

## ЛЕКЦИЯ №27

### ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

#### Основные понятия: кинетические потоки [1].

1. Всякий необратимый процесс вызывается внешними условиями, в которых состояние тела оказывается неравновесным. Если течение процесса со временем не изменяется, то процесс называется стационарным. В противном случае процесс называется нестационарным.

Стационарные необратимые процессы возможны только в стационарных внешних условиях. Таким процессом является, например, установившийся теплообмен в газе, помещенном между пластинами, нагретыми до разных, но постоянных во времени температур. Подчеркнем, что при стационарных необратимых процессах одна величина все же со временем изменяется. Ею является энтропия, возрастание которой обусловлено вторым началом термодинамики. *При любом, даже стационарном, но необратимом процессе всякое тело непрерывно производит энтропию.*

Нестационарные необратимые процессы могут протекать как в стационарных, так и нестационарных внешних условиях. В стационарных внешних условиях нестационарный необратимый процесс развивается в том случае, если начальное состояние тела не является стационарным, соответствующим данным условиям.

Приведем пример. Допустим, что между пластинами, о которых мы уже говорили выше, помещается газ, в начальный момент одинаково разогретый по всему объему. Такое состояние газа не является стационарным в данных условиях. В результате теплового движения в такой системе развивается необратимый процесс теплообмена, который протекает в два этапа. На первом этапе теплообмен носит нестационарный характер. При этом происходит перераспределение энергии таким образом, что в результате возникает стационарное состояние: в объеме газа температура плавно меняется и у каждой пластины ее значение совпадает с температурой пластины. На втором этапе процесс теплообмена продолжается, но он уже является стационарным.

В любой термодинамически изолированной системе необратимые процессы всегда нестационарны. Они возможны только в том случае, если начальное состояние системы не является равновесным, и направлены на установление этого состояния.

“Привычный” нам раздел физики, изучающий необратимые процессы, называется *физической кинетикой*, а сами эти процессы часто называют *кинетическими*.

Свойства каждого кинетического процесса определяются внешними условиями, в которых находится вещество, и зависят от внутренних свойств вещества. Особенно важной является зависимость от закона действия сил между частицами вещества. Поэтому изучение кинетических процессов позволяет получить дополнительные сведения о силах взаимодействия между частицами вещества.

Каждый кинетический процесс приводит хотя бы к одному из явлений переноса, которые называются *диффузией, теплопроводностью, вязкостью, электропроводностью*.

*Диффузия (перенос вещества), теплопроводность (перенос энергии в форме тепла), вязкость (перенос импульса) являются необратимыми процессами, возникающими самопроизвольно вследствие теплового движения при отклонении вещества от равновесного состояния. Это отклонение должно выражаться, соответственно, в неоднородном распределении вещества, его температуры, в различии скоростей движения макроскопических частей среды.*

Подчеркнем, что в чистом виде, т. е. как следствие исключительно лишь одного теплового движения, эти процессы наблюдаются только при отсутствии принудительного перемешивания среды.

Отметим, что под диффузией обычно понимают взаимопроникновение вещества в различных смесях. Примером диффузии является процесс рассасывания вещества окрашенной жидкости в чистой воде. Специфическим случаем диффузии является *самодиффузия*, т. е. перемешивание молекул одного сорта. Для наблюдения этого процесса часть молекул необходимо каким-то способом пометить. Существует только один такой способ: включить в часть молекул меченые атомы, включающие ядра другого изотопа. Так, если в обычную воду  $H_2O$  капнуть каплю сверхтяжелой воды  $T_2O$  (или наполовину сверхтяжелой ТНО), где Т – тритий - сверхтяжелый изотоп водорода, то начнется самодиффузия воды. Процесс рассасывания можно наблюдать, регистрируя радиоактивное излучение атомов трития.

2. Чаще всего встречаются неравновесные состояния, достаточно близкие к состоянию теплового равновесия. Их называют *состояниями локального равновесия*.

*В состоянии локального равновесия вещество каждой малой части тела находится в состоянии теплового равновесия, однако равновесия между различными частями еще нет. В связи с этим состояние теплового равновесия тела называют также состоянием полного равновесия.*

Причина возникновения локально равновесных состояний состоит в том, что при стремлении к равновесному состоянию последнее быстрее достигается в областях с относительно небольшим числом частиц (легче “уравнять шансы” среди небольшого числа частиц, чем у всех частиц сразу!). Напомним, что оценка малости должна производиться только по сравнению с полным числом частиц тела. По значению малое число частиц должно оставаться макроскопическим, чтобы к малой части тела можно было применять макроскопическое понятие состояния теплового равновесия.

Описание кинетических процессов, протекающих в условиях локального равновесия, дается в разделе физической кинетики, который называется *термодинамикой необратимых процессов*,

*Законы термодинамики необратимых процессов применимы во всех случаях, когда любая неоднородность, обусловленная неравновесностью состояния, имеет размер, намного превышающий характерный размер микроскопического строения вещества (средний свободный пробег для газов, среднее расстояние между ближайшими частицами для жидкостей и твердых тел).*

Для описания состояний локального равновесия используются те же величины, что и для описания состояний полного равновесия. Однако эти величины

- а) определяются для каждой точки тела, т. е. являются локальными;
- б) могут изменяться со временем;
- в) характеризуют свойства тела только совместно с дополнительными величинами, получившими названия *кинетических потоков*.

Законы термодинамики необратимых процессов допускают локальную формулировку благодаря свойству аддитивности ряда характеризующих вещество величин. Таковы, например, *количество вещества, его внутренняя энергия, импульс, энтропия*. Упомянем среди них и *электрический заряд*. Аддитивность позволяет определять значения этих величин для каждого малого (но макроскопического) участка вещества и, следовательно, описывать их распределение по различным участкам, что как раз и необходимо для выявления свойств состояний локального равновесия. Локальные значения каждой аддитивной величины определяются ее *плотностью*, т. е. соответствующим количеством, приходящимся в данный момент времени *на единичный объем вещества* в данном месте. Например, плотностью энтропии является то ее количество, которым в данный момент времени обладает единичный объем вещества в интересующем нас месте.

Кинетические потоки являются величинами, дающими количественную оценку переноса той или иной величины.

Потоки диффузии, тепла и энтропии являются векторами. Они указывают, в каком направлении осуществляется перенос вещества, энергии и энтропии. По абсолютному значению каждый из этих векторов равен, соответственно, количеству вещества, энергии и энтропии, которое в единицу времени переносится через единичную площадку, ориентированную перпендикулярно направлению переноса.

Поток импульса — величина более сложной геометрической природы, ибо он связан сразу с двумя направлениями: направлением импульса и направлением его переноса. Поток импульса является тензором и определяется как полный импульс, переносимый в единицу времени через единичную площадку, ориентированную перпендикулярно направлению переноса.

Все плотности, так же как и все потоки, имеют общее в размерности. Любая плотность измеряется отношением единицы измерения данного количества к  $1 \text{ м}^3$ . Любой поток измеряется отношением единицы измерения количества переносимой величины к  $1 \text{ м}^2 \cdot 1 \text{ сек}$ . Например, плотность энергии измеряется в  $\text{Дж}/\text{м}^3$ , а поток тепла—в  $\text{Дж}/\text{м}^2 \cdot \text{сек}$  или во внесистемных единицах  $\text{кал}/\text{м}^2 \cdot \text{сек}$ . Плотность вещества измеряется либо в  $1/\text{м}^3$  (плотность числа частиц), либо в  $\text{кг}/\text{м}^3$  (плотность массы). Поток диффузии измеряется в  $1/\text{м}^2 \cdot \text{сек}$ ,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{сек}$ .

Учитывая общность в размерности, а также в характере связей изменения во времени плотностей с соответствующими потоками (мы в этом вскоре убедимся), целесообразно ввести единую систему обозначений. Мы будем обозначать плотности через  $\rho$ , а потоки буквой  $j$ . В тех случаях, в которых потребуется конкретизация, какие же именно плотности и потоки рассматриваются, мы будем это делать с помощью верхнего индекса у  $\rho$  и  $j$ . Этот индекс будет буквенным обозначением соответствующей величины. Например, плотности энергии и энтропии и, соответственно, потоки тепла и энтропии будут выглядеть так:  $\rho^{(E)}$ ,  $\rho^{(S)}$  и  $j^{(E)}$ ,  $j^{(S)}$ . У этого правила будет только одно исключение: поскольку плотность вещества ранее обозначалась через  $n$ , то и теперь мы сохраним за ней это обозначение. Поток диффузии будет обозначаться через  $j^{(n)}$ .

