

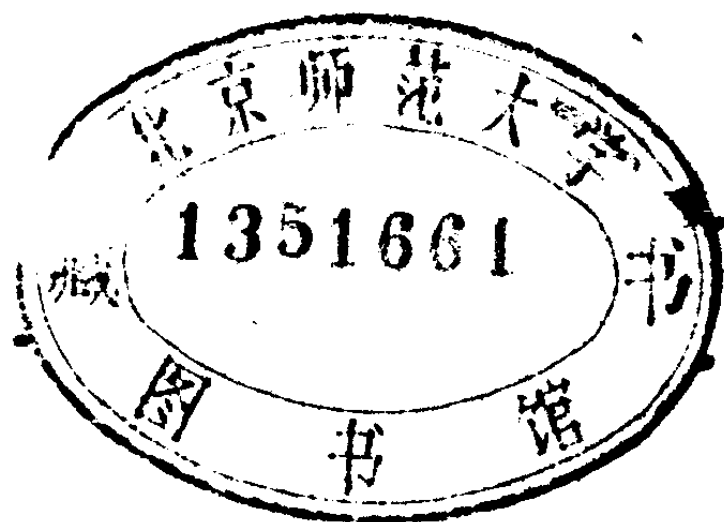
非平衡态热力学 和耗散结构

李如生 编著

清华大学出版社

非平衡态热力学和耗散结构

李如生



清华大学出版社

内 容 简 介

本书围绕远离平衡的宏观体系（包括物理体系、化学体系、生物体系以至社会体系等）中自发产生各种时-空有序结构的普遍现象，简明地介绍了非平衡态热力学和耗散结构理论中的基本概念、基本研究方法和六十年代以来的最新成果。通过结合某些具体的化学问题、物理问题和生物学问题，着重介绍了热力学稳定性理论和非线性动力学的分析方法，同时对涨落理论（随机方法）作了极为简略的介绍。

本书可作为对非平衡非线性现象有兴趣的各种科学工作者学习非平衡态热力学和耗散结构理论的入门书。也可以作为大学本科生和研究生学习热力学的补充教材和参考书。

非平衡态热力学和耗散结构

李如生 著

★

清华大学出版社出版

（北京清华园）

北京京辉印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

★

开本：787×1092 1/32 印张：13 $\frac{1}{4}$ 字数：308千字

1986年4月第一版 1986年4月第一次印刷

印数：00001~10000

统一书号：15235·200 平装定价：2.95元

精装定价：3.95元

序

远离平衡的宏观体系中自发产生各种时空有序结构（状态）是十分普遍的自然现象和社会现象。对这类现象的研究是最近十几年间理论物理、理论化学、理论生物学以及其它学科中的一个新的生长点，由此正在形成一门新的交叉学科。目前这门新学科还没有统一的名字，其中“耗散结构理论”的名字较为流行。

在耗散结构理论的最初发展阶段，建立非平衡态的热力学稳定性理论是最为关键的一步。作为经典热力学理论的延伸，非平衡态热力学理论还在其它方面有重要的应用，因此非平衡态热力学是本书的一个重点。

尽管耗散结构理论的历史还很短，但发展十分迅速，目前其研究重点已从热力学理论转移到研究现象的宏观非线性动力学理论和半微观的涨落理论，因为后者更直接地和具体的现象相联系。由于这个原因，宏观的非线性动力学理论构成了本书的另一个重点。本书同时对涨落理论作了极为简略的介绍。

本书所介绍的这门新学科在目前的一个重要特征是发展迅速，涉及面广但还不成熟。学习和研究这门学科需要较多的物理学和化学的基本知识，需要某些较复杂的数学技能。本书在介绍概念和方法的时候将尽可能采用一些实际例子和直观的解释，以避开一些抽象的数学定义和推理。这可能会影响到论述的严密性，但愿能适应更多读者的需要。对于大多

数具有理工科大学水平的读者，即使可能会在阅读过程中遇到一些困难，但完全可以领会其主要精神。作者个人认为，对于一门本身还不成熟的学科来说，领会其主要精神（典型的问题和典型的方法）是最重要的。在初读本书时不妨把某些疑难的数学推理略过去而暂时接受其结论，然后在领会其总的精神以后再返过来研究。如果希望进一步了解书中涉及的问题，可参阅书末列出的部分参考文献。

