

熵产生率公式及其应用

邢修三

(北京理工大学物理系, 北京 100081)

(2003 年 2 月 19 日收到, 2003 年 3 月 26 日收到修改稿)

导出了 $6N$ 维和 6 维相空间的熵产生率, 即熵增加定律的一个统计公式: $P = kD(\overline{\nabla_q \theta})$, 即熵产生率 P 等于扩散系数 D 、离开平衡率 θ 的空间梯度平方的平均值与 Boltzmann 常数 k 三者之乘积. 指明非平衡系统的宏观熵产生是由其微观状态数密度在空间随机地不均匀离开平衡引起的. 作为公式的应用, 研究了气体自由膨胀、布朗运动及固体变形和断裂三个非平衡态课题, 给出了它们的熵产生及其一次和二次时间变化率, 得到了不可逆过程的系统内对应的微观结构变化是不均匀的推论. 进而导出了熵产生率正比于其概率流的特殊的定态公式, 计算了原子定向扩散和分子马达两个定态课题的熵产生率. 所有理论结果或与实验相符或在物理上是满意的.

关键词: 熵产生率, 微观状态数密度, 离开平衡率, 随机扩散

PACC: 0520, 0540, 0570L

1. 引言

熵增加定律, 即熵表述的热力学第二定律, 是自然界一个基本定律. 它不仅在物理学, 而且在宇宙学、化学和生物学等领域都起着重要作用. 这个被 Einstein 誉为整个科学的首要定律、Eddington 称作宇宙的最高定律^[1], 自建立以来虽经 100 多年的研究^[1-7], 其理论描述迄今能肯定的只有两种^[2,3]: 一是熟知的孤立系统的熵只增不减的不等式描述; 二是不可逆热力学描述: 熵产生率等于广义力与由其引起的广义流的标量积之和. 两者相比, 前者除不等式外, 缺乏具体内容; 后者的物理内涵虽更多更形象, 但却是唯象的, 且不能统一化简成由少数几个物理量表述之. 从物理学的发展角度看, 很多重要的物理定律都可由定量的单项数学公式表示之^[8]. 描述熵的 Boltzmann 公式^[3,8] $S = k \ln W$ (k 为 Boltzmann 常数), 虽不能直接从实验上测量, 却把宏观态熵 S 与微观状态数 W 联系起来, 揭示了熵的无序本质. 相比而言, 熵增加定律作为一个基本定律, 迄今没有一个定量地描述它的数学表达式, 就连它的物理本质我们都较少了解. 随着非平衡态统计物理的兴起, 熵产生率即熵增加定律的微观物理基础是什么? 它是由哪几个物理量决定的? 可否由一个定量的简明统计公式表示之? 这就成为该领域一个中心课题. 当前, 研究熵产生^[9-11]的工作甚为活跃, 其方法

和结果可谓众说纷纭, 莫衷一是. 综合来看, 这些工作有两个共同点: 其一, 它们绝大多数仅是单个孤立课题的计算, 与非平衡态统计物理原理无关; 其二, 尚未见到文献中能给出一个物理意义清晰且可用于实际课题计算的熵产生率的简明公式. 近几年, 作者^[12-15]提出了一个新的非平衡态统计物理基本方程, 即 $6N$ 维相空间反常朗之万方程或其等价的 Liouville 扩散方程, 以取代现有的 Liouville 方程. 由这个基本方程出发, 求得了 BBGKY 扩散方程链、Boltzmann 碰撞扩散方程、熵增加定律、最小熵产生原理, 简洁地推导出了流体力学方程, 如质量漂移扩散方程、Navier-Stokes 方程和热导方程等, 进而首次得到了非平衡熵密度随时空变化的非线性演化方程, 预言了熵扩散的存在, 得到了熵产生率的统计表达式. 本文从此表达式出发, 推导出 $6N$ 维和 6 维相空间的熵产生率, 即熵增加定律的简明统计公式. 这个公式物理意义清晰, 整个推导过程简单严格. 作为应用, 本文还计算和讨论了几个实际非平衡态和定态物理课题.

2. 统计公式

在非平衡态统计物理中, $6N$ 维相空间的 Gibbs 非平衡熵可定义为^[4,12-16]

$$S_G(t) = -k \int \rho(\mathbf{X}, t) \ln \frac{\rho(\mathbf{X}, t)}{\rho_0(\mathbf{X})} d\Gamma$$

$$+ S_{C0} = \int S_X d\Gamma + S_{C0}, \quad (1)$$

式中 t 为系统演化的时间, $X = (q, p)$ 为 $6N$ 维相空间的状态向量, q 和 p 为一组向量 $q = (q_1, q_2, \dots, q_N)$ 和 $p = (p_1, p_2, \dots, p_N)$; q_i 和 p_i 为第 i 个粒子的位置和动量. $\rho(X, t) = \rho(q, p, t) = \rho(q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N, t)$ 为系综概率密度, ρ_0 和 S_{C0} 各为平衡态的系综概率密度和 Gibbs 熵. S_X 为 $6N$ 维相空间的熵密度.

同样 6 维相空间的 Boltzmann 非平衡熵可定义为

$$S_B(t) = -k \int f(x_1, t) \ln \frac{f(x_1, t)}{f_0(x_1)} dx_1 + S_{B0} = \int S_{vp} dx_1 + S_{B0}, \quad (2)$$

式中 $x_1 = (q_1, p_1)$ 为 6 维相空间的状态向量, $f(x_1, t) = f(q_1, p_1, t)$ 为单粒子概率密度, f_0 和 S_{B0} 各为平衡态的单粒子概率密度和 Boltzmann 熵. S_{vp} 为 6 维相空间的熵密度.

