

化学反应中非平衡定常态下的 细致平衡问题

毛 克 信

(锦州师范学院物理系)

1982年11月29日收到

提 要

研究了化学反应中远离平衡的定常态的形成机制。证明了双变量化学系统的非平衡定态可能有细致平衡存在,但这种定态是不稳定的。

一、引 言

关于远离平衡的定常态的形成机制,是一个悬而未决的问题。Graham 和 Haken^[1]认为,与热力学平衡相类似,非平衡定常态也可以通过细致平衡来维持。只要满足所谓的“势条件”,就有细致平衡存在。另一些人,如 Tomita 等人^[2]则认为,除单模激光这种极特殊的情况外,多于一个自由度的热力学耦合系统的非平衡定常态不可能有细致平衡存在。本文是对文献[2]的工作的改进和发展。以双变量化学反应系统为例,证明了非平衡定常态原则上可以有细致平衡,并给出了细致平衡能否出现的判据。但线性稳定性分析表明,适合这种判据的非平衡定态是不稳定的。

二、环流矩阵 α

假设 $X = \{X_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, N$) 是一组起伏量,以马尔柯夫过程为特征,其几率分布函数服从 Master 方程

$$\frac{\partial}{\partial t} P(X, t) = \sum_{\Delta X} \{P(X - \Delta X, t) W(X - \Delta X, \Delta X) - P(X, t) W(X, \Delta X)\} \quad (1)$$

$W(X, \Delta X)$ 是由 X 向 $X + \Delta X$ 的单位时间跃迁几率。作 Kramers-Moyal 展开

$$\frac{\partial}{\partial t} P(X, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(- \frac{\partial}{\partial X} \right)^n \cdot C_n(X) P(X, t). \quad (2)$$

上式引入了 n 阶张量

$$C_n(X) = \sum_{\Delta X} (\Delta X)^n W(X, \Delta X).$$

考虑到跃迁的局域性,令

$$W(X, \Delta X) = \frac{1}{\varepsilon} w(x, \Delta X),$$

$$x = \varepsilon X,$$

$$c_n(x) = \sum_{\Delta X} (\Delta X)^n w(x, \Delta X) = \varepsilon C_n(X),$$

$$P(X, t) = \phi(x, t),$$

则(2)式化为

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^{n-1}}{n!} \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right)^n \cdot c_n(x) \phi(x, t), \quad (3)$$

其中 $\varepsilon = Q^{-1}$, Q 为系统的体积.

随机变量 x 可以分成两部分, 长期运动 y 和围绕它的起伏 $\varepsilon^{1/2}\xi^{[3]}$,

$$x = y(t) + \varepsilon^{1/2}\xi. \quad (4)$$

再令

$$P(\xi, t) = \phi(y(t) + \varepsilon^{1/2}\xi, t),$$

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\xi, t) = \frac{\partial \phi}{\partial t} + \varepsilon^{-1/2} \frac{\partial P}{\partial \xi} \cdot \dot{y},$$

代入(3)式, 并把 $c_n(y + \varepsilon^{1/2}\xi)$ 展开成 $\varepsilon^{1/2}\xi$ 的级数, 保留至 Q^0 级, 有

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(\xi, t) - Q^{1/2} \dot{y} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} P(\xi, t) = -Q^{1/2} c_1(y) \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} P(\xi, t) \\ - \frac{\partial}{\partial \xi} \cdot \left[\frac{\partial c_2}{\partial y} \cdot \xi P(\xi, t) \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \cdot [c_2(y(t)) P(\xi, t)]. \end{aligned} \quad (5)$$

考虑到 $y(t)$ 应满足宏观速率方程

$$\dot{y}(t) = c_1(y), \quad (6)$$

则得到 $P(\xi, t)$ 的线性 Fokker-Planck 方程

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\xi, t) = -\frac{\partial}{\partial \xi} \cdot [K(t) \cdot \xi P(\xi, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \cdot [D(t) P(\xi, t)], \quad (7)$$

其中

$$K(t) = \frac{\partial c_1(y)}{\partial y} \quad (8)$$

为回归矩阵;

$$D(t) = c_2(y(t)) \quad (9)$$

为扩散矩阵. 容易验证, 上面的 Fokker-Planck 方程有解

$$P(\xi, t) = \left[\det \left(\frac{g(t)}{2\pi} \right) \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2} \xi \cdot g(t) \cdot \xi \right]. \quad (10)$$