Отметим, наконец, что в условиях локального равновесия по аддитивным величинам определяются локальные значения других величин, не обладающих этим свойством. Например, локальное значение температуры вводится так. В момент времени  $t$  рассмотрим малый участок вещества, сконцентрированный около точки с радиус-вектором  $r$  и занимающий неизменный объем  $dV$ . Внутренняя энергия, энтропия

этого вещества, а также малые изменения указанных величин будут, соответственно, равны

$$\rho^{(E)}(\mathbf{r}, t) dV, \rho^{(S)}(\mathbf{r}, t) dV \text{ и } d\rho^{(E)}(\mathbf{r}, t) dV, d\rho^{(S)}(\mathbf{r}, t) dV.$$

Здесь плотности энергии и энтропии берутся в данном месте, т.е. в точке  $\mathbf{r}$ , и в данный момент времени  $t$ . В состоянии локального равновесия к каждому малому участку вещества применимо первое начало термодинамики в форме ( $\delta Q = T \cdot dS$ ). Учитывая неизменность объема вещества, получаем:

$$d\rho^{(E)}(\mathbf{r}, t) dV = T d\rho^{(S)}(\mathbf{r}, t) dV,$$

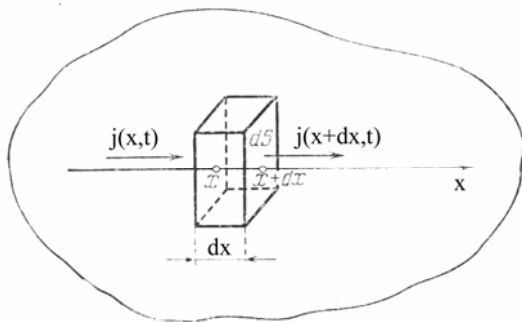
где  $T = T(\mathbf{r}, t)$  — температура данного участка вещества. Мы видим, что

$$T(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \rho^{(E)}(\bar{\mathbf{r}}, t)}{\partial \rho^{(S)}(\bar{\mathbf{r}}, t)}.$$

Это как раз и есть локальное (в точке  $\mathbf{r}$ ) значение температуры в момент времени  $t$ . Если состояния частиц вещества можно описывать классическим образом, то в этом случае температура  $T(\mathbf{r}, t)$  пропорциональна средней кинетической энергии частиц в малом объеме, расположенном у точки  $\mathbf{r}$ .

3. Рассмотрим, от чего зависит изменение во времени плотности  $\rho$  любой из аддитивных величин. Для простоты ограничимся одномерными явлениями переноса. При этом в каждом случае будем выбирать систему отсчета так, чтобы ее ось  $x$  была ориентирована в направлении переноса. Тогда поток будет иметь отличной от нуля только  $x$ -компоненту, которую, следуя избранной ранее системе обозначений, мы будем записывать через  $j$ . Кроме того,  $\rho$  и  $j$  будут зависеть только от  $x$  и  $t$ .

Выделим участок вещества в виде бесконечно малого параллелепипеда. Пусть площадь каждой его боковой грани, перпендикулярной оси  $x$ , равна  $dS$ , а левая грань проходит через точку  $x$  (рис. 27.1); толщина параллелепипеда равна  $dx$ .



Этот момент времени  $t$  мерой свойства, описываемого  $\rho$ , в этом объеме равно  $\rho(x, t) dx dS$ . Здесь  $dx \cdot dS$  — объем параллелепипеда. Энергия, заключенная в том же объеме, равна  $\rho^{(E)}(x, t) dx dS$  и т. д. Скорость изменения количества  $\rho(x, t) dx dS$  равна

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho(x, t) dx dS] = \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} dx dS.$$

В общем случае это изменение происходит по двум причинам. Во-первых, оно вызывается переносом свойства, описываемого плотностью  $\rho$ . Так, при  $j > 0$  в единицу времени после момента  $t$  за счет переноса через левую грань количество  $\rho(x, t) dx dS$  увеличивается на величину  $j(x, t) dS$ , а в результате переноса через правую грань уменьшается на величину  $j(x+dx, t) dS$ . Суммарное изменение будет равно

$$[j(x, t) - j(x+dx, t)] dS = -\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} dx dS.$$

Во-вторых, в системе может действовать источник. Например, вещество может впрыскиваться извне или каким-то образом удаляться из системы, извне за счет работы может подводиться энергия или, наоборот, может осуществляться ее отвод из системы. Источник может быть обусловлен внутренними причинами. Именно таким является источник энтропии. Он действует в любом неравновесном состоянии и своим существованием обязан фундаментальному закону природы - второму началу термодинамики. Внутренний источник всегда имеется в системе, в которой рождаются частицы, например, вследствие ядерных превращений.

Пусть в результате действия источника плотность  $\rho(x, t)$  изменяется в единицу времени на  $\sigma(x, t)$ . При  $\sigma > 0$  источник называется положительным, а при  $\sigma < 0$  — отрицательным. В первом случае он заставляет  $\rho$  увеличиваться, а во втором — уменьшаться. При действии источника количество  $\rho(x, t) dx dS$  в единицу времени изменится на  $\sigma(x, t) dx dS$  сверх изменения, обусловленного переносом. Составляя теперь уравнение баланса и сокращая на объем  $dx dS$ , получаем:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} + \sigma(x, t). \quad (27.1)$$

Конечно же, особый интерес представляет источник энтропии. Покажем на примере, что этот источник действительно функционирует при отклонении от равновесного состояния. Рассмотрим теплопроводность. В этом случае объем каждого участка вещества следует считать неизменным. Изменяются только внутренняя энергия, энтропия и, как следствие этого, температура. Ранее мы уже определили, как связаны между собой эти величины. Для одномерного случая  $d\rho^{(S)}(x, t) = d\rho^{(E)}(x, t)/T(x, t)$ . Отсюда следует, что

$$\frac{\partial \rho^{(S)}(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{T(x, t)} \cdot \frac{\partial \rho^{(E)}(x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{T(x, t)} \cdot \frac{\partial j^{(E)}(x, t)}{\partial x}.$$

Здесь второе равенство записано на основании (27.1), в котором мы положили  $\rho = \rho^{(E)}$ ,  $j = j^{(E)}$ ,  $\sigma = \sigma^{(E)} = 0$ , предполагая тем самым, что источник энергии отсутствует.

Применяя теперь известные правила дифференцирования, находим:

$$\frac{\partial \rho^{(S)}(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{j^{(E)}(x, t)}{T(x, t)} \right) - \frac{j^{(E)}(x, t)}{T^2(x, t)} \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial x}.$$

С другой стороны, согласно (27.1)

$$\frac{\partial \rho^{(S)}(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j^{(E)}(x, t)}{\partial x} + \sigma^{(S)},$$

где  $\sigma^{(S)}$  источник энтропии. Сравнивая два последних равенства, находим:

$$j^{(S)} = \frac{1}{T} j^{(E)}, \quad \sigma^{(S)} = -\frac{j^{(S)}}{T^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Во-первых, обратим внимание на соответствие связи между потоками  $j^{(E)}$  и  $j^{(S)}$  первому началу термодинамики: при неизменном объеме изменение внутренней энергии с коэффициентом, равным температуре, пропорционально изменению энтропии. Во-вторых, мы видим, что при  $T \neq \text{const}$  непрерывно производится энтропия, т.к.  $\sigma^{(S)} > 0$ . Действительно,  $j^{(E)}$  и  $\partial T / \partial x$  всегда имеют разные знаки. Например, если с увеличением  $x$  температура возрастает, т.е.  $\partial T / \partial x > 0$ , то  $j^{(E)} < 0$ , поскольку тепло может передаваться только от более нагретых участков к менее нагретым. Следовательно,  $j^{(E)} \frac{\partial T}{\partial x} \geq 0$  и тем самым и  $\sigma^{(S)} \geq 0$ . Знак равенства имеет место только при  $T = \text{const}$ , т.е.

в состоянии теплового равновесия.

При  $\sigma=0$

$$\boxed{\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = 0.} \quad (27.2)$$

Это соотношение называется одномерным уравнением непрерывности. Если процесс переноса стационарен, то в этом случае

$$\frac{\partial j(x)}{\partial x} = 0. \quad (27.3)$$

Следовательно, при одномерном стационарном процессе  $j = \text{const}$ .

Если перенос осуществляется по всем трем пространственным измерениям, то уравнение непрерывности соответствующим образом модифицируется.

