

最小熵产生定理和定态的稳定性

李 如 生

(清华大学化学与化学工程系)

1984年6月18日收到

提 要

分析了最小熵产生定理的适用范围和它与非平衡定态稳定性的关系。发现除了要求线性关系和“弱幅度”的假设外,该定理的适用性还决定于体系的状态偏离局域平衡临界稳定性的程度。还讨论了在线性区形成有序结构的可能性。

在经典热力学的诸定律中,只有第二定律能为体系 and 过程的发展方向提供判据。但这个判据主要适用于孤立体系。多年来人们一直在寻找适合于非平衡开放体系的发展判据。最小熵产生定理可以算是这样的判据之一^[1]。自从这个定理被确立以来,已有许多人把它应用到各种实际问题中去。但人们越来越认识到这个定理本身的适用范围有很大的局限性。首先它只适用于非平衡态的线性区。其次它要求整个体系中状态变量的变化很小,即要求所谓的“弱幅度”条件^[2,3]。另外,它只适用于不涉及诸如电路中的感应元件或气候模型中的能量贮存这样一类“隋性元件”(inertial elements)的体系^[4,5]。

本文的主要目的是力求表明:即使在上述条件得到满足的情况下,最小熵产生定理仍然并不总是成立的,因而由它得出的关于在近平衡条件下定态总是稳定的和不可能自发形成宏观有序结构的结论应该重新研究。

下面先简略交待一下最小熵产生定理及其主要结论的来由。根据热力学第二定律,由不可逆过程引起的体系中熵的变化速率(简称熵产生,记作 P)恒为非负,即

$$P \geq 0, \quad (1)$$

其中等式适用于平衡态。在所谓的局域平衡假设条件下,熵产生具有过程推动力(简称力)和过程速率(简称流)的乘积二次式的形式,记作

$$P = \int_V \sum_k J_k X_k dV, \quad (2)$$

其中 J_k 和 X_k 代表体系中第 k 种不可逆过程的流和力。在导出最小熵产生定理的过程中,通常作了如下三条假设:第一,力和流之间满足线性关系,记作

$$J_k = \sum_l L_{kl} X_l, \quad (3)$$

其中 L_{kl} 称为线性唯象关系。第二,唯象系数满足 Onsager 倒易关系,即

$$L_{kl} = L_{lk}. \quad (4)$$

第三,唯象系数可以当作常数处理。在这三条假设满足的条件下,可以证明^[1]

$$\frac{d_x P}{dt} \equiv \int_V \sum_k J_k \frac{\partial X_k}{\partial t} dV = \frac{1}{2} \frac{dP}{dt}. \quad (5)$$

Glansdorff 和 Prigogine 已经证明^[6]: 在局域平衡假设成立的条件下, $d_x P/dt$ 和相对于平衡态熵的二级偏差(有时称为二级超熵) $\delta^2 S$ 具有类似的表达式. 例如对只涉及热导、扩散和化学反应的体系, 如果边界条件维持恒定, 有

$$\frac{d_x P}{dt} = - \frac{\rho}{T} \int_V \left[\frac{c_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 + \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right) \frac{\partial N_i}{\partial t} \frac{\partial N_j}{\partial t} \right] dV, \quad (6)$$

$$\delta^2 S = - \frac{\rho}{T} \int_V \left[\frac{c_V}{T} (\delta T)^2 + \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right) \delta N_i \delta N_j \right] dV, \quad (7)$$

其中 ρ 为密度, c_V 为定容比热, N_i 为第 i 种组分的摩尔分数, μ_i 为相应的化学势.

根据平衡态热力学的稳定性理论^[6], 如果平衡态是稳定的, 有

$$\delta^2 S < 0. \quad (8)$$

在局域平衡假设成立的条件下, 处于宏观非平衡状态的局域量满足寻常在平衡态时的热力学关系. 因而在(8)式成立的条件下应有

$$\frac{d_x P}{dt} \leq 0, \quad (9)$$

其中等式适用于定态. 于是从(5)和(9)式有

$$\frac{dP}{dt} \leq 0. \quad (10)$$

从(1)和(10)式可以得到一个结论: 在确定的边界条件下线性区定态的熵产生具有极小值. 这就是最小熵产生定理. 从这个定理又可得到一个推论: 线性区的定态是稳定的^[6].