这里 $g(t)$ 是方差矩阵 $\sigma(t)$ 的逆

$$g(t)\sigma(t) = \sigma(t)g(t) = 1.$$

$\sigma(t)$ 定义为

$$\sigma_{ij} = \int \xi_i \xi_j P(\xi, t) d\xi. \quad (11)$$

由(7)式可得

$$\dot{\sigma} = K\sigma + \tilde{K}\sigma + D, \quad (12)$$

$\tilde{K}\sigma$ 为 $K\sigma$ 的转置. 根据定义, σ 和 D 都是对称矩阵.

如果把(7)式写成连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\xi, t) = - \frac{\partial}{\partial \xi} \cdot G(\xi, t) \quad (13)$$

的形式, G 可解释成几率流. 用高斯形式的解(10)式, 有

$$G = - \left[K(t) \sigma(t) + \frac{1}{2} D(t) \right] \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} P(\xi, t). \quad (14)$$

根据张量运算规则, 只有 $K\sigma + \frac{1}{2} D$ 的对称部分对 $\frac{\partial}{\partial t} P(\xi, t)$ 有贡献. 因此令

$$\begin{aligned} K\sigma + \frac{1}{2} D &= \frac{1}{2} (K\sigma + \tilde{K}\sigma + D) + \frac{1}{2} (K\sigma - \tilde{K}\sigma) \\ &= \frac{1}{2} \dot{\sigma} - \alpha, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{2} (\tilde{K}\sigma - K\sigma) \quad (16)$$

称为环流矩阵. 相应地, 几率流也应分成两部分

$$G = - \left(\frac{1}{2} \dot{\sigma} - \alpha \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} P(\xi, t) = G_s + G_a, \quad (17)$$

$$\text{对称部分} \quad G_s \equiv - \frac{1}{2} \dot{\sigma} \cdot \frac{\partial P}{\partial \xi}, \quad (18)$$

$$\text{反对称部分} \quad G_a \equiv \alpha \cdot \frac{\partial P}{\partial \xi} = - \frac{\partial}{\partial \xi} \cdot \alpha P. \quad (19)$$

当 $G_a = 0$ 且处于定态时, 总几率流 $G = 0$, 这正是细致平衡存在的直接表示. 当 $G_a \neq 0$ 时, 仍然可以得到定常态. 因为, 由 α 的反对称性, 只要 $G_s = 0$, 即 σ 不随时间变化, 则有

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \cdot G = \frac{\partial}{\partial \xi} \cdot G_s = \frac{\partial}{\partial \xi} \cdot \alpha \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} P(\xi, t) = 0.$$

系统的定态通过环流 G_a 来保持. 这种定常态可称之为循环平衡.

当然, 一维单变量是个特殊情况. 在一维情况下, $K\sigma + \frac{1}{2} D$ 为一个标量, 无所谓反对称部分.

三、平衡态与非平衡定态下的细致平衡

上面的分析表明, 在定态下, 可以用 $\alpha = 0$ 和 $\alpha \neq 0$ 来区分细致平衡和循环平衡. 我们进一步要问: 细致平衡是否一定意味着热力学平衡, 非平衡定态能否有 $\alpha = 0$?

化学反应系统是研究远离平衡现象方便的模型. 为简单计, 主要讨论双变量化学反应.

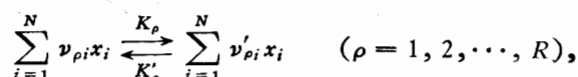
在定态下, 方差矩阵 σ 满足

$$K\sigma + \tilde{K}\sigma + D = 0. \quad (20)$$

显然
$$\sigma^* = -\frac{1}{2} K^{-1} D \quad (21)$$

满足上式. 但根据定义, σ 是对称矩阵. 因而, 只有当 K^{-1} 存在, 且 $K^{-1}D$ 是对称的时, 才有此特解. 附带指出, 文献[2]使用(21)式证明化学反应系统平衡态下 $\alpha = 0$, 是错误的. 正如下面将表明的, 对化学反应来说, 平衡态下回归矩阵 K 的行列式 $\det K = 0$, 因而 K^{-1} 不存在.