将 (1)(2) 式两端对时间 t 求偏导数并利用 Liouville 扩散方程和由它导出的动理学方程, 可得 $6N$ 维、 6 维和 3 维相空间的非平衡熵密度随时空变化的非线性演化方程^[12-15]如下:

$$\frac{\partial S_X}{\partial t} = -\nabla_X \cdot (\dot{X} S_X) + D \nabla_q^2 S_X + \frac{D}{k\rho} [\nabla_q \ln \rho] S_X - \nabla_q S_X, \quad (3)$$

$$\frac{\partial S_v}{\partial t} = -\nabla_{q_1} \cdot (C S_v + J_v) + D \nabla_{q_1}^2 S_v + \frac{D}{k} \int \frac{1}{f} [(\nabla_{q_1} \ln f) S_{vp} - \nabla_{q_1} S_{vp}] dp_1, \quad (4)$$

$$\frac{\partial S_{vp}}{\partial t} = -\nabla_{q_1} \cdot (V_1 S_{vp} + J_{vp}) + D \nabla_{q_1}^2 S_{vp} + \frac{D}{k f} [(\nabla_{q_1} \ln f) S_{vp} - \nabla_{q_1} S_{vp}], \quad (5)$$

式中 $V_1 = p_1/m$ 为粒速度, C 为流体平均速度, J_{vp} 和 $J_v = \int J_{vp} dp_1$ 为位能在 6 维和 3 维空间贡献的熵流密度, D 为粒子的自扩散系数. $S_v = \int S_{vp} dp_1$ 为 3 维空间的熵密度.

方程 (3)(4)(5) 的形式相同, 它们表明: 非平衡熵密度随时间的变化率 (等号左端) 是由其在空间的漂移 (等号右端第一项)、扩散 (等号右端第二项) 和产生 (等号右端第三项) 三者共同引起的.

非平衡系统在 $6N$ 维和 6 维相空间的熵产生率

或熵增加率, 即单位时间产生或增加的熵的表达式可写作^[12-14]

$$P_C \equiv \frac{d_i S_C}{dt} = \int \sigma_C d\Gamma = kD \int \rho \left(\nabla_q \ln \frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 d\Gamma, \quad (6)$$

$$P_B \equiv \frac{d_i S_B}{dt} = \int \sigma_B dx_1 = kD \int f \left(\nabla_{q_1} \ln \frac{f}{f_0} \right)^2 dx_1, \quad (7)$$

式中 σ_C 和 σ_B 各为 $6N$ 维和 6 维相空间的熵产生率密度. (6) 和 (7) 式实际上就是非平衡熵演化方程 (3)(5) 右端的熵产生项.

这里应该指出 (6)(7) 式与方程 (3)(4)(5) 右端的算符 ∇_q 表示对位置 q , 而不是对速度 v 或其他物理参量取梯度. 它正确反映了不仅离开平衡率梯度, 而且熵密度和质量密度的实际扩散都发生在坐标空间, 而非速度或其他参量空间. 当 (6)(7) 式与方程 (3)(4)(5) 右端的 ∇_q 由 ∇_v 或其他参量空间的梯度算符所取代时, 它们的数学形式虽未变, 但物理上却意味着离开平衡率梯度, 熵密度和质量密度的实际扩散甚至热导都将发生于速度或其他参量空间, 而不是坐标空间. 显然, 这与实验不符. 当然, 这里仅指统计热力学系统整体的熵变化规律而言, 至于单个布朗运动和广义信息熵的熵产生率, 那就另当别论, 不受此严格限制^[4,15].

下面就从 (6)(7) 式出发导出熵产生率, 即熵增加定律的简明统计公式.

我们先从 (6) 式开始. 类似于固体材料在复杂应力条件下的应变或延伸率的定义^[17] $\epsilon = \ln(l/l_0)$, 我们可定义非平衡系统一个新的物理参量, 即非平衡系统在 $6N$ 维相空间的系综概率密度的离开平衡率为

$$\theta = \ln \frac{\rho}{\rho_0} \approx \frac{\Delta \rho}{\rho_0}. \quad (8)$$

引入 $6N$ 维相空间的平衡态和非平衡态的微观状态数密度 ω_0 和 ω , 各满足 $\omega_0 \Gamma = 1/\rho_0 d\Gamma$ 和 $\omega \Gamma = 1/\rho d\Gamma$, 则 (8) 式中 θ 成为

$$\theta = -\ln \frac{\omega}{\omega_0} \approx -\frac{\Delta \omega}{\omega_0}. \quad (9)$$

它又可定义为非平衡系统在 $6N$ 维相空间的微观状态数密度的离开平衡率. 由于微观状态数可表示系统的无序度, 故 θ 又可理解为非平衡系统的无序度密度的离开平衡率. 为简化起见, 以下都简称 θ 为

离开平衡率. 应注意 (8)(9) 式中后一等式仅当 $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \ll 1$ 和 $\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \ll 1$ 时才成立. 离开平衡率的空间(即坐标空间,下同)梯度为

$$\nabla_q \theta = \nabla_q \ln \frac{\rho}{\rho_0} = -\nabla_q \ln \frac{\omega}{\omega_0}. \quad (10)$$

将(10)式代入(6)式,得系统在 $6N$ 维相空间的熵产生率为

$$\begin{aligned} P_G &= kD \int \rho \left(\nabla_q \ln \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 d\Gamma \\ &= kD \int \rho (\nabla_q \theta)^2 d\Gamma = kD \overline{(\nabla_q \theta)^2}, \end{aligned}$$

即

$$P_G = kD \overline{(\nabla_q \theta)^2} = NkD \overline{(\nabla_{q_1} \theta)^2} \geq 0, \quad (11)$$

式中 $\overline{(\nabla_q \theta)^2} = \int \rho (\nabla_q \theta)^2 d\Gamma = N \int \rho (\nabla_{q_1} \theta)^2 d\Gamma$ 为系统离开平衡率的空间梯度平方的平均值.