4. Помимо состояний локального равновесия, хотя и редко, но все же встречаются состояния, очень далекие от равновесных. Они называются *сильно неравновесными*, существуют, как правило, очень короткое время и

“приготавливаются” в специальных условиях. Здесь мы не имеем в виду биологические (живые) системы, для которых как раз типичным является пребывание в сильно неравновесных состояниях за все время жизнедеятельности. Что же касается физических систем, то, например, сильно неравновесным является состояние электронов на выходе ускорителя. Столкнувшись с мишенью, в течение некоторого времени электроны “помнят” свое начальное состояние. Однако в результате случайных столкновений с частицами вещества мишени электроны об этом состоянии скоро “забывают”, быстро приближаясь к состоянию теплового равновесия с веществом мишени.

Вместе с тем существуют физические системы, состояние которых все время значительно отличается от равновесного и вследствие этого их нельзя описывать в рамках термодинамики необратимых процессов. Одну из таких систем образуют нейтроны в ядерном реакторе. Они рождаются с высокой энергией, которой соответствует температура порядка  $10^{10}$  градусов, в результате деления ядер вещества, используемого в качестве ядерного топлива. Затем нейтроны замедляются до тепловых скоростей в веществе, которое называется замедлителем. При тепловых скоростях нейтроны поглощаются. В работающем реакторе устанавливается стационарный режим. Нейтроны рождаются быстрыми и, замедлившись, поглощаются. При этом состояние системы нейтронов сильно отличается от равновесного вследствие того, что среди них заметную долю составляют нейтроны с высокой энергией. При этом на расстояниях, сравнимых с расстоянием между соседними нейтронами, встречаются нейтроны и высокой, и тепловой энергии. Это означает, что энергия резко меняется на расстояниях, сравнимых с характерным размером микроскопического строения среды.

## Диффузия и теплопроводность

1. В термодинамике необратимых процессов потоки диффузии и тепла определяются, соответственно, *законами Фика и Фурье*. Согласно закону Фика в “терминах потоков”

$$j^{(n)} = j^{(n)}(x, t) = -D \frac{\partial n(x, t)}{\partial x}, \quad (27.4)$$

где  $n(x, t)$  — плотность диффундирующего вещества. По закону Фурье

$$j^{(E)} = j^{(E)}(x, t) = -\chi \frac{\partial T(x, t)}{\partial x}, \quad (27.5) \text{ где}$$

$T(x, t)$  — температура неравномерно нагретого тела.



В формулах (27.4) и (27.5)  $D$  и  $\chi$  называются, соответственно, *коэффициентом диффузии* и *коэффициентом теплопроводности*. Они положительны и зависят от свойств тела. Первый из них характеризует скорость переноса вещества, а второй - скорость переноса тепла. В соответствии с (27.4) и (27.5) коэффициент  $D$  измеряется в единицах отношения  $j^{(n)} / \frac{\partial n}{\partial x}$ , т. е. в СИ - в м<sup>2</sup>/сек, а  $\chi$  - в единицах отношения  $j^{(E)} / \frac{\partial T}{\partial x}$ , т. е. в СИ в Дж/(м·сек·град) = Вт/м·град.

Законы Фика и Фурье отражают свойства, установленные опытным путем. Оказывается, что потоки диффузии и тепла возрастают с увеличением степени неоднородности в распределении плотности и температуры. Степень неоднородности характеризуется производными  $\partial n / \partial x$  и  $\partial T / \partial x$ , и опыт свидетельствует, что потоки им пропорциональны. Знак минус в правых частях (27.4) и (27.5) учитывает свойство потоков всегда быть ориентированными противоположно направлению возрастания плотности и температуры. Ранее мы убедились в справедливости законов Фурье и Фика для газов, рассматривая микроскопический механизм диффузии и теплопроводности. Ниже выясним микроскопическую природу коэффициентов  $D$  и  $\chi$ .

Вспомним, что по количеству тепла, сообщенного телу, можно найти изменение температуры. Для этого количество тепла нужно отнести к теплоемкости. При теплопроводности оценка температурных изменений должна производиться с помощью теплоемкости  $C_p$ , ибо если давление меняется, то перенос энергии будет осуществляться не только за счет теплового движения. Его будет вызывать и механическое перемешивание вещества, возникающее в результате различия давлений в разных частях среды. Таким образом, скорость температурных изменений при теплопроводности характеризуется отношением

$$K = \frac{\chi}{C_p}. \quad (27.6)$$

Эта величина называется *коэффициентом температуропроводности вещества*. В (27.6)  $C_p$  - теплоемкость при постоянном давлении единицы объема вещества. Следовательно, в СИ  $\chi$  измеряется в м<sup>2</sup>/сек, т. е. по размерности совпадает с коэффициентом диффузии. Это свидетельствует о том, что при наличии в теле одной лишь температурной неоднородности коэффициент температуропроводности выполняет роль коэффициента диффузии энергии.

Положим в (27.1)  $\rho(x, t) = n(x, t)$ ;  $j(x, t) = j^{(n)}(x, t)$  и воспользуемся законом Фика (27.4). Тогда получим дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \right) + \sigma^{(n)}.$$

Оно называется *уравнением одномерной диффузии* и в нем  $\sigma^{(n)}$  — это источник вещества.

Если вещество диффундирует в однородной среде, то в этом случае коэффициент диффузии не зависит от  $x$ . Если к тому же нет источников, то и  $\sigma^{(n)} = 0$ . Тогда уравнение диффузии упрощается и принимает вид

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}.$$

Его решение определяет закон изменения плотности  $n(x, t)$  во времени и в пространстве.

Можно убедиться в том, что одномерная теплопроводность описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\sigma^{(E)}}{C_p},$$

которое при  $K = \text{const}$  и  $\sigma^{(E)} = 0$  принимает вид

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2}.$$

Если процесс диффузии или теплопроводности не является стационарным, то, решив соответствующее уравнение диффузии или теплопроводности, можно определить диффузионное время релаксации  $\tau_n$  и время релаксации при теплопроводности  $\tau_T$  (за время  $\tau_n$  и  $\tau_T$  выравниваются, соответственно, плотность диффундирующего вещества и температура тела).

Однако по порядку величины эти времена можно оценить гораздо проще из соображений размерностей. Действительно,  $\tau_n$  и  $\tau_T$  могут определяться только характером распределений в начальный момент и свойствами тела. Начальные условия определяют размер области, в которой либо плотность вещества, либо температура в начальный момент были распределены неравномерно. Пусть соответствующий характеристический линейный размер равен  $L$ . Свойства тела по отношению к диффузии и теплопроводности определяются, соответственно, коэффициентом диффузии  $D$  и коэффициентом теплопроводности  $\chi$  или температуропроводности  $K$ . Из этих величин можно составить только две комбинации, имеющие размерность времени. Ими являются  $L^2/D$  и  $L^2/K$ . Следовательно, по порядку величины

$$\tau_n = L^2/D, \quad \tau_T = L^2/K \quad (27.7)$$

Примеры с численной оценкой значений  $\tau_n$  и  $\tau_T$  будут рассмотрены ниже.

2. Вспомним, как мы рассматривали диффузию газов с микроскопической точки зрения. Пусть в смеси двух газов давление  $P$  и температура  $T$  везде одинаковы, а состав меняется в  $x$ -направлении. Обозначим через  $n_0$  полное число частиц обоих газов в единице объема, а через  $n(x,t)$ —плотность одного из них. Поток диффузии  $j^{(n)}$  определяется избытком числа частиц, проходящих в единицу времени в положительном направлении оси  $x$  через перпендикулярную ей единичную площадку, над избытком тех же частиц, проходящих через эту же площадку в отрицательном направлении. Оценим и то, и другое число по порядку величины, считая, что координата площадки равна  $x$ . Каждое из них равно числу частиц, занимающих объем параллелепипеда высоты  $v_T$ , где  $v_T$  - тепловая скорость частиц, с основанием единичной площади (рис. 27.2).

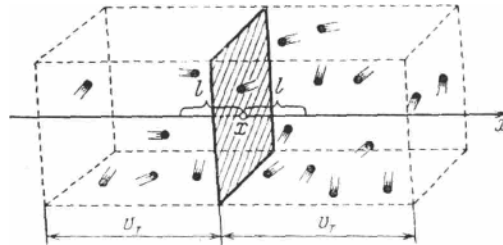


Рис. 27.2.

