热力学非线性区最小熵产生原理和热力学稳定性*

胡隐樵[1,2]

1. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所，兰州 730000；2. 兰州大学资源环境学院，兰州 730000

摘要 经典的非平衡态热力学只能在热力学线性区证明最小熵产生原理，无法在非线性区证明该定理．将热力学熵平衡方程同动力学方程组结合，使最小熵产生原理能够在热力学非线性区得以证明，使之成为非平衡态热力学线性区和非线性区都成立的普遍原理．经典的非平衡态热力学超熵未包括宏观动力过程．必须引入广义动能修正超熵才能作为系统的 Lyapounov 稳定性函数．但是考虑了动力过程的理想流体负超熵可以直接作为系统的 Lyapounov 稳定性函数，而且证明导致系统不稳定的原因是流体宏观参数扰动同宏观过程相互作用的结果．对于环境流体这个 Lyapounov 稳定性判据是目前得到的普遍的稳定性判据．

关键词 非线性热力学 最小熵产生原理 最小熵产生态 定态 热力学稳定性

Prigogine 最小熵产生原理是非平衡态热力学中的一条重要定理，它与 Onsager 倒易定理共同构成了非平衡态线性热力学的基础[1~5]．该定理阐明了一个系统的一种“惰性”特征．当该开放系统熵产生取极小值时就稳定地处于定态．至今这条定理仅在非平衡态热力学线性区，利用线性唯象关系和Onsager倒易定理得以证明．事实上定态并非平衡态热力学线性区独有的特征．某些开放系统在非平衡态热力学非线性区的熵产生仍有可能取极小值，甚至可能处于定态．

Glansdorff 等[2]为了研究热力学系统的稳定性，引入超熵作为 Lyapounov 稳定性函数．但是他们用经典熵平衡方程导出的超熵仅包含分子粘性输运的不可逆过程．显然，一个热力学系统的稳定性不仅与分子粘性输运的不可逆过程有关，而且应该与外力作用的动力可逆过程有关．为了克服这种困难，他们不得不引入速度扰动广义动能叠加于超熵作为 Lyapounov 稳定性函数．他们为了负超熵的正定性，使之能作为 Lyapounov 稳定性函数，还必须用小扰动假设，即宏观参数扰动必须远小于宏观参数值．

作者在文献[6, 7]中对大气和海洋等这类地球尺度环境流体力学问题，重新推得修正的熵平衡方程．在熵平衡方程中导入动力熵产生，使之不仅能描述一个热力学系统的不可逆过程，而且能描述动力可逆过程所造成的系统熵变化．本文试图在此基础上证明热力学非线性区最小熵产生原理也是成立的；而且证明负超熵是正定的，可直接作为 Lyapounov 稳定性函数．

1 热力学非线性区最小熵产生定理的证明以及最小熵产生态和定态

Navier-Stokes 动力学方程组同热力学熵平衡方程共同构成环境流体热力动力学方程组[6]，即

$$\rho \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{U}_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial}{\partial x_j}\boldsymbol{P}_{ij} + \sum_{n=1}^{1}\rho_n \boldsymbol{F}_{ni};\boldsymbol{P}_{ij} = p\delta_{ij} + \boldsymbol{\Pi}_{ij}, \tag{1}$$

2002-01-29 收稿，2002-05-13 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号：49835010 和 49675249)资助项目

E-mail：hyq@ns.lzb.ac.cn

$$\rho \frac{\mathrm{d}u_*}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial}{\partial x_j}\boldsymbol{J}_{qj} - p\frac{\partial \boldsymbol{U}_j}{\partial x_j} - \boldsymbol{\Pi}_{ij}\frac{\partial \boldsymbol{U}_i}{\partial x_j} + \sum_n \boldsymbol{J}_{nj}^m \boldsymbol{F}_{nj} - \rho \sum_{n=1}^{1} c_n \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{1}{2}(\boldsymbol{U}_{nj} - \boldsymbol{U}_j)^2, \quad (2)$$

$$\rho \frac{\mathrm{d}c_n}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial \boldsymbol{J}_{nj}^m}{\partial x_j} + \sum_{r=1}^{m} v_{nr} M_n \omega_r, \quad (3)$$