本书是根据作者为清华大学部分研究生和教师开设的选修课程的讲稿整理和补充而成的。作者深知自己学识浅薄，实不堪承担为这样一门新学科编著入门书的任务。但鉴于目前国内还缺少这样一本书，不少对这门新学科有浓厚兴趣的同志曾来信反映他们为找不到适当的入门书而苦恼，希望能为他们提供一些帮助。蒙许多同志的热情鼓励，才决定将这种不成熟的东西奉献出来。作者并不认为本书中介绍的观点和结论都一定是完全正确的，事实上，其中有些观点和结论正是目前争论的对象，希望读者不要輕易地放弃自己的疑问。假如在读完本书以后读者自己能提出一两个恰当的问题，并且这些问题能促使他们自己去研究，作者便感到一点安慰了。

由于作者水平的限制，加上时间仓促，书中肯定会有不少错误，更不必说在取材、文字和叙述方面的缺点了。作者衷心希望读者提出批评意见和指正。

在编著本书过程中，我校汪家鼎教授、滕藤教授、刘芸副教授以及化学与化学工程系暨物理化学教研组的其它领导和同事们对整个工作给予了多方面的关心、支持和鼓励，特别是汪家鼎教授在百忙中审阅了原稿。另外参加选修课的同志们提出了许多宝贵的建议。高森泉同志和吴小茂同志仔细

地校阅了原稿，改正了不少错误。出版社为本书的出版给予了大力支持和创造了各种条件。如果没有他们的帮助、支持和鼓励，本书是不可能完成的。作者谨向他们表示深深的感谢。

李 如 生

1984年1月于清华大学

绪 论

和自然科学的其它学科分支相比，热力学的一个显著特点是它的普适性，在少数几个一般原理和假设的基础上，热力学的结论可应用于由完全不同的物质（原子、分子甚至宏观物体……）组成的体系。热力学本属于宏观物理学的一部分，但现在它的概念远远超出了物理学的范畴，化学、生物学、各种工程科学甚至宇宙学和社会科学中都经常用到热力学的概念和方法。

热力学的普适性是由热力学方法本身的特点决定的。和近代科学中那种将研究对象越分越细的做法相比，热力学采用了相反的办法——综合，它抓住宏观对象的一个共同特点即它们都由大量的结构单元组成，而不管这些结构单元是什么样的，也不管这些结构单元的运动用什么力学——经典力学还是量子力学——来描述。当然，为了这种普适性，热力学本身也付出了一定的代价，这就是通常假定其处理的对象是处于平衡的，并且所考虑的过程是无限缓慢的。

确实，许多自然科学分支所研究的对象，象宏观量级的液体或固体、化学反应系统、生物系统或生态系统等等，都可以看作是由大量的基本结构单元（或简单叫做粒子）组成的。在微观上，任何一个宏观系统都可以看作是一个极为复杂的涉及大量运动自由度的力学体系。具有大量自由度的复杂体系和只有少数自由度的简单体系（例如单个粒子）的行为的一个显著差别是它们的时间发展行为。单个粒子的运动

是时间可逆的，而复杂体系的宏观运动总是不可逆的。例如经验告诉我们，一个初始具有不均匀温度分布或不均匀浓度分布的物体总是自发地并且单向地趋于一个均匀分布的状态，即平衡态，一个在分子水平上最混乱的最无序的状态。这意味着自发过程伴随着无序的增加和有序结构的被破坏。

在解释复杂体系自发趋于平衡和趋于无序的这种行为方面，经典热力学已经取得了巨大的成功。但是趋于平衡和趋于无序并不是自然界的普遍规律。关于这一点，只要注意一下 Darwin 的生物进化学说就可以明白。在生物界，进化的结果总是导致种类繁多和结构的复杂化，即有序的增加。按照生物学家观点，在空间和功能两方面的有序是生命的基本特性。

△

从热力学的观点看，自然界中有两类有序结构^[1,2]。一类是象晶体中出现的那种有序，它们是在分子水平上定义的有序（以分子间相互作用的距离为特征长度），并且可以在孤立的环境下和在平衡的条件下维持，不需要和外界环境进行任何物质和能量的交换；另一类可呈现出宏观范围的时空有序，这类有序只有在非平衡条件下通过和外界环境间的物质和能量的交换才能维持。生物体中的有序是这第二类有序结构的典型。

经典热力学已经能够解释第一类有序结构的起因，但无法解释第二类有序结构的起因。长期以来人们认为只有第一类有序结构是唯一可以从物理学原理解释的有序态，而第二类有序结构是生物体所特有的，需要引入新的自然原理才能解释^[3,4]。但是在非生命系统中同样可以找到大量的第二类有序结构的例子（见 § 1.7），它们构成了对经典热力学的挑战。

