

From Local
Equilibrium
Thermodynamics to
Stochastic Thermodynamics

从局域平衡热力学
到随机热力学

罗久里 赵南蓉 著

From Local Equilibrium Thermodynamics to
Stochastic Thermodynamics

四川出版集团 · 四川科学技术出版社

从局域平衡热力学到随机热力学

罗久里 赵南蓉 著

From Local Equilibrium Thermodynamics ~~热力学~~
Stochastic Thermodynamics

四川出版集团·四川科学技术出版社
·成都·

图书在版编目(CIP)数据

从局域平衡热力学到随机热力学/罗久里,赵南蓉著.
成都:四川科学技术出版社,2004.8

ISBN 7-5364-5560-7

I. 从… II. ①罗…②赵… III. 热力学-研究
IV. 0414.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 072914 号

从局域平衡热力学到随机热力学

著 者 罗久里 赵南蓉
责任编辑 陈敦和 郑 尧
封面设计 霍运熙
责任校对 尧汝英
责任出版 邓一羽
出版发行 四川出版集团·四川科学技术出版社
成都盐道街3号 邮政编码 610012
新华书店经销
开 本 880mm×1230mm 1/32
印张 11 字数 270 千字
印 刷 四川锦祝印务所
版 次 2004 年 8 月成都第一版
印 次 2004 年 8 月成都第一次印刷
印 数 1-1 000 册
定 价 48.00 元
ISBN 7-5364-5560-7/O·69

■ 版权所有·翻印必究 ■

■ 本书如有缺页、破损、装订错误,请寄回印刷厂调换。

■ 如需购本书,请与本社邮购组联系。

地址:成都盐道街3号 邮政编码:610012

电话:86671039 86672823

It is clear that physics does not endeavor to explain nature. In fact, the great success of physics is due to a restriction of its objectives: it only endeavors to explain the regularities in the behavior of objects.

The specification of the explainable may have been the greatest of discovery of physics so far.

E. P. Wigner

"Events, Laws of Nature, and Invariance Principles "

Nobel Lecture, Dec. 10, 1963,

前 言

当这部专著脱稿的时候,作者感到由衷的欣慰,一个长久以来的夙愿终于变成了现实:我们终于实现了以专著的形式,系统地介绍和阐述近二十年来为建立非平衡态热力学的随机理论基础,为建立随机热力学这一国际性的科学事业所取得的进展和成就。这并非个人“成就”感,而是长期从事随机热力学探索研究的科学工作者,为之奉献出自己微薄力量后的兴奋与恬然。正是这种虔诚的科学探索与奉献之情,不断支持和激励着我们,锲而不舍地去开拓这一新兴的非平衡热力学分科。

遵循局域平衡假定的非平衡热力学发展史,真是曲折而富于戏剧性。在 20 世纪 70 年代曾随耗散结构理论同享辉煌,载誉科苑的非平衡态热力学理论框架中,似乎一切已尽收眼底,近于完美;但就像一切科学认识一样,经岁月的琢磨,便渐显其理论核心的局限与形式的斑驳,尚待进一步探索的领域又变得广漠无垠了。作为经典非平衡热力学变革途径之一,随机热力学应运而生,如果能在通向“绝对真理”的长河中,累积成又一座见证“相对真理”提升的岛屿,这门新兴的分科必将为非平衡态热力学理论的发展和完善平添风华。

从 Gibbs 平衡态热力学,到 Brussels 学派建立以局域平衡假定为基础的非平衡态热力学;再从现在已称之为局域平衡热力学的这套广义非平衡态热力学理论,到跨越局域平衡假定的桎梏建立

随机热力学,是近代非平衡态热力学发展史上两个重要历程。本书以此为主线索,辩证而系统地阐述了局域平衡热力学的历史性成就和限度,随机热力学的基本原理与近期成果,面临的前缘问题及应用。在这部专著中,我们评述性地汇集了先行学者在局域平衡热力学及随机热力学两方面的代表性论述,也收入了本书两作者近期在该领域一系列共同的研究成果。全书分四部分,共十四章。在充分讨论、共同确立写作思想与基本论点并一起进行资料选取的基础上,我们分工负责,分别执笔写成一、二部分及三、四部分的初稿;经互校后共同定稿成书。

本书得到国家自然科学基金(No. 20073027)资助,在写作过程中得到许多同事热心的关切,受到了极大的鼓励。由于本书是随机热力学专著的初次尝试,错漏不足在所难免,这使我们在成书的激越中不无忐忑。要是读者能从中窥见这门发展中的新学科之一隅,领略到摆脱了局域平衡假定后非平衡态热力学的风貌,从而能吸引更多的学者投身该领域的研究,将是对我们日以继夜百日伏案的最好回报。

