# 宏观物质系统热耗散的起源
# 与一般系统非平衡熵的定义

**梅 晓 春**

**（福州原创物理研究所）**

**内容摘要** 本章讨论带电粒子电磁推迟相互作用与热力学量的一般关系，证明可以将热耗散现象归结为带电粒子间的电磁推迟相互作用。在修正的刘维方程基础上通过将宏观热力学与统计力学相结合，从微观的角度给出一般系统热力学和统计力学非平衡熵的普遍形式。

## 1．电磁推迟相互作用与宏观物质系统的热耗散

设热力学系统中有 $N$ 个带电粒子，按（9.20）式系统的总推迟相互作用能密度为:

$$U\left(r_{ij},\vec{v}_i,\vec{a}_i,\dot{\vec{a}}_i\cdots\right)=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}U_{ij}=U_0\left(r_{ij}\right)+U_1\left(r_{ij},\vec{v}_i,\vec{a}_i,\dot{\vec{a}}_i\cdots\right) \tag{10.1}$$

其中：

$$U_0\left(r_{ij}\right)=\sum_{i<j}^{N}\frac{q_iq_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \tag{10.2}$$

为保守相互作用能，而：

$$U_1\left(r_{ij},\vec{v}_i,\vec{a}_i,\dot{\vec{a}}_i\cdots\right)=\sum_{i\neq j}^{N}\frac{q_iq_j}{8\pi\varepsilon_0 r_{ij}}\left\{\frac{\vec{v}_i\cdot\vec{v}_j}{c^2}-\frac{v_{jn}^2}{c^2}+\frac{a_{jn}r_{ij}}{2c^2}-\frac{\vec{v}_i\cdot\vec{a}_j}{c^3}-\frac{a_{jn}v_{jn}r_{ij}}{2c^3}-\frac{\dot{a}_{jn}r_{ij}^2}{6c^3}+\cdots\right\} \tag{10.3}$$

与粒子的速度加速度等有关，是耗散能。由此我们就将宏观系统的耗散能与微观粒子的推迟相互作用联系起来。再令 $T_i$ 为单个粒子的动能，$T$ 为系统的总动能，系统的总能量或总内能就可以写为（为简单起见暂时不考虑光子的能量）：

$$E'\left(r_{ij},\vec{v}_i,\vec{a}_i,\dot{\vec{a}}_i\cdots\right)=\sum_{i=1}^{N}T_i\left(\vec{v}_i\right)+U\left(r_{ij},\vec{v}_i,\vec{a}_i,\dot{\vec{a}}_i\cdots\right)$$

$$=T\left(\vec{v}_i\right)+U_0\left(r_{ij}\right)+U_1\left(r_{ij},\vec{v}_i,\vec{a}_i,\dot{\vec{a}}_i\cdots\right) \tag{10.4}$$

以下讨论推迟相互作用能与热力学量的关系。由于 $\vec{v}_i,\vec{a}_i,\dot{\vec{a}}_i$ 等量都是 $\vec{r}_i,t$ 的函数，上式实际上应写为：

$$E'\left(\vec{r}_i,\vec{r}_j,t\right)=T\left(\vec{r}_i,t\right)+U_0\left(\vec{r}_i,\vec{r}_j\right)+U_1\left(\vec{r}_i,\vec{r}_j,t\right) \tag{10.5}$$

若将求和改为积分，在上式中令 $\vec{r}_i\rightarrow\vec{r}$， $\vec{r}_j\rightarrow\vec{r}'$，系统的总内能量和内能密度就可以写为：

$$E(t)=\int E'\left(\vec{r},\vec{r}',t\right)d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \qquad E_m\left(\vec{r},t\right)=\int E'\left(\vec{r},\vec{r}',t\right)d^3\vec{r}' \tag{10.6}$$