对于如下的一般化学系统:



其向左、向右的反应速率分别为

$$J_{\rho} = K_{\rho} \prod_i x_i^{\nu_{\rho i}}, \quad J'_{\rho} = K'_{\rho} \prod_i x_i^{\nu'_{\rho i}}$$

前两阶跃迁矩为

$$\begin{aligned} c_1^i &= - \sum_{\rho} (\nu_{\rho i} - \nu'_{\rho i}) (J_{\rho} - J'_{\rho}), \\ c_1^i &= \sum_{\rho} (\nu_{\rho i} - \nu'_{\rho i}) (\nu_{\rho j} - \nu'_{\rho j}) (J_{\rho} + J'_{\rho}). \end{aligned} \quad (22)$$

定态解 $\{x_j^{st}\}$ 处的回归和扩散矩阵元为

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \left. \frac{\partial c_1^i}{\partial x_j} \right|_{\{x_j = x_j^{st}\}} = - \sum_{\rho} (\nu_{\rho i} - \nu'_{\rho i}) (\nu_{\rho j} J_{\rho}^{st} - \nu'_{\rho j} J'_{\rho}{}^{st}) \frac{1}{x_j^{st}}, \\ D_{ij} &= c_1^i c_1^j \Big|_{\{x_j = x_j^{st}\}}. \end{aligned}$$

在热力学平衡下,

$$J_{\rho}^{st} = J'_{\rho}{}^{st} = J_{\rho}^{eq} \quad (\rho = 1, 2, \dots, R).$$

回归和扩散矩阵元分别取如下形式:

$$\begin{aligned} K_{ij} &= - \sum_{\rho} (\nu_{\rho i} - \nu'_{\rho i}) (\nu_{\rho j} - \nu'_{\rho j}) \frac{J_{\rho}^{eq}}{x_j^{eq}}, \\ D_{ij} &= 2 \sum_{\rho} (\nu_{\rho i} - \nu'_{\rho i}) (\nu_{\rho j} - \nu'_{\rho j}) J_{\rho}^{eq}. \end{aligned} \quad (23)$$

若考虑仅包含两个变量 x, y 的封闭化学系统, 反应皆是一步跳跃的, 则

$$\begin{aligned} c_1^1 &= \dot{x}_1 = \dot{x} = \sum_{\rho} (\nu'_{\rho 1} - \nu_{\rho 1}) (J_{\rho} - J'_{\rho}), \\ c_1^2 &= \dot{x}_2 = \dot{y} = \sum_{\rho} (\nu'_{\rho 2} - \nu_{\rho 2}) (J_{\rho} - J'_{\rho}) \\ &= - \sum_{\rho} (\nu_{\rho 1} - \nu'_{\rho 1}) (J_{\rho} - J'_{\rho}) = -c_1^1, \end{aligned}$$

因而

$$\begin{aligned} K_{21} &= \frac{\partial c_1^2}{\partial x} = - \frac{\partial c_1^1}{\partial x} = -K_{11}, \\ K_{22} &= \frac{\partial c_1^2}{\partial y} = - \frac{\partial c_1^1}{\partial y} = -K_{12}, \end{aligned}$$

$$\det K = \begin{vmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{vmatrix} = 0. \quad (24)$$

包含两个以上变量、反应类型可以是任意多步跳跃的封闭系统, 也应有 $\det K = 0$. 这是由于, 系统内各种物质质量密度的时间变化率之和必然是零. 对开放系统, 则可能

$$\det K \neq 0.$$

由于平衡态下 K 是奇异的, 不能使用(21)式, 而应从(20)式出发确定 σ, α . 取其 ij 元素

$$\sum_i K_{il} \sigma_{ij} + \sum_l K_{il} \sigma_{li} + D_{ij} = 0$$

以(23)式代入, 得

$$\begin{aligned} & \sum_{\rho} \sum_l J_{\rho}^{\text{eq}} (v_{\rho l} - v'_{\rho l}) \left[(v_{\rho i} - v'_{\rho i}) \frac{\sigma_{lj}}{x_l^{\text{eq}}} + (v_{\rho j} - v'_{\rho j}) \frac{\sigma_{li}}{x_l^{\text{eq}}} \right] \\ &= 2 \sum_{\rho} J_{\rho}^{\text{eq}} (v_{\rho i} - v'_{\rho i}) (v_{\rho j} - v'_{\rho j}). \end{aligned}$$

显然

$$\sigma_{li} = x_l^{\text{eq}} \delta_{li} \quad (25)$$

是上式的解. 将(25)式代入(16)式, 得到

$$\alpha = 0.$$

这表明平衡态下存在细致平衡.

