



H

刘维 编著

AOSAN JIEGOU LILUN JICHU

耗散结构理论基础



东北林业大学出版社

耗散结构理论基础

刘 维 编著

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

耗散结构理论基础/刘维编著. —哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2008. 12
ISBN 978-7-81131-123-5

I. 耗… II. 刘… III. 耗散结构理论 IV. N94

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 199104 号

责任编辑: 杨秋华

封面设计: 彭宇



NEFUP

耗散结构理论基础

Haosan Jiegou Lilun Jichu

刘维 编著

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

东北林业大学印刷厂印装

开本 787 × 960 1/16 印张 9 字数 160 千字

2008 年 12 月第 1 版 2008 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—1 000 册

ISBN 978-7-81131-123-5

N·11 定价: 16.00 元

做基金写论文趁现在

内容提要

本书是作者结合近几年的授课与学习以及在营养动力学捕食模型作为森林演替、生态学上的应用与研究形成的。本书适用于林业、生态、生物生命科学、材料科学、野生动物等学科的研究生与博士生参考使用。

前 言

耗散结构 (dissipative structure) 理论是物理学中非平衡统计的一个重要新分支, 是由比利时科学家伊里亚·普里戈津 (I. Prigogine) 于 20 世纪 70 年代提出的, 由于这一成就, 普里戈津获得 1977 年诺贝尔化学奖。本书共 7 章, 分别介绍了热力学基础、线性与非线性不可逆过程热力学、耗散结构的布鲁塞尔模型等, 最后给出了群体动力学及在生态学上的应用。

产生耗散结构的系统必须是处于远离平衡状态下的开放系统, 同外界进行着物质与能量的交换, 耗散结构总是通过某种突变过程出现的, 是系统内部涨落被放大而诱发的。某种临界值的存在是伴随耗散结构现象的一大特征, 如贝纳德对流、激光、化学振荡均是系统控制参量越过一定阈值时突然出现的, 该理论在森林演替、动物种群捕食与被捕食的生态学研究上也具有应用价值。耗散结构理论已经越来越广泛地运用到社会科学之中, 在更高的层面上展示出自然科学与社会科学的统一性。依据耗散结构理论的视角, 现代企业组织亦是一种靠信息、能量和物质不断与环境进行交换来提供其动力的耗散结构。

针对生物物理学科的研究方向, 开设耗散结构理论这门课, 将为研究生的理论与应用能力打下坚实的基础。

刘 维

2008 年 9 月于哈尔滨

目 录

1 绪 论	(1)
1.1 热现象的宏观理论和微观理论	(1)
1.2 热力学系统状态的宏观描述	(2)
1.3 耗散结构理论的发展和主要研究课题	(2)
2 热力学基本定律	(5)
2.1 温度和物态方程	(5)
2.2 热力学第一定律	(7)
2.3 准静态过程及功的计算	(9)
2.4 热响应函数	(13)
2.5 卡诺循环和热力学第二定律	(15)
2.6 卡诺定理	(19)
2.7 闭系热力学第二定律的数学表述 熵	(20)
2.8 熵差的计算 不可逆过程的判定	(24)
3 热力学函数和开系热力学基本方程	(28)
3.1 焓 自由能 平衡判据	(28)
3.2 特征函数和麦氏关系	(30)
3.3 单元双向系统的平衡及相变	(32)
3.4 开系热力学基本方程	(34)
3.5 非平衡态的热力学函数、熵流和熵产生	(37)
4 线性区不可逆过程热力学	(41)
4.1 开系的熵流和熵产生——非平衡是有序之源	(41)
4.2 反应扩散方程	(44)
4.3 局域熵平衡方程	(48)
4.4 “流”和“力”的线性近似	(53)
4.5 局域熵产生数学结构特点	(54)
4.6 唯象系数的对称性质	(56)
4.7 最小熵产生原理	(59)
5 非线性不可逆过程热力学	(65)
5.1 最小熵产生原理对非线性区的推广	(65)

