

最小内熵变定理

朱振源 马芬荣

(中国科学院地理研究所,北京)

最小熵产生定理是线性非平衡态热力学的重要理论基础,已得到广泛应用。但应用于生命现象时,我们发现它不完全适用,需加以发展。

一、关于熵变概念和熵变公式

根据对热流、扩散、单向化学反应、可逆化学反应、光合与呼吸作用和植物个体生长发育等过程的分析,我们认为应引进熵吸收($d_a S$)和内熵变($d_i S$)概念,加上已有的熵产生($d_p S$)和熵流($d_e S$)概念,以便对宏观不可逆性和微观可逆性作出更合适的阐述。

众所周知,宏观不可逆性是微观可逆性在数量上不相等的结果。可逆性反映为熵产生(>0)和熵吸收(<0),不可逆性反映为内熵变,它是熵产生和熵吸收之和。对于非生命系统,熵产生总大于或等于熵吸收,结果内熵变大于或等于零,为净熵产生,但对于光合和呼吸作用等生命系统,熵产生不一定总大于或等于熵吸收,而可以小于熵吸收,结果内熵变小于零,为净熵吸收。

于是熵变公式可以写成

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (1.1)$$

$$d_i S = d_p S + d_a S, \quad (1.2)$$

$$d_p S > 0, \quad (1.3)$$

$$d_a S < 0. \quad (1.4)$$

可以将熵产生(或熵吸收、内熵变)逻辑地划分为热流、扩散和化学反应熵产生(或熵吸收、内熵变)等分量。对于许多系统,Prigogine的熵产生概念实际上是净熵产生,是熵产生超过熵吸收的部分,但他没有研究这种情形,也没有讨论相反的情形^[1]。

现在的熵变公式适用于更广泛的系统,且容易简化为孤立系统和封闭系统的熟悉的形式,对于开放系统,其具体形式可用Gibbs公式表示^[2],确切说可在局域平衡假设下应用该公式,然后通过广度量的可加性得到整个系统的熵变。

二、最小内熵变定理

光合作用和呼吸作用过程本质上是开放的可逆化学反应过程,但它又与一般的可逆反应不完全相同,如正、逆反应不完全在同一空间和时间内进行。略去各种细节,我们仅考虑光合作用(λ)和呼吸作用(φ)总反应系统,并假定系统处于力学平衡($dv/dt \approx 0$)和静止状态($v \approx 0$),同时不考虑粘性和外力场,于是可以写出系统的各项平衡方程:

本文1986年2月14日收到。

$$\rho \frac{\partial c_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sum_{j=\varphi}^{\lambda} \nu_{kj} J_j, \quad k=1, 2, \dots, n, \quad (2.1)$$

$$0 = \nabla p, \quad (2.2)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{J}_q, \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial s}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_q - \sum_{k=1}^n \mu_k \mathbf{J}_k}{T} \right) + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k \cdot \nabla \frac{\mu_k - \mu_n}{T} \\ & - \frac{1}{T} \sum_{j=\varphi}^{\lambda} J_j A_j. \end{aligned} \quad (2.4)$$

本文所用的符号除说明者外同文献[3].

(2.4) 式中, 第一项是熵通量, 其余各项组成内熵变强度, 是熵产生强度和熵吸收强度之和. 将内熵变强度对体积积分可得到内熵变率:

$$I = \int^V \left(\mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k \cdot \nabla \frac{\mu_k - \mu_n}{T} - \frac{1}{T} \sum_{j=\varphi}^{\lambda} J_j A_j \right) dV. \quad (2.5)$$

按文献[3]的推导, 可以证明在线性区最小内熵变态是系统的定态, 然而该定态并不如文献[1, 3]证明的那样总是稳定的, 因为上节已指出内熵变符号不定, 而内熵变的时间导数却有确定的负值:

$$\frac{\partial I}{\partial t} = -2 \int^V \frac{\rho}{T} \left\{ \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 + \sum_{k,i=1}^{n-1} \frac{\partial(\mu_k - \mu_n)}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} \frac{\partial c_k}{\partial t} \right\} dV \leq 0, \quad (2.6)$$

因此, 如果内熵变小于零, 该定态是不稳定的, 系统可以出现分支, 产生突变; 如果内熵变大于零, 该定态是渐近稳定的. 这种定态稳定性原理我们称为最小内熵变定理. 对于前人研究的系统, 内熵变就是熵(或净熵)产生, 本定理就变成最小熵(或净熵)产生定理, 所以, 最小熵产生定理是本定理的特例.