同样,可定义非平衡系统在 6 维相空间的离开平衡率为

$$\theta_b = \ln \frac{f}{f_0} = -\ln \frac{\omega_b}{\omega_{10}}, \quad (12)$$

式中 ω_{10} 和 ω_b 为 6 维相空间的平衡态和非平衡态的微观状态数密度. 离开平衡率的空间梯度为

$$\nabla_{q_1} \theta_b = \nabla_{q_1} \ln \frac{f}{f_0} = -\nabla_{q_1} \ln \frac{\omega_b}{\omega_{10}}. \quad (13)$$

将(13)式代入(7)式,得系统在 6 维相空间的熵产生率为

$$\begin{aligned} P_B &= kD \int f \left(\nabla_{q_1} \ln \frac{\omega_b}{\omega_{10}} \right)^2 dx_1 \\ &= kD \int f (\nabla_{q_1} \theta_b)^2 dx_1 \\ &= kD \overline{(\nabla_{q_1} \theta_b)^2}, \end{aligned}$$

即

$$P_B = kD \overline{(\nabla_{q_1} \theta_b)^2} \geq 0, \quad (14)$$

式中 $\overline{(\nabla_{q_1} \theta_b)^2} = \int f (\nabla_{q_1} \theta_b)^2 dx_1$ 为系统离开平衡率的空间梯度平方的平均值.

(11) 和 (14) 式就是我们求得的 $6N$ 维和 6 维相空间的熵产生率的简明统计公式,亦即是熵增加定律的简明统计公式. 该公式指明,熵产生率 P 等于扩散系数 D 、离开平衡率的空间梯度平方的平均值 $\overline{(\nabla_q \theta)^2}$ 与 Boltzmann 常数 k 三者之乘积. 可见,具有随机扩散运动 ($D \neq 0$) 且在空间非均匀离开平衡

($\nabla_q \theta \neq 0$) 的非平衡 ($\theta \neq 0$) 物理系统,熵总是在产生 ($P > 0$). 反之,系统或处于平衡态 ($\theta = 0$),或虽是非平衡态但却是空间均匀的 ($\nabla_q \theta = 0$),或只有确定性而无随机性运动 ($D = 0$) 时,它都没有熵产生 ($P = 0$). 这里需要强调,根据(11)(14)式,仅当内部粒子具有随机扩散运动时,统计热力学系统的熵才可能增加. 粒子只有确定性而无随机性运动的系统,其熵是不随时间增加的. 即粒子的随机扩散运动是熵产生的微观起源,显示了熵产生的耗散特性. 由此不难想到,如何能直接验证统计热力学系统内的粒子运动是否具有随机性,是检验本理论是否正确的一个关键性实验. 还应指出,系统在空间非均匀离开平衡,即微观状态数密度离开平衡率的空间梯度,是熵产生的微观基础. 结合这两者,就会从(11)(14)式理解到:系统的微观状态数密度在空间随机地不均匀离开平衡是其宏观熵产生的微观物理基础.

(11) 和 (14) 式明确指出,一个物理系统的熵产生率仅由扩散系数 D 和离开平衡率 θ 两个物理参量(不包括已知常数 k) 决定的. 只要知道了 D 和 θ , 就可用来定量地计算系统的熵产生率. 扩散系数 D 是既可由理论计算得出又可由实验测量得出的物理量^[18]. 离开平衡率 θ , 这个新的物理参量,根据定义(8)(9)和(12)式,其物理意义是清楚的,而且原则上可由 Liouville 扩散方程^[12-15]或其动理学方程的非平衡态和平衡态的解计算得出. 然而作者所以把它定义为一个新的物理参量,不仅因它使熵产生率公式显得简单明了,而且期望它类似描述变形固体的应变,能起到一个定量描述非平衡系统离开平衡多远的物理参量的作用. 比较一下 Boltzmann 熵公式和熵产生率公式(11)(14),前者表示系统的宏观熵是由微观状态数决定的,后者指明非平衡系统的宏观熵产生是由其微观状态数密度在空间随机地不均匀离开平衡引起的. 两种有关宏观熵的简明统计公式都与微观状态数有关,就像在宏观和微观间建立了一座桥梁.

3. 非平衡态熵产生率

现在我们利用熵产生率统计公式(14)计算和讨论以下三个非平衡物理课题. 为简化计算,我们仅讨论一维情形. 若略去了两个粒子间的相互作用,包含两个粒子概率密度的项就为零,则单粒子概率密度的动理学方程^[12-14]就变为标准的 Fokker-Planck 方程. 本节和下节的讨论都基于此方程.

3.1. 理想气体绝热自由膨胀

这个课题的熵变化在平衡态热力学中已是一个经典例题,但平衡态热力学方法仅有达到平衡态终点的结果,不能给出非平衡变化过程中瞬态的熵产生率和熵产生.

根据非平衡态统计物理的观点,理想气体的绝热自由膨胀过程可看成是一个气体自扩散过程.为便于计算,我们假定气体的容器是个圆柱体,其长度与截面积相比足够大,以致可近似地把它看成是一个无限长的单位截面积的圆柱体.这样,气体在圆柱体中的扩散膨胀就可简化成一维问题.开始时,气体用隔板限制在圆柱体的左半部(坐标 $q < 0$),右半部($q > 0$)是空的,迅速抽去隔板后即向右半部自由膨胀扩散.若用 $\alpha(q, t)$ 表示经扩散 t 时在 q 处的气体浓度,则由解一维扩散方程可得^[19]

$$\alpha(q, t) = \frac{C_0}{2} [1 - \operatorname{erf}(q/2\sqrt{Dt})]. \quad (15)$$

显然,此式满足初始条件 $t = 0$ 时

$$C = \begin{cases} C_0, & \text{当 } q < 0, \\ 0, & \text{当 } q > 0. \end{cases}$$

当 $t \rightarrow \infty$ 时,任何 q 处的 $C = \frac{C_0}{2}$, 气体达到均匀平衡态.这里 C_0 为起始时的气体在圆柱体左半部的浓度, $\operatorname{erf}(q/2\sqrt{Dt})$ 为误差函数.