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial \boldsymbol{U}_j}{\partial x_j}. \quad (4)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_j}\boldsymbol{J}_{sj} + \sigma + \sigma_f, \quad (5)$$

$$\boldsymbol{J}_{sj} = s\boldsymbol{U}_j + \frac{1}{T}\boldsymbol{J}_{qj} - \sum_n \frac{\mu_n}{T}\boldsymbol{J}_{nj} + \boldsymbol{\Pi}_{ij}\frac{\boldsymbol{U}_i}{T}, \quad (6)$$

$$\sigma = \boldsymbol{J}_{qj}\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_n \boldsymbol{J}_{nj}\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\mu_n}{T}\right) + \boldsymbol{\Pi}_{ij}\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\boldsymbol{U}_i}{T}\right) - \sum_{n,r}\frac{v_{nr}\mu_n}{T}\omega_r, \quad (7)$$

$$\sigma_f = \rho \frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_n c_n\left[\frac{1}{2}(\boldsymbol{U}_{nj} - \boldsymbol{U}_j)^2\right] - \rho\sum_n \boldsymbol{U}_{nj}\frac{c_n \boldsymbol{F}_{nj}}{T} + \rho \boldsymbol{U}_j \frac{\boldsymbol{F}_j}{T}. \quad (8)$$

方程(1)～(8)分别为运动方程、内能平衡方程、组分平衡方程、连续性方程、熵平衡方程以及熵流、熵产生和动力熵产生的表达式．其中 u_*，ρ，v，p 和 c_n 分别为流体的内能、密度、比容、静压力和体系第 n 组分的比率；$\boldsymbol{U}_j$，$\boldsymbol{\Pi}_{ij}$，$\boldsymbol{J}_{qj}$，$\boldsymbol{F}_{nj}$，$\boldsymbol{J}_{nj}^m$ 分别为流体在 j 方向速度分量、应力张量、热流通量、体系第 n 组分在 j 方向所受外力及其参加 m 种化学反应的物质通量；s 为单位体积的熵；μ_n 为第 n 组分 1 mol 的化学势；ω_r，v_{nr} 分别为参加第 r 种化学反应的反应速率和体系第 n 组分参加第 r 种化学反应的化学计量系数；t 为时间，x_j 为空间坐标．

一个热力学系统的发展过程由其 Navier-Stokes 动力学方程组决定，而其发展方向完全由其熵平衡方程确定．要指出的是方程(2)为考虑扣除微团相对于质心运动动能后，一般非理想流体的内能平衡方程[6]．对于理想流体状态方程和内能以及化学势分别为

$$p = \rho R T = \frac{RT}{v}, \quad (9)$$

$$\delta u = c_v \delta T, \quad (10)$$

$$\left.\begin{aligned} \tilde{\mu}_n &= R_n T \ln\left(c_n - \frac{p}{p_0}\right) - c_{pn} T\left[\ln\frac{T}{T_0} - \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right], \\ \tilde{\mu}_{n0} &= R_n T_0 \ln c_n = -T_0 s_{n0}. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

则内能平衡方程(2)由下面温度方程取代，即

$$\rho c_v \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial}{\partial x_j}\boldsymbol{J}_{qj} - p\frac{\partial \boldsymbol{U}_j}{\partial x_j} - \boldsymbol{\Pi}_{ij}\frac{\partial \boldsymbol{U}_i}{\partial x_j} + \sum_n \boldsymbol{J}_{nj}^m \boldsymbol{F}_{nj}. \quad (12)$$

其中 T 为温度，c_v 为流体的等容比热．

对(7)式熵产生求体积分，利用分部积分并假定系统边界熵流均匀分布，即分部积分的面积分部分为零，则得系统的总熵产生为

$$\mathscr{P} = -\int_\Omega \left[\frac{1}{T}\frac{\partial \boldsymbol{J}_{qj}}{\partial x_j} - \sum_n \frac{\mu_n}{T}\left(\frac{\partial \boldsymbol{J}_{nj}}{\partial x_j} - \sum_r v_{nr}\omega_r\right) - \frac{\boldsymbol{U}_i}{T}\frac{\partial \boldsymbol{\Pi}_{ij}}{\partial x_j}\right]\mathrm{d}V = -\int_\Omega \mathscr{F}\mathrm{d}V, \quad (13)$$