如果将(2.1)式改写成

$$\rho \frac{\partial c_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \nu_{k\varphi} J_\varphi + \nu_{k\lambda} J_\lambda, \quad k=1, 2, \dots, n, \quad (2.7)$$

那末由熵平衡方程可将熵产生强度和熵吸收强度分别列出

$$\sigma = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k \cdot \nabla \frac{\mu_k - \mu_n}{T} - \frac{1}{T} J_\varphi A_\varphi > 0, \quad (2.8)$$

$$\theta = -\frac{1}{T} J_\lambda A_\lambda < 0. \quad (2.9)$$

在(2.8)式中, 独立通量与热力学力之间的线性方程可以写成

$$\mathbf{J}_q = L_{q\varphi} \nabla \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{qk} \nabla \frac{\mu_k - \mu_n}{T}, \quad (2.10)$$

$$\mathbf{J}_i = L_{i\varphi} \nabla \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \nabla \frac{\mu_k - \mu_n}{T}, \quad i=1, 2, \dots, n-1, \quad (2.11)$$

$$J_\varphi = -l_{\varphi\varphi} \frac{A_\varphi}{T} - l_{\varphi\lambda} \frac{A_\lambda}{T}. \quad (2.12)$$

相应的昂色格关系是

$$L_{qk} = L_{kq}, \quad k = 1, 2, \dots, n-1, \quad (2.13)$$

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad i, k = 1, 2, \dots, n-1, \quad (2.14)$$

$$l_{\varphi\lambda} = l_{\lambda\varphi}. \quad (2.15)$$

将 (2.10)–(2.12) 式代入 (2.8) 式, 积分可得到熵产生率:

$$\begin{aligned} P = & \int^V \left\{ L_{qq} \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 - \sum_{k=1}^{n-1} (L_{qk} + L_{kq}) \nabla \frac{\mu_k - \mu_n}{T} \cdot \nabla \frac{1}{T} \right. \\ & + \sum_{i,k=1}^{n-1} L_{ik} \nabla \frac{\mu_k - \mu_n}{T} \cdot \nabla \frac{\mu_i - \mu_n}{T} + l_{\varphi\varphi} \left(\frac{A_\varphi}{T} \right)^2 \\ & \left. + l_{\varphi\lambda} \frac{A_\lambda}{T} \frac{A_\varphi}{T} \right\} dV > 0. \end{aligned} \quad (2.16)$$

按变分原理可导出系统的最小熵产生态为

$$\frac{\partial u}{\partial t} = 0, \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nu_{i\lambda} J_\lambda, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.18)$$

这证明最小熵产生态仅是系统的热平衡态, 即系统仅处于热平衡和力学平衡, 而没有达到化学平衡, 其化学组成随光合作用而变。

由熵产生的时间过程也可以证明这一点。将 (2.16) 式对时间求导, 并应用 (2.10)–(2.15) 式和下列热力学关系:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n-1} (h_i - h_n) \frac{\partial c_i}{\partial t}, \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\mu_k - \mu_n}{T} = - \frac{h_k - h_n}{T^2} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial(\mu_k - \mu_n)}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial t}. \quad (2.20)$$

最终可以得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} = & - \frac{2}{T} \int^V \left\{ \rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 + \sum_{k=1}^{n-1} \nu_{k\lambda} J_\lambda \frac{h_k - h_n}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \right. \\ & \left. - \sum_{k,i=1}^{n-1} \left(\nu_{k\lambda} J_\lambda - \rho \frac{\partial c_k}{\partial t} \right) \frac{\partial(\mu_k - \mu_n)}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} \right\} dV, \end{aligned} \quad (2.21)$$