而在平衡态热力学中，热力学第一定律或能量守恒定律写为：

$$dQ=dE+PdV=dE-\vec{F}\cdot d\vec{r} \tag{10.7}$$

式中$Q$是系统的总热量，$E$是总能量，$P$是压力，$V$是体积，$F$是外力。对于单组份系统，平衡熵的定义为：

$$TdS = dE + PdV = dQ \tag{10.8}$$

设系统的内能密度为$E_m(\bar{r},t)$，热量密度为$Q_m(\bar{r},t)$，外力密度为$\bar{F}_m(\bar{r},t)$，系统的总熵$S$，总内能$E$，总热量$Q$和总外力$F$就可以分别写为：

$$S(t) = \int S_m(\bar{r},t) d^3\bar{r} \qquad E(t) = \int E_m(\bar{r},t) d^3\bar{r} \tag{10.9}$$

$$Q(t) = \int Q_m(\bar{r},t) d^3\bar{r} \qquad \bar{F}(t) = \int \bar{F}_m(\bar{r},t) d^3\bar{r} \tag{10.10}$$

热力学第一定律和平衡熵的定义写成密度的形式就是：

$$dQ_m = dE_m - \bar{F}_m \cdot d\bar{r} \tag{10.11}$$

$$TdS_m = dQ_m = dE_m - \bar{F}_m \cdot d\bar{r} \tag{10.12}$$

从（10.9）式我们可以得到$dE$和$dE_m$，当外力$\bar{F}$和$\bar{F}_m$已知时，通过（10.10）和（10.11）可以求得热量$dQ$和热密度$dQ_m$与电磁推迟相互作用能的关系。在系统的平衡温度$T$已知时，通过（10.11）和（10.12）式，就可以确定平衡熵$dS$和$dS_m$的形式。

对于热力学系统，存在热耗散的过程总是不可逆的。按目前的理解，热现象的原因在于物质中原子分子的热运动。引起原子分子热运动的力被认为是保守力，而粒子在保守力作用下的运动是可逆的。但从宏观上存在热耗散过程总是不可逆的，这就产生了矛盾。由于原子分子由带电粒子组成，而微观带电粒子间的电磁相互作用应当用推迟相互作用来描述，所谓原子分子间碰撞等热运动只是微观粒子在电磁相互作用下的运动形式的简化描述。因此我们可以将热现象归结为电磁推迟相互作用，并在内能、热、熵函数与微观粒子的电磁推迟相互作用间建立联系，从而揭示热现象的本质。

## 2．一般系统非平衡熵的定义

虽然自上世纪以来平衡态热力理论已经非常成熟，但非平衡热力学的一般性理论却至今仍未能很好地建立。建立一般系统非平衡热力学的关键在于正确地定义非平衡熵，但这是个仍未很好解决的问题。目前虽然在一些特殊热力学系统的非平衡理论中已定义了非平衡态熵，如建立在局域平衡假设之上的不可逆热力学和广义热力学(19)，拓展不可逆的热力学(20)，理性热力学(21)等，都定义了各自的非平衡熵，但都不具有普遍意义。例如拓展的不可逆热力学是通过修正吉布斯公式来定义非平衡熵的，对于热传导过程，将非平衡熵定义为：

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{\bar{\alpha} \cdot d\bar{q}}{T} \approx \frac{dE}{T} - \frac{\tau\bar{q} \cdot d\bar{q}}{\lambda T_0^2} \tag{10.13}$$

其中$S$为单位体积的非平衡熵，$E$是单位体积的内能，$\bar{q}$是热流，$\lambda$热传导系数，$T_0$是平衡温度，$\tau$是热流的驰豫时间。对于粘性流动系统，将非平衡熵定义为：

$$dS = \frac{dE}{T} + \alpha_0 dp_1 + \frac{\overset{\Rightarrow}{\alpha_2} : d\overset{\Rightarrow}{p_2}}{T} \approx \frac{dE}{T} - \frac{\tau_1 p_1 dp_1}{\xi T_0} - \frac{\tau_2 \overset{\Rightarrow}{p_2} : d\overset{\Rightarrow}{p_2}}{2\zeta T} \tag{10.14}$$

其中$p_1$为粘滞压强，$\overset{\Rightarrow}{p_2}$为粘滞切胁强，$\xi$为体粘滞率，$\zeta$为切向粘滞率，$T_0$是平衡温度，$\tau_1$和$\tau_2$是