Объем такого параллелепипеда численно равен  $v_T$ . Число же частиц в этом объеме по порядку величины равно произведению  $v_T$  на плотность, значение которой нужно брать в том месте, где частицы испытали последнее столкновение перед тем, как пересечь единичную площадку. Для частиц, пересекающих площадку в положительном направлении оси  $x$ , этим значением будет  $n(x - \lambda, t)$ , а для частиц, пересекающих площадку в отрицательном направлении, - величина  $n(x + \lambda, t)$ , где  $\lambda$  - средняя длина свободного пробега частиц (рис.27.2). Таким образом, по порядку величины

$$j^{(n)} = v_T n(x - \lambda, t) - v_T n(x + \lambda, t).$$

По определению в состоянии локального равновесия плотность  $n$  меняется слабо на расстояниях, сравнимых с  $\lambda$ . Поэтому по порядку величины

$$n(x - \lambda, t) - n(x + \lambda, t) = -\lambda \frac{\partial n(x, t)}{\partial x}.$$

Следовательно,

$$j^{(n)} = -v_T \lambda \frac{\partial n(x, t)}{\partial x}.$$

Сравнивая это выражение с законом Фика (27.4), находим, что с точностью до численного множителя порядка единицы (точнее до 1/3)

$$D = v_T \cdot \lambda. \quad (27.8)$$

Остается уточнить, к каким частицам смеси относится величина  $v_T$ . Этот вопрос несущественен, если частицы двух газов мало отличаются друг от друга, как, например, при самодиффузии. Если же различие заметное, то, как показывает детальный анализ, под  $v_T$  следует понимать большую из скоростей, т. е. тепловую скорость частиц наименьшей массы

Зависимость (27.8) раскрывает микроскопический смысл коэффициента диффузии газов. Формула (27.8) определяет зависимость коэффициента диффузии от состояния газа. Так, с повышением температуры при постоянном давлении величина  $D$  увеличивается, так как возрастает тепловая скорость  $v_T$  и падает плотность  $n_0$ , а  $\lambda$  соответственно увеличивается. При постоянной температуре с увеличением давления коэффициент диффузии уменьшается, так как при этом увеличивается плотность.

Для достаточно разреженных газов можно предсказать с довольно высокой точностью, как именно это происходит. Воспользуемся уравнением состояния  $P = nkT$ . При этом, конечно, мы делаем приближение, которое будет тем точнее, чем более разреженным газ является. Из  $P = nkT$  следует, что при постоянном давлении плотность обратно пропорциональна температуре  $T$ . Но  $v_T$  пропорциональна  $\sqrt{T}$ . Поэтому для разреженных газов коэффициент диффузии возрастает с температурой примерно по закону  $T^{3/2}$ . С ростом давления при постоянной температуре коэффициент диффузии уменьшается по закону  $P^{-1}$  так как согласно уравнению состояния  $P = nkT$  плотность пропорциональна давлению.

Значения коэффициентов диффузии некоторых газов при нормальном давлении и температуре  $0^\circ\text{C}$  представлены в таблице 27.1. Таблица показывает, что по порядку величин коэффициенты диффузии различных газов совпадают.

Таблица 27.1

Диффундирующее вещество	Основной компонент	$D, \text{ м}^2/\text{сек}$
Бром	Аргон	$0,86 \cdot 10^{-5}$
Бром	Метан	$0,15 \cdot 10^{-4}$
Аммиак	Воздух	$0,19 \cdot 10^{-4}$
Пары воды	Воздух	$0,23 \cdot 10^{-4}$
Углекислый газ	Углекислый газ	$0,1 \cdot 10^{-4}$

Оценим теперь диффузионное время релаксации в газах. Рассмотрим, например, диффузию брома в аргоне. Предположим, что линейный размер первоначальной неоднородности распределения брома составляет 0,1 м. Тогда согласно (27.7) эта неоднородность исчезнет за время порядка  $\tau_n = 0,01 \text{ м}^2 / (0,86 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{сек}) \approx 10^3 \text{ сек} = 16,7 \text{ мин}$ . Эта цифра показывает, что диффузионное перемешивание в газах является довольно медленным процессом.

Выше мы убедились в том, что коэффициент температуропроводности имеет смысл коэффициента диффузии энергии неравномерно нагретого тела. Поэтому по аналогии порядок коэффициента температуропроводности газов также равен

$$K = v_T \cdot \lambda. \quad (27.9)$$

По тому же сходству диффузии и теплопроводности можно заключить, что теплопроводность в газах также является медленным процессом.

Определим порядок величины коэффициента теплопроводности газов. Из (27.6) и (27.9) следует, что с точностью до численного множителя порядка единицы (1/3)

$$\chi = C_p v_T \lambda.$$

При плотности газа  $n$  в единице объема содержится  $n/N_A$  молей газа. Поэтому

$$C_p = \frac{n}{N_A} C_p^{\text{моль}},$$

где  $C_p^{\text{моль}}$  – теплоемкость одного моля при постоянном давлении. Итак, окончательно получаем:

$$\chi = \frac{n}{N_A} C_p^{\text{моль}} v_T \lambda. \quad (27.10)$$

Если газ достаточно разрежен, то можно воспользоваться приближением идеального газа. Напомним, что теплоемкости газов остаются постоянными в очень широком диапазоне температур. Так как скорость  $v_T$  пропорциональна  $\sqrt{T}$ , то оказывается, что для разреженных газов закон изменения коэффициента теплопроводности в зависимости от температуры близок к  $T^{1/2}$ . Отклонения от этого закона обусловлены тем, что  $\gamma$ , входящее в выражение для  $C_p$ , хотя и слабо, но все же с температурой изменяется. Согласно (27.10) коэффициент теплопроводности разреженных газов не зависит от плотности и давления.

Таблица 27.2

Вещество	$\chi$ , Дж/(м·сек·град)	Вещество	$\chi$ , Дж/(м·сек·град)
----------	--------------------------	----------	--------------------------

Хлор	$0,72 \cdot 10^{-2}$	Воздух	$2,41 \cdot 10^{-2}$
Углекислый газ	$1,45 \cdot 10^{-2}$	Водород	$16,8 \cdot 10^{-2}$

В табл. 27.2 в качестве примера приведены значения коэффициентов теплопроводности некоторых газов при  $0^\circ\text{C}$ .

3. *Микроскопические механизмы диффузии и теплопроводности в жидкостях и твердых телах* существенно отличны от рассмотренного выше, так как в этих средах взаимодействие частиц не носит характера столкновений.

Диффузия в жидкостях происходит значительно медленнее, чем в газах.

Для сравнения приведем значение коэффициента диффузии поваренной соли NaCl в воде: он равен  $1,1 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/сек, т. е. на четыре порядка меньше, чем у газов.

Диффузия происходит и в твердых телах. Характер этого процесса определяется дефектами кристаллической структуры твердых тел и существенно зависит от температуры. Более подробно об этом вы узнаете из курса ФТТ. Здесь только отметим, что при обычных температурах диффузия в твердых телах является очень медленным процессом. Однако ее скорость резко возрастает при увеличении температуры. Так, при комнатной температуре коэффициент диффузии золота в свинец равен  $4 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/сек, а при  $300^\circ\text{C}$  его значение увеличивается на пять порядков и становится равным  $10^{-9}$  м<sup>2</sup>/сек. Это явление используется, например, для *отжига металлов*. Для достижения однородности сплава его длительное время выдерживают при высокой температуре.

Явление теплопроводности в жидких и твердых диэлектриках обусловлено колебаниями частиц среды, образующими волны сверхвысоких частот. В квантовой теории таким волнам сопоставляются квантовые частицы - фононы. Движением фононов и обусловлен перенос энергии. В твердых и жидких диэлектриках этот процесс осуществляется гораздо быстрее, чем в газах. Например, коэффициент теплопроводности воды  $\chi = 0,6$  Дж/м·сек·град, а у кварца  $\chi = 93,2$  Дж/м·сек·град. Первое значение на порядок, а второе на четыре порядка выше значений, характерных для газов (см. табл.27.6). Более высокие по сравнению с газами скорости переноса тепла обусловлены интенсивным взаимодействием частиц в твердых и жидких диэлектриках.

В проводящих средах эта скорость может быть еще больше. Так, у меди  $\chi = 380$  Дж/м·сек·град. Высокие значения коэффициентов теплопроводности металлических проводников объясняются тем, что в них тепло проводится главным образом электронами проводимости, которые очень подвижны. Более детально теплопроводность в твердых телах будет рассмотрена также в курсе ФТТ.