一般来说线性区的定态具有和平衡态类似的无序特性. 而根据布鲁塞尔学派的观点^[6], 任何一种有序状态总可以看作是某种无序参考态失去稳定性的结果. 因而最小熵产生定理排除了在线性区自发形成宏观有序结构的可能性.

但是应该指出, 在导出最小熵产生定理及其推论的过程中, 所作的关于唯象系数可当作常数处理的假定, 一般来说是不符合实际情况的. 例如对热传导过程, 唯象关系(3)式取如下形式:

$$J_q = L_q \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = - \frac{L_q}{T^2} \nabla T. \quad (11)$$

而热传导的经验关系式 (Fourier 定律) 为

$$J_q = - \lambda \nabla T, \quad (12)$$

其中 J_q 为热流, λ 为热导系数. 从(11)和(12)式有

$$\lambda = L_q / T^2. \quad (13)$$

这就是说, 如果唯象系数 L_q 确是常数, 热导系数 λ 应随 $1/T^2$ 而变化. 可是实验表明热导系数 λ 一般可近似取作常数或只和温度有很弱的依赖关系, 从未发现哪种物质的热导系数和温度间满足 $\lambda \sim 1/T^2$ 的关系. 因此, 一般来说线性唯象系数并不能真正当作常数, 它们一般是态变量的函数. 在这种情况下, (5)式应被如下的一般关系所取代:

$$\frac{dP}{dt} = 2 \frac{d_x P}{dt} + \int_V \left[\sum_{k,l} \frac{\partial L_{kl}}{\partial t} X_k X_l \right] dV. \quad (14)$$

假定 L_{kl} 为某组态变量 $\rho_\alpha (\alpha = 1, 2, \dots)$ 的函数, 应有

$$\frac{\partial}{\partial t} L_{kl} = \sum_\alpha \left(\frac{\partial L_{kl}}{\partial \rho_\alpha} \right) \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t}. \quad (15)$$

由于 $\partial \rho_\alpha / \partial t$ 相当于某种不可逆过程的流(速率), 把(15)式和线性关系(3)式引入(14)式, (14)式右边第二项将是力(或流)的立方函数. 如果力(或流)始终保持很小, 也就是在所谓的“弱幅度”条件下, (14)式右边第二项将是一个小量. 如果相对而言, $d_x P / dt$ 的绝对值是个较大的量, 则 dP / dt 的正负号将由 $d_x P / dt$ 的正负号所决定, 也就是由 $\delta^2 S$ 的正负号决定. 在这种情况下, 如果平衡态是稳定的, (10)式将依然成立, 最小熵产生定理有效.

问题是在什么情况下(14)式右边的第一项的绝对值能保证大于第二项呢? 首先可注意到, 影响(14)式右边两项大小的因素并不是完全相同的. 从(6)式可知, (14)式右边第一项的值取决于系数 c_V 和 $\partial \mu_i / \partial N_j$ 的取值, 而正是这些系数的取值决定了局域平衡的稳定性. 根据平衡态热力学稳定性理论, 局域平衡稳定性的临界点是用

$$\delta^2 S = 0 \quad (16)$$

来定义的. 因此, (14)式右边第一项的取值决定于体系的状态偏离局域平衡稳定性的临界点(也就是平衡相变点)的程度(距离).

下面再来看(14)式右边的第二项, 很显然, 该项的取值取决于唯象系数和状态变量之间的依赖关系以及推动力的大小, 前者决定于动力学过程的具体类别和体系的微观行为, 后者决定于体系的状态偏离平衡态本身的程度(距离).