$p_1$和$\overset{\Rightarrow}{p_2}$的驰豫时间。这种非平衡熵定义的特点是，在表达式中都引入耗散流，因此能用它们描述不可逆的耗散过程。但以上两式定义的非平衡熵存在三个缺点，一是这类非平衡熵都是从宏观热力学的角度定义的，不是从微观运动的角度得到的，因此不是第一性的理论。二是对于这类非平衡熵的定义，耗散流都是人为加入的，且仅适用于某些特殊系统，都不具有普遍意义。三是事实上我们常常无法证明，按这种方式定义的非平衡熵满足熵增原理，因此难以认为它们是的真正意义上的非平衡熵。在其他形式的热力学中，非平衡熵定义也存在类似的问题，此处就不赘述。要真正解决非平衡熵的定义问题，就必须从微观运动或非平衡统计系统的角度出发，在第一性原理的基础上来定义非平衡熵。

至于非平衡统计理论，目前也定义了一些非平衡统计熵，如著名的波耳兹曼非平衡熵：

$$S = -k_B \int f\, ln\, f d^3\bar{r} d^3\bar{p} \tag{10.15}$$

这类非平衡熵是从微观运动的角度来定义的，它将非平衡熵与微观粒子几率分布函数相联系，并满足熵增原理。但这类非平衡熵也不具有普遍意义，如波耳兹曼非平衡熵仅合适于满足玻尔兹曼方程的稀薄气体。

以下我们证明考虑到带电粒子间电磁推迟相互作用引入非保守力后，在修正的刘维方程基础上，通过将宏观热力学与统计力学相结合，就可以定义一般系统的非平衡熵。在平衡态热力学中，热力学第二定律写为：

$$TdS \geq dQ = dE + PdV = dE - \bar{F} \cdot d\bar{r} \tag{10.16}$$

式中$Q$是系统的总热量，$E$是总能量，$P$是压力，$V$是体积，$F$是外力。其中等号相对于可逆过程，不等号相对于不可逆过程。因此对于不可逆的非平衡过程，我们引入待定函数$B(t)$，将上式改写为：

$$dS = \frac{1}{T} dQ + dB^2 = \frac{1}{T}\left(dE - \bar{F} \cdot d\bar{r}\right) + dB^2 \tag{10.17}$$

$$\Delta S = \int \frac{1}{T} dQ + \Delta B^2 = \int \frac{1}{T} dQ + B^2(t) - B^2(t_0) \tag{10.18}$$

以下我们会得到$B(t)$满足的微分积分方程，可令$t = t_0$时$B(t_0) = 0$做为解方程的初始条件。由于一般有$B(t > t_0) \neq 0$，只要$B(t)$是实数时，在任意时刻都可满足$B^2(t) - B^2(t_0) > 0$，上式就可以做为非平衡熵的普遍定义。将上式与（10.13）式比较，相应于取$B \sim i\tau q / \sqrt{2\lambda T_0^2}$。与（10.14）式比较，相应于取$B^2 = B_1^2 + B_2^2$，$B_1 \sim i\tau_1 p_1 / \sqrt{2\xi T_0}$，$B_1 \sim i\tau_2 p_2 / \sqrt{4\zeta T}$。由于此时$B(t)$是虚数，因此如果$B^2(t) > B^2(t_0)$，则（10.13）和（10.14）式能否做为非平衡熵的定义是值得考虑的。

以下我们通过热力学与统计力学相结合的方式来确定$B$函数的形式。令$d\Omega_k = d^3\bar{r}_k d^3\bar{p}_k$，按统计力学，任意一个物理量$A_N(\bar{r}_1 \cdots \bar{r}_N, \bar{p}_1 \cdots \bar{p}_N, t)$在相空间的统计平均可以写为：

$$A(t) = \int f(\bar{r}_1 \cdots \bar{r}_N, \bar{p}_1 \cdots \bar{p}_N, t) A_N(\bar{r}_1 \cdots \bar{r}_N, \bar{p}_1 \cdots \bar{p}_N, t) d\Omega_1 \cdots d\Omega_N$$

$$= \int f(\bar{r}, \bar{p}, t) A_p(\bar{r}, \bar{p}, t) d^3\bar{r} d^3\bar{p} = \int A_m(\bar{r}, \bar{p}, t) d^3\bar{r} \tag{10.19}$$