Коэффициенты теплопроводности жидкостей подчиняются гораздо более сложным закономерностям, чем коэффициенты теплопроводности газов. В отличие от газов, коэффициенты теплопроводности жидкостей с увеличением температуры уменьшаются. Это вызвано тем, что увеличение температуры делает менее заметным влияние сил притяжения между частицами жидкости. Эффективно это выражается в ослаблении связи между ними, что затрудняет перенос энергии. Данных о влиянии давления еще очень мало. Известно лишь, что до 30—40 бар оно ничтожно мало.

### **ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ТЕОРЕМЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Рассмотрев уже известные нам физические явления – теплопроводности и диффузии – с позиции представлений неравновесной термодинамики, обратимся теперь к изложению основных законов и теорем этой отрасли физического знания.

Используется феноменологический (макроскопический) подход [2]: феноменологические теории описывают явление в наиболее общем виде – устанавливаются основные закономерности явления – без использования модельных представлений о строении вещества и молекулярно-кинетическом механизме явления.

*Неравновесная термодинамика оперирует с теми же понятиями, что и равновесная*, но в этом случае требуются некоторые существенные уточнения.

Мы уже отмечали, что в термодинамическом равновесии уравнение состояния связывает основные термодинамические характеристики среды, например давление, объем (или плотность числа частиц), температуру. Все эти характеристики— макроскопические, но их однозначно можно связать с микроскопическими характеристиками (молекулярно-кинетическими), так как все они являются средними по системе соответствующих характеристик частиц. Например, температура  $T$  связана со средней энергией теплового движения частиц, скорость движения центра масс системы - со средней скоростью частиц, плотность - со средним числом частиц в единице объема и т. д.

Очевидно, такие же характеристики можно приписать и подобъемам системы (но обязательно макроскопическим), т. е. можно говорить о температуре, скорости центра масс, плотности и т. д. подобъема, причем эти характеристики получаются за счет усреднения только по рассматриваемому подобъему. Поскольку подобъем уже не является изолированной системой, то средние по подобъему могут отличаться от среднего по объему всей системы (флуктуации), причем тем сильнее, чем меньше размер подобъема. Однако при усреднении по достаточно большому интервалу времени это среднее совпадает со средним по всей системе. Таким путем можно ввести

понятие *локальных макрохарактеристик* - они относятся к некоторому подобъему и к определенному интервалу времени на шкале времени.

Можно говорить о *мелкомасштабных и крупномасштабных флуктуациях*, имея в виду время их существования (рассасывания). Когда рассматривают какой-либо макроскопический процесс, то можно ввести понятие о характерном интервале (масштабе) времени, при котором становится заметным изменение свойства, изменяющегося при рассматриваемом процессе. *Мелкомасштабные флуктуации* - это такие флуктуации, время существования которых много меньше характерного масштаба времени рассматриваемого процесса. Такие флуктуации формально можно исключить из формализма теории при изучении общих закономерностей протекания процесса путем своего рода *неявного усреднения по интервалу времени, "съедающему" мелкомасштабные флуктуации*. Очевидно, этот интервал много больше интервала времени существования флуктуации и в то же время он должен быть меньше масштаба времени процесса.

Аналогично исключаются из рассмотрения пространственные мелкомасштабные флуктуации.

Таким путем можно ввести понятие о *гидродинамической пространственной координатной системе  $r(x, y, z)$  и гидродинамической шкале времени  $t$* , которые являются представителями локальных пространственных областей системы и интервалов времени, характеризующихся одним общим значением каждого параметра: плотности  $\rho$ , температуры  $T$  и т.д. Другими словами,  *$r$  и  $t$  являются представителями пространственных областей и временных интервалов*, на которых по предположению проведено *усреднение, "съедающее" мелкомасштабные флуктуации*. Локальная область, представителем которой является  $r$ , называется физическим элементарным объемом, а введение такой системы координат и шкалы времени называется *крупнозернистым огрублением пространства и времени*.

*Если в разных локальных областях (физических элементарных объемах) один или несколько макропараметров системы (плотность, температура и т. д.) имеют различные значения, то система находится в неравновесном состоянии и в ней происходят процессы переноса.*

С другой стороны, отличие значений макропараметров в физических элементарных объемах от их средних значений по изолированной системе в целом есть не что иное, как крупномасштабная флуктуация. Поэтому, если на систему не действуют внешние силы, то процесс переноса по существу подчиняется тем же



закономерностям, что и рассасывание крупномасштабной флуктуации соответствующего типа.

Описываются процессы переноса в общем виде *уравнениями макроскопической физики типа гидродинамических уравнений*, т. е. эти процессы описываются как эволюция в пространстве и времени в масштабе крупнозернистого огрубления, его называют иногда *гидродинамическим масштабом*.

Вообще говоря, переход от одного физического элементарного объема к соседнему (каждый из которых характеризуется своим представителем - пространственной координатой), или переход от одного интервала времени гидродинамического масштаба к следующему есть дискретная операция, и соответствующие уравнения должны быть, строго говоря, записаны как уравнения в конечных разностях. Но если рассматриваемое свойство при таком переходе меняется не сильно, то допустимо уравнения записывать в дифференциальной форме, а координаты пространства и время гидродинамического масштаба считать непрерывными величинами. Тогда макросвойства системы (плотность числа частиц или массовая плотность, плотность потока числа частиц или плотность импульса, плотность тепловой энергии и т. п.) можно рассматривать как непрерывные функции пространственной координаты  $\mathbf{r}$  и времени  $t$  гидродинамического масштаба.

### Уравнения баланса и законы сохранения

Обозначим любое из экстенсивных свойств (“увеличивающееся количественно”) в физическом элементарном объеме  $d\mathbf{r}$  около точки  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$  через  $G(t, \mathbf{r})d\mathbf{r}$ . Тогда в самом общем виде величина  $G$  подчиняется уравнению баланса

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{J}_G + \sigma_G, \quad (27.11)$$

где  $\mathbf{J}_G$  - “плотность потока этого свойства”,  $\sigma_G$  - изменение величины  $G$  в рассматриваемом физическом элементарном объеме за счет наличия в последнем “источников” или “стоков” для свойства ( $\sigma_s$  - плотность источника или стока). Если член  $\sigma$  равен нулю, то уравнение выражает закон сохранения.

Напомним, что физически наглядно закон сохранения свойства  $G$  выражается в интегральной форме, из которой дифференциальная легко получается при помощи теоремы Гаусса-Остроградского.

Например, уравнение

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div} \bar{\mathbf{J}} \quad (27.12)$$

выражает закон сохранения массы в локальной области неравновесной системы. Оно является также гидродинамическим уравнением непрерывности.

Вторым законом сохранения является уравнение для полной энергии  $W(t, \mathbf{r})$  физического элементарного объема. Плотность полной энергии  $\rho_w$  ( $w$ —полная энергия на единицу массы) складывается из трех частей: плотности кинетической энергии движения вещества как целого  $\frac{\rho u_o^2}{2}$ , плотности потенциальной энергии  $\rho\psi$  в физическом элементарном объеме в поле внешних (по отношению к рассматриваемому элементарному объему) сил и из плотности внутренней энергии  $\varepsilon$ , состоящей из кинетической энергии теплового движения частиц и потенциальной энергии их взаимодействия (вообще говоря, могут быть еще и другие составляющие, в зависимости от уточнения структуры вещества). Таким образом,

$$\rho_w = \frac{\rho u_o^2}{2} + \rho\psi + \rho\varepsilon. \quad (27.13)$$

Уравнение для каждой составляющей в принципе имеет вид (27.11), т. е. может содержать плотность источника. Но сумма трех плотностей источников равна нулю и для полной энергии имеем закон сохранения

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = -\operatorname{div} \bar{\mathbf{J}}_w. \quad (27.14)$$

В соответствии с первым законом термодинамики, изменение полной энергии в локальном объеме однокомпонентной системы может произойти за счет конвективного приноса (или уноса) полной энергии потоком, плотность которого, очевидно, равна

$$\bar{\mathbf{J}}_w^{\text{конв}} = \rho_w \bar{\mathbf{u}}_o, \quad (27.15)$$

а также за счет приноса (или уноса) потока энергии  $\mathbf{J}_A$ , образованного механической работой, и потока тепла  $\mathbf{J}_q$ .

В рамках феноменологической теории соотношения

$$\rho_w = \frac{\rho u_o^2}{2} + \rho\psi + \rho\varepsilon$$

и

$$\bar{\mathbf{J}}_w = \bar{\mathbf{J}}_w^{\text{конв}} + \bar{\mathbf{J}}_A + \bar{\mathbf{J}}_q \quad (27.16)$$

могут формально рассматриваться как определения величин плотности внутренней энергии  $\varepsilon$  и потока тепла  $\mathbf{J}_q$ .