按照经典热力学的看法，非平衡只是一种暂时的现象，不可逆过程总是起一种耗散能量和破坏有序结构的作用。可是人们实际关心的体系通常是非平衡体系，这类体系中发生的过程通常是不可逆过程。事实上第二类有序结构总是在非平衡和有不可逆过程的条件下并且只有在这样的条件下才能形成和维持。对于非平衡体系和不可逆过程，经典热力学只能提供一组描述变化方向的不等式，而任何实际过程的定量描述需要等式才能实现。因此为了描述实际体系和实际过程，或者必须延伸热力学的概念和方法到非平衡的和有不可逆过程的情况，使得可以用等式来代替经典热力学的不等式，以便能定量地描述不可逆过程；或者必须抛弃热力学方法而采用动力学的方法。

动力学方法对于阐明具体的不可逆过程的行为无疑是必不可少的。但是要对一个具体的现象进行适当的动力学描述通常需要对现象的细节有充分的了解，但这在实验上并不总是容易实现的；另外动力学描述通常只是限于具体问题，因而不易得到象热力学方法所能得到的一般性结论。可能正是因为这个缘故，尽管在不同领域内人们早已对上述第二类有序现象作了具体的动力学研究，但一直没有形成统一的理论，甚至有些现象（例如化学振荡，参见§1.7）因为长期被认为在热力学上是不可能的，因而一直没有引起人们的重视，从而阻碍了对它们的动力学研究。这说明热力学方法对非平衡体系和不可逆过程的研究同样是重要的。

热力学的近代发展不仅使得有可能用一些等式来取代经典热力学的不等式，从而可对不可逆过程作定量的描述，而且有可能从一般的意义上解释第二类有序结构的形成。这是通过将热力学的概念和方法推广到非平衡和有不可逆过程的

情况下得以实现的，热力学的这种推广通常叫做非平衡态热力学或不可逆过程热力学^[5,6]。非平衡态热力学可以追溯到一百多年前Thomson关于热电现象的研究，但在其后的很长时间内，非平衡态热力学的研究仅仅限于体系很接近于平衡态的情况，即所谓非平衡态的线性区。研究非平衡态线性区的热力学可称为线性非平衡态热力学，或简称线性热力学。线性热力学早已有比较成熟的理论，它的最主要结果是Onsager在1931年确立的，现在以他的名字命名的Onsager倒易关系^[7]和Prigogine在1945年确立的最小熵产生原理^[8,9]。线性热力学对许多输运现象包括生物体中的输运现象有重要的应用。

但是线性热力学仍然无法解释第二类有序结构的形成，因为这类有序结构本质上是在远离平衡的条件下形成和维持的。研究远离平衡条件下的热力学可叫做非线性非平衡态热力学，或简称非线性热力学。非线性热力学迄今还没有成熟的理论，事实上它涉及到的许多概念还是目前人们争论的对象。但是非线性热力学至少已能从原则上为认识第二类有序结构的起因提供线索，它的主要出发点是：任何一种新出现的有序结构总可以看作是某种无序状态失去稳定性的结果，是在不稳定性之后某种涨落被放大的结果（见§1.8）。这种概念本来是经典稳定性理论的基础，非线性热力学的重要之处在于它能从原则上表明：当体系处于远离热力学平衡时一个无序的非平衡定态的稳定性并不象在近平衡条件时那样总有保证。在某些条件下，体系通过和外界环境不断交换物质和能量以及通过内部的不可逆过程（能量耗散过程），无序态（例如均匀的定态）有可能失去稳定性，某些涨落可被放大而使体系到达某种有序的状态。Prigogine把这样形成的

有序状态称为耗散结构 (Dissipative Structure)，因为它们的形成和维持需要能量的耗散^[1,10]。相应地象晶体中出现的那类有序结构可叫做平衡结构，因为它们能在平衡的条件下形成和维持。

耗散结构这一新概念的确立，使得人们对自然界的发展规律有了更完整的认识，它第一次使人们认识到非平衡和不可逆过程也可以在建立有序方面起到积极的作用。这不仅有利于人们认识自然界中的各种有序现象，也有利于人们去利用这些有序现象，因而它展示了广阔的应用前景。