得：
$$A_m(\vec{r},t)=\int f(\vec{r},\vec{p},t)A_p(\vec{r},\vec{p},t)d^3\vec{p} \tag{10.20}$$

因此系统的总熵也可以写为：

$$S(t)=\int f_N(\vec{r}_1\cdots\vec{r}_N,\vec{p}_1\cdots\vec{p}_N,t)S_N(\vec{r}_1\cdots\vec{r}_N,\vec{p}_1\cdots\vec{p}_N,t)d\Omega_1\cdots d\Omega_N$$

$$=\int f(\vec{r},\vec{p},t)S_p(\vec{r},\vec{p},t)d^3\vec{r}d^3\vec{p}=\int S_m(\vec{r},\vec{p},t)d^3\vec{p} \tag{10.21}$$

其中 $S_N(\vec{r}_1\cdots\vec{r}_N,\vec{p}_1\cdots\vec{p}_N,t)$ 为 $6N$ 维相空间中非平衡统计熵密度。令 $S_1(\vec{r}_1,\vec{p}_1,t)=S_p(\vec{r},\vec{p},t)$ 为 6 维相空间中的非平衡统计熵密度，非平衡热力学熵密度 $S_m(\vec{r},t)$ 与 $S_p(\vec{r},\vec{p},t)$ 的关系可以写为：

$$S_m(\vec{r},t)=\int f(\vec{r},\vec{p},t)S_p(\vec{r},\vec{p},t)d^3\vec{p} \tag{10.22}$$

表明热力学熵密度是统计力学熵密度对几率分布函数在动量空间的统计平均。如对（9.15）式的波耳兹曼非平衡熵，我们有 $S_p(\vec{r},\vec{p},t)=-k\ln f(\vec{r},\vec{p},t)$。从热力学的角度，为了能确定热力学熵密度 $S_m(\vec{r},t)$，$T(\vec{r},t)$、$E_m(\vec{r},t)$、$Q_m(\vec{r},t)$ 和 $\vec{F}_m(\vec{r},t)$ 的函数形式必须是预先已知的。但从统计力学的角度，只要 $f(\vec{r},\vec{p},t)$ 和 $S_p(\vec{r},\vec{p},t)$ 已知，就能确定 $S_m(\vec{r},t)$。按此原则，也可以将待定函数 $B$ 写为：

$$B(t)=\int B_m(\vec{r},t)d^3\vec{r} \qquad B_m(\vec{r},t)=\int f(\vec{r},\vec{p},t)B_p(\vec{r},\vec{p},t)d^3\vec{p} \tag{10.23}$$

$$B^2(t)=\iint B_m(\vec{r}',t)B_m(\vec{r},t)d^3\vec{r}'d^3\vec{r}$$

$$=\iint\iint f(\vec{r}',\vec{p}',t)f(\vec{r},\vec{p},t)B_p(\vec{r}',\vec{p}',t)B_p(\vec{r},\vec{p},t)d^3\vec{r}'d^3\vec{p}'d^3\vec{r}d^3\vec{p} \tag{10.24}$$

令：

$$dS(t)=dS_i(t)+dS_e(t) \tag{10.25}$$

其中 $dS_i(t)$ 是系统内的熵产生，$dS_e(t)$ 是外部流入系统的熵。令 $\sigma_m(\vec{r},t)$ 为单位体积熵产生密度，$\vec{j}_m(\vec{r},t)$ 为单位体积熵流密度，有关系：

$$\frac{dS_i(t)}{dt}=\int\sigma_m(\vec{r},t)d^3\vec{r} \qquad \frac{dS_e(t)}{dt}=-\int\vec{j}_m(\vec{r},t)\cdot d\vec{\Sigma} \tag{10.26}$$

可得平衡方程：

$$\frac{\partial \mathrm{S_m}(\vec{r},t)}{\partial \mathrm{t}}+\nabla\cdot\vec{j}_m(\vec{r},t)=\sigma_m(\vec{r},t) \tag{10.27}$$

