非平衡统计物理

王延颋

2019 年 9 月 9 日

4. 不可逆过程的线性热力学

4.1. 最大熵原理

H. B. Callen 在 1960 年把热力学平衡条件假定为**最大熵原理**，即系统处于平衡态时其熵达到最大。最大熵原理与其它热力学平衡条件是一致的，只是从它出发讨论非平衡热力学会更方便。熵可以表达成一系列广延量 X_i（包含该系统的所有热力学信息）的正值连续可导函数

$$S \equiv S\left(X_i\right) \tag{4.1}$$

其中 i 既可以表示不同的热力学量，也可以表示不同的子系统。根据 X_i 演化的特征时间长短，可以分为慢变量和微观快变量，由不等式

$$\tau_{\mathrm{c}} \ll \tau_{\mathrm{r}} \tag{4.2}$$

刻画，其中 τ_{c} 代表微观快变量的特征演化时间，τ_{r} 代表慢变量的弛豫时间。

熵的全微分可以写成**吉布斯关系**

$$dS = \sum_i F_i dX_i \tag{4.3}$$

其中 F_i 是与 X_i 共轭的强度量，满足**状态方程**

$$F_i = \frac{\partial S}{\partial X_i} \tag{4.4}$$

例如，对于无化学反应的平衡态混合液体，熵表达为

$$S = S\left(U, V, N\right) \tag{4.5}$$

对应的吉布斯关系为

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{P}{T}\mathrm{d}V - \sum_i \frac{\mu_i}{T}\mathrm{d}N_i \tag{4.6}$$

和U,V,N_i共轭的强度量分别为$\frac{1}{T},\frac{P}{T},\frac{\mu_i}{T}$。

4.2. 亲和力与流

推动热力学系统产生非平衡的不可逆过程的热力学量称为**广义力**或者**亲和力**（affinities），对亲和力产生的系统响应称为流（fluxes）。

以只包含两个子系统的热力学系统为例。假设一个广延量X_i在两个子系统中的取值分别为$X_i^{(1)}$和$X_i^{(2)}$，则

$$X_i^{(1)} + X_i^{(2)} = X_i = \text{const.} \tag{4.7}$$

相应的熵

$$S = S_1\left(X_i^{(1)}\right) + S_2\left(X_i^{(2)}\right) \tag{4.8}$$

系统达到平衡的条件为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_i^{(1)}}\right)_{X_i} = \left(\frac{\partial\left(S_1+S_2\right)}{\partial X_i^{(1)}}\right)_{X_i} = \frac{\partial S_1}{\partial X_i^{(1)}} - \frac{\partial S_2}{\partial X_i^{(2)}} = F_i^{(1)} - F_i^{(2)} = 0 \tag{4.9}$$

单位长度下的亲和力

$$\Gamma_i = F_i^{(1)} - F_i^{(2)} \tag{4.10}$$

为零时系统达到平衡，当系统不平衡时亲和力导致系统通过一个不可逆的演化过程向平衡态演化。亲和力引起的流定义为

$$J_i = \frac{\mathrm{d}X_i^{(1)}}{\mathrm{d}t} \tag{4.11}$$

亲和力为零时共轭的流为零，不为零的亲和力导致共轭的流不为零。

熵产生（entropy production）是熵随时间的变化量：

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial X_i}\frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t} = \sum_i \Gamma_i J_i \tag{4.12}$$

4.3. 局域平衡假设

局域平衡假设：假设一个大的非平衡系统可以分成很多小系统，每个小系统相对于大系

统足够小，但是又大到足以作为热力学系统看待。热力学量在每个小系统里只有微小的变化，因此可以看作是均一的，但是在不同的小系统之间热力学量的值有较大的变化。

局域子系统的特征尺寸λ的大小选取可以根据子系统内粒子数目$N_\lambda=(N/V)\lambda^3$的相对涨落非常小$\delta N_\lambda/N_\lambda\ll 1$的原则。一个局域子系统会有能量和物质的输运。作用在局域子系统上的非平衡效应的梯度引起的变化应该小于平衡涨落，即对于热力学量A，外部梯度在λ距离内引起的变化ΔA要小于A的平衡涨落δA_{eq}：

$$\frac{\Delta A}{A}<\frac{\delta A_{\mathrm{eq}}}{A}<<1 \tag{4.13}$$

在$\mathbf{r}$处单位体积的局域熵记为$\sigma(\mathbf{r})$，广延量X_i的单位体积局域密度记为$\xi_i(\mathbf{r})$，质量密度记为$\rho(\mathbf{r})$。另外定义单位质量的熵$s(\mathbf{r})$和广延量$x_i(\mathbf{r})$，有关系

$$\begin{aligned}\sigma(\mathbf{r})&=\rho(\mathbf{r})s(\mathbf{r})\\ \xi_i(\mathbf{r})&=\rho(\mathbf{r})x_i(\mathbf{r})\end{aligned} \tag{4.14}$$