2 耗散结构理论基础

5.2 发展判据和动力学势	(67)
5.3 非平衡定态的稳定性和耗散结构形成的可能性	(72)
5.4 非线性物理中的稳定性问题	(79)
5.5 线性稳定性分析 硬模和软模不稳定化 非线性饱和机制 ...	(86)
5.6 二维体系的稳定性分析 奇点分类	(92)
6 耗散结构的 Brussels 模型	(96)
6.1 二分子化学反应微分方程	(96)
6.2 二分子化学反应的线性稳定性分析	(99)
6.3 三分子反应的微分方程和边界条件	(102)
6.4 一维 Brussels 模型的稳定性分析	(103)
6.5 一维 Brussels 模型的非线性定态解及其耗散结构	(111)
7 群体动力学及其在生态学上的应用	(126)
7.1 竞争和共存	(126)
7.2 生物体系的进化趋势	(128)
7.3 劳动分工和群体复杂化	(133)
参考文献	(137)

1 绪论

1.1 热现象的宏观理论和微观理论

耗散结构理论是非平衡态 + 统计热力学的进一步发展,是非平衡态统计热力学的一个组成部分。关于热现象的物理理论有宏观理论(热力学)和微观理论(即统计物理学),就研究对象而言两者相同,但方法不同。统计物理,从物质的微观结构入手,研究物质热现象的宏观规律,把热现象的宏观表现看成是构成物体体系的大量粒子(分子,原子)微观运动的统计平均结果。热力学则以直接由观测所得到的有关热现象的四条基本定律为基础,通过数学演绎和逻辑推理来解决千变万化的热现象的宏观规律。平衡态热力学主要研究平衡态的性质以及建立平衡时的普遍规律性。

热力学不考虑物质的微观结构,不能给出特殊物质的具体知识(物态方程),系统的物态方程有赖于经验或根据统计物理建立的数学模型给出。热力学是建立在实验基础上的(唯象的),所以它的理论具有高度的可靠性和普遍性。统计物理则根据关于物质微观结构和微客体运动的知识来建立具体物质系统的统计模型,从而给出物体系统的宏观规律(知识,信息)。热力学和统计物理不研究个别粒子或少量粒子所构成的体系。热力学和统计物理学所研究的由大量粒子所构成的宏观物体称为热力学系统。与系统相互作用的周围环境称为外界(或环境),系统和外界是相对的,如:装在容器中的气体,器壁和周围大气为外界;电场中的电介质作为系统,外加电场即为外界;植物群落中个别植物作为系统,周围环境、其他群体、土壤、阳光、空气、立地条件皆为外界。根据与外界的相互作用关系,可把系统分为以下几种。

- (1) 孤立系统:与外界既没有能量交换,也没有物质交换的系统[图 1-1(1)];
- (2) 封闭系统:与外界有能量交换,但没有物质交换的系统[图 1-1(2)];
- (3) 开放系统:与外界既有能量交换,又有物质交换的系统[图 1-1(3)]。

我们首先研究孤立和封闭系统,然后研究开放系统;先研究平衡态和平衡

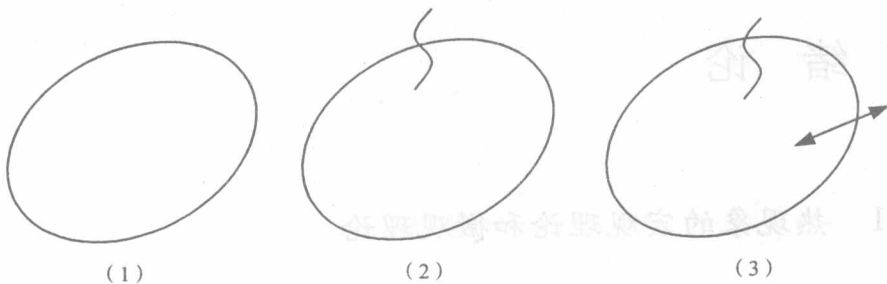


图 1-1 热力学系统
(1) 孤立系统; (2) 封闭系统; (3) 开放系统

过程,然后研究非平衡态和非平衡过程。

1.2 热力学系统状态的宏观描述

平衡态:一个系统在不受外界影响的条件下孤立,其宏观性质不随时间变化的状态。

状态参数:描述系统(在平衡态时)宏观性质的物理量有以下几类:

- (1) 力学参量(如压强 P) 描述系统的力学性质;
- (2) 几何参量(如体积 V) 描述系统的空间广延性;
- (3) 化学性质(如摩尔质量 m 、总摩尔数 M 等);
- (4) 电磁参量(如极化强度 P 、磁化强度 μ);
- (5) 热运动参量(温度 T)。