类似于局域平衡热力学的推导，按（10.17）式的定义，对单组份系统，熵流和熵产生密度可以写为：

$$\vec{j}_m=S_m\vec{V}+\frac{1}{\mathrm{T}}\vec{J}_m-\vec{V}\iiint f(\vec{r}',\vec{p}',t)f(\vec{r},\vec{p},t)B_p(\vec{r}',\vec{p}',t)B_p(\vec{r},\vec{p},t)d^3\vec{r}'d^3\vec{p}'d^3\vec{p} \tag{10.28}$$

$$\sigma_m=\vec{J}_m\cdot\nabla\frac{1}{T}-\frac{1}{T}\overset{\Rightarrow}{\Pi}_m:\nabla\vec{V}+\frac{\partial}{\partial t}\iiint f(\vec{r}',\vec{p}',t)f(\vec{r},\vec{p},t)B_p(\vec{r}',\vec{p}',t)B_p(\vec{r},\vec{p},t)d^3\vec{r}'d^3\vec{p}'d^3\vec{p}$$

$$-\nabla\cdot\vec{V}\iiint f(\vec{r}',\vec{p}',t)f(\vec{r},\vec{p},t)B_p(\vec{r}',\vec{p}',t)B_p(\vec{r},\vec{p},t)d^3\vec{r}'d^3\vec{p}'d^3\vec{p} \tag{10.29}$$

其中流体速度 $\vec{V}$ 与几率分布函数的关系为[18]：

$$\vec{V}(\vec{r},t)=\frac{N}{\rho_0 V_0}\int f_1(\vec{r},\vec{p},t)\vec{p}d^3\vec{p} \tag{10.30}$$

$\vec{J}_m=\vec{J}_k+\vec{J}_v$ 是热流密度，其中 $\vec{J}_k=\vec{J}_{k1}+\vec{J}_{k2}$ 由粒子的动能引起。令 $\vec{p}=\vec{p}_1$，有关系[18]：

$$\vec{J}_{k1}=\frac{N}{V_0}\int\frac{\vec{p}-m\vec{V}}{m}\frac{\left(\vec{p}-m\vec{V}\right)^2}{2m}f_1 d^3\vec{p} \tag{10.31}$$

$$\vec{J}_{k2}=\int_0^1 d\lambda\int\frac{\vec{r}_{12}''\vec{r}_{12}''\cdot\left(\vec{p}-m\vec{V}\right)}{2mr_{12}''}\frac{dU(r_{12}'')}{dr_{12}''}f_2\left(\vec{r}_1+(1-\lambda)\vec{r}_{12}'',\vec{p}_2,\vec{r}_1-\lambda\vec{r}_{12}'',\vec{p}_2,t\right)d^3\vec{r}_{12}''d^3\vec{p}d^3\vec{p}_2 \tag{10.32}$$

$\vec{J}_v=\vec{J}_{v1}+\vec{J}_{v2}$ 由粒子的势能引起，有：

$$\vec{J}_{v1}=\frac{1}{2}\left(\frac{N}{V_0}\right)^2\int\frac{\vec{p}-m\vec{V}}{m}U(r_{ij})f_2 d^3\vec{p}d^3\vec{r}_2 d^3\vec{p}_2 \tag{10.33}$$

$$\vec{J}_{v2}=-\int_0^1 d\lambda\int\frac{\vec{r}_{12}''\vec{r}_{12}''\cdot\left(\vec{p}-\vec{p}_2\right)}{4mr_{12}''}\frac{dU(r_{12}'')}{dr_{12}''}f_2\left[\vec{r}_1+(1-\lambda)\vec{r}_{12}'',\vec{p}_2,\vec{r}_1-\lambda\vec{r}_{12}'',\vec{p}_2,t\right]d^3\vec{r}_{12}''d^3\vec{p}d^3\vec{p}_2 \tag{10.34}$$

按（10.20）式的原则，可以将 $\vec{J}_m(\vec{r},t)$ 写为：

$$\vec{J}_m(\vec{r},t)=\int f(\vec{r},\vec{p},t)\vec{J}_p(\vec{r},\vec{p},t)d^3\vec{p} \tag{10.35}$$

