

不可逆过程中的变分原理*

丁 厚 昌

(江苏师范学院物理系)

普立高金和梅尔^[1]对各种简单的不可逆过程求得了拉格朗日函数:

$$L = \int \mathcal{L} d\tau,$$

其中 τ 为积分所遍及的体积, 并指出它具有以下的性质:

- 1) $L \geq 0$,
- 2) $\frac{dL}{dt} \leq 0$,
- 3) 在稳定的恒稳态时 L 为极小,
- 4) 在以下三个前提下 $L \sim \frac{d_i S}{dt}$,
 - i) 唯象定律是线性的,
 - ii) 昂塞格倒易关系成立,
 - iii) 唯象系数当作常量,

其中 $\frac{d_i S}{dt}$ 表示熵的增率. 这篇短文将应用变分原理于非恒稳的不可逆过程, 从而阐明唯象定律是拉格朗日函数在约束条件下具有极值这一原理的必然结果. 关于这一点在昂塞格^[2]和洛森^[3]的论文中已早指明, 本文仅就较繁复的交叉现象, 重行加以阐明, 并证明了在交叉现象中 $\frac{dL}{dt} \leq 0$ 这一关系.

1) 简单的不可逆过程

简单的不可逆过程如热传导和扩散等具有共同的规律, 我们可只从热传导这一特例来进行讨论. 对于非恒稳的热传导, 我们可假定在连续性方程

$$\operatorname{div} \mathbf{J}_u + \rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (1.1)$$

以及边界上热流 \mathbf{J}_u , 温度 T 和温度的变率 $\frac{\partial T}{\partial t}$ 有定值的条件下, 系统的 \mathcal{L} 满足

$$\delta \int \mathcal{L} d\tau = 0, \quad (1.2)$$

令 \mathcal{L} 取如下的形式

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2\sigma} J_u^2, \quad (1.3)$$

* 1960 年 8 月 8 日收到.

其中 σ 表示热导率, 则

$$\delta \left\{ \left\{ \frac{1}{2\sigma} J_u^2 + \lambda \left(\operatorname{div} \mathbf{J}_u + \rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} \right) \right\} d\tau = 0, \quad (1.4)$$

其中 λ 是拉格朗日乘子. 由(1.4)式可得尤拉-拉格朗日方程

$$\mathbf{J}_u = \sigma \nabla \lambda. \quad (1.5)$$

如果我们选取 λ 为 $-T$, 则上式变成

$$\mathbf{J}_u = -\sigma \nabla T, \quad (1.6)$$

这就是傅立叶的热传导方程. 这个方程是从拉格朗日函数在约束条件下取极值得出的, 这一点正类似于经典力学中的高斯定理.

2) 交叉现象

我们考虑热扩散作为交叉现象之例. 在这现象中, 我们须考虑能量及物质的守恒, 即

$$\operatorname{div} \mathbf{J}_u + \rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (2.1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{J}_k + \rho \frac{\partial C_k}{\partial t} = 0, \quad (2.2)$$

这里 \mathbf{J}_u 仍表示热流, \mathbf{J}_k 表示第 k 种物质的流量, $C_k = \frac{m_k}{m}$ 表示第 k 种物质的浓度 (m 为物质的总质量, m_k 为第 k 种物质的质量). 假定在上述条件下, 当边界上的热流 \mathbf{J}_u , 各种物质的流量 \mathbf{J}_k ($k = 1, 2, 3, \dots, n$), 温度 T , 浓度 C_k , 温度的变率 $\frac{\partial T}{\partial t}$ 和浓度的变率 $\frac{\partial C_k}{\partial t}$ 有定值时, 系统的 \mathcal{L} 满足(1.2)式, 则

$$\delta \left\{ \left\{ \mathcal{L} + \lambda_u \left(\operatorname{div} \mathbf{J}_u + \rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \sum_k \lambda_k \left(\operatorname{div} \mathbf{J}_k + \rho \frac{\partial C_k}{\partial t} \right) \right\} d\tau = 0, \quad (2.3)$$

其中 λ_u 及 λ_k 等都是拉格朗日乘子.

$$\text{令} \quad \mathcal{L} = \frac{1}{2} \left\{ g_{uu} J_u^2 + 2 \sum_i^n g_{ui} \mathbf{J}_u \cdot \mathbf{J}_i + \sum_{i,k}^n g_{ik} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_k \right\}, \quad (2.4)$$

其中 g 是常系数, 则从(2.3)式可得尤拉-拉格朗日方程组

$$\left. \begin{aligned} \nabla \lambda_u &= g_{uu} \mathbf{J}_u + \sum_k^n g_{uk} \mathbf{J}_k, \\ \nabla \lambda_i &= g_{ui} \mathbf{J}_u + \sum_k^n g_{ik} \mathbf{J}_k. \quad (i = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

令 $-\lambda_u = T$, $-\lambda_i = \frac{\mu_i(T, P, C_k) - \mu_0(T)}{T}$, 这里 $\mu_i(T, P, C_k)$ 表示第 i 种物质的化学势, $\mu_0(T)$ 的意义在以后所举的特例中可自明, 则(2.5)式可作为热扩散的唯象定律.

(2.5)式可改写为

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}_u &= L_{uu} \nabla \lambda_u + \sum_k^n L_{uk} \nabla \lambda_k, \\ \mathbf{J}_i &= L_{ui} \nabla \lambda_u + \sum_k^n L_{ik} \nabla \lambda_k, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

\mathcal{L} 可表为

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \left\{ L_{uu} (\nabla \lambda_u)^2 + 2 \sum_i L_{ui} (\nabla \lambda_u) \cdot (\nabla \lambda_i) + \sum_{i,k} L_{ik} (\nabla \lambda_i) \cdot (\nabla \lambda_k) \right\}, \quad (2.7)$$

其中 L_{uu} 等为 g 的逆矩阵元素。取拉格朗日函数 L 对时间的变率, 得

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial t} &= \int \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} d\tau = \int \left\{ \sum_{i=u,i} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda_i} \frac{\partial \lambda_i}{\partial t} + \sum_{i=u,i} \sum_k \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial x_k} \right)} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial x_k} \right) \right\} d\tau = \\ &= - \int \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial x_k} \right)} \frac{\partial \lambda_i}{\partial t} d\tau = \\ &= - \int \left[\frac{\partial \lambda_u}{\partial t} \operatorname{div} \mathbf{J}_u + \sum_i \frac{\partial \lambda_i}{\partial t} \operatorname{div} \mathbf{J}_i \right] d\tau, \end{aligned} \quad (2.8)$$

为了简单起见, 我们考虑理想溶液的情形, 则

$$\mu_i = \mu_0(T) + RT \ln C_i, \quad (2.9)$$

这里 $\mu_0(T)$ 是溶剂的化学势。因此

$$-\lambda_i = \frac{\mu_i(T, C_i) - \mu_0(T)}{T} = R \ln C_i, \quad (2.10)$$

于是,

$$\frac{\partial L}{\partial t} = - \int \left\{ \rho C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 + \sum_i \frac{\rho R}{C_i} \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right)^2 \right\} d\tau \leq 0, \quad (2.11)$$

本文初稿曾经乔登江同志指出谬误, 谨在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Prigogine, I.: "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes" (1954).
- [2] Onsager, L.: *Phys. Rev.* **37**, (1931) 405; **38**, (1931) 2265.
- [3] Philip Rosen: *J. Chem. Physics* **21**, (1953) 1220.