由(15)式得 t 时在 q 处找到气体粒子的概率为

$$u(q, t) = 1 - \operatorname{erf}(q/2\sqrt{Dt}).$$

概率密度

$$f(q, t) = \frac{dw}{dq} = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{q^2}{4Dt}\right). \quad (16)$$

显然 $f(q, t)$ 满足归一化条件 $\int_0^\infty f(q, t) dq = 1$.

平衡态的概率密度

$$f_0(q) = \text{常数}. \quad (17)$$

将(16)(17)式代入(12)(14)式,即得气体膨胀扩散系统 t 时的 θ_b 和熵产生率

$$\begin{aligned} P_B &= kD \int_0^\infty f \left(\frac{\partial \theta_b}{\partial q} \right)^2 dq \\ &= kD \int_0^\infty f(q, t) \left[\frac{\partial}{\partial q} \ln \frac{f(q, t)}{f_0(q)} \right]^2 dq = \frac{k}{t}. \end{aligned} \quad (18)$$

t 时的熵产生

$$\Delta_i S = \int_0^t P_B dt = k \int_0^t \frac{dt}{t}. \quad (19)$$

由(18)(19)式可见,当 $t = 0$ 时, P_B 和 $\Delta_i S$ 都变成无限大.它们起因于(15)式表示的浓度于 $t = 0$ 时 $q = 0$ 处取值无限大的缘故.实际情况是 $t = 0$ 时系统未发生变化,熵产生 $\Delta_i S = 0$ 、熵产生率 P_B 是个有限值.要满足此初始条件(18)(19)式应修改成

$$P_B = \frac{k}{t_0 + t}, \quad (20)$$

$$\Delta_i S = k \ln \frac{t_0 + t}{t_0}. \quad (21)$$

可把常数 t_0 看作气体在 $t = 0$ 以前已在左半部膨胀扩散的时间.由平衡态统计热力学知, $t = 0$ 时气体在左半部体积 V_1 中的熵^[20] $S_1 \sim k \ln V_1 = k \ln \gamma t_0$, γ 为另一常数,其物理意义相当于气体在圆柱体内单位时间平均膨胀扩散的体积.可见 $t_0 = V_1/\gamma$, 代入(20)(21)式,则得气体膨胀扩散 t 时单个粒子的熵产生率、它的时间变化率和熵产生为

$$P_B = \frac{\gamma k}{V_1 + \gamma t}, \quad (22)$$

$$\frac{\partial P_B}{\partial t} = -\frac{\gamma^2 t}{(V_1 + \gamma t)^2} \leq 0, \quad (23)$$

$$\Delta_i S = k \ln \frac{V_1 + \gamma t}{V_1}. \quad (24)$$

设 t_f 为系统达到平衡态所需的时间,则这时 N 个粒子的熵产生率、它的时间变化率和熵产生分别为

$$P_B^N = \frac{N\gamma k}{V_1 + \gamma t_f} \approx 0, \quad (25)$$

$$\frac{\partial P_B}{\partial t} = -\frac{N\gamma^2 k}{(V_1 + \gamma t_f)^2} \approx 0, \quad (26)$$

$$\Delta_i S^N = Nk \ln \frac{V_1 + \gamma t_f}{V_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk \ln 2 \quad (27)$$

式中 $V_2 = V_1 + \gamma t_f = 2V_1$ 为圆柱体左右两半部的总体积.(25)(26)式中后一等式所以有效是因 t_f 可看成很大.(27)式正是平衡态统计热力学^[20]的结果.然而(25)式的平衡态熵产生率公式与(22), (23)(24)式给出任何 t 时刻的非平衡态的熵产生及其一次和二次的时间变化率,却是平衡态统计热力学所没有的.(23)式则是本课题最小熵产生定理的表达式.

3.2. 布朗运动

布朗运动是非平衡统计物理中的一个典型课题.若 $f(q, t)$ 为 t 时刻在位置 q 和 $q + dq$ 间找到一维布朗粒子的概率密度,则由解一维 Fokker-Planck

方程^[21]可得

$$f(q, t) = [\pi a(t)]^{-1/2} \exp\{-[q - b(t)]^2/a(t)\}, \quad (28)$$

式中

$$a(t) = a_m(1 - e^{-2\beta t}) + a_0 e^{-2\beta t},$$

$$a_m = \frac{2D}{\beta},$$

$$b(t) = b_0 e^{-\beta t},$$

其中 β 是阻尼系数, a_0 和 b_0 是两个初始常数.

平衡态概率密度

$$f_0(q) = (\pi a_m)^{-1/2} \exp\left(-\frac{q^2}{a_m}\right). \quad (29)$$

显然 $f(q, t)$ 满足归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty} f(q, t) dq = 1$.