粘滞应力张量 $\overset{\Rightarrow}{\Pi}=P\delta_{ij}+\varepsilon_{ij}$，其中压强 $P$ 一般是已知量，或在 $f$ 已知时可以从统计力学计算。$\varepsilon_{ij}$ 是粘滞张量，当 $f$ 已知时也可以用统计力学计算，因此 $\overset{\Rightarrow}{\Pi}$ 也可以视为已知量。而按前章讨论，$f_1$ 满足修正的 BBGKY 序列方程的第一个方程：

$$\frac{\partial f_1}{\partial t}+\frac{\vec{p}_1}{m}\cdot\nabla_{\vec{r}_1}f_1+\vec{F}_{e1}\cdot\nabla_{\vec{p}_1}f_1+N\int\vec{F}_{12}\cdot\nabla_{\vec{p}_1}f_2 d^3\vec{r}_2 d^3\vec{p}_2=-N\int\vec{F}_{12}'\cdot\nabla_{\vec{p}_1}f_2 d^3\vec{r}_2 d^3\vec{p}_2 \tag{10.36}$$

其中 $F_{e1}$ 是外力，$F_{12}$ 是保守力，$F_{12}'$ 是考虑到带电粒子间的电磁推迟相互作用而产生的，与粒子速度有关的非保守力。利用（10.36）式，从（10.22）式可得：

$$\frac{\partial S_m}{\partial t}=\int\left(\frac{\partial f}{\partial t}S_p+f\frac{\partial S_p}{\partial t}\right)d^3\vec{p}=\int\left(-S_p\frac{\vec{p}}{m}\cdot\nabla_{\vec{r}}f+S_pK+f\frac{\partial S_p}{\partial t}\right)d^3\vec{p}$$

$$=\int\left[-\nabla_{\vec{r}}\cdot\left(S_p\frac{\vec{p}}{m}f\right)+f\frac{\vec{p}}{m}\cdot\nabla_{\vec{r}}S_p+S_pK+f\frac{\partial S_p}{\partial t}\right]d^3\vec{p} \tag{10.37}$$

其中：

$$K=-\vec{F}_{e1}\cdot\nabla_{\vec{p}_1}f-N\int\left(\vec{F}_{12}+\vec{F}_{12}'\right)\cdot\nabla_{\vec{p}_1}f_2 d^3\vec{r}_2 d^3\vec{p}_2 \tag{10.38}$$

若不考虑到洛伦兹力的推迟效应，则 $\vec{F}_{12}'=0$。由于不含有非保守力，不能描写耗散现象，此时的（10.37）式实际上只能用来描写可逆的平衡态。考虑到洛伦兹力推迟力效应后 $\vec{F}_{12}'=0$，就可以用来描写一般的不可逆非平衡态。令 $f=f_1$，与（10.27）式比较，可得：

$$\vec{j}_m = \int f \frac{\vec{p}}{m} S_p d^3\vec{p} \qquad\qquad \sigma_m = \int\left( f\frac{\vec{p}}{m}\cdot\nabla_{\vec{r}} S_p + S_p K + f\frac{\partial S_p}{\partial t}\right) d^3\vec{p} \tag{10.39}$$

再利用（10.28）和（10.29）式，得：

$$S_m\vec{V} + \frac{1}{T}\vec{J}_m - \vec{V}\iiint f(\vec{r}',\vec{p}',t) f(\vec{r},\vec{p},t) B_p(\vec{r}',\vec{p}',t) B_p(\vec{r},\vec{p},t) d^3\vec{r}' d^3\vec{p}' d^3\vec{p} = \int f\frac{\vec{p}}{m} S_p d^3\vec{p} \tag{10.40}$$

$$\vec{J}_m\cdot\nabla\frac{1}{T} - \frac{1}{T}\vec{\vec{\Pi}}:\nabla\vec{V} + \frac{\partial}{\partial t}\iiint f(\vec{r}',\vec{p}',t) f(\vec{r},\vec{p},t) B_p(\vec{r}',\vec{p}',t) B_p(\vec{r},\vec{p},t) d^3\vec{r}' d^3\vec{p}' d^3\vec{p}$$