下面考虑, 细致平衡, 或 $\alpha = 0$, 是否一定意味着热力学平衡? 换句话说, 除单一变量的特殊情况外, 非平衡定态能否有 $\alpha = 0$?

对(20)式稍加分析可以看出, 如果 $\bar{\sigma}$ 是它的一个解, 那么 $\bar{\sigma} + \sigma'$ 仍是其解, 只要 σ' 满足

$$K\sigma' + \tilde{K}\bar{\sigma}' = 0. \quad (26)$$

令

$$K = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{pmatrix}, \quad \sigma' = \begin{pmatrix} \sigma'_{11} & \sigma'_{12} \\ \sigma'_{21} & \sigma'_{22} \end{pmatrix},$$

有

$$\begin{pmatrix} 2K_{11} & 2K_{12} & 0 \\ K_{21} & K_{11} + K_{22} & K_{12} \\ 0 & 2K_{21} & 2K_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma'_{11} \\ \sigma'_{12} \\ \sigma'_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (27)$$

定义

$$N = \begin{pmatrix} 2K_{11} & 2K_{12} & 0 \\ K_{21} & K_{11} + K_{22} & K_{12} \\ 0 & 2K_{21} & 2K_{22} \end{pmatrix}, \quad (28)$$

$$\det N = 4 \text{Tr} K \det K. \quad (29)$$

当 $\det N \neq 0$, 即 K 的迹 $\text{Tr} K$ 与 $\det K$ 皆不为零时, $\sigma' = 0$, (20) 式有唯一解 $\bar{\sigma}$, 进而 α 也是唯一的; 当 $\det N = 0$, 即 $\text{Tr} K$ 与 $\det K$ 有一个为零时, (27) 式有非零解 σ' , σ 是多根的.

对化学反应系统来说, 平衡态下 $\det K = 0$ ($\text{Tr} K \neq 0$); 非平衡定常态下虽然 $\det K$ 一般不为零, 但 $\text{Tr} K$ 可以是零(参见后面的例子).

σ 的多根对 α 有何影响?

容易证明,在平衡态下,虽然 σ' 有非零解,但 $K\sigma' = 0$, 环流矩阵只有唯一解 $\alpha = 0$. 在 $\text{Tr}K = 0$ 的非平衡定常态下,可写 K 为

$$K = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & -K_{11} \end{pmatrix},$$

σ' 满足

$$\begin{aligned} K_{11}\sigma'_{11} + K_{12}\sigma'_{12} &= 0, \\ K_{21}\sigma'_{11} + K_{12}\sigma'_{22} &= 0, \\ K_{21}\sigma'_{12} - K_{11}\sigma'_{22} &= 0. \end{aligned} \quad (30)$$

$\sigma' \neq 0$ 可能导致 $\alpha' = \frac{1}{2}(\tilde{K}\sigma' - K\sigma') \neq 0$. 例如,当 $K_{12} \neq 0$ 时, (30) 式有解

$$\sigma'_{11} = C \text{ (任意常数)}, \quad \sigma'_{12} = -\frac{K_{11}}{K_{12}}C, \quad \sigma'_{22} = -\frac{K_{21}}{K_{12}}C,$$

则

$$\alpha' = \begin{pmatrix} 0 & \frac{K_{11}^2}{K_{12}} + K_{21} \\ -\frac{K_{11}^2}{K_{12}} - K_{21} & 0 \end{pmatrix} C. \quad (31)$$

通过选择常数 C , 即选取适当的表象, 一定可以做到 $\alpha = \bar{\alpha} + \alpha' = 0$. 其中

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{2}(\tilde{K}\bar{\sigma} - K\bar{\sigma}).$$

因而, 对某些非平衡定态, 容许有细致平衡存在.