根据局域平衡假设，吉布斯关系在局域依然成立，有

$$\mathrm{d}S=\int \mathrm{d}\mathbf{r}\sum_i F_i(\mathbf{r})\mathrm{d}\xi_i(\mathbf{r}) \tag{4.15}$$

以及

$$\mathrm{d}(\rho s)=\sum_i F_i\mathrm{d}(\rho x_i) \tag{4.16}$$

局域强度量

$$F_i(\mathbf{r})=\frac{\partial\sigma(\mathbf{r})}{\partial\xi_i(\mathbf{r})}=\frac{\delta S}{\delta\xi_i(\mathbf{r})} \tag{4.17}$$

上式是局域的状态方程。还可以定义局域温度$T(\mathbf{r})$，局域压强$P(\mathbf{r})$和局域化学势$\mu_i(\mathbf{r})$。

4.4. 局域平衡的连续介质中的亲和力与流

考虑限制在体积为V，具有封闭面积Σ的连续介质宏观热力学系统。一个广延热力学量可以写成

$$A(t)=\int_V \rho(\mathbf{r},t)a(\mathbf{r},t)\mathrm{d}\mathbf{r} \tag{4.18}$$

其中$a(\mathbf{r},t)$是单位质量的$A(t)$。**全局均衡方程**为

$$\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t}+\int_{\Sigma}(\mathbf{J}_A\cdot\mathbf{n})\mathrm{d}\Sigma=\int_V\sigma_A\mathrm{d}\mathbf{r} \tag{4.19}$$

其中σ_A是A的源密度，$\mathbf{J}_A$是A的流密度。由格林公式，上式可以写成

$$\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t}+\int_V(\nabla\cdot\mathbf{J}_A)\mathrm{d}\Sigma=\int_V\sigma_A\mathrm{d}\mathbf{r} \tag{4.20}$$

对应的**局域均衡方程**为

$$\frac{\partial(\rho a)}{\partial t}+\nabla\cdot\mathbf{J}_A=\sigma_A \tag{4.21}$$

对于守恒的广延量X_i，$\sigma_{X_i}=0$，以上局域均衡公式退化为守恒的连续方程

$$\frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t}+\nabla\cdot\mathbf{J}_A=0 \tag{4.22}$$

熵的全局均衡方程为

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=-\int_{\Sigma}\mathbf{J}_S\cdot\mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma+\int_V\sigma_S\mathrm{d}\mathbf{r}=\frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{exch}}}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{int}}}{\mathrm{d}t} \tag{4.23}$$

其中

$$\frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{exch}}}{\mathrm{d}t}=-\int_{\Sigma}\mathbf{J}_S\cdot\mathbf{n}\mathrm{d}\Sigma \tag{4.24}$$

是系统和环境交换熵所产生的变化，而**熵产生**

$$\frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{int}}}{\mathrm{d}t}=\int_V\sigma_S\mathrm{d}\mathbf{r} \tag{4.25}$$

是系统内部的熵的变化。**不可逆现象**严格对应于正的熵产生，也称作**耗散现象**。

相应地，熵的局域均衡方程为

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t}+\nabla\cdot\mathbf{J}_S=\sigma_S \tag{4.26}$$

其中$\mathbf{J}_S$是熵流，$\sigma_S\geq 0$是熵源。

类似于式(4.16)，可以把熵流写作

$$\mathbf{J}_S=\sum_i F_i\mathbf{J}_i \tag{4.27}$$

其中$\mathbf{J}_i$是守恒的广延量X_i对应的流，从而

$$\nabla\cdot\mathbf{J}_S=\sum_i\nabla F_i\cdot\mathbf{J}_i+\sum_i F_i\nabla\cdot\mathbf{J}_i \tag{4.28}$$

另一方面，由式(4.16)有

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t}=\sum_i F_i\frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t} \tag{4.29}$$

所以式(4.26)成为

$$\sigma_S = \sum_i F_i \frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t} + \sum_i \nabla F_i \cdot \mathbf{J}_i + \sum_i F_i \nabla \cdot \mathbf{J}_i \tag{4.30}$$