$$-\nabla\cdot\vec{V}\iiint f(\vec{r}',\vec{p}',t) f(\vec{r},\vec{p},t) B_p(\vec{r}',\vec{p}',t) B_p(\vec{r},\vec{p},t) d^3\vec{r}' d^3\vec{p}' d^3\vec{p}$$

$$= \int\left( f\frac{\vec{p}}{m}\cdot\nabla_{\vec{r}} S_p + S_p K + f\frac{\partial S_p}{\partial t}\right) d^3\vec{p} \tag{10.41}$$

将（10.22），（10.24）和（10.35）式代入（10.40）式，由于$T(\vec{r},t)$和$\vec{V}(\vec{r},t)$的函数形式中不含 $\vec{p}$，可以移入积分号内，约去对 $d^3\vec{p}$ 的积分后，就得到 6 维相空间统计力学非平衡熵的形式：

$$S_p(\vec{r},\vec{p},t) = A(\vec{r},\vec{p},t) - C(\vec{r},\vec{p},t) f(\vec{r},\vec{p},t) B_p(\vec{r},\vec{p},t) \iint f(\vec{r},\vec{p},t) B_p(\vec{r},\vec{p},t) d^3\vec{r} d^3\vec{p} \tag{10.42}$$

$$A(\vec{r},\vec{p},t) = \frac{m(\vec{p}-m\vec{V})\cdot\vec{J}_p}{T(\vec{p}-m\vec{V})^2} \qquad\qquad C(\vec{r},\vec{p},t) = \frac{m(\vec{p}-m\vec{V})\cdot\vec{V}}{(\vec{p}-m\vec{V})^2} \tag{10.43}$$

将（10.42）式代入（10.41）式，就得到：

$$(1+Cf)\frac{\partial}{\partial t}\left[fB_p\iint fB_p d^3\vec{r} d^3\vec{p}\right] + \left( f\frac{\partial C}{\partial t} - \nabla\cdot\vec{V} + KC + \frac{f}{m}\vec{p}\cdot\nabla C\right)$$

$$\times fB_p\iint fB_p d^3\vec{r} d^3\vec{p} + \frac{Cf}{m}\vec{p}\cdot\nabla\left[fB_p\iint fB_p d^3\vec{r} d^3\vec{p}\right]$$

$$-f\frac{\partial A}{\partial t} - \frac{f}{m}\vec{p}\cdot\nabla A - KA + f\vec{J}_p\cdot\nabla\frac{1}{T} - \frac{N}{T\rho_0 V_0}\vec{\vec{\Pi}}:\vec{p}\nabla f = 0 \tag{10.44}$$

上式与波耳兹曼方程类似，是关于 $B_p$ 函数的积分微分方程。通过解 BGKY 序列方程，知道几率分布函数 $f$ 的形式后，从（10.44）式我们在原则上就可以求出 $B_p$ 函数的形式。由于 $B_p$ 是 $f$ 的泛函，按这种方式求出的非平衡熵就仅依赖于微观系统的几率分布，是从第一性原理出发得到的结果，具有普遍的意义。$B_p$ 函数的形式还取决于其初始条件，我们可以令 $B_p(t_0)=0$，就有 $B(t_0)=0$。由于一般情况下我们有 $B_p(t>0)\neq 0$，就有 $B_m(t>0)\neq 0$ 和 $B(t>0)\neq 0$。若 $B_p(t)$ 是实数，对于一般非平衡系统的非绝热演化过程，按（10.18）式就有：

$$\varDelta S > \int\frac{1}{T}dQ \tag{10.45}$$

从而满足热力学非平衡非绝热过程熵增的要求（对于孤立系统 $dQ=0$，对于非孤立系统 $dQ\neq 0$）。

对于孤立系统的演化过程，（10.36）式中外力 $\vec{F}_{e1}=0$。设孤立系统在 $t\to\infty$ 时达到平衡，具有平衡温度 $T=T_0=$常数。由于达到平衡态时相空间任意点的熵流和熵产生必须为零，即有 $\vec{j}_m=0$，$\sigma_m=0$。按（10.28）和（10.29）式，孤立系统达到平衡态时满足的条件为：