卫国英博士参加了该书部分文稿的整理工作,作者深表谢意。

罗久里 赵南蓉

2003 年 5 月 12 日于四川大学

目 录

前言

绪论 非平衡、不稳定性及涨落的热力学理论

第 1 部分 从平衡态热力学到局域平衡热力学

第 1 章	Gibbs 平衡态热力学与广义非平衡态热力学	7
1.1	Gibbs 平衡态热力学的成就及其局限性	7
1.2	Brussels 学派与广义非平衡态热力学	14
第 2 章	非平衡态热力学理论基础的建立:局域平衡理论与 熵平衡方程	17
2.1	开放体系及守恒方程	17
2.2	开放体系中热力学第二定律的普遍表达式	21
2.3	局域平衡理论及其适用范围	24
2.4	开放体系的熵平衡方程	26
2.5	化学反应导致的熵产生:化学反应耦合及其与反应热 效应的关系	29
2.6	电化学反应的熵产生	32
第 3 章	线性非平衡态热力学	36
3.1	力和流的转换性——等价体系	36
3.2	在平衡态附近力和流的相互关系:唯象关系式及 其适用范围	40
3.3	唯象系数的基本性质	42
3.4	不可逆过程的相干性:线性非平衡态热力学计算示例	46

3.5	非平衡定态的热力学意义及定态的级	52
3.6	Prigogine 最小熵产生原理	53
3.7	近平衡区演化方向判据表达形式的多样性	60
3.8	非平衡定态耦合	71
3.9	非平衡定态的稳定性及线性非平衡区出现 有序结构的不可能性	75
第4章	非线性非平衡态热力学	78
4.1	非线性区熵产生随时间的变率:Glansdorff-Prigogine 一般演化判据	78
4.2	决定非平衡体系在非线性区演化进程的热力学因素 与动力学因素及两者的互补性	81
4.3	演化判据与动力学势	88
4.4	局域势、超局域势及超熵产生	93
4.5	非线性非平衡区定态的稳定性:Glansdorff-Prigogine 稳定性判据	98
4.6	化学反应体系非平衡定态的稳定性	103
4.7	非平衡定态的失稳及耗散结构	106

第2部分 从局域平衡热力学到随机热力学

第5章	随机热力学:新兴的热力学学科	112
5.1	局域平衡热力学的成就及面临的问题	112
5.2	非平衡态热力学的概率统计方面:随机过程理论渗入 热力学	115
5.3	随机方法论的基本概念:状态及过程的随机描述法	117
5.4	超越局域平衡假定的桎梏:随机热力学建立的历史回 顾	125

第 6 章 近平衡定态化学反应体系的随机热力学:Gauss	
涨落的热力学效应	128
6.1 非平衡化学反应体系的内涨落沿决定性路径展布的量级	128
6.2 Markov 过程的随机熵平衡方程	131
6.3 具有 Poisson 分布的简单化学反应模型体系定态的随机熵产生与 Gibbs 熵产生	133
6.4 Gauss 区化学反应体系随机熵产生的普遍表达式与涨落熵产生	134
6.5 非均匀化学反应体系:扩散对涨落熵产生的贡献	139
6.6 平衡态邻域化学反应体系定态涨落熵产生的负定性	143
6.7 随机熵产生的变分性质:Markov 过程的最小熵产生理论	147
6.8 涨落熵产生与耗散体系在平衡态附近的宏观稳定性	149
6.9 随机势描述法:超熵产生速度与 G - P 判据	152
6.10 H 泛函及 H 定理在随机稳定性理论中的地位: Glansdorff-Prigogine 判据的随机推广问题	157
第 7 章 远离平衡的定态化学反应体系的随机热力学:临界涨落的热力学效应	163
7.1 Gauss 渐近假设不成立时定态化学反应体系中涨落熵产生的普适表达式	164
7.2 展布指数 $\alpha \approx \frac{3}{4}$ 的临界涨落对定态随机熵产生的贡献	170
7.3 远平衡临界区化学反应体系定态的涨落熵产生及宏观稳定性	172