因为守恒量 X_i 满足连续方程式(4.22)，上式成为

$$\sigma_S = \sum_i \nabla F_i \cdot \mathbf{J}_i \tag{4.31}$$

定义亲和力

$$\mathbf{\Gamma}_i \equiv \nabla F_i \tag{4.32}$$

最终得到熵源的表达式

$$\sigma_S = \sum_i \mathbf{\Gamma}_i \cdot \mathbf{J}_i \tag{4.33}$$

这一双线性表达式是熵源的通用形式，但是其维度可以变化。例如化学反应是标量过程，热和质量输运是矢量过程，而粘滞输运过程是张量过程。

对于只考虑能量流和粒子流的流体系统，熵流表达式(4.27)成为

$$\mathbf{J}_S = \frac{1}{T}\mathbf{J}_E - \sum_i \frac{\mu_i}{T}\mathbf{J}_{N_i} \tag{4.34}$$

从而熵源

$$\sigma_S = \mathbf{J}_E \cdot \nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \sum_i \mathbf{J}_{N_i} \cdot \nabla\left(-\frac{\mu_i}{T}\right) = -\frac{1}{T}\mathbf{J}_S \cdot \nabla T - \frac{1}{T}\sum_i J_{N_i} \cdot \nabla \mu_i \tag{4.35}$$

4.5. 线性响应

在局域平衡的连续介质中，流不仅取决于与它共轭的亲和力（直接效应），还取决于其它亲和力（间接效应），并且流的响应是局域和瞬时的（相应变量的时空变化足够缓慢），可以表示为

$$J_i(\mathbf{r},t) = J_i\left[\Gamma_1(\mathbf{r},t), \Gamma_2(\mathbf{r},t), \cdots\right] \tag{4.36}$$

近平衡条件下，对上式作泰勒展开并且只保留线性项：

$$J_i(\mathbf{r},t) = \sum_k L_{ik}\Gamma_k(\mathbf{r},t) \tag{4.37}$$

其中**运动系数**（kinetic coefficients）

$$L_{ik}(F_1, F_2, \cdots) = \frac{\partial J_i}{\partial \Gamma_k} \tag{4.38}$$

只取决于系统的热力学强度量（如压强或温度）在平衡态的值，并不取决于使系统处于非平衡的因素（如压强或温度的梯度）。由 L_{ik} 组成的**运动系数矩阵 $\mathbf{L}$** 刻画了该系统的线性响应。此时熵源

$$\sigma_S = \sum_{ik} L_{ik}\Gamma_i\Gamma_k \tag{4.39}$$

因为σ_S非负，$\mathbf{L}$的矩阵元必须满足条件

$$\begin{aligned} &L_{ii} \ge 0 \\ &L_{ii}L_{kk} \ge \frac{1}{4}\left(L_{ik}+L_{ki}\right)^2 \end{aligned} \tag{4.40}$$

当系统变量在时空中的变化比较快时，系统不满足局域平衡条件，则需要非局域和延迟的运动系数刻画系统。这一效应超出了不可逆过程的线性热力学的理论框架，需要用统计物理的线性响应理论进行描述。

4.6. 输运系数实例

实验中往往使用的是更具有直接物理意义的输运系数（transport coefficients）而非理论上定义的运动系数。不过输运系数与运动系数往往具有非常直接的联系。

4.6.1. 电导率

假设在单一温度下，对于电中性的带电粒子系统施加电场$\mathbf{E}=-\nabla\phi$，欧姆定律给出电流密度

$$\mathbf{J} = \underline{\sigma}\cdot\mathbf{E} \tag{4.41}$$

其中$\underline{\sigma}$是电导率张量。如果粒子电量为q，电流密度$\mathbf{J}$与粒子流$\mathbf{J}_N$之间有关系

$$\mathbf{J} = q\mathbf{J}_N \tag{4.42}$$

与$\mathbf{J}_N$共轭的亲和力为$\Gamma_N = \nabla\left(-\bar{\mu}/T\right)$，其中**电化学势**$\bar{\mu}\equiv\mu+q\phi$。

对于各向同性的介质，欧姆定律简化成

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} \tag{4.43}$$

其中σ是电导率。另一方面，由式(4.37)可知

$$J_N = L_{NN}\nabla\left(-\frac{\bar{\mu}}{T}\right) \tag{4.44}$$

对于均匀温度和均匀介质密度

$$\nabla\bar{\mu} = -q\mathbf{E} \tag{4.45}$$

所以有

$$\sigma = \frac{q^2}{T}L_{NN} \tag{4.46}$$

4.6.2. 扩散系数

当在流体中有一个外界扰动或者自发涨落时，粒子密度不均匀造成的梯度会引发粒子流

试图恢复粒子密度的均匀性，这就是物质的扩散现象。当梯度不太大时，粒子流$\mathbf{J}_N$和密度梯度∇n满足**菲克定律**（Fick’s law）：

$$\mathbf{J}_N = -\underline{D} \cdot \nabla n \tag{4.47}$$

其中$\underline{D}$是扩散张量。对于各向同性系统，有

$$\mathbf{J}_N = -D \nabla n \tag{4.48}$$

其中D是扩散系数。根据式(4.37)，有

$$\mathbf{J}_N = L_{NN} \nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right) \tag{4.49}$$