Таким образом, очевидно, что в макроскопическом уравнении переноса детально не отражаются быстрые релаксационные процессы, но в то же время их наличие предопределяет характерные черты процессов переноса и результат релаксации может учитываться гидродинамическим уравнением.

Итак, *условие локальной квазиравновесности* является основой для феноменологического построения теории неравновесных процессов. Но это, конечно, не значит, что условие квазиравновесности применимо для определения любого неравновесного процесса. Однако, если оно неприменимо, то формализм феноменологической теории для описания такого процесса непригоден.

В условиях полного равновесия справедливо соотношение термодинамики

$$dG=0,$$

где  $G$  - термодинамический потенциал системы, или, в развернутом виде ( $M_i$  - масса  $i$ -го компонента),

$$dE - TdS + PdV - \sum_{i=1}^n \mu_i dM_i = 0, \quad (27.17)$$

где  $\mu_i$  - химический потенциал  $i$ -го компонента. Если ввести удельные величины (на единицу массы), то

$$d\varepsilon - Tds + Pdv - \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i = 0, \quad (27.18)$$

где

$$v = \frac{V}{M} = \frac{1}{\rho}, \quad c_i = \frac{M_i}{M} = \frac{\rho_i}{\rho}.$$

Это уравнение рассматривают в феноменологической теории как уравнение, дающее возможность определить удельную энтропию  $s$ , т. е.

$$s = \varphi(\varepsilon, v, c_1, \dots, c_n)$$

при заданных  $T$  и  $P$ .

В случае локальной квазиравновесности делают допущение, что в точности такое же функциональное соотношение остается в силе, но теперь  $\varepsilon$ ,  $v$ ,  $c_i$  зависят от координаты и времени гидродинамического масштаба, т. е.

$$S = \varphi[\varepsilon(t, \mathbf{r}), v(t, \mathbf{r}), c_i(t, \mathbf{r}), \dots, c_n(t, \mathbf{r})].$$

Другими словами, учитывая, что здесь  $t$  и  $\mathbf{r}$  имеют гидродинамический масштаб, это соотношение означает, что непрерывное изменение  $t$  и  $\mathbf{r}$  соответствует непрерывному переходу  $s$  из одного локального квазиравновесного состояния в другое. Однако при этом следует еще учитывать изменение  $s$  в процессе релаксации к соответствующему квазиравновесному состоянию внутри физического элементарного объема за время, много меньшее характерного масштаба гидродинамической шкалы времени. Результат изменения  $s$  при такой релаксации также является функцией  $t$  и  $\mathbf{r}$ . Это изменение происходит внутри рассматриваемого физического элементарного объема, т. е. в свете сказанного выше есть производство энтропии  $\sigma_s$ . Поскольку производство энтропии связано с переходом (релаксацией) системы в квазиравновесное состояние, то согласно второму закону термодинамики

$$\sigma_s \geq 0. \quad (27.19)$$

Таким образом, можно записать  $s(t, \mathbf{r})$ , где  $t, \mathbf{r}$  определяются в гидродинамическом масштабе, и можно рассматривать эволюцию  $s$  в пространстве и времени гидродинамического масштаба, причем при рассмотрении такой эволюции следует учитывать производство энтропии  $\sigma_s$ , которая тоже есть функция  $t$  и  $\mathbf{r}$ , т. е.  $\sigma_s(t, \mathbf{r})$ .

## УРАВНЕНИЕ БАЛАНСА ДЛЯ ЭНТРОПИИ

Уравнение эволюции есть уравнение баланса гидродинамического типа. Как уже отмечалось,  $s$  определяли как величину энтропии на единицу массы. Уравнения баланса в то же время выписывали как уравнения для плотностей соответствующих величин (на единицу объема). Следовательно, уравнение баланса для энтропии запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial(\rho_s)}{\partial t} = -\text{div} \bar{\mathbf{J}}_s + \sigma_s, \quad (27.20)$$

где  $\sigma_s$  - теперь уже производство энтропии на единицу объема, а  $\mathbf{J}_s$  - плотность потока энтропии.

Подробный анализ производства энтропии, приведенный в книжке К.П.Гурова, приводит к выражению

$$\sigma_s = \bar{\mathbf{J}}_q \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^n \bar{\mathbf{J}}'_i \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} - \frac{\Pi}{T} \text{div} \bar{\mathbf{u}}_o. \quad (27.21)$$

В этом выражении первый и второй члены являются прозрачными аналогами известного соотношения Клаузиуса и соотношения

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad \Pi_{\alpha\beta}^{(1)}$$

- тензор, ответственный за эффекты вязкости в среде (“тензор вязких напряжений”), приводящий к сдвиговым эффектам и отражающий динамическое трение, определяется эмпирически,  $\Pi$  - величина, называемая вязким трением и также являющаяся тензором, определяемым из опытов.

Из выражения (27.21) для производства энтропии можно сделать вывод, что производство энтропии обусловлено отличием от нуля величин  $\text{grad}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)$ ,  $\text{grad}T$ ,  $\text{div}\mathbf{u}_0$  и величины, соответствующая градиенту скорости и обеспечивающей эффекты внутреннего трения.

Эти величины принято называть *термодинамическими силами*, а сопряженные с ними величины - *потоками*. Заметим, однако, что разбиение на потоки и силы неоднозначно. Формально это можно выполнить по-разному, но физически всегда в результате получается, что производство энтропии связано, с указанными выше физическими причинами, хотя вклад их по-разному учитывается при разном определении термодинамических сил (и потоков). Важно подчеркнуть, что такая неоднозначность обусловлена тем, что имеется “перекрестная” связь между силами и потоками. Например, отличие  $\text{grad}T$  от нуля вызывает как поток тепла (теплопроводность), так и поток массы (диффузия).

Полное решение задачи о нахождении явного вида  $\mathbf{J}_q, \mathbf{J}_i, \frac{\Pi_{\alpha\beta}^{(1)}}{T}, \frac{\Pi}{T}$  в рамках феноменологической теории невозможно и требует проведения соответствующих экспериментов для их уточнения.

По существу изложенным и исчерпывается физическое содержание основ феноменологической теории термодинамики необратимых процессов. Эти основы сводятся к следующим утверждениям:

- 1) определение процессов переноса как макропроцессов, обусловленных тепловым движением;
- 2) крупнозернистое огрубление пространства и времени, в которых определяются макропараметры системы;
- 3) формальное составление уравнений баланса (по типу гидродинамических) для макропараметров системы;

4) введение условия локального квазиравновесия, что дает возможность использовать при анализе уравнений основные соотношения равновесной термодинамики;

5) анализ поведения энтропии системы в рассматриваемых процессах; установления наличия производства энтропии как отражения второго начала термодинамики в необратимых процессах;

6) использование дополнительных эмпирических соотношений - уравнений переносов, благодаря чему феноменологическая теория термодинамики необратимых процессов становится замкнутой.

Эти основы позволяют анализировать все эффекты, связанные с необратимыми процессами.

### **ФОРМАЛИЗМ ТЕОРИИ ОНЗАГЕРА**

Итак, в рамках приближения локального квазиравновесия мы фактически построили формализм неравновесной термодинамической теории, дающей обобщенную формулировку первого и второго законов термодинамики с помощью уравнений гидродинамического типа. Однако, как мы уже указали, есть определенный произвол в выборе потоков и сопряженных им сил. Хотя полностью от этого произвола в рамках феноменологических представлений освободиться невозможно, но допустимо сделать существенные уточнения в так называемом линейном приближении.

Если рассматривать изолированную систему в целом, то в случае наличия в ней неравновесных начальных условий в системе будут происходить процессы переноса до тех пор, пока в системе не установится полное равновесие; последнему состоянию будет отвечать максимальная энтропия. Пусть термодинамическое состояние системы определяется набором параметров  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ , так что энтропия  $S$  есть функция этих параметров. При полном равновесии значения этих параметров обозначим через  $\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_n^0$ . В процессе переноса значения параметров  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  монотонно изменяются, стремясь к  $\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_n^0$ . В линейной неравновесной термодинамике делается допущение, что  $\alpha_i$  мало отличается от  $\alpha_i^0$ , и что отклонение любой функции этих параметров от своего равновесного значения можно разложить в ряд Тейлора относительно  $\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_n^0$  и ограничиться первым исчезающим приближением. По существу — это не допущение, а критерий применимости линейной неравновесной термодинамики.