和经典热力学一样，非平衡态热力学的结论是很一般性的。但要处理一个实际问题，必须增补动力学分析的手段。在热力学水平上，耗散结构还仅仅是一种概念，仅仅是一种在不稳定性之后可能出现的東西，要在理论上证实它们的存在以及揭示它们的行为必须具体地分析体系以及体系中发生的过程，必须依靠动力学方程以及适当的数学分析方法。但是无论采用何种方法，首先要确定产生不稳定的条件。经验告诉我们，远离热力学平衡仅仅是产生不稳定性的一個必要条件，但不是充分条件。从动力学的观点看，产生不稳定的另一个必要条件是动力学过程中必须包括适当的非线性反馈。这些非线性反馈使得体系中各个单元有可能合作起来行动而形成有序的耗散结构，因而我们可以把形成耗散结构的现象更一般地叫做非平衡非线性现象，也可叫做合作现象或自组织现象，因为它们好象是体系内部各单元自己组织起来合作行动的结果。不管把它们叫做什么，它们都是不稳定性的结果。在这种现象中，涨落的行为起着决定性的作用。因此对这类现象的研究也可以一般地叫做关于结构、稳定性和涨落的科学^[11]。对于这门科学，不同的学派从各自的角度进行

了探索，取了各种名称，目前最流行的除了 Prigogine 的耗散结构理论以外，还有 Haken 的“协同论”(Synergetics)^[12]和 Thom 的“突变论”(Catastrophe theory)^[13]。尽管名称不同，采用的方法也有许多差别，但实际上它们的目标基本相同，在许多主要思路上也很有类似，都是从稳定性分析出发，通过非线性动力学分析和对涨落的研究来弄清有序现象的宏观行为和微观起源。

无论耗散结构理论还是协同论，它们所基于的复杂性、非平衡性和非线性是大部分科学研究对象的一个共同特征，它们所揭示的非平衡非线性现象是自然界中最普遍的现象。尽管对这类现象的系统研究还刚刚开始*，但已经取得了许多可喜的成果。毫无疑问，这一领域还有很多未知的东西，它们正等待着不同学科的科学工作者合作起来共同探索。

* 耗散结构的概念最早是由 Prigogine 于 1967 年在关于“理论物理和生物学”的第一次国际会议上提出来的，见参考文献 10。

目 录

序

绪论

第一章 热力学：它的概念、成功和面临的挑战	1
§ 1.1 热力学体系、热力学状态和热力学第一定律	1
§ 1.2 不可逆过程和热力学第二定律	5
§ 1.3 熵和混乱度	11
§ 1.4 热力学基本关系	15
§ 1.5 平衡态的标志和稳定性	20
§ 1.6 平衡结构和 Boltzmann 有序原理	30
§ 1.7 热力学面临的挑战：自组织现象	34
§ 1.8 非平衡、非线性和耗散结构	44
第二章 非平衡态热力学基础	50
§ 2.1 局域平衡假设	50
§ 2.2 衡算方程 I	55
§ 2.2.1 连续性方程	55
§ 2.2.2 质量守恒方程	57
§ 2.2.3 熵平衡方程	59
§ 2.3 衡算方程 II	60
§ 2.3.1 质量守恒方程	60
§ 2.3.2 动量守恒方程	62
§ 2.3.3 能量守恒方程	63
§ 2.3.4 熵平衡方程	67
§ 2.4 熵流和熵产生	68
§ 2.5 反应进度和反应亲合势	72

§ 2.6 热力学的三个发展阶段	77
第三章 线性非平衡态热力学	80
§ 3.1 非平衡态热力学中的线性关系	80
§ 3.2 线性关系中唯象系数的性质	83
§ 3.2.1 热力学第二定律的限制	84
§ 3.2.2 空间对称性限制——Curie 原理	86
§ 3.2.3 时间对称性限制——Onsager 倒易关系	87
§ 3.3 Onsager 倒易关系的统计基础	92
§ 3.4 最小熵产生原理和定态的稳定性	96
§ 3.5 线性非平衡态热力学的应用	105
§ 3.5.1 扩散	105
§ 3.5.2 热扩散	111
§ 3.5.3 热电现象	115
§ 3.5.4 扩散和化学反应的耦合	121
第四章 非线性非平衡态热力学	127
§ 4.1 热力学的非线性问题	127
§ 4.2 Lyapounov 稳定性理论	129
§ 4.3 熵产生的时间变化率	135
§ 4.4 非平衡定态的稳定性和耗散结构	143
§ 4.5 动力学因素对定态的热力学效应	155
第五章 动力学稳定性分析和分支现象	161
§ 5.1 反应—扩散方程	161
§ 5.2 线性稳定性分析	166
§ 5.3 奇异点分类和极限环	174
§ 5.4 分支现象概论	185
第六章 分支现象模型分析	196
§ 6.1 多定态和非平衡相变: Schlögl 模型	196
§ 6.2 守恒振荡: Lotka-Volterra 模型	207
§ 6.3 耗散结构: Brusselator 模型	215