温度为常数时

$$\nabla \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T \nabla n \tag{4.50}$$

所以有

$$D = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T L_{NN} \tag{4.51}$$

4.6.3. 爱因斯坦关系

对于带电气体，比较式(4.46)和式(4.51)，可以得到

$$D = \sigma \frac{1}{q^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T \tag{4.52}$$

定义迁移率

$$\mu_{\mathrm{D}} \equiv \frac{\sigma}{nq} \tag{4.53}$$

可以得到

$$\frac{D}{\mu_{\mathrm{D}}} = \frac{n}{q} \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T \tag{4.54}$$

这个关系反映了内在涨落D和外在扰动μ_{D}之间的关系，是涨落－耗散定理的一种表现形式。

对于经典理想气体，

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{n} \tag{4.55}$$

其中 k_{B} 是玻尔兹曼因子，从而式(4.54)成为

$$\frac{D}{\mu_{\mathrm{D}}} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{q} \tag{4.56}$$

这就是**爱因斯坦关系**。

4.6.4. 绝缘固体的热导率

当不太大的温度梯度 ∇T 作用在一个绝缘固体上，会引起能量流

$$\mathbf{J}_E = -\underline{\kappa} \cdot \nabla T \tag{4.57}$$

其中 $\underline{\kappa}$ 是热导率张量，这就是**傅里叶定律**。对于各向同性的绝缘固体，有

$$\mathbf{J}_E = -\kappa \nabla T \tag{4.58}$$

由式(4.37)可知

$$J_E = L_{EE} \nabla\left(\frac{1}{T}\right) \tag{4.59}$$

因此有

$$\kappa = \frac{1}{T^2} L_{EE} \tag{4.60}$$

4.7. 倒易关系（reciprocity relations）

1931 年，昂萨格（Onsager）认为在所有输运和弛豫现象可以用线性关系正确描述的热力学系统中应该存在**倒易关系**，即运动系数的对称或者反对称关系。昂萨格倒易关系可以减少用实验测定的输运系数的数目。倒易关系存在的根源在于微观运动方程的时间反演对称性。

对于两个守恒广延量的密度 x_i 和 x_k 的昂萨格关系为

$$L_{ik} = L_{ki} \tag{4.61}$$

例如，对于具有温度梯度和电化学梯度的带电粒子系统，式(4.37)具体写作

$$
\begin{cases}
\mathbf{J}_N = L_{NN}\nabla\left(-\dfrac{\bar{\mu}}{T}\right) + L_{NE}\nabla\left(\dfrac{1}{T}\right) \\
\mathbf{J}_E = L_{EN}\nabla\left(-\dfrac{\bar{\mu}}{T}\right) + L_{EE}\nabla\left(\dfrac{1}{T}\right)
\end{cases} \tag{4.62}
$$

因为粒子和能量密度都是时间反演不变的，所以对于这个系统存在相应的昂萨格倒易关系

$$
L_{EN} = L_{NE} \tag{4.63}
$$

1945 年，喀什米尔（Casimir）对昂萨格倒易关系进行了扩展，给每个广延量加上了对应的符号，扩展后的昂萨格－喀什米尔关系为

$$
L_{ik} = \varepsilon_i \varepsilon_k L_{ki} \tag{4.64}
$$

当$\varepsilon_i \varepsilon_k = 1$时，说明$L_{ik}$对应于具有相同宇称的两个过程的耦合；当$\varepsilon_i \varepsilon_k = -1$时，说明$L_{ik}$对应于具有相反宇称的两个过程的耦合。

4.8. 倒易关系的验证

对于一个与热耦耦合的系统，系统内部熵的涨落δS_{int}的概率满足**爱因斯坦公式**

$$
w \sim \exp\left(\frac{\delta S_{\mathrm{int}}}{k_{\mathrm{B}}}\right) \tag{4.65}
$$

而$\delta S_{\mathrm{int}} = \delta S - \delta S_{\mathrm{exch}}$，其中$\delta S$是系统的熵涨落，$\delta S_{exch} = \sum_i F_i \delta X_i$是系统与热耦交换的熵涨落。因此系统内部熵涨落满足的概率与熵和其它广延量的涨落之间的关系

$$
w \sim \exp\left(\frac{\delta S}{k_{\mathrm{B}}} - \frac{1}{k_{\mathrm{B}}}\sum_i F_i \delta X_i\right) \tag{4.66}
$$