第 8 章 化学反应体系非平衡定态宏观稳定性的随机热力学理论	178
8.1 Gauss 分布区及临界分布区宏观扰动的随机描述:最可几值对定态的偏离导致的概率分布微扰	180
8.2 概率分布微扰对应的超随机熵的负定性:一个与宏观扰动相关的随机 Lyapunov 泛函	185
8.3 Gauss 区化学反应体系非平衡定态宏观稳定性的随机热力学判据	187
8.4 临界分布区非平衡定态化学反应体系宏观稳定性的随机热力学判据	195

第 3 部分 随机热力学理论的拓展:建立外噪声热力学效应的随机量度

第 9 章 受 Gauss 噪声影响的有限化学反应体系的涨落及其描述	200
9.1 Gauss 噪声及其分类特征概述	201
9.2 内涨落和外噪声的联合描述	203
9.3 Gauss 白噪声作用下有限化学反应体系定态在有效概率分布及条件概率分布层次上涨落绕均值的展布:外噪声对体系涨落展布特征的损毁	207
第 10 章 受 Gauss 噪声影响的有限化学反应体系定态的耗散:Shanon 信息熵的推广及内 - 外涨落熵产生	213
10.1 Shanon 熵之推广:受外控参数噪声随机支配的有限化学反应体系的熵	214
10.2 随机熵平衡方程	216
10.3 Gauss 白噪声作用下体系的定态随机熵产生	220
10.4 色噪声作用下体系的定态随机熵产生	233

10.5	一个受 Gauss 白噪声作用的简单模型	235
第 11 章	受 Gauss 噪声影响的有限化学反应体系非平衡 定态稳定性的随机分析:外噪声对有限化学反应 体系宏观稳定性的贡献	239
11.1	受 Gauss 噪声影响的体系之条件概率分布函数在 定态附近的微扰	239
11.2	条件概率分布及有效概率分布层次上的随机稳定 性判据:在受到 Gauss 噪声影响时 G-P 稳定性判 据的随机模拟	248
11.3	受 Gauss 噪声影响的有限的化学反应体系稳定性 分析计算示例	266
11.4	噪声作为外扰动探测有限化学反应体系定态的宏 观稳定性:G-P 判据与受 Gauss 噪声影响的有限 化学反应体系之涨落熵产生	270

第 4 部分 随机热力学在物理化学中的应用:不可 逆电极过程的随机热力学

第 12 章	围绕电极反应体系非平衡定态的涨落与浓差极 化:浓差极化的随机热力学	276
12.1	扩散步骤滞后的不可逆电极过程的简化随机模型: 围绕电极化学反应体系非平衡定态的涨落	276
12.2	Gibbs 熵产生与电极过程非平衡定态涨落熵产生:两 者对浓差极化的贡献	281
12.3	非 Nernst 浓差极化计算示例	283
12.4	非平衡定态电极反应体系的非理想性	286
第 13 章	不可逆电极过程极化的耗散 - 涨落公式:关于浓 差极化和活化极化的统一的随机热力学理论	288

13.1	不可逆电极过程的普适随机模型:电化学步骤及与 之相耦合的扩散步骤的耗散	289
13.2	非平衡定态电极过程极化的耗散 - 涨落公式	292
13.3	极化的耗散 - 涨落公式之极限形式及其宏观近似	298
第 14 章	不可逆电极过程中噪声诱发的极化	305
14.1	受 Gauss 噪声影响的不可逆电极过程之随机模型: 在噪声作用下非平衡定态电极化学反应体系涨落 分布的泛函化	305
14.2	受 Gauss 噪声影响的不可逆电极过程的耗散及极 化:外噪声对极化的贡献	310
14.3	不可逆电极过程中 Gauss 白噪声诱发的极化计算 示例	314
作者后记		323
参考文献		325
基本符号汇编		331
索引		335