Эти рассуждения можно перенести и на рассмотрение физического элементарного объема, характеризуемого координатой  $r$  и временем  $t$ . Здесь также

локальное квазиравновесное состояние будет характеризоваться некоторыми параметрами  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ , которые будут функциями  $r$  и  $t$ , понимаемыми в гидродинамическом смысле. При достижении полного равновесия эти локальные параметры также примут соответствующие равновесные значения  $\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_n^0$ . Последнее означает, что локальная энтропия  $S_L$  монотонно изменяется при изменении  $\alpha_i$  за счет производства энтропии и принимает максимальное значение при  $\alpha_i \rightarrow \alpha_i^0$ . Таким образом,

$$S_L(\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_n^0) = \max, \quad \left( \frac{\partial S_L}{\partial \alpha_i} \right)_{\alpha_1 = \alpha_1^0, \dots, \alpha_n = \alpha_n^0} = 0 \quad (27.22)$$

С другой стороны, изменение  $S_L$  во времени за счет производства энтропии можно записать в виде

$$\frac{dS_L}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial S_L}{\partial \alpha_i} \cdot \frac{d\alpha_i}{dt}. \quad (27.23)$$

Поскольку слева стоит функция от  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ , то и справа оба сомножителя под знаком суммы будут функциями от этих переменных,

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_L}{\partial \alpha_i} &= X_i(\alpha_1, \dots, \alpha_n), \\ \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} &= I_i(\alpha_1, \dots, \alpha_n). \end{aligned} \quad (27.24)$$

Считая отклонения  $\alpha_i$  от  $\alpha_i^0$  малыми, можно разложить  $X_i$  и  $I_i$  в ряды Тейлора по степеням  $\Delta\alpha_i = \alpha_i - \alpha_i^0$ :

$$\begin{aligned} X_i &= a_i^0 + \sum_{j=1}^n \Delta\alpha_j a_{ij}^{(1)} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\Delta\alpha_j \Delta\alpha_k}{2} a_{ijk}^{(2)} + \dots, \\ I_i &= b_i^0 + \sum_{j=1}^n \Delta\alpha_j b_{ij}^{(1)} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\Delta\alpha_j \Delta\alpha_k}{2} b_{ijk}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (27.24)$$

При полном равновесии ( $\Delta\alpha_i = 0$ ) должно быть

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = 0$$

и, согласно условию (27.22),

$$\left( \frac{\partial S_{\text{Л}}}{\partial \alpha_i} \right)_{\alpha_1 = \alpha_1^0, \dots, \alpha_n = \alpha_n^0} = 0,$$

поэтому  $a_i^{(0)} = b_i^{(0)} = 0$ . Тогда в линейном приближении

$$X_i = \sum_{j=1}^n \Delta \alpha_j a_{ij}^{(1)}, \quad I_i = \sum_{j=1}^n \Delta \alpha_j b_{ij}^{(1)}.$$

Отсюда получаем линейную связь между  $I$  и  $X$ :

$$I_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j. \quad (27.25)$$

Величины  $I_i$  принято называть потоками, а  $X_j$  — сопряженными им термодинамическими силами.

Коэффициенты линейной связи называются кинетическими коэффициентами или коэффициентами Онзагера. В рамках феноменологической теории их явный вид не расшифровывается, и они вводятся чисто формально как коэффициенты линейной связи между “потоками” и “силами”.

Физический смысл этих коэффициентов можно выяснить только в рамках молекулярно-кинетической теории. Особенно просто явные выражения для кинетических коэффициентов можно получить в теории Кубо линейной реакции системы на внешнее возмущение. Анализ получаемых в этой теории явных выражений для кинетических коэффициентов показывает, что указанные коэффициенты определяются средними (по равновесному ансамблю) нелокальными (во времени) корреляциями между динамическими переменными частиц системы (эти переменные определяют состояние системы). Но этими же средними нелокальными (во времени) корреляциями определяется процесс рассасывания крупномасштабной флуктуации. Поэтому естественно, что в линейном приближении при описании такого процесса рассасывания можно ввести те же кинетические коэффициенты. Последнее обстоятельство облегчает анализ свойств кинетических коэффициентов, поскольку при флуктуациях в равновесной системе из-за наличия у них определенных свойств симметрии такой анализ можно выполнить более просто, чем в условиях процессов переноса. В частности, таким путем в известном курсе теоретической физики Ландау и Лифшица дан весьма изящный и в то же время простой вывод соотношения взаимности Онзагера, определяющего наиболее важное для решения практических задач свойство кинетических коэффициентов. Это соотношение имеет вид

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (27.26)$$



Для векторных потоков соотношения Онзагера дают тоже линейное выражение

$$\bar{J}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \bar{X}_j. \quad (27.27)$$

### Сильно неравновесные состояния

Пока здесь все рассуждения проводились в рамках линейной термодинамики. Возникает вопрос: что будет, если стационарное состояние существует, но соответствует большому перепаду интенсивного параметра в пределах рассматриваемой системы, когда не имеет смысла вводить некоторое мыслимое равновесное состояние с фиксированным значением (скажем)  $T_0$  и, значит, описание процесса достижения стационарного состояния, а также процесса в стационарном состоянии нельзя выполнить в рамках линейной термодинамики с постоянными  $L_{ij}$  и необходимо учитывать нелинейные процессы?

Формально учет нелинейности можно провести, если в разложениях  $X_i$ ,  $J_i$ , по отклонениям параметров системы от их равновесных значений не ограничиваться только линейными членами, а сохранить ряд членов более высокой степени. Однако тогда в теории, кроме коэффициентов  $L_{ij}$ , будут фигурировать  $L_{ijk}$ ,  $L_{ijkl}$  и т. д., свойства которых неизвестны, и конкретное решение задач практически не представляется возможным.

При рассмотрении нелинейных эффектов в различных областях физических явлений в теории широко практикуется формальная запись уравнений в том же виде, как и для линейных эффектов, но не с постоянными коэффициентами, а такими, что нелинейность как раз и проявляется через эти коэффициенты. В термодинамике необратимых процессов тоже допустим такой подход: нелинейность связывают с зависимостью  $L_{ij}$  от отклонения от равновесия. Но тогда применение вариационных принципов требует, конечно, пересмотра. В работе И.Пригожина и П.Гленсдорфа намечена следующая модификация вариационных методов.

Пусть на границе заданы постоянные условия для интенсивных параметров (скажем, для  $T$ ), так что заведомо существует стационарное состояние (при чисто диссипативном процессе), даже если в стационарном процессе имеются нелинейные эффекты. В принципе должно существовать решение для стационарного состояния, т. е. в этом случае существует однозначное распределение температуры в объеме системы.

Используется самый фундаментальный исходный постулат всего рассмотрения, гласящий, что в чисто диссипативных системах силы изменяются так, чтобы уменьшить производство энтропии. Важно подчеркнуть, что здесь исследуется

производство избыточной энтропии, т. е. дополнительное производство энтропии по сравнению с производством энтропии в стационарном состоянии.

## Неравновесность и упорядочение

Самый существенный вклад в систему взглядов на неравновесность как причину наблюдающихся процессов упорядочения и развитие науки синергетики принадлежит Илье Пригожину, давно работающему в университете в Брюсселе и университете в Техасе.

Коренной переворот во взглядах на необратимые процессы произошел лишь недавно, и мы начали понимать *конструктивную* роль необратимых процессов в физическом мире. Разумеется, в случае равновесия ситуация была и остается наиболее простой: энтропия зависит от минимального числа переменных.

По мнению Пригожина [3], “неустойчивость однородного или дифференцирующая сила — творец организации”.

Неравновесность приводит к возникновению структур нового типа — *диссипативных* структур, весьма важных для понимания когерентности и организации в неравновесном мире, в котором мы живем.