§ 6.4 非平衡系统的灵敏性和图形选择: 外场中的 分支现象	239
第七章 非平衡非线性现象实例分析	248
§ 7.1 多定态及化学滞后现象: NO_2 - N_2O_4 反应	249
§ 7.2 Belousov-Zhabotinsky 反应	257
§ 7.3 生物化学振荡: 糖酵解反应	279
§ 7.4 流体力学中的非平衡非线性现象: Benard 不稳定性	286
第八章 从平衡结构到耗散结构	300
§ 8.1 混合结构	300
§ 8.2 非理想体系中的反应-扩散方程	305
§ 8.3 非理想反应-扩散体系的稳定性	315
§ 8.4 非理想性对分支现象的影响	322
§ 8.5 聚合物溶液中的分支现象	328
§ 8.6 不稳定相中的耗散结构	336
第九章 非平衡体系中的涨落: 耗散结构的随机 理论简介	344
§ 9.1 引言	344
§ 9.2 Master方程和母函数方法	353
§ 9.3 非Poisson 分布	364
§ 9.4 临界涨落	372
§ 9.5 外部噪声的影响	380
附录A 变分概念和Euler方程	392
附录B 分支的奇异摄动方法	395
参考文献	401

第一章 热力学：它的概念、 成功和面临的挑战

§1.1 热力学体系、热力学状态和 热力学第一定律

顾名思义，热力学是研究热现象和力现象两者之间关系的科学。根据分子运动论，热现象是分子的杂乱运动的一种宏观体现，因此热力学所关心的总是那些由大量粒子组成的宏观体系。严格说来，世界上的一切物体总是相互作用着的，它们组成一个整体，但世界作为一个整体是无法进行实验研究的，我们只有从这个相互作用着的整体中划分出一部分来进行研究。这种划分出来用作热力学研究的部分通常叫做热力学体系，简称体系或系统，而与体系相互作用着的其余部分称为环境或外界。在热力学中当人们谈到体系时，总是假定它是宏观的，空间和时间上都具有宏观的尺度并包含有极大数目的粒子，因而具有极大数目的微观运动自由度，这个数目的典型量级是 6×10^{23} ，即一摩尔物质所包含的分子或原子的数目，在实际上它们可近似地看作是无限的。

显然有许多办法来划分体系和环境。最简单的办法也许是想象用某个墙壁把体系围起来，即使如此，决定于墙壁的性能，体系和环境间的相互作用仍可是多种多样的。在热力学中，通常根据墙壁的性能而将热力学体系分类。第一类是

与环境间没有任何相互作用，即既没有物质交换也没有能量交换的体系，称之为孤立体系，简称孤立系。严格说来自然界中并不真正存在这样的体系，因为任何一个体系总会或多或少地受到外界环境的影响。但如果在人们感兴趣的某一时间间隔内体系和环境间的相互作用小到可以忽略时，这类体系可近似地看作是孤立系。例如，如果在一密闭的刚性容器中的化学反应几乎不受外场的影响，并且反应器壁的绝热性能非常好，那么这样一个反应体系可近似地看作是一个孤立体系；第二类是与环境间虽没有物质交换但可以有能量交换的体系，这类体系称为封闭体系，简称封闭系。例如，在一个带有导热壁的密闭容器中进行的化学反应体系是一个封闭系；第三类是与环境间既可有能量交换又可有物质交换的体系，这类体系称为开放体系，简称开放系。一个连续流动型反应器内的化学反应体系是一个开放系。生物体系也属于开放系，因为生物体总是不断地和环境交换着物质和能量。

热力学所关心的是热力学体系的宏观性质，它们是体系内部大量粒子运动的总体平均行为。可以用一组宏观参量来描述体系的状态，这样的宏观参量叫做状态参量。热力学状态参量可以划分为两类：一类的值与体系的大小以及体系所包含的物质的量有关，例如体积、质量、能量等等，这样的参量称为广延参量，简称广延量或广度量；另一类的值不决定于体系的大小，在体系中的任何一点它都有确定的值，例如压强、温度等等，这些量称为强度参量，简称强度量。

一个热力学体系的状态或所处的条件可以通过规定适当的广延量和强度量的值来定义。任何由这些参量完全确定的函数叫做状态函数。状态函数的一个重要性质是当体系从一种状态转变成另一种状态时，其值的变化只决定于这种转变