绪论 非平衡、不稳定性及涨落的热力学理论

作为经典的平衡态热力学理论的发展与延伸,非平衡态热力学以研究开放的非平衡系统及不可逆过程而闻名于世。与平衡态热力学的两大流派——Caratheodory 的公理式热力学与 Gibbs 的唯象热力学相对应,近二三十年来在文献中占主导地位的非平衡态热力学理论亦存在两大学派。其一为唯理热力学(Rational Thermodynamics)学派,早期以 B. D. Coleman 及其同事所从事的工作为代表,偏重于讨论所谓有记忆的弹性材料(Elastic Materials with Memory);另一为广义热力学(Generalized Thermodynamics)学派,它与 P. Glansdorff 及 I. Prigogine 的名字是不可分割的,主要由研究化学不稳定性(Chemical Instability)而得到发展。由于广义非平衡态热力学的成就,导致了著名的耗散结构(Dissipative Structure)理论之问世,和对非平衡系统中自组织(Self-Organization)现象的广泛研究,以“关于结构、稳定性及涨落的热力学理论”而著称。该理论极大地开阔了人们的视野,并引起各相关学科甚至哲学、社会科学界的重视和借鉴,其多方面的成果为世人所瞩目。曾以 S. De Groot 及 P. Mazur 的杰出贡献誉满欧洲的荷兰学派,为发展近平衡区的不可逆过程热力学并开拓其应用理论框架也获得过相当的成功,但在理论体系上可认为与广义热力学学派同一源流。近年来以 I. Muller 的论著为代表,在研究极稀薄单原子气体系统热传导行为及场变量分布的基础上发展起来的唯理拓展热力学(Rational Extended Thermodynamics)也引起了人们的兴趣,已成为唯理热力学的后继与延拓。但是,现代热力学的发展是多元化

的。外于非平衡态热力学的深化进程,新近基于 C. Tsallis 倡导的新的熵概念建立起来的非广度热力学(Nonextensive Thermodynamics),在物理学及非物理科学中皆得到不少的理论支持与应用;被一些学者誉为“热力学的革命”,同时也招致反对与争议,为热力学前沿增添了浓郁的论战色彩。一个无可争辩的事实是:现代热力学正超越原有的观念体系,在激烈的理论变革中走向新的复兴。

与经典热力学相比,非平衡态热力学无可辩驳地表现出进步倾向,也赋予了热力学研究以新的生命力。由于广义非平衡态热力学成功地采用了把开放系广度量变化分为源项(或产生项)与流项的二分法,并将常用于流体力学的衡算方法引入开放系广度量的演变分析,从影响不可逆过程的纷繁因素中正确地抽取出熵产生(Entropy Production)这个物理量,作为过程不可逆性的量度和推动力,建立起了流畅的推理框架及其演绎体系。局域平衡假定(Local Equilibrium Postulate)的提出,为熵产生等非平衡态函数的计算提供了理论依据。20 世纪 60 年代以来,特别是 20 世纪 70 年代非平衡热力学以研究远平衡现象而得到了更卓越的发展。以 P. Glansdorff 与 I. Prigogine 提出的一般性演化判据(General Evolution Criterion)及一般稳定性判据(General Stability Criterion)为框架,构成了一套普适于整个局域平衡区的关于非平衡态演化及稳定性的统一理论,预示了耗散结构的形成,而使这门学科遐迩闻名。然而,宏观非平衡态热力学却因来自局域平衡假定的桎梏存在着很大的局限性,更贴切地应称之为局域平衡热力学。虽然在这一假定基础上建立起来的理论体系充分考虑了非平衡态存在广义力及相应的广义流的实质,在相当程度上反映了非平衡态的热力学特征;但是,从平衡态向非平衡的演变还伴随着分布函数的蜕变,该理论体系并未予以考虑。由于局域平衡假定认为 Gibbs 公式在离平衡态不远的非平衡态仍然成立,相当于认定在非平衡态 Poisson 分布仍得以保持,从而掩盖了与分布函数非 Poisson 化

相关的一切非平衡效应(即非平衡涨落效应)。这正是这套非平衡态热力学难以普适的先天障碍。

在方法论上,现有的宏观非平衡热力学毕竟属于决定论的范畴,对随机的因素未予任何考虑。众所周知,涨落是一种极普遍的现象,由于物理过程的离散特征,自发地产生于一切宏观物理系统中,在耗散结构的形成中起着特殊的作用。平衡态理想化学体系中的涨落是 Poisson 型的,这是 Gibbs 公式及局域平衡假定成立的基础。随着体系状态偏离平衡,涨落的分布偏离 Poisson 分布的程度逐渐增大,局域平衡假定的适用性便受到越来越严峻的挑战。离平衡渐远,局域平衡假定失效,归结为非平衡涨落的非 Poisson 化。近平衡态涨落是局部的、衰减的,仅表现为对宏观平均值的细微修正,对一个足够大的体系完全可以忽略。但是,接近分支点微小或有限的涨落将会被放大,其效应将达到宏观的程度,驱动失稳的旧相转变为一个组织结构不同的新相,而发生非平衡相变。在这种临界区域,非平衡涨落表现出显著的相关特性(Coherent Behavior),呈现出长程关联(Long-Range Correlation),最终可能导致空间对称性的破坏。