(2.21) 式中, 第一项恒正, 第二项与光合作用引起的焓变有关, 第三项符号不定^[4], 且三项之和不能保证取确定的符号。

与 (2.9) 式相应的线性动力学方程和昂色格关系是

$$J_\lambda = -l_{\lambda\lambda} \frac{A_\lambda}{T} - l_{\lambda\varphi} \frac{A_\varphi}{T}, \quad (2.22)$$

$$l_{\lambda\varphi} = l_{\varphi\lambda}. \quad (2.15)$$

将 (2.22) 式代入 (2.9) 式, 积分可得熵吸收率:

$$Q = \int^V \left\{ l_{\lambda\lambda} \left(\frac{A_\lambda}{T} \right)^2 + l_{\lambda\varphi} \frac{A_\varphi}{T} \frac{A_\lambda}{T} \right\} dV < 0, \quad (2.23)$$

由变分原理可得出系统的最小熵吸收态:

$$\left(l_{11} \frac{A_1}{T} + l_{1q} \frac{A_q}{T}\right) v_{i1} = -v_{i1} J_1 = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.24)$$

上式表明最小熵吸收态是光合速率为零的状态, 而不是系统的定态。由熵吸收的时间变化同样可证明这点。

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{2}{T} \int^V \left\{ \sum_{k=1}^{n-1} v_{k1} J_1 \frac{h_k - h_n}{T} \frac{\partial T}{\partial t} - \sum_{k,i=1}^{n-1} v_{k1} J_1 \frac{\partial(\mu_k - \mu_n)}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} \right\} dV, \quad (2.25)$$

式中第一项与(2.21)式中第二项相同, 第二项符号不定^[4], 且两项之和不能保证取确定的符号。

将最小熵产生态与最小熵吸收态相加, 结果得到系统的定态, 即最小内熵变态, 将(2.16)式和(2.23)式相加就是(2.5)式, 将(2.21)式和(2.25)相加就是(2.6)式, 这样我们又得到了最小内熵变定理。这是十分自然的, 因为最小内熵变与最小熵产生和最小熵吸收之和等价, 所以本定理又称为最小熵产生和最小熵吸收迭加定理。

三、讨 论

如果将光合作用引起的熵变看成负熵流, 也不无一定道理, 同时负熵流与熵吸收对于系统是等效的。但是按负熵流观点, 内熵变方程中就只有熵产生项, 因此系统一定趋向稳定, 也就是说必然将植物个体生长发育的全过程(S型曲线过程)看成是渐近稳定过程。这与植物生理学的已知结果是不相适应的, 生理学揭示生长和发育是两个质上不同的过程, 在两个过程转变时植物自身产生反馈机制, 控制生长, 促进发育。该机制反映到系统的熵变上, 就是熵产生和熵吸收的数量关系发生变化。生长阶段、光合作用引起的熵吸收远超过呼吸作用产生的熵, 系统不稳定, 表现为个体生物量按指数式增长, 如果没有反馈控制, 个体生长就会象恶性肿瘤那样无止境地发展下去, 最后必将导致发育的破坏, 反过来毁灭生长本身。发育阶段呼吸作用引起的熵产生超过光合作用引起的熵吸收, 系统渐近稳定, 表现为个体生物量趋向最大值。所以我们认为植物个体生长系统是不稳定的, 而植物个体发育系统是渐近稳定的, 由生长进入发育是生长过程中植物体内产生了反馈机制导致系统产生突变而实现的。

参 考 文 献

- [1] Prigogine, I., *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, 3rd ed., 1967, 17, 75--83.
- [2] 傅鹰, 化学热力学导论, 科学出版社, 1963, 108.
- [3] S. R. 德格鲁脱, P. 梅休尔(陆全康译), 非平衡态热力学, 上海科学技术出版社, 1981, 8—43.
- [4] 朱振源、马芬荣, 自然杂志, 4(1981), 7: 554—555.