当系统处在非平衡态时,其状态参数的含义要重新定义,但总的来说,可借助于平衡态的知识以及非平衡态的特点给出。可能有些参量会失去意义,也会出现一些新的平衡态不曾出现的参量,特别是对自组织现象,序参量是有序程度的度量,只有当序参量达到某个临界值时,系统的时空有序结构才会出现。自组织现象是指其形成和演化不是外力直接支配的结果,而是客体内部子系统间互相作用(相互干涉)的结果。

1.3 耗散结构理论的发展和主要研究课题

耗散结构理论起源于非平衡态开放系统的热力学研究。耗散结构理论的发展,已构成当今人类探索复杂性的工具和基础,这种复杂性来自物理学、生

物理学乃至经济学和社会科学的范围广大的研究领域,着重于自然科学的探讨。

自然界中一切存在的系统不论是有生命的或无生命的,皆和外界进行着永不停息的物质、能量和信息的交换,这便是开放系统。早年的经典热力学理论,是平衡态封闭系统的热力学,这实际上是开放系统热力学的特殊情形。目前关于非平衡态热力学研究所取得的进展,首先是认识到过去关于趋向平衡的理论不完全正确,发现一个远离平衡的开放系统,通过不断与外界交换物质和能量(携带着信息),在外界条件达到一定阈值时,可能从原有的混乱无序状态转变为一种在时间、空间或功能上的有序状态。这种在远离平衡情况下,依靠不断与外界交换物质和能量而维持的新的有序结构称为耗散结构;研究这种结构的性质、形成和演变的规律及其在物理、化学以及生命现象上的应用,构成耗散结构理论的研究对象。由于耗散结构的形成总和自组织现象相联系,在一定程度上说,耗散结构研究的是一切宏观系统中自由组织的成因、机制、演变和其动态过程所服从的规律。

耗散结构理论的诞生及其深入研究成为近 10 年来理论物理自身发展及其与边缘学科结合的一个富有生命力的潮流。一方面它正在冲击着整个近代物理学一些基本概念的深刻变革;另一方面,它在沟通有机界和无机界、有序和无序、有生命和无生命、自然界和人类社会不同研究领域和学科之间,唤起了人们的极大兴趣。不可逆过程热力学和耗散结构理论发展可分为以下几个阶段。

第一阶段:热力学向开放和远离平衡态的发展。此阶段属于近平衡区的线性区,建立了不可逆过程的唯象理论,其标志是:

- (1) Onsager 倒易定则;
- (2) 熵平衡方程:系统熵变等于熵流加熵产生;
- (3) 最小熵产生原理。

在近平衡的线性区系统不能自组织地演化,“力”和“流”是线性关系,在近平衡的开放系统中,非平衡是渐进稳定的,统称线性非平衡热力学。

第二阶段:远(离)平衡区(非线性区)。在线性区以外,存在一个热力学阈值,超过它,系统的热力学分支呈现全新的有序结构,由负熵流提供和维持这种在时间和空间上的有序状态。这一远离平衡系统的热力学性质的揭示,为人们带来了对于自组织过程的全新理解,激光、等离子体、生命的形成、植物群落的演替、林火蔓延等为生物、物理或化学上高度复杂系统的自组织行为的基本规律理解奠定了其热力学基础。

第三阶段:探讨基础,寻找应用。耗散结构理论波及整个物理学,其有序和无序涉及从时间、空间上的有序到功能上的有序、从宏观的有序到微观的有

4 耗散结构理论基础

序(生物钟)、从时间进程的不可逆性到量子力学基本概念的变革等。

耗散结构的主要流派有协同学,它是用统一数学模型概括自组织行为,其主要原理是双役原理:慢参量双役快参量,在大量的合作效应中表现出协同和竞争,它们之间是辩证的关系。

耗散结构理论目前主要研究的课题有:

- (1) 分支点理论(级联逐级分岔和同级逐次分岔);
- (2) 耗散结构的外场效应(电磁、重力等);
- (3) 耗散结构的群论方法;
- (4) 整体结构的奇异扰动理论;
- (5) 中观和微观的统计方法;
- (6) 分子生物学和生态学上的应用(活跃领域);
- (7) 社会科学、经济和管理科学上的应用。