实际上,决定性与涨落是相互补足的,统一在一个“多数”与“少数”的辩证关系之中。稳定性问题是非平衡热力学的核心。传统的做法是把对宏观体系稳定性的讨论置于唯象的层次上,去分析体系对外部宏观扰动的响应性。但是稳定性毕竟是一种内部的固有特性,它不断地受到存在于体系中的热力学涨落的检验,而且一般地说来,耗散体系中的任何演化问题都包含着一个本质上属于随机问题的要素。这样,就极自然地产生了一个企图:是否可以把热力学体系的演化及稳定性理论建立在随机描述的基础上。有理由预期,这个企图的实现不但可以更好地阐释远平衡区(那里涨落起着能动的作用)的热力学问题,或许还可绕过随着离平衡距离的增加 Gauss 分布逐渐瓦解,局域平衡理论的适用性变得

越来越暧昧而带给宏观非平衡热力学的种种痼疾,从而为热力学的发展开辟新的前景。

摒弃局域平衡假定,以与分布函数相关的形式定义非平衡态熵,将非平衡态涨落纳入热力学框架之中,是近年来极为活跃的发展动向。于是,20 世纪 70 年代伊始,不少学者便转而致力于以随机态变量为基础,直接把热力学量作为分布函数之泛函,彻底放弃与平衡态对应的 Gibbs 公式,去开拓热力学的随机量度(Stochastic Measure),以充分揭示涨落在非平衡态热力学中的作用,最终导致了随机热力学(Stochastic Thermodynamics) 这门新兴学科的诞生。

随机热力学的理论基础是随机过程理论,按照引入随机熵的方式及作为随机性演化律所依据的概率微分方程与随机微分方程的不同,或根据涨落沿决定性路径展布指数随体系离平衡的距离及尺寸效应而变,目前已分别建立多种随机热力学理论体系。在这些理论框架内,内涨落与外噪声及其相互耦合的热力学效应,都在一个以涨落熵产生及其变率为核心的推理系统中被分离出,从而使内外涨落对体系耗散、涨落及稳定性的效应得到充分阐释,并可定量加以计算。这标志着非平衡态热力学正向一个崭新的随机量度层次发展,更加成熟化。

随机热力学作为非平衡态热力学的一种有希望的发展方向,作为中观层次上的非平衡统计理论,正处在以多种形式蓬勃发展之中。其方兴未艾之势不但蕴含在一系列较成熟的变革性理论成果之中,还体现在探索性成果累累的极其活跃的发展前沿。通过建立外部宏观扰动的随机解析描述,已建立了宏观稳定性判据的完美随机模拟。该随机稳定性判据在 Gauss 区完全等价于 J. Keizer & R. Fox 提出的以围绕定态涨落的方差矩阵作为熵矩阵的 Lyapunov 型稳定性判据,亦等价于根据 Gauss-Markov 过程主方程展开所得的最可几值漂移演化的久期方程。根据这一判据,还可

以严格的形式推出线性化稳定性判据的结果,对 Poisson 分布便还原为 $G-P$ 稳定性判据;而当分布函数非 Poisson 化局域平衡假定失效后,则宏观稳定性将受制于此随机模拟式。从而,完美地证明了宏观稳定性热力学判据与动力学判据的实质一致和互导性,也解决了宏观稳定性判据各种形式的随机模拟的协调和 $G-P$ 判据的随机推广问题,完成了高度协调统一意义上的升华。更为重要的是,当体系远离平衡,跨越 Gauss 分布区而进入临界分布区,见于文献的一切判据均失效后,根据该随机模拟式同样可派生出完美的宏观稳定性判据,并可推广至存在外控参数噪声的情形,对临近分支点的噪声促进失稳、相变给予深刻的随机热力学阐释和定量分析。更具深远意义的是,根据随机熵产生(耗散)与可利用功的联系,通过随机位描述法引入非平衡化学势,随机热力学理论已开始全面渗入物理化学的各个领域,导致和促进了化学热力学的随机理论、不可逆电极过程的涨落-耗散理论及噪声驱动电化现象理论的相继建立。它正在成功地取代那些不恰当地以平衡态统计及平衡态热力学处理不可逆物理化学过程的理论,积极推动着非平衡系统物理化学的建立,显示了随机热力学理论方兴未艾的发展势头和蓬勃的生命力。

从局域平衡热力学到随机热力学,反映了为建立热力学的随机量度的科学探索与尝试,是非平衡热力学的继承与发展,也必将成为“非平衡、不稳定性及涨落的热力学理论”升华的新起点。