将(28)(29)式代入(12)(14)式, 则得布朗运动系统 t 时刻的 θ_b 和熵产生率

$$\begin{aligned} P_B &= kD \int_{-\infty}^{\infty} f \left(\frac{\partial \theta_b}{\partial q} \right)^2 dq \\ &= k\beta \left[\frac{2b^2(t)}{a_m} + \frac{a(t)}{a_m} + \frac{a_m}{a(t)} - 2 \right] \geq 0. \end{aligned} \quad (30)$$

t 时刻熵产生率的时间变化率

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_B}{\partial t} &= -2k\beta^2 \left[\frac{2b^2(t)}{a_m} + \frac{a(t)}{a_m} \right. \\ &\quad \left. + \frac{a_m^2}{a^2(t)} - \frac{a_m}{a(t)} - 1 \right] \leq 0, \end{aligned} \quad (31)$$

其中

$$\begin{aligned} &\frac{a(t)}{a_m} + \frac{a_m^2}{a^2(t)} - \frac{a_m}{a(t)} - 1 \\ &= \left[\sqrt{\frac{a(t)}{a_m}} - \sqrt{\frac{a_m}{a(t)}} \right]^2 + \left[\frac{a_m}{a(t)} - 1 \right]^2. \end{aligned}$$

布朗运动系统于 t 时刻的熵产生

$$\begin{aligned} \Delta_i S &= \int_0^t P_B dt = \frac{kb_0^2}{a_m} (1 - e^{-2\beta t}) \\ &\quad + \frac{k}{2} (e^{-2\beta t} - 1) + \frac{ka_0}{2a_m} (1 - e^{-2\beta t}) \\ &\quad + \frac{k}{2} \ln \frac{a_m + (a_0 - a_m) e^{-2\beta t}}{a_0} \geq 0. \end{aligned} \quad (32)$$

由(30)(31)(32)式得布朗运动系统于初始态 $t=0$ 时的熵产生率、它的时间变化率及熵产生为

$$\begin{aligned} P_B &= k\beta \left(\frac{2b_0^2}{a_m} + \frac{a_0}{a_m} + \frac{a_m}{a_0} - 2 \right) > 0, \\ \frac{\partial P_B}{\partial t} &= -2k\beta^2 \left(\frac{2b_0^2}{a_m} + \frac{a_0}{a_m} + \frac{a_m^2}{a_0^2} - \frac{a_m}{a_0} - 1 \right) < 0, \\ \Delta_i S &= 0. \end{aligned} \quad (33)$$

布朗运动系统于最后平衡态的熵产生率、它的时间变化率及熵产生为

$$P_B = 0,$$

$$\frac{\partial P_B}{\partial t} = 0,$$

$$\Delta_i S = \frac{kb_0^2}{a_m} + \frac{k}{2} \left(\frac{a_0}{a_m} - \ln \frac{ea_0}{a_m} \right) > 0. \quad (34)$$

由(30)–(34)式可见 始态熵产生率 $P_B > 0$, 它的时间变化率 $\frac{\partial P_B}{\partial t} < 0$ 和熵产生 $\Delta_i S = 0$; 终态的 $P_B = 0$,

$\frac{\partial P_B}{\partial t} = 0$ 和 $\Delta_i S > 0$, 其他任何时间($0 < t < \infty$)的 $P_B > 0$, $\frac{\partial P_B}{\partial t} < 0$ 和 $\Delta_i S > 0$. (31)式正是布朗运动系统最小熵产生定理的表达式. 这些结果在物理上是合理的.

从上述气体自由膨胀和布朗运动两课题可以看出, 将(6)(7)式简化成(11)(14)式, 实际计算并未变得简单, 似乎认为这种简化并无优点. 然而, 根据下面的定量讨论, 引入 θ 不仅使熵产生率公式显得简单明了, 且可直接导致新的理解和推论.

3.3. 固体变形

固体受外应力作用时即发生弹性和范性变形. 前者是可逆的, 后者是不可逆的. 这两个过程, 特别是后一过程的熵变化至今了解很少. 作者亦难在此给出定量的理论结果, 只准备从(11)(14)式出发, 看能否得出新的定性的推论.

根据(11)(14)式, 微观状态数密度离开平衡率的空间梯度 $\nabla_q \theta$, 即对应的微观结构在空间非均匀离开平衡, 是非平衡不可逆过程熵产生的微观基础. 由此可得出推论: 不可逆过程的系统内对应的微观结构变化是不均匀的. 以此推论来看弹性变形, 由于它是可逆的、均匀变形的, 应不产生熵. 实验果真肯定 纯弹性切变的固体(无体积变化), 其熵不变化. 以此推论来看范性变形, 由于它是不可逆过程, 有熵产生, 因而其微观结构变化是不均匀的. 实验确实证明^[21] 即使高纯的单晶体经过范性变形, 其表面滑移线总集中成滑移带, 而其内部滑移位错的分布亦总不均匀. 这一滑移不均匀实验现象, 曾长期难以理解, 而从本文熵产生率公式(11)(14)的新推论出发却变得一目了然.

实际上, 不仅固体的范性变形, 而且与它同时或稍晚发生的断裂过程, 作为不可逆过程, 其微观结构

变化亦是不均匀的,典型表现是直接导致断裂的微裂纹成核、长大和传播总是不均匀的^[17-22].这种微裂纹演化的不均匀性亦确证了由(11)(14)式所得的推论.

由此可见,所有更复杂的演化系统,对它们的微观结构变化的不均匀性,我们可用此新推论给予定性的统一解释.

4. 定态熵产生率

宏观系统的定态和平衡态的共性是它们的宏观态都不随时间变化,而其差别则是定态存在宏观流,平衡态则无.若用熵语言描述,则它们的特性为:定态的熵产生和熵流为正,平衡态的则为零.两种系统的总熵都不随时间变化.