$$S_m\vec{V}+\frac{1}{T_0}\vec{J}_m-\vec{V}\iiint f\left(\vec{r}',\vec{p}',t\right)f\left(\vec{r},\vec{p},t\right)B_p\left(\vec{r}',\vec{p}',t\right)B_p\left(\vec{r},\vec{p},t\right)d^3\vec{r}'d^3\vec{p}'d^3\vec{p}=0 \qquad (10.46)$$

$$-\frac{1}{T_0}\vec{\vec{\Pi}}_m:\nabla\vec{V}+\frac{\partial}{\partial t}\iiint f\left(\vec{r}',\vec{p}',t\right)f\left(\vec{r},\vec{p},t\right)B_p\left(\vec{r}',\vec{p}',t\right)B_p\left(\vec{r},\vec{p},t\right)d^3\vec{r}'d^3\vec{p}'d^3\vec{p}$$

$$-\nabla\cdot\vec{V}\iiint f\left(\vec{r}',\vec{p}',t\right)f\left(\vec{r},\vec{p},t\right)B_p\left(\vec{r}',\vec{p}',t\right)B_p\left(\vec{r},\vec{p},t\right)d^3\vec{r}'d^3\vec{p}'d^3\vec{p}=0 \qquad (10.47)$$

从以上两式可以确定达到新平衡态时的 $S_m(\vec{r},t\to\infty)$ 和 $B_m(\vec{r},t\to\infty)$ 以及 $S(t\to\infty)$ 和 $B(t\to\infty)$。一般有 $B(t\to\infty)\neq 0$，故 $B^2(t\to\infty)-B^2(t_0)>0$，从而得到 $\Delta S>0$，同样可以满足热力学绝热过程熵增的要求。以上讨论的是单组分的情况，对于多组分的情况，也可以按以上原则给出非平衡熵的定义，在此就不赘述。

应当注意我们是将 $\vec{j}_m=0$ 和 $\sigma_m=0$ 作为平衡态的基本条件的，这与平衡态的定义是一致的，平衡态的基本要求是系统内没有宏观流，熵增为零。从这里也可以看出现有局域平衡理论存在的问题。建立在局域平衡假设之上的不可逆热力学认为可以将系统分成若干元胞，每个元胞都可以近似地看成处于平衡态，并定义相应的局域平衡熵。而在现有的局域平衡理论中，我们实际上认为任意时刻对每个元胞都有 $\vec{j}_m\neq 0$ 和 $\sigma_m\neq 0$，即在每个局域平衡元胞内，任意时刻的熵流和熵产生不为零。然后在此基础上讨论广义力和流的线性关系，讨论最小熵产生原理等。然而若每个元胞内的熵增和熵流不为零，怎么可以认为它们处于局域平衡状态呢？所谓局域平衡实际上是一个很含糊的假设，我们即无法明确确定局域平衡元胞的体积的大小，也无法描述两个相邻的局域平衡元胞间的过渡，因为局域平衡系统中两个相邻的元胞又应该是不平衡的。局域平衡概念在理论处理和逻辑上都会造成困难，它实际上是没有必要的，我们有平衡和非平衡这两个概念就已足够了。按上文方式通过平衡条件的限制，我们就可以将非平衡系统直接过渡到平衡系统，将非平衡熵直接过渡到平衡熵，不必要再引入局域平衡的概念。

## 参考文献


19. De Groot and Mazur, Nonequilibrium Thermodynamics (1962). P.Glansdorff and I.Prigogine, Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations, (1971).
20. S.Simons, J.phys. A: Math., Nucl. Gen., 6,1934 (1973). G.Lebon, et al., J.phys. A, 13(1980), 275.D.Jou, J.Casas-Vazquez, G.Lebon, Rep. Prog. Phys. 51 1105(1988).
21. C.Trusdell, Rational Thermodynamics, (1969). B.p.Coleman, J.Chem. Phys., 47, 597 (1967). W.Noll, Arch. Rational Mech. Anal., 17, 85(1973).