这里 $\mathscr{F}$ 是熵产生体积分的被积函数．由于 $\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{1}{T}\right)$，$\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\mu_n}{T}\right)$，$\frac{\partial}{\partial x_j}\left(-\frac{\boldsymbol{U}_i}{T}\right)$ 是系统的广义力，所以可以假设系统的总熵产生完全由温度、各组分的化学势和速度决定．即熵产生体积分仅是 $\left(\frac{1}{T}\right)$，$\left(\frac{\mu_n}{T}\right)$，$\left(-\frac{\boldsymbol{U}_i}{T}\right)$ 的泛函数．根据变分极小值原理，系统的总熵产生取极值条件是其变分为零，

$$\delta \mathscr{P} = 0;\ \frac{\partial \mathscr{F}}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = 0,\ \frac{\partial \mathscr{F}}{\partial\left(\frac{\mu_n}{T}\right)} = 0,\ \frac{\partial \mathscr{F}}{\partial\left(-\frac{\boldsymbol{U}_i}{T}\right)} = 0, \quad (14)$$

即要求

$$\frac{\partial \boldsymbol{J}_{qj}}{\partial x_j} = 0;\ -\frac{\partial \boldsymbol{J}_{nj}}{\partial x_j} + \sum_r v_{nr}\omega_r = 0;\ \frac{\partial \boldsymbol{\Pi}_{ij}}{\partial x_j} = 0. \quad (15)$$

由于热力学第二定律的限制，熵产生 $\mathscr{P}$ 总是正定的．所以(14)式就是熵产生取极小值的条件．这意味着当系统内热量通量和动量通量均匀分布且组分通量同化学变化所产生(或消耗)的组分相平衡时，系统的总熵产生取极小值，这就是最小熵产生原理．该定理的证明并没有利用线性唯象关系和

Onsager倒易定理. 所以它既可以应用于热力学线性区，也适用于热力学非线性区.

将最小熵产生的条件(15)式代入动力学方程组(1)～(3)式或(1)，(3)和(12)式，动力学方程组就成为

$$\rho\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{U}_i}{\mathrm{d}t}=-\frac{\partial p}{\partial x_j}\delta_{ij}+\sum_{n=1}^{1}\rho_n F_{ni}, \tag{16}$$

$$\rho\frac{\mathrm{d}u_*}{\mathrm{d}t}=-p\frac{\partial\boldsymbol{U}_j}{\partial x_j}-\boldsymbol{\Pi}_{ij}\frac{\partial\boldsymbol{U}_i}{\partial x_j}+\sum_n\boldsymbol{J}_{nj}^m\boldsymbol{F}_{nj}-\rho\sum_{n=1}^{1}c_n\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{1}{2}(\boldsymbol{U}_{nj}-\boldsymbol{U}_j)^2, \tag{17}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_n}{\mathrm{d}t}=0. \tag{18}$$

或对于的理想流体，内能平衡方程(17)由温度方程(19)取代，

$$\rho c_v\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=-p\frac{\partial\boldsymbol{U}_j}{\partial x_j}-\boldsymbol{\Pi}_{ij}\frac{\partial\boldsymbol{U}_i}{\partial x_j}+\sum_n\boldsymbol{J}_{nj}^m\boldsymbol{F}_{nj}. \tag{19}$$

(17)式是一个比(19)式更一般的情况，它不要求理想流体条件. 动力学方程(16)～(19)表明，当熵产生取极小值时，系统是热量通量和动量通量均匀分布且组分通量同化学变化所产生(或消耗)的组分相平衡的热力学状态，这时可称之为最小熵产生态. 对于理想流体，只有当热力平衡和动力平衡

$$-p\frac{\partial\boldsymbol{U}_j}{\partial x_j}-\boldsymbol{\Pi}_{ij}\frac{\partial\boldsymbol{U}_i}{\partial x_j}+\sum_n\boldsymbol{J}_{nj}^m\boldsymbol{F}_{nj}=0;\quad -\frac{\partial p}{\partial x_j}\delta_{ij}+\sum_{n=1}^{1}\rho_n\boldsymbol{F}_{ni}=0, \tag{20}$$

且无平流

$$\boldsymbol{U}_j\frac{\partial T}{\partial x_j}=0;\ \boldsymbol{U}_j\frac{\partial c_n}{\partial x_j}=0;\ \boldsymbol{U}_j\frac{\partial\boldsymbol{U}_i}{\partial x_j}=0 \tag{21}$$

时，系统才为定态

$$\frac{\partial T}{\partial t}=0;\ \frac{\partial c_n}{\partial t}=0;\ \frac{\partial\boldsymbol{U}_i}{\partial t}=0. \tag{22}$$