4.1. 定态公式

现在由一维 Fokker-Planck 方程出发推导出定态熵产生率统计公式.按照定态和平衡态的定义,

$$\frac{\partial \langle \mathcal{K}(q) \rangle}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial q} = 0, \text{ 其中概率流}^{[23]}$$

$$J = K(q)\langle \mathcal{K}(q) \rangle - D \frac{\partial \langle \mathcal{K}(q) \rangle}{\partial q} \quad (35)$$

为常数.在平衡态 $J=0$,系统的概率密度

$$f_0(q) = n_0 \exp\left[\frac{1}{D} \int_0^q K(q') \mathrm{d}q'\right]$$

$$\int_0^L \frac{\mathrm{d}q}{f_{st}(q)} = \int_0^L \frac{\exp[\mathcal{K}(q)] \mathrm{d}q}{n - \frac{J}{D} \int_0^q \exp[\mathcal{K}(q')] \mathrm{d}q'}$$

$$= -\frac{D}{J} \left[\mathcal{K}(L) + \ln \frac{n \exp[-\mathcal{K}(L)] - \frac{J}{D} \exp[-\mathcal{K}(L)] \int_0^L \exp[\mathcal{K}(q)] \mathrm{d}q}{n} \right],$$

其中 L 为概率流 J 流过的空间长度 $[0, L]$, $f_{st}(L)$ 和 $f_{st}(0)$ 为边界 $q=L$ 和 $q=0$ 处的概率密度.

(38)式正是本文从 Fokker-Planck 方程出发导出的一维定态系统的熵产生率的特殊统计公式.它指明定态系统的熵产生率正比于其概率流.当 $J=0$,则 $P_B=0$.这正证明只有概率流不为零的定态系统,其熵产生率才为正,那些概率流为零的定态,实际上是平衡态,它们的熵产生率只能为零.应当指出,虽然(38)式是一维的,不难将其推广至二维和三维定态系统.如何计算 J , f_{st} 和 P_B 的实际表达式?请看下面讨论的有无宏观外力作用的两个定态系统.

$$= n_0 \exp[-\mathcal{K}(q)], \quad (36)$$

式中

$$\mathcal{K}(q) = -\frac{1}{D} \int_0^q K(q') \mathrm{d}q'.$$

在定态, $J \neq 0$, 系统的概率密度

$$\begin{aligned} f_{st}(q) &= n \exp[-\mathcal{K}(q)] \\ &\quad - \frac{J}{D} \exp[-\mathcal{K}(q)] \int_0^q \exp[\mathcal{K}(q')] \mathrm{d}q' \\ &= n(q) \exp[-\mathcal{K}(q)], \end{aligned} \quad (37)$$

式中 n_0 和 n 为归一化常数.当 $J=0$, 系统由定态(37)式回到平衡态(36)式.

将(36)(37)式代入(12)(14)式,得到定态的 θ_b 和熵产生率

$$\begin{aligned} P_B &= kD \int_0^L f_{st}(q) \left(\frac{\partial \theta_b}{\partial q} \right)^2 \mathrm{d}q \\ &= kD \int_0^L f_{st}(q) \left[\frac{\partial}{\partial q} \ln \frac{f_{st}(q)}{f_0(q)} \right]^2 \mathrm{d}q \\ &= \frac{kJ^2}{D} \int_0^L \frac{\mathrm{d}q}{f_{st}(q)} \\ &= kJ \left[-\mathcal{K}(L) + \ln \frac{f_{st}(0)}{f_{st}(L)} \right], \end{aligned}$$

即

$$P_B = kJ \left[-\mathcal{K}(L) + \ln \frac{f_{st}(0)}{f_{st}(L)} \right] \geq 0. \quad (38)$$

在得到(38)式的最后等式时,利用了下列积分结果:

4.2. 原子定向扩散

在常外力作用下的原子定向扩散系统是个典型的定态系统.当系统无外力作用时,原子扩散过程遵守扩散方程,不存在定向运动.然而,当原子系统受到常外力 F 作用时,就产生了定向扩散,这时原子平均定向扩散速度为^[24]

$$K = V = \frac{DF}{kT}. \quad (39)$$

原子系统的这种迁移过程可由 Fokker-Planck 方程描述^[24].将(39)式代入(37)式并利用归一化条件

$$\int_0^L f_{st}(q) \mathrm{d}q = 1, \text{ 则得概率密度}$$

$$f_{\text{st}}(q) = \left(n - \frac{J}{V} \right) \exp\left(\frac{qV}{D}\right) + \frac{J}{V}, \quad (40)$$

归一化常数

$$n = \left(\frac{V - JL}{D} \right) \left[\exp\left(\frac{VL}{D}\right) - 1 \right]^{-1} + \frac{J}{V}, \quad (41)$$

概率流

$$J = \bar{n}V, \quad (42)$$

式中 \bar{n} 为单位长度的平均原子数, 它可定义为

$$\bar{n} = \int_0^L n(q) f_{\text{st}}(q) dq. \quad (43)$$

将 (37) (40) 式代入 (43) 式, 并与 (41) 式联解, 则得概率流的表达式

$$J \approx \frac{V}{\mu L} = \frac{DF}{\mu LKT}. \quad (44)$$

将 (44) 式代入 (40) (41) 式, 再将其结果代入 (38) 式, 并利用 (39) 式, 得到原子定向扩散系统的熵产生率

$$P_B = kJ \left[\frac{FL}{kT} - \ln \frac{f_{\text{st}}(L)}{f_{\text{st}}(0)} \right] > 0, \quad (45)$$

式中

$$\begin{aligned} & \ln \frac{f_{\text{st}}(L)}{f_{\text{st}}(0)} \\ &= \ln \left\{ \frac{\frac{\lambda F}{kT} \exp\left(\frac{FL}{kT}\right) + \frac{1}{L} \left[\exp\left(\frac{FL}{kT}\right) - 1 \right]}{\frac{\lambda F}{kT} + \frac{1}{L} \left[\exp\left(\frac{FL}{kT}\right) - 1 \right]} \right\}. \end{aligned}$$

上述两个常数 $\mu = 1.61$, $\lambda = 0.38$. 由 (44) (45) 式可见, 原子定向扩散系统的熵产生率随外力 F 和扩散系数 D 变化. 当外力 $F = 0$ 或扩散系数 $D = 0$, 则概率流 $J = 0$, 因而熵产生率 $P_B = 0$.