2 热力学基本定律

2.1 温度和物态方程

2.1.1 温度和热力学第零定律

设 A, B, C 为处于任意确定的热平衡状态的三个系统, 当热接触时, 若 A 与 B, A 与 C 接触时不破坏各自的平衡态, 则 B 与 C 接触时也不破坏其平衡态, 称热平衡的传递性, 或称为热力学第零定律, 它是经验的概括和总结。

处于热平衡的系统都存在一个态函数——温度, 所有互相处于热平衡的系统, 它们的温度都有相同的数值, 所以, 从热平衡的传递性来看, 温度是表征两个系统相互接触时是否会保持热平衡的一个物理量。宏观上, 温度代表物体的冷热程度; 微观上, 温度代表构成系统的大量粒子(分子)热运动的平均激烈程度。

热力学第零定律给出了从实验上测量各种物质系统温度的理论基础。如果使温度计与一给定的系统接触, 例如处于三相点的水, 则表征温度计测量特性的热力学变量就会取某一给定值; 如果有使温度计与第三系统接触而力学量取值不变, 则我们说温度计、水的三相点和第三系统有相同的温度, 当温度计被冷却或加热时, 温度计力学变量的改变便用来作为温度变化的量度。

2.1.2 温标和温度的数值表示法

利用不同物质可以制成温度计, 所用的物质称为测温质, 用来确定温度的物理特性(如体积随温度的变化或电阻率随温度的变化等)称为测温特性。通常的温标都依赖于具体的测温质和温度特性, 如摄氏温标对水银温度计和酒精温度计, 两者除在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 二刻度重合外, 其他刻度不一定重合。

绝对热力学温标不依赖于具体的测温质和测温特性, 它是从热力学理论推出的一种温标(见后论证), 它与摄氏温标的关系为

$$T = t + 273.15$$

式中: T ——开氏温标;

t ——摄氏温标。

2.1.3 物态方程

表征系统的温度和其他状态参量之间关系的数学表达式称为系统的物态方程,如摩尔理想气体的物态方程为: $PV = RT$, 写成隐函数的形式为: $f(P, V, T) = 0$, 有方程约束, 所以参量 P, V, T 不独立。

确定系统状态的独立参变量的个数称为系统的自由度。设系统有 n 个自由度, 描述系统平衡态的独立参变量为 X_1, X_2, \dots, X_n , 则物态方程为

$$f(X_1, X_2, \dots, X_n, T) = 0$$

常用的物态方程有:

理想气体 $PV \frac{M}{\mu} = RT$

实际气体 $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ (范氏方程)

$$PV = A + BP + CP^2 + \dots$$
 (昂尼斯方程)

$$PV = A_1 + \frac{A_2}{V} + \frac{A_3}{V^2} + \dots, A_1, A_2, \dots$$
 (维里系数)

$$P = \frac{RT}{V - b} e^{-\frac{a}{VRT}}$$
 (底特里奇方程)

液体表面膜 $\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{\rho}{\rho'}\right)^n$

电介质 $P = c \frac{E}{T}$ (P 是极化强度, E 为电场强度)

磁介质 $M = c' \frac{H}{T}$ (c' 为居里常数, M 为磁化强度, H 为磁场强度)

2.1.4 态变量和恰当微分

热力学描述大量粒子所构成的系统(多自由度系统)处于平衡态时的行为,平衡态是一切宏观参量皆不随时间变化的状态,当系统处于平衡态时,其过去的历史全部被遗忘。这种系统的惊人特征是,虽然它们包含着极大数目作为随机运动的自由度($1 \sim 10^{23}$),然而只需要用少数几个参量即可完全描述系统的宏观状态。

一切物理量只要是系统宏观状态的单值函数,则称为态函数或态变量。如:物态方程 $f(P, V, T) = 0$, 若以 (T, V) 为自变量,则给定一组 (T, V) 值, P 就唯一确定。所以压强 P 是态参量(或态函数)。态函数的无穷小变化是全微分(也称恰当微分) $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P dT$; 同理,若以 (P, T) 为自变量,则

$V = (P, T)$ 是态函数, 所以 $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$ 和这些偏导系数是有关的, 引入以下几个参量:

(1) 定压膨胀系数, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 定压下, 温度每改变一度单位体积的改变量;

(2) 定容压强系数, $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 定容下, 温度每改变一度单位压强的改变量;

(3) 等温压缩系数, $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ 等温下, 压强每改变一个单位时单位体积的改变量。

α, β, κ 三者的关系为

$$\alpha = P\beta\kappa$$

证明: 如以 V 为态函数, $V = V(P, T)$, 则有 $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$ 。

当 $dV = 0$ 时(体积不变时), 有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

所以

$$\alpha = P\beta\kappa$$

2.2 热力学第一定律

2.2.1 能、功和热量

系统由一个状态变化到另一个状态用两种方式来达到: 做功和传递热量。焦耳热功当量实验证明: 做功和传热系统状态变化是等价的, 其当量为 $J = 4.18$ 焦耳/卡。这说明, 对系统状态变化来说, 1 卡的热量相当于 4.18 焦耳的功。由同一状态到另一状态经历不同的过程, 做功和传热是不一样的, 即做功和传热都与过程有关。但当系统由一个状态到另一个状态时, 不论经历怎样的过程, 做功和传递热量的总和为一常数, 与过程无关, 只与起始和终了状态有关, 这说明存在一个状态的单值函数, 称为内能。

$$dQ + (-dA) = dU \Rightarrow dQ = dU + dA \quad (\text{微分形式})$$

$$\int_1^2 (dQ + (-dA)) = \int_1^2 (dQ - dA)$$

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 (dQ - dA) \quad \Delta Q = U_1 - U_2 + A \quad (\text{积分形式}) \quad (1.9)$$

式中, dA 表示系统对外界做功, 所以对系统做功和传热越多, 系统状态变化就越大, 内能变化就越大。

可见, 做功和传热都是用来描述系统内能变化的, 是系统内能变化大小的量度, 是能量传递的方式。但做功和传热是两种不同的能量传递方式, 做功是通过外界与系统的宏观位移而完成的能量传递方式, 而传热是利用外界与系统间的温度差而完成的能量传递方式。从微观上看, 做功是将有规则的机械运动的能量转换为无规则的分子热运动能量的传递方式, 而传热则是将热运动能量由一个物体转移到另一物体的能量传递方式。能量的传递和转移是自然界的普遍现象, 太阳以辐射能的形式大量地传给地球能量, 植物以光合作用又将这些能量中的一部分储存和转化。那么其所遵循的基本规律如何呢?

2.2.2 热力学第一定律

根据直接观察, 总结大量热现象的实验给出做功、传热和系统内能变化遵循如下普遍规律, 称为热力学第一定律:

$$dQ = dA + dU \quad \Delta Q = A + \Delta U$$

即外界向系统传递的热量等于系统内能的增量和系统对外所做的功之和, 由此可见:

(1) 热力学第一定律是内能、功和热量三者间相互联系和相互转化的定量关系;

(2) 是热力学系统状态变化与外界进行能量交换所服从的普遍规律, 是广义能量守恒和转化定律在热现象领域内的特殊形式。

一切实际存在的自然界中的物体, 无不与外界进行能量交换, 且其自身状态也在不断随时间演变, 热力学第一定律指出了系统的这种演变与外界不断进行能量交换之间所遵循的普遍规律, 自然界和人类社会皆以能量为其存在的基础, 能量的积累转移和系统状态变化之间的定量关系, 由热力学第一定律提供了进行实际计算的理论基础。

推论: 第一类永动机不可能制成, 即不可能造出一种不消耗能量而能不断对外做功的循环运动机器。回到原来状态时, $U_1 = U_2$, $dU = 0$, 所以由热力学第一定律 $dA = dQ$, 当 $dQ = 0$ 时, $dA = 0$, 故不可能制成一种循环运动的机器不消耗能量而不断对外做功。

为方便使用做如表 1-1 所示的符号规定。

表 1-1 符号规定

符号	dQ, Q	dA, A	$dU, \Delta U = U_2 - U_1$
+	外界对系统传热	系统对外界做功	系统内能增加
-	系统对外界传热	外界对系统做功	系统内能减少