2 理想流体热力学稳定性

利用理想流体关系(9)～(11)可以证明

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{p}{T}\right)=-\frac{R}{v^2};$$

$$\frac{\tilde{\mu}_n}{T}=R_n\ln\left(c_n\frac{p}{p_0}\right)-c_{pn}\left[\ln\frac{T}{T_0}-\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]. \tag{23}$$

体系第 n 组分在 j 方向的物质通量定义为

$$J_{nj}=\rho_n(\boldsymbol{U}_{nj}-\boldsymbol{U}_j). \tag{24}$$

则利用关系(23)，(24)证明熵的二阶变分是负定的.

$$\begin{aligned}\delta^2S&=\int_\Omega(\rho\delta^2\tilde{S})\mathrm{d}V\\&=-\int_\Omega\rho\left(-\frac{c_v}{T^2}(\delta T)^2+\frac{R}{v^2}(\delta v)^2+\sum_{n=1}^{1}\frac{R_n}{c_n}(\delta c_n)^2+\sum_{n=1}^{1}\frac{c_n}{T}[\delta(\boldsymbol{U}_{nj}-\boldsymbol{U}_j)]^2\right)\mathrm{d}V<0,\end{aligned} \tag{25}$$

定义系统熵的二阶变分为超熵. 即超熵是负定的，则负超熵是正定的. 所以对于理想流体系统，负超熵可以作为 Lyapounov 函数 $\mathscr{L}$

$$\mathscr{L}=-\delta^2S. \tag{26}$$

计算系统 Lyapounov 函数 $\mathscr{L}$ 的全微分，且假定系统的宏观参数变分二次幂项远小于一次幂项，则有

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{L}}{\mathrm{d}t}\approx\int_\Omega\rho\left(\begin{array}{c}\underbrace{\frac{c_v}{T^2}(\delta T)\delta\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)}_{\mathrm{I}}+\underbrace{\frac{R}{v^2}(\delta v)\delta\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\right)}_{\mathrm{II}}+\underbrace{\sum_{n=1}^{l}\frac{R_n}{c_n}(\delta c_n)\delta\left(\frac{\mathrm{d}c_n}{\mathrm{d}t}\right)}_{\mathrm{III}}\\-\underbrace{\frac{1}{T}\delta U_i\delta\left(\frac{\mathrm{d}U_i}{\mathrm{d}t}\right)}_{\mathrm{IV}}+\underbrace{\frac{1}{T}\sum_{n=1}^{l}c_n\delta U_{nj}\delta\left(\frac{\mathrm{d}U_{nj}}{\mathrm{d}t}\right)}_{\mathrm{V}}\end{array}\right)\mathrm{d}v, \tag{27}$$

将动力学方程(1)，(3)，(4)和(12)代入上式，则

$$
\frac{\mathrm{d}\mathscr{L}}{\mathrm{d}t}=\int_{\Omega}\left\{\begin{array}{l}
\rho\frac{c_v}{T^2}(\delta T)\delta\left[\left(\underbrace{-\frac{\partial}{\partial x_j}\boldsymbol{J}_{qj}}_{\mathrm{I}_1}\underbrace{-p\frac{\partial\boldsymbol{U}_j}{\partial x_j}}_{\mathrm{I}_2}\underbrace{-\boldsymbol{\Pi}_{ij}\frac{\partial\boldsymbol{U}_i}{\partial x_j}}_{\mathrm{I}_3}+\underbrace{\sum_n\boldsymbol{J}_{nj}^m\boldsymbol{F}_{nj}}_{\mathrm{I}_4}+\underbrace{\sum_{n=1}^{1}\frac{1}{2}c_n(\boldsymbol{U}_{nj}-\boldsymbol{U}_j)^2}_{\mathrm{I}_5}\right)\right]+\\
\underbrace{\rho\frac{R}{v^2}(\delta v)\delta\left(\frac{\partial}{\partial x_j}\boldsymbol{U}_j\right)}_{\mathrm{II}}+\sum_{n=1}^{l}\frac{R_n}{c_n}(\delta c_n)\delta\left(\underbrace{-\frac{\partial}{\partial x_j}\boldsymbol{J}_{nj}^m}_{\mathrm{III}_1}+\underbrace{\sum_{r=1}^{m}v_{nr}m_n\omega_r}_{\mathrm{III}_2}\right)\\
-\frac{1}{T}\delta\boldsymbol{U}_i\delta\left[\left(\underbrace{-\frac{\partial}{\partial x_j}(p\delta_{ij}}_{\mathrm{IV}_1}+\underbrace{\boldsymbol{\Pi}_{ij})}_{\mathrm{IV}_2}+\underbrace{\sum_{n=1}^{l}\rho_n\boldsymbol{F}_{ni}}_{\mathrm{IV}_3}\right)\right]+\underbrace{\frac{1}{T}\sum_{n=1}^{l}\rho c_n\delta\boldsymbol{U}_{nj}\delta\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{U}_{nj}}{\mathrm{d}t}\right)}_{\mathrm{V}}
\end{array}\right\}\mathrm{d}V. \tag{28}
$$