4.3. 分子马达

分子马达在生命过程中起着重要作用, 它可高效直接将化学能转换成机械能. 与 4.2 节由外力引起的原子定向扩散相比, 分子马达的定向运动是在没有宏观外力作用的条件下进行的. 定向运动的机理是什么? 它引起了许多生物学家和物理学家的兴趣, 提出了各种模型. 我们利用布朗马达的周期摇摆力模型^[25, 26]来计算分子马达的熵产生率. 在这种模型中, 分子马达看成受三种力驱动的布朗粒子. 这三种力是空间不对称的周期势、时间周期力和高斯白噪声. 前两种力起源于马达系统本身, 第三种力来自环境. 若 q 表示分子马达的状态, 则得

$$\begin{aligned} \dot{q} &= - \frac{\partial}{\partial q} [U(q) - qV(t)] + \gamma(t) \\ &= K(q) + \gamma(t). \end{aligned} \quad (46)$$

我们取空间不对称的周期势^[26] $U(q) = -\frac{1}{2\pi}$

$\times \left[\sin(2\pi q) + \frac{1}{4} \sin(4\pi q) \right]$, 时间周期力 $V(t) =$

$A \sin(\omega t)$, $\gamma(t)$ 为高斯白噪声. 正如所希望的,

$\frac{\partial}{\partial q} U(q)$ 的空间平均与 $V(t)$ 的时间平均为零. 因

$V(t)$ 随时间变化, 与 Langevin 方程 (46) 等价的

Fokker-Planck 方程不存在定态解. 为此, 令 $\omega \leq 1$, 则

$V(t)$ 随 t 变化很慢. 这样, 系统存在准定态解, 其概

率流可由 (35) 式近似求出. 将 $K(q) = \cos(2\pi q) +$

$\frac{1}{2} \cos(4\pi q) + A \sin(\omega t)$ 代入 (35) (37) 式, 并利用

边界条件 $f_{\text{st}}(L) = f_{\text{st}}(0)$ 和归一化条件 $\int_0^L f_{\text{st}}(q) dq = 1$, 得到准定态系统的概率流^[26]

$$\begin{aligned} J &= D \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{LA}{D} \sin(\omega t)\right) \right]^{-1} \right. \\ &\quad \times \int_0^L dq \int_0^L dq' \exp[\Phi(q, t) - \Phi(q', t)] \\ &\quad \left. - \int_0^L dq \int_0^q dq' \exp[\Phi(q', t) - \Phi(q, t)] \right\}^{-1} \\ &= DJ_d, \end{aligned} \quad (47)$$

式中 $\Phi(q, t) = [U(q) - qA \sin(\omega t)]/D$, 空间周期 $L = 1$.

准定态系统的概率密度

$$\begin{aligned} f_{\text{st}}(q) &= \frac{J}{D} \exp[-\Phi(q, t)] \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{LA}{D} \sin(\omega t)\right) \right]^{-1} \int_0^L \exp[\Phi(q, t)] dq \right. \\ &\quad \left. - \int_0^q \exp[\Phi(q', t)] dq' \right\}. \end{aligned} \quad (48)$$

将 $V(t)$, $\Phi(L)$, J 和 $f_{\text{st}}(L) = f_{\text{st}}(0)$ 代入 (38) 式, 得到准定态分子马达的熵产生率

$$P_B = \frac{kJLA \sin(\omega t)}{D} = kJ_d L V(t). \quad (49)$$

(49) 式指明熵产生率 P_B 正比于 $J/D = J_d$ 和 $V(t) = A \sin(\omega t)$. 因 J_d 随 $V(t)$ 和 D 的变化较为复杂,

故 P_B 是 $V(t)$ 和 D 的复杂非线性函数. 熵产生率

P_B 随振幅 A 和扩散系数 D 变化的数值结果如图 1

所示 (其中 $\omega = 0.01$, $\omega t = 0.1$). 由图 1 可见, P_B 开始随 A 增大, 经过一个极大值后又随 A 减小; P_B 随

D 单调增大, 而后达到饱和值. 当 $A = 0$ 或 $D = 0$ 时, $P_B = 0$.

从熵产生率 $P_B > 0$ 的结果可见, 分子马达效率虽很高, 但仍然小于 100%. 换言之, 热力学第二定

律对于分子马达亦是普适的.