以下证明广延量X_i的涨落只和它共轭的强度量F_i的涨落有关联，而与其它强度量的涨落无关联，即

$$
\left\langle \delta X_i \Gamma_j \right\rangle = -k_{\mathrm{B}} \delta_{ij} \tag{4.67}
$$

其中亲和力$\Gamma_j \equiv \delta F_j$，$\langle \cdots \rangle$指以$w$为权重作平均。证明过程如下：

由式(4.66)可知

$$\frac{\partial w}{\partial F_i}=-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}}w\delta X_i \tag{4.68}$$

则

$$\left\langle \delta X_i\Gamma_j\right\rangle=\int w\delta X_i\delta F_j\prod_l d\left(\delta X_l\right)=-k_{\mathrm{B}}\int\frac{\partial w}{\partial F_i}\delta F_j\prod_l \mathrm{d}\left(\delta X_l\right) \tag{4.69}$$

另一方面，因为$\frac{\partial}{\partial F_i}\left\langle \delta F_j\right\rangle$是对涨落的期望值求导，必须为零，所以有

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial F_i}\left\langle \delta F_j\right\rangle=\frac{\partial}{\partial F_i}\int w\delta F_j\prod_l \mathrm{d}\left(\delta X_l\right)\\&=\int w\frac{\partial\delta F_j}{\partial F_i}\prod_l \mathrm{d}\left(\delta X_l\right)+\int\frac{\partial w}{\partial F_i}\delta F_j\prod_l \mathrm{d}\left(\delta X_l\right)=0\end{aligned} \tag{4.70}$$

因为F_i是平衡态的强度量，任何对平衡态的偏离都会导致它变小，所以有$\frac{\partial\delta F_j}{\partial F_i}=-\delta_{ij}$，代入上式得

$$\int\frac{\partial w}{\partial F_i}\delta F_j\prod_l \mathrm{d}\left(\delta X_l\right)=\delta_{ij} \tag{4.71}$$

上式代入式(4.69)，得到式(4.67)，得证。

考虑两个时间反演不变的广延量X_i和X_k，$\varepsilon_i=\varepsilon_k=1$，则有

$$\left\langle \delta X_i\delta X_k\left(\tau\right)\right\rangle=\left\langle \delta X_i\delta X_k\left(-\tau\right)\right\rangle \tag{4.72}$$

结合稳态的时间平移性质，可以得到

$$\left\langle \delta X_i\delta X_k\left(\tau\right)\right\rangle=\left\langle \delta X_i\left(\tau\right)\delta X_k\right\rangle \tag{4.73}$$

上式两边对τ求导：

$$\left\langle \delta X_i\delta\dot{X}_k\right\rangle=\left\langle \delta\dot{X}_i\delta X_k\right\rangle \tag{4.74}$$

由昂萨格回归假设：宏观扰动与微观涨落效果完全一样，有

$$\delta\dot{X}_i=\sum_j L_{ij}\Gamma_j,\quad \delta\dot{X}_k=\sum_j L_{kj}\Gamma_j \tag{4.75}$$

所以式(4.74)成为

$$\sum_j L_{kj}\left\langle \delta X_i \Gamma_j \right\rangle = \sum_j L_{ij}\left\langle \delta X_k \Gamma_j \right\rangle \tag{4.76}$$

由式(4.67)，得到昂萨格关系式(4.61)。

4.9. 最小熵产生定理

1945 年，普里高津（Prigogine）证明了在相对严格的假设下，非平衡稳态对应于最小熵产生。在局域平衡假设下，一个稳态系统的熵不随时间变化：

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{exch}}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{int}}}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{4.77}$$

系统内部的熵产生是非负的：

$$P_S \equiv \frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{int}}}{\mathrm{d}t} = \int_V \sigma_S \mathrm{d}V \geq 0 \tag{4.78}$$

由上两式可知

$$\frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{exch}}}{\mathrm{d}t} \leq 0 \tag{4.79}$$

所以，为了维持一个系统处于非平衡稳态，必须持续地从系统往外部输出熵。

可以证明，如果运动系数是常数而且满足倒易关系，并且施加于系统上的边界条件不随时间变化，则内部熵的变化满足条件：

$$\frac{\mathrm{dP}_S}{\mathrm{d}t} \leq 0 \tag{4.80}$$

由式(4.78)，可知熵产生的变化率最终会趋于零，此时系统处于熵产生最小的非平衡稳态，这就是**最小熵产生定理**。