根据系统的 Lyapounov 稳定性判据

$$
\frac{\mathrm{d}\mathscr{L}}{\mathrm{d}t}\begin{cases}<0 & \text{系统稳定}\\ >0 & \text{系统不稳定}\\ =0 & \text{系统临界稳定,}\end{cases}\tag{29}
$$

关系(27)～(29)就构成了理想流体系统稳定性判据.

关系(27)表明影响系统稳定性的有5个要素,它们是温度扰动Ⅰ、密度(比容)扰动Ⅱ、组分扰动Ⅲ、速度扰动Ⅳ和微团组分相对于质心运动速度扰动Ⅴ. 关系(28)进一步表明5个影响系统稳定性的要素又各有原因:它们是流体宏观参数扰动同宏观过程相互作用的结果. 例如温度扰动项Ⅰ包括:温度扰动与分子粘性热传导过程相互作用I_1及其与流体被压缩过程或膨胀过程压力做功I_2;与分子粘性作用下致使速度场切变做功I_3;与外力对组分扩散流做功I_4;与微团相对于质心运动动能相互作用I_5,这些相互作用导致系统不稳定. 密度(比容)扰动Ⅱ是流体压缩与密度扰动相互作用导致系统不稳定. 组分扰动Ⅲ则包括组分扰动与分子粘性输送过程相互作用III_1及其与化学反应过程相互作用III_2导致系统不稳定. 速度扰动Ⅳ又包括速度扰动与气压梯度力相互作用(气压梯度力做功)IV_1;与分子粘性动量输送过程IV_2及其与外力相互作用(对流场做功)IV_3,这些相互作用导致系统不稳定. 最后,Ⅴ是微团组分加速过程与微团组分相对于质心运动速度扰动相互作用导致系统不稳定.

3 讨论

(i) 一个系统的发展应该由热力学系统的不可逆过程和动力可逆过程共同决定. 所以系统的发展应该由动力学方程组和热力学熵平衡方程共同描述. 同时利用动力学方程组和考虑了动力过程的熵平衡方程,最小熵产生原理在热力学非线性区得以证明. 而且进一步证明超熵不仅包含分子粘性输运的不可逆过程还应包含外力作用的动力可逆过程. 对于理想流体负超熵是正定的,可作为 Lyapounov 稳定性函数.

(ii) 熵极大值定理和最小熵产生原理阐明了系统的一种“惰性”特征. 一个封闭系统经过足够长时间,总是取熵极大值的平衡态作为终态,并稳定地处于该平衡态. 对于一个开放系统,就可能处于非平衡态,且总是力图以最小熵产生态作为稳定的热力学状态. 只有当系统内热力平衡和动力平衡且无平流时,系统才以定态作为稳定的热力学状态. 定态只是最小熵产生态的一种特殊情况.

(iii) 利用 Lyapounov 稳定性函数的正负可以判断系统的稳定性. 而且证明导致系统不稳定的原因是流体宏观参数扰动同宏观过程相互作用的结果. 这个 Lyapounov 稳定性判据是目前得到的环境流体普遍的稳定性判据.

参 考 文 献

1 Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. 3rd ed. New York: Interscience Pub, 1967

2 Glansdorff and Prigogine I. Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations. New York: Interscience Pub, 1971. 30～72

3 De Groot S R, et al. 非平衡态热力学. 陆全康译. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 35～46

4 Nicolis G, et al. Self-Organization in Nonequilibrium System, from Dissipative Structure to Order through Fluctuations. New York: Interscience Pub, 1977. 40～60

5 李如生. 非平衡态热力学和耗散结构. 北京: 清华大学出版社, 1986. 80～160

6 胡隐樵. 环境流体中的熵平衡方程和动力熵产生. 自然科学进展, 2001, 11(10): 1038

7 胡隐樵. 非平衡态大气热力学的研究. 高原气象, 1999, 18(3): 306