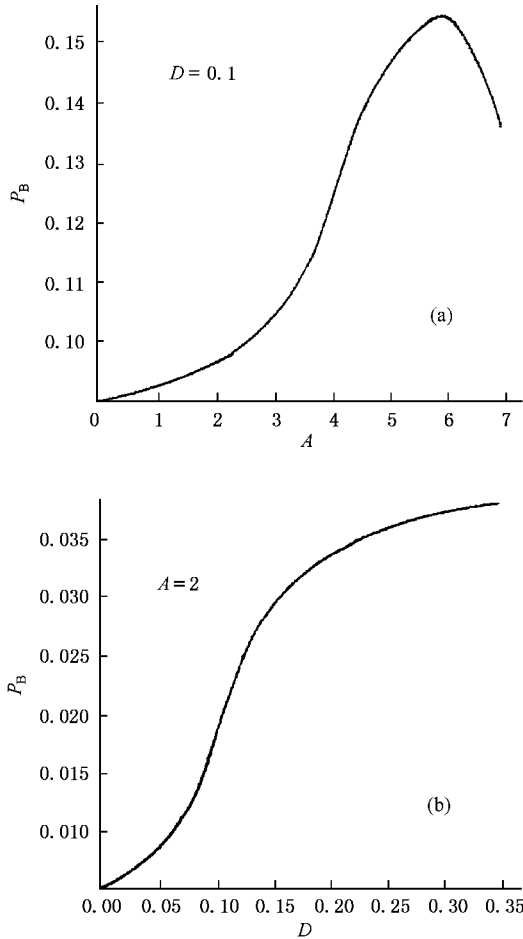


图1 熵产生率 P_B 随振幅 A 和扩散系数 D 的变化曲线 (a) 为 P_B - A 曲线 (b) 为 P_B - D 曲线

5. 结 论

从非平衡熵密度随时空变化的非线性演化方程出发,首先定义了一个新的物理参量,离开平衡率,它定量地表征了一个非平衡系统离开平衡的远近程度,继而导出了 $6N$ 维和 6 维相空间的熵产生率,即熵增加定律的简明统计公式.它指明微观状态数密度在空间随机地不均匀离开平衡是非平衡系统宏观熵产生的微观物理基础.利用此公式,导出了熵产生率正比于其概率流的特殊的定态公式,给出了三个非平衡态课题的熵产生及其一次和二次时间变化率和两个定态课题的熵产生率的表达式.这些结果在物理上是满意的.

与当代其他熵产生的研究工作相比,本文导出的熵产生率统计公式有下列两个特点.

1)它是基于作者提出的一个新的非平衡态统计物理基本方程严格推导得出的,是整个理论的一部分,而非一个孤立的理论结果.

2)这个公式在宏观熵产生率和微观状态数密度离开平衡率之间建立了定量联系,物理意义清晰,数学表达简单,可用于实际课题的计算.

最后还需指出,虽然本文计算的实际课题都是一维的,但本公式实际上可用于计算 2 维、3 维、6 维和 $6N$ 维空间的熵产生率,区别在于计算更为复杂.

- [1] Rifkin J, Howad T 1980 *Entropy: A New World View* (New York: Viking Press)
- [2] Coveney P V 1988 *Nature* **333** 409
- [3] Kondepudi D, Prigogine I 1998 *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures* (Chichester: John Wiley & Sons)
- [4] de Groot S R, Mazur P 1962 *Nonequilibrium Thermodynamics* (Amsterdam: North-Holland)
- [5] Reich L E 1998 *A Modern Course in Statistical Physics* 2nd ed (New York: John Wiley & Sons)
- [6] Wehrli A 1978 *Rev. Mod. Phys.* **50** 221
- [7] Macleay M C 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 981
- [8] Stevens C F 1995 *The Six Core Theories of Modern Physics* (Cambridge: MIT Press)
- [9] Ruelle D 1997 *Commun. Math. Phys.* **189** 365
- [10] Gillbert T, Dorfman J R, Gaspard P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1606
- [11] Maes C, Reding F, Maffaert A V 2000 *J. Math. Phys.* **41** 1528
- [12] Xing X S 1996 *Science in China (Series A)* **39** 1193
- [13] Xing X S 1998 *Int. J. Mod. Phys. B* **12** 2005
- [14] Xing X S 2001 *Chinese Science Bulletin* **46** 448
- [15] Xing X S 2001 *Science in China (Series A)* **44** 1331
- [16] Kubo R, Toda M, Hashitsume N 1995 *Statistical Physics (II)* (Berlin: Springer-Verlag)
- [17] Caddell R M 1980 *Deformation and Fracture of Solids* (New Jersey: Prentice-Hall)
- [18] Tyrrell H J V, Harries K R 1984 *Diffusion in Liquid—A Theoretical and Experimental Study* (London: Butterworths)
- [19] Jost W 1960 *Diffusion in Solids, Liquids, Gases* (New York: Academic Press)
- [20] Dugdale J S 1996 *Entropy and Its Physical Meaning* (London: Taylor & Francis)
- [21] Haken H 1983 *Synergetics* (Berlin: Springer-Verlag)
- [22] Nabarro F R N 1979 *Dislocations in Solids V4* (Amsterdam: North-Holland Publishing)

- [23] Risken H 1984 *The Fokker-Planck Equation* (Berlin :Springer-Verlag). [25] Magnasco M O 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1477
- [24] Feng D *et al* 1998 *Metal Physics* (Vol.1)(Beijing :Science Press) (in Chinese) 冯 端等 1998 金属物理学(第一卷)(北京 科学出版社) [26] Bartussek R , Hanggi P , Kissler J G 1994 *Europhys. Lett.* **28** 459

On the formula for entropy production rate

Xing Xiu-San

(*Department of Physics , Beijing Institute of Technology , Beijing 100081 , China*)

(Received 19 February 2003 ; revised manuscript received 26 March 2003)

Abstract

In this paper we derive a statistical formula for entropy production rate ,namely the law of entropy increase in $6N$ - and 6 -dimensional phase spaces . The expression is $P = kD \overline{(\nabla_q \theta)^2}$,which means the entropy production rate P equal to the product of diffusion coefficient D ,the mean square value of the space gradient of the percentage departure from equilibrium θ and Boltzmann constant k . It shows that the macroscopic entropy production in a nonequilibrium system is caused by spatially stochastic and inhomogeneous departure from equilibrium of the number density of micro-states . As its application , we use this formula to investigate three nonequilibrium physical topics : free expansion of a gas , Brownian motion , and the deformation and fracture of solids . The expressions for their entropy production , and the first and second time rates are presented . A new physical inference that the change of micro-structure within the system during an irreversible process is inhomogeneous has been drawn and confirmed . We also calculate the entropy production rate in the stationary state , derive a special formula , present the actual expressions of two examples : directed atomic diffusion and molecular motor . All these theoretical results are either in agreement with experiment or reasonable in physics .

Keywords : entropy production rate , number density of micro-states , percentage departure from equilibrium , stochastic diffusion

PACC : 0520 , 0540 , 0570L