条件下(或外界约束下), 稳定定常态的熵产生最小。

实际上, 由(17)式定义的 $L_{\alpha\beta}$ 往往不是常数, 这样(18)和(19)式只有当状态变量在整个系统中变化很小——文献[2]中称之为“弱幅度”——时才成立。这大大缩小了它的应用范围, 使得它实际上几乎没有什么用处。以热导为例, 它的熵产生为

$$P = - \int_V \kappa \nabla T \cdot \nabla \frac{1}{T} dV, \quad (20)$$

κ 为热导系数。如把 κ 看成与 T 无关, 这样(20)式的极值问题导致定态温度分布所满足的方程, 即它的 Euler-Lagrange 方程:

$$\nabla \cdot (\kappa \nabla \ln T) = 0. \quad (21)$$

另一种做法, 如果采用(17)式, 即

$$J = LX = L \nabla \frac{1}{T},$$

并认为 L 是常数, 那么

$$P = \int_V L \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 dV. \quad (22)$$

它的极值问题导致温度分布

$$\nabla \cdot \left(L \nabla \frac{1}{T} \right) = 0. \quad (23)$$

(21)和(23)式都与正确的定常态方程

$$\nabla \cdot (\kappa \nabla T) = 0 \quad (24)$$

很不相同, (24) 式中 κ 既可以是坐标的函数, 也可以是 T 的函数. 即使在 κ 或 L 为常数时, 对一均匀系统, (21) 式给出指数分布, (23) 式给出双曲分布, 而 (24) 式为线性分布. 如果把 T 写成

$$T = \bar{T} + \delta T, \quad (25)$$

$\bar{T}$ 为常数, 而

$$\delta T \ll \bar{T} \quad (26)$$

只取 δT 的一次项, 这样 (21), (23) 和 (24) 式导致相同的结果

$$\nabla \cdot (\kappa \nabla \delta T) = 0, \quad (27)$$

式中 κ 仅是坐标的函数. (26) 式即弱幅度条件. 而 (24) 式在弱梯度情况下成立. 弱幅度要求在整个系统中温度的变化都很小, 弱梯度则只要求在自由程量级上温度变化很小. 所以 (24) 式有很宽的适用范围, 而 (26) 式大大地限制了 (27) 式的适用范围. 实际上, 即使当 κ 仅是坐标函数时, 定常态也不是位于熵产生 (20) 式的极小处, 而是位于

$$-\int \kappa T^2 \nabla T \cdot \nabla \frac{1}{T} dV \quad (28)$$

的极小处.

再讨论扩散和化学反应两个例子. 扩散过程的熵产生为

$$P = \int_V RD \frac{(\nabla n)^2}{n} dV, \quad (29)$$

式中 n 为粒子数密度, D 为扩散系数, R 为气体常数. 如 D 与 n 无关, (29) 式的极小给出

$$\nabla \cdot (D \nabla n^{\frac{1}{2}}) = 0. \quad (30)$$

正确的方程, 当 D 既可是 n 的函数又是坐标的函数时为

$$\nabla \cdot (D \nabla n) = 0. \quad (31)$$

在弱幅度近似下 (30) 和 (31) 式都成为

$$\nabla \cdot (D \nabla \delta n) = 0. \quad (32)$$

均匀化学系统的熵产生是

$$P = \sum_{\rho} \frac{1}{RT} \omega_{\rho} A_{\rho}^2, \quad (33)$$

ω_{ρ} 为 ρ 反应道的正向反应率, A_{ρ} 为化学亲和势

$$A_{\rho} = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma \rho} \mu_{\gamma}, \quad (34)$$

$\nu_{\gamma \rho}$ 为化学计量常数, 只当近似到 A_{ρ} 的一次时, $\partial P / \partial n_{\gamma} = 0$ 给出正确的定态方程

$$\sum_{\rho} \omega_{\rho} \nu_{\gamma \rho} = 0, \quad (35)$$

式中 ω_{ρ} 是 ρ 反应道的总反应率.

电导过程似乎是个例外, 它的熵产生可写为

$$P = \int E I dV, \quad (36)$$

E 为电场强度, I 为电流密度, I 与 E 之间有线性关系

$$I = \sigma E. \quad (37)$$

电导率 σ 对大多数问题可看作与 E 无关 (这正是线性不可逆过程的定义). 运用 (37) 式后, (36) 式成为

$$P = \int \sigma E^2 dV. \quad (38)$$

导体中电场是无旋的, 并且对固定边界电势的边界条件的极值问题最好用电势表示 $E = -\nabla\varphi$:

$$P = \int \sigma (\nabla\varphi)^2 dV. \quad (39)$$

(39) 式的极小给出

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla\varphi) = 0. \quad (40)$$

这正是导体在定态时电势分布所满足的方程. 我们看到最小熵产生定理对电导过程给出了最令人满意的结果. Landauer 的批评实在是出于对这个定理的误解, 他把它理解为当外场变化时熵产生取极小值. 实际上这个定理应该理解成: 外加电势不变时, 系统内部势场的分布使熵产生取极小值.

尽管最小熵产生定理有一定的适用范围, 并且有的时候还适用得相当好, 但它的适用范围与线性非平衡热力学的其它内容很不相称, 在实用上也没有多大价值, 因此把它普遍地作为一个原理——因此得由它导出运动方程——来运用是没有什么意义的 (尽管看起来它有很吸引人的物理意义).

综上所述: 离开线性稳定性分析, G-P 判据往往没有实际应用价值, 而最小熵产生定理则只适用于“弱幅度”的很窄的范围. 它们的理论价值在于: 在它们成立的范围内, 对过程的发展方向和定态的稳定性给出了与热力学第二定律相连系的明确的物理意义.

本文原是向“全国非平衡统计物理(耗散结构专题)学术会议”提出的评论报告的一部分. 在会议期间与徐锡申、孙锦山等同志进行的讨论, 使作者的思想更为清楚, 谨在此向他们表示谢意.

参 考 文 献

- [1] P. Glansdorff and I. Prigogine, “Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuation”.
- [2] G. Nicolis and I. Prigogine, “Self-organization in non-equilibrium system”.
- [3] R. Graham, 见 “Coherence and quantum optics” (L. Mandel 和 E. Wolf 编) 一书.
- [4] R. Landauer, *Phys. Rev.*, **A12**(1975), 636; H. Haken 在其1978年出版的 “Synergetics” 一书中提到此文, 似乎表示同意 R. Landauer 的看法.

GLANSDORFF-PRIGOGINE CRITERION AND THEOREM OF MINIMUM ENTROPY PRODUCTION

CHEN SHI-GANG

ABSTRACT

Initiated from Graham's and Landauer's criticism, we discuss the problem of applicable range and practical value of the Glansdorff-Prigogine criterion and of the theorem of minimum entropy production in this paper. We point out that the Glansdorff-Prigogine criterion as a thermodynamic theory is rigorous, but in the practical problem of many variables, it has no applicable value. And, the applicable range of the theorem of minimum entropy production is much smaller than that of other theorem's in the linear non-equilibrium thermodynamics, therefore, to use it as a principle is not adequate. But Landauer's criticism about the theorem of minimum entropy production is wrong.