Что касается фундаментального уравнения производства энтропии в неравновесных системах, то Пригожин приводит соотношение

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_i X_j J_j, \quad (27.28)$$

где  $J_j$  — скорости различных необратимых процессов (химических реакций, тепловых потоков, диффузии и т. д.), протекающих в системе,  $X_j$  — соответствующие обобщенные силы (средства, градиенты температур, химических потенциалов и т. д.). *Это — основная формула макроскопической термодинамики необратимых процессов.*

В состоянии термодинамического равновесия в области “локального” равновесия

$$J_i = 0, X_i = 0$$

для *всех необратимых процессов одновременно*. Естественно поэтому предположить, что, по крайней мере для состояний вблизи равновесия между потоками и силами существуют однородные линейные соотношения. Такая схема автоматически включает эмпирические законы типа закона Фурье, утверждающего, что поток теплоты пропорционален градиенту температуры, и закона Фика для диффузии, гласящего, что поток диффузии пропорционален градиенту концентрации. Приняв схему, мы получим

линейную термодинамику необратимых процессов, характеризуемую уже полученными нами соотношениями

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j.$$

В линейной термодинамике необратимых процессов особо выделяются два главных результата. Первый из них уже рассмотренные нами соотношения взаимности Онзагера [Онзагер, 1931], утверждающие, что

$$L_{ij} = L_{ji}.$$

т. е. если на поток  $J_i$ , соответствующий необратимому процессу  $i$ , действует сила  $X_j$  необратимого процесса  $j$ , то сила  $X_i$  действует на поток  $J_j$  с тем же коэффициентом  $L_{ij}$ . Выполняется некая аналогия третьего закона Ньютона применительно к термодинамике.

Важность соотношений Онзагера кроется в их общности. Они выдержали многочисленные экспериментальные проверки. Справедливость соотношений Онзагера впервые показала, что неравновесная термодинамика так же, как и равновесная термодинамика, *приводит к общим результатам, не зависящим от выбора конкретной молекулярной модели*. Открытие соотношений взаимности по праву может считаться поворотным пунктом в истории термодинамики.

Простым примером на применение теоремы Онзагера служит теплопроводность в кристаллах. Из соотношений взаимности следует, что тензор теплопроводности должен быть симметричным независимо от симметрии кристалла. Это замечательное свойство было установлено экспериментально Вольдемаром Фойгтом в XIX в. и представляет собой частный случай соотношений Онзагера.

Интересны рассуждения Пригожина [3] о производстве энтропии.

“Теорема о минимуме производства энтропии выражает своего рода свойство “инерции” неравновесных систем: если заданные граничные условия мешают системе достичь термодинамического равновесия (т. е. нулевого производства энтропии), то система переходит в состояние “наименьшей диссипации”.

Едва была сформулирована теорема о минимуме производства энтропии, как сразу же стало ясно, что она строго выполняется только в окрестности состояния равновесия, и долгие годы значительные усилия прилагались к тому, чтобы распространить эту теорему на системы, более далекие от равновесия. Когда же выяснилось, что в системах, далеких от равновесия, термодинамическое поведение может быть совершенно иным, более того, даже *прямо противоположным* тому,

которое предсказывает теорема о минимуме производства энтропии, то эти результаты были восприняты как весьма неожиданные”.

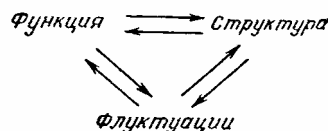
### Уменьшение энтропии в процессе самоорганизации.

Важно отметить, что при самоорганизации некоторое время существует диссипативная структура, *нарушающая симметрию*: если стационарное состояние  $X_1 > X_2$  возможно, то симметричное состояние с  $X_2 > X_1$  также возможно и ничто в макроскопических уравнениях не указывает на то, какое из двух состояний реализуется.

Важно отметить также, что малые флуктуации уже не могут обратить ситуацию. Системы с нарушенной симметрией, коль скоро они возникают, устойчивы.

Отмечаются *три аспекта*, взаимосвязанных в диссипативных структурах: *функцию*, выражаемую физическими или химическими уравнениями, *пространственно-временную структуру*, возникающую из-за неустойчивостей, и *флуктуации*, “запускающие” неустойчивости. Взаимодействие между этими тремя аспектами

приводит к весьма неочевидному числу к возникновению порядка через флуктуации.



Для всех металлов и сплавов должно быть понятным, что на этом пути произошло и лежит дальнейшее расширение знания о зарождении и развитии новых фаз, о формировании двойниковых структур и полос сдвига и сброса при деформации тел, об упорядочении при таких методах обработки, как старение и т.п.

В работах И. Пригожина, Г. Хакена, а теперь уже и многих других процесс самоорганизации рассматривается как последовательность неравновесных фазовых переходов. Переходы возникают при изменении значений одного или нескольких управляющих — бифуркационных — параметров. Хотя и естественно было предположить, что в процессе самоорганизации энтропия системы уменьшается, до недавнего времени это, однако, не было подтверждено расчетами, и тем самым вопрос оставался фактически открытым. Основное внимание уделялось другой проблеме — проблеме “динамического хаоса”, возникающего в процессе эволюции в динамических системах при наличии неустойчивости. Возникающее при этом движение становится столь сложным, что использование понятия траектории становится затруднительным и для описания движения более эффективными оказываются статистические методы.

Рассматриваются также некоторые аспекты теории устойчивости. Например, решается экологическая задача о закономерностях роста численности населения в проблеме эволюции городов и урбанизации некой области. Оказывается, что окончательный результат сложным образом зависит от взаимного влияния детерминированных экономических законов и вероятностной последовательности флуктуаций.

Понятие динамического хаоса широко используется в настоящее время в теории возникновения турбулентности при гидродинамических течениях, а также и при описании сложных движений в относительно простых радиофизических системах. При этом переход от ламинарного течения к турбулентному рассматривается скорее как переход к более хаотическому, более беспорядочному движению, чем как процесс самоорганизации.

**Заключение.** Приведенные в книге И.Пригожина [3] результаты показывают, сколь конструктивной является современная статистическая теория неравновесных, необратимых процессов — теория, построенная, как на фундаменте, на обратимых уравнениях динамики. Вообще, по мнению автора: “Классическая физика, даже если включить в нее квантовую механику и теорию относительности, дает относительно бедные модели эволюции во времени. Детерминистские законы физики, некогда бывшие единственными приемлемыми законами, ныне предстают перед нами как чрезмерные упрощения, почти карикатура на эволюцию”.

Далее, в книге сосредоточено внимание на физике “возникающего” — на термодинамике в ее современном виде, на самоорганизации и роли флуктуаций. Излагаются методы, позволяющие построить мост между существующим, данным, и возникающим, в частности кинетическая теория газов и ее недавние обобщения. Быть может, самый важный вывод заключается в том, что необратимость начинается там, где заканчиваются классическая и квантовая механика. Это отнюдь не означает, будто классическая и квантовая механика неверны - они скорее соответствуют идеализациям, выходящим за рамки концептуальных возможностей наблюдения.

В ряде работ [4,5] и в послесловии к книжке [3] было показано, как на разных уровнях описания перекидывается мост от исходных обратимых, но идеализированных из-за невозможности полного описания, уравнений к уравнениям, описывающим реальные необратимые процессы. Тем самым продемонстрирована справедливость утверждения, к которому в конце книги приходит и И.Пригожин: “Необратимость, которую мы наблюдаем, является характерной особенностью теорий, надлежащим

образом учитывающих природу и ограниченность наблюдения”. Дело в том, что зачастую утверждение об обратимости того или иного процесса делается вынужденно - только потому, что граничные условия не только точно не заданы, но даже и не определены.

Все рассмотренное в книжке И.Пригожина [3] относится к физическим системам и физическим процессам. Естественно, что при переходе к описанию процессов в более сложных химических и, особенно, биологических системах нет необходимости проследивать весь путь от обратимых исходных уравнений динамики достаточно общей исходной системы к реальным и существенно более простым уравнениям для необратимых процессов. Значение и роль необратимых физических процессов для биологических систем были поняты значительно раньше, чем сформировалась современная статистическая и термодинамическая теория необратимых процессов. Основополагающими являются здесь работы Владимира Ивановича Вернадского. Заложенные в них положения науки о биосфере уже содержали представления современной теории самоорганизации.

Как все значительные научные продвижения, прогресс физики и химии не лишен элемента неожиданности. Мы находимся в преддверии подъема на новую, более высокую ступень познания. Этим подъемом мы обязаны главным образом изучению элементарных частиц и решению космологических проблем. Неожиданно выясняется, что понятие необратимости на промежуточном, макроскопическом уровне приводит к пересмотру основ физики и химии — пересмотру классической и квантовой механики. Необратимость привносит неожиданные свойства. При правильном понимании они дают ключ к переходу от существующего (бытия) к возникающему (становлению).

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Астахов А.В. Курс физики. Т.1. – М.: Главная редакция физико-математической литературы, 1977.-384 с.
2. Гуров К.П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: “Наука”, 1978.-128 с.
3. Пригожин И. От существующего к возникающему. – М.: “Наука”, 1985, - 327с.
4. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. – М.: “Наука”, 1983, - 416 с.
5. Булатов Н.К., Лундин А.Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. – М.: “Химия”, 1984. – 334с.