可用一个具体例子来说明这一点.

反应模型



速率方程

$$\dot{x} = K_1Ax - K_2xy = c_1^1, \quad \dot{y} = K_2By - K_3xy = c_1^2,$$

定态解

$$x^s = \frac{K_2B}{K_3}, \quad y^s = \frac{K_1A}{K_3}$$

处的回归和扩散矩阵为

$$K = \begin{pmatrix} 0 & -K_2B \\ -K_1A & 0 \end{pmatrix}, \quad D = \frac{K_1AK_2B}{K_3} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}.$$

把它们和 $\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} \end{pmatrix}$ 代入(20)式, 得到

$$\begin{pmatrix} -2K_2B\sigma_{12} & -K_1A\sigma_{11} - K_2B\sigma_{22} \\ -K_1A\sigma_{11} - K_2B\sigma_{22} & -2K_1A\sigma_{12} \end{pmatrix} = -\frac{K_1AK_2B}{K_3} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}.$$

这个方程一般是无解的, 除非 $K_1A = K_2B$. 这个条件容易通过把 A, B 的浓度控制在适当数值上得到满足. 我们假定 $K_1A = K_2B$, 在此条件下求解, 可得

$$\sigma = \begin{pmatrix} c & \frac{K_1A}{K_3} \\ \frac{K_1A}{K_3} & \frac{K_1A}{K_3} - c \end{pmatrix}, \quad \alpha = \begin{pmatrix} 0 & \frac{K_1A}{2K_3} - c \\ c - \frac{K_1A}{2K_3} & 0 \end{pmatrix}.$$

当选择 $c = K_1A/2K_3$ 时, 得到 $\alpha = 0$.

但是, $\text{Tr}K = 0$ 的非平衡定常态其稳定性如何, 是应当考虑的.

双变量化学系统, 其速率方程

$$\dot{x} = c_1^1, \quad \dot{y} = c_1^2$$

可在任一参考定态附近线性化为^[4]

$$\begin{aligned} \dot{x} &= K_{11}x + K_{12}y, \\ \dot{y} &= K_{21}x + K_{22}y, \end{aligned} \quad (33)$$

其特征方程为

$$\omega^2 - T\omega + \Delta = 0. \quad (34)$$

现在, $T = \text{Tr}K = 0$, 上式成为

$$\omega^2 + \Delta = 0.$$

若 $\Delta = \det K < 0$, 则 ω 的两根皆实数, 符号相反, 参考态是鞍点, 是不稳定的; 若 $\Delta = \det K > 0$, 则两根皆为纯虚数, 参考态是中心点, 也不是渐近稳定的. 总之, 可以有细致平衡的非平衡定态是不稳定的.

四、结 论

本文对双变量化学反应系统得到的主要结果可概括为:

1. 在热力学平衡下, $\det K = 0$, $\alpha = 0$, 平衡态下必然是细致平衡.
2. 对 $\text{Tr}K \neq 0$ 的非平衡定态, $\alpha \neq 0$, $\mathbf{G} = \mathbf{G}_s \neq 0$, 不存在细致平衡解, 定态通过循环平衡来保持.
3. 当 $\text{Tr}K = 0$ 时, 非平衡定常态虽可以有细致平衡, $\alpha = 0$, $\mathbf{G} = 0$, 但这种状态是不稳定的.

参 考 文 献

- [1] R. Graham and H. Haken, *Z. Phys.*, **243**(1971), 289.
- [2] K. Tomita and H. Tomita, *Prog. Theor. Phys.*, **51**(1974), 1781.
- [3] N. G. van Kampen, *Adv. Chem. Phys.*, **34**(1976), 245.
- [4] G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organisation in Non-Equilibrium Systems*, Wiley, New York, (1977).

ON THE PROBLEM OF DETAILED BALANCE UNDER
NONEQUILIBRIUM STATIONARY STATE IN
THE CHEMICAL REACTIONS

MAO KE-XIN

(Department of Physics, Jinzhou Normal College)

ABSTRACT

The formation mechanism of stationary state far from equilibrium in the chemical reactions is investigated. It is proved that there may exist detailed balance under nonequilibrium stationary state in two-variable chemical reactions, but this stationary state is unstable.