由此可知, dP / dt 的正负号并不仅仅决定于体系状态偏离平衡态的距离, 还决定于体系偏离平衡相变点的距离. 在平衡相变点附近(假定局域平衡假设仍然成立), (14)式右边第一项是一个很小的量. 在这种情况下, 即使体系的状态很接近于平衡态, 推动力很弱, (14)式右边第二项的绝对值完全有可能大于第一项的绝对值, 于是 dP / dt 的正负号将决定于(14)式右边第二项的正负号. 另一方面, (14)式右边第二项并没有确定的普适的正负号. 因此即使在局域平衡态是稳定的条件下, (10)式并不总是有保证的, 也就是说, 即使在满足局域稳定平衡和“弱幅度”的线性范围内, 最小熵产生定理也并不总是成立的. 于是有关非平衡态线性区的定态总是稳定的这样一种结论也并不总是成立的. 这样一来有关在非平衡态线性区不能自发形成宏观有序结构的结论也就需要重新考虑.

诚然, 许多实验事实表明, 宏观有序结构的形成需要体系对平衡态的偏离程度超过一定范围, 即有某个临界距离. 但存在临界距离并不明显地意味着体系的这种状态必定是远离平衡的, 或者说得更确切些, 并不明显地意味着体系的这种状态必定属于非平衡态的非线性区. 自然界中有些宏观时空有序结构, 它们似乎并不是在远离平衡的条件下形成的, 而可能是在近平衡的条件下形成的. 六角形雪花的形成可能是其中的一个例子. 虽然有关雪花(以及许多合金中形成的各种树枝状花纹)的形成机理还远不是清楚的, 不过有理由猜测, 在雪花形成过程中, 占支配地位的动力学过程是扩散过程和热传导过程. 在大多数情况下, 人们发现扩散过程和热传导过程能相当好地满足线性唯象关系. 另外, 雪

花的形成和维持只涉及很弱的能量耗散。因此有理由猜测, 雪花的形成过程可能是一种发生在热力学上的非平衡态线性区的(但动力学上必定是非线性的)过程。值得注意的是在雪花的形成过程中, 同时伴随着平衡相变过程, 也就是说在形成雪花的条件下, $\delta^2 S$ 不仅是一个小量, 而且是一个正的量, 在这种情况下 dP/dt 不可能保证是一个负定的量。

人们已经确认在自然界中有两类有序结构: 平衡结构和耗散结构。前者起源于象分子间相互作用这样一类微观因素, 后者起源于非平衡一类宏观条件。但最终人们应该而且可能从微观上去认识任何一类有序结构的起因。在平衡结构和耗散结构之间或许并没有一条确定的界线。虽然对某个具体体系的具体过程, 耗散结构的形成需要体系对平衡态的偏离超过某个确定的临界距离, 但自然界中也许并没有一个普适的最短临界距离。

参 考 文 献

- [1] I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Wiley, New York, (1967), p. 76.
- [2] G. Nicolis and I. Prigogine, *Selforganization in Nonequilibrium Systems*, Wiley, New York, (1977), p. 42.
- [3] 陈式刚, 物理学报, **29**(1980), 1315.
- [4] G. Nicolis, *Rep. Prog. Phys.*, **42**(1979), 225.
- [5] G. Nicolis and C. Nicolis, *Quart. J. Roy. Meteo. Soc.*, **106** (1980), 619.
- [6] P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley, London, (1971), p. 111.

THE THEOREM OF MINIMUM ENTROPY PRODUCTION AND STABILITY OF STATIONARY STATES

LI RU-SHENG

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Tsinghua University)

ABSTRACT

The theorem of minimum entropy production and its implication to stability of nonequilibrium stationary states are examined. It is found that, apart from the assumption of linear phenomenological relations and weak amplitudes, the validity of this theorem depends on the degree of deviation of states discussed from critical stability of local equilibrium. The possibility of occurrence of ordered structures in linear nonequilibrium region is also discussed.