2.2.3 可逆开放系统热力学第一定律的一般形式

如果不只是向系统传热,且向系统输送物质,增加系统的化学能量时,若第 i 种组元的摩尔化学势为 μ_i , 输送的摩尔数为 dn_i 。

$$\text{所以} \quad dQ + \sum_i \mu_i dn_i = dU + dA$$

$$\text{即} \quad dQ = dU + dA - \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\text{或} \quad dU = dQ - dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

其中, $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{s, v, n_j \neq n_i}$ (第 i 种组元的化学势)。

2.3 准静态过程及功的计算

2.3.1 准静态过程

系统状态随时间的变化称为过程。无限缓慢的变化过程称为准静态过程。由于过程的进行是无限缓慢的,因此过程进行的每一个中间状态都可以看成是平衡态,故准静态过程也可简化为所经历的所有中间态皆为平衡态的过程。

由于准静态过程所经历的每一个中间态都是平衡态,因此在每一个中间态上状态参量都有确定值,整个系统的宏观状态便可用一组状态参量来描述,系统的宏观性质也就可以用平衡态的热力学方法进行处理。

当某一扰动使系统状态变化时,原来的平衡态受到破坏出现非平衡态。当扰动去除,系统从非平衡态恢复到新的平衡态时所经历的时间间隔称为弛豫时间,记为 τ 。

有了弛豫时间概念以后,便可明确“无限缓慢变化过程”的严格定义,当系统的某一状态参量 x 改变 Δx 所经历的时间大于其弛豫时间时,此过程就可以看作是“无限缓慢”,即准静态过程。这是因为在这个过程中,系统有足够的时间恢复平衡,所以在这个过程中的每一个时刻系统都可以近似看作近平衡态,整个过程则由一系列近平衡态所组成。

无摩擦的准静态过程(无耗散存在)是逆过程。

可逆过程:系统由一个状态 A 到另一个状态 B 的过程(S)是可逆的。如果存在另一个过程(S'),它能使系统由状态 B 回到 A ,且当两过程($S + S'$)结束时系统和外界都没有任何变动(图 2-1)。

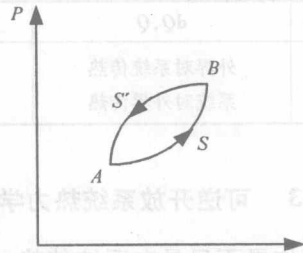


图 2-1 可逆过程

只有准静态过程,用一组宏观参量(如 P, V, T)描述系统的状态才有意义。对 P, V, T 系统,这时才可用 $P-V$ 图表示系统的状态(对应于 $P-V$ 图上的点)和状态变化的过程(对应于 $P-V$ 图上的曲线)。

2.3.2 几种典型准静态过程功的计算

(1) 气体系统。因为考虑的是准静态过程(P, V, T 系统),过程的进行是无限缓慢的, $P = P'$, 过程中的每一时刻系统都处于平衡态,所以无限小体积的改变(dV)系统对外做功为

$$dA = F \cdot dV = P \cdot S dx = PdV$$

有限体积改变($V_1 \rightarrow V_2$)系统对外做功为

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV, P = P(V)$$

对应于图 2-3 的 $P-V$ 图上过程曲线下的面积,适于以体积变化而实现的做功方式,可以是任何形状的系统。

(2) 电介质在极化过程中对外做的功。

设在平板电容器二板间充以电介质,二板间电势差为 φ (将单位正电荷由负极板移到正极板外力所做的功)。

设将 dq 的电荷由负极板移到正极板,则外力做功为 φdq ,所以系统电场力对外做功为 $dA = -\varphi dq$ 。设极板上电荷密度为 λ ,极板面积为 S ,二极板间距为 L ,则取走 dq 电荷引起极板面电荷密度的改变为: $d\sigma = \frac{dq}{S}$, 或 $dq = S \cdot d\sigma$ 。

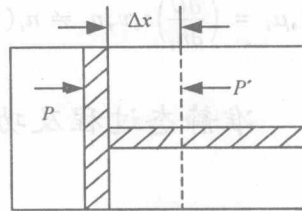


图 2-2 准静态过程

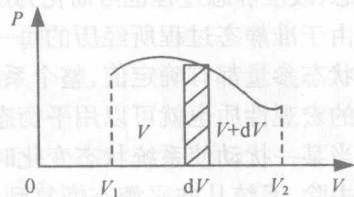


图 2-3 准静态过程系统对外做功