

## **ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ (ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ)**

Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1978 г.

В книге в сжатой форме изложены основные принципы феноменологической теории термодинамики необратимых процессов и пояснено их физическое содержание. В отличие от ранее изданных книг по этой тематике, книга не перегружена деталями и по возможности в ней используется простейший математический аппарат. Наряду с освещением традиционных разделов термодинамики необратимых процессов в книге кратко характеризуется новое направление, в котором учитываются нелинейные эффекты. Книга рассчитана на широкий круг читателей: физиков и инженерно-технических работников, а также может быть полезна студентам старших курсов технических высших учебных заведений.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
§ 1. Введение	7
§ 2. Замечания о мелкомасштабных флуктуациях	11
§ 3. Уравнения баланса и законы сохранения	20
§ 4. Условие локальной квазиравновесности	24
§ 5. Уравнение баланса для энтропии	27
§ 6. Анализ производства энтропии	38
§ 7. Некоторые общие замечания о развиваемой теории	46
§ 8. Формализм теории Онзагера	56
§ 9. Примеры применения теории Онзагера	63
§ 10. О связи между процессами переноса и рассасыванием крупномасштабной флуктуации	84
§ 11. Замечания о вариационных принципах	101
§ 12. Некоторые специальные вопросы теории	117
Литература	127

## ПРЕДИСЛОВИЕ

К настоящему времени существует обширная литература по термодинамике необратимых процессов, или, как ее еще называют, неравновесной термодинамике. По этой теме издано значительное число монографий, в учебниках по теоретической физике содержатся специальные разделы, посвященные разбору отдельных положений неравновесной термодинамики. Главное внимание при этом уделяется строгому физическому обоснованию теории, т. е. ее статистической трактовке. Среди книг такого плана в первую очередь следует указать прекрасные монографии Зубарева [1] и Честера [2], а также статьи Кубо и др. авторов, собранные в сборнике переводных работ [3], много полезного содержится в монографии Пригожина [4].

Несколько более критически мы относимся к литературе по феноменологической теории термодинамики необратимых процессов, которая имеет «прямой выход в практику» и в настоящее время широко используется при решении самых разнообразных прикладных задач.

По феноменологической теории также имеется ряд хороших книг (в первую очередь давно изданная книга Пригожина [5]), но они мало пригодны для первоначального ознакомления широкого круга читателей (особенно практиков) с основами этой теории и ее физическим смыслом. Фундаментальная монография де Гроота и Мазура [6], содержащая обстоятельное изложение феноменологической теории, слишком перегружена деталями, использует громоздкий и трудно усваиваемый математический аппарат и поэтому не пригодна для первого чтения (еще в большей степени это

относится к монографии де-Гроота [7]). К тому же в ней из-за такой перегруженности трудно выделить физическую трактовку основных принципов теории.

Гораздо проще написана небольшая монография Дьярмати [8]. Однако, как сказано в предисловии, эта книга представляет собой переработку докторской диссертации ее автора и, естественно, все внимание в ней сконцентрировано на тех вопросах, в которые автор внес свое новое — использование методов теории поля в феноменологической теории термодинамики необратимых процессов и модификация вариационных принципов. Весьма кратко и отрывочно освещена феноменологическая теория и в курсах теоретической физики.

О наличии отмеченного пробела в литературе свидетельствует хотя бы следующий пример: в монографии Зырянова и Клингера [9] по кинетической теории электронов полупроводников в сильных магнитных полях авторам пришлось во вступительной главе изложить все необходимые им сведения по феноменологической теории термодинамики необратимых процессов, так как практически отсутствует подходящая книга, к которой они могли бы отослать читателя.

В настоящей книге мы стремились восполнить указанный пробел. В книге в самой сжатой форме изложены основные принципы феноменологической теории термодинамики необратимых процессов и пояснена их физическая сущность. Особое внимание мы уделили условию локальной квазиравновесности и его важной роли в построении феноменологической теории. В других книгах по феноменологической теории этот вопрос почти не разбирается. Исключение составляет лишь работа Мюнстера, опубликованная в сборнике [3], и упомянутая выше книга Дьярмати [8].

В настоящей книге совершенно не рассматриваются процессы, связанные с химическими реакциями. Этот практически важный раздел термодинамики необратимых процессов основывается на общих принципах феноменологической теории, но имеет свои специфические особенности, краткое изложение которых мало что даст, а подробное — требует знаний в области химии, которыми я не обладаю; отдельные сведения по этим вопросам можно найти в книгах [6, 10].

Книга адресована широкому кругу читателей, и для ее чтения необходимо только знание равновесной термодинамики.

Основой для написания книги послужили лекции, прочитанные мною в Уральском Политехническом институте (г. Свердловск), по любезному приглашению члена-корреспондента АН СССР П. В. Гельда. Павел Владимирович Гельд наметил и круг вопросов, представляющий интерес для широкой аудитории. Я весьма признателен Павлу Владимировичу, по инициативе которого по существу и написана эта книга.

В рукописи эту книгу прочел профессор Ю. Л. Климонтович. Его доброжелательная, но «придирчивая» критика помогла мне исправить многие упущения. В частности, по его настоянию в книгу добавлены отступления в область микроскопической интерпретации ряда физических принципов феноменологической теории. Я глубоко благодарен Юрию Львовичу за внимание и помощь.

Я благодарен также академику АН УССР Адриану Анатольевичу Смирнову, одоббившему замысел книги, за полезные дискуссии.

*К. П. Гуров*

## § 1. ВВЕДЕНИЕ

Существует особый класс явлений — так называемые процессы переноса. Простейшие примеры — перераспределение вещества, тепловой энергии, импульса. Эти перераспределения могут быть связаны как с чисто механическим (гидродинамическим) движением вещества, так и с тепловым движением атомов или молекул, составляющих вещество. Процессы переноса в чистом виде связаны именно с последним классом движения. Соответствующие процессы переноса называются диффузией, теплопроводностью, внутренним трением (вязкостью). Опыт показывает, что чистые процессы переноса необратимы (например, передача тепла от горячего холодному телу, но не наоборот). Их необратимость существенным образом связана со спецификой теплового движения (тепловых явлений).

В теории при изучении физических явлений возможны два подхода — молекулярно-кинетический (микроскопический) и феноменологический (макроскопический). Эти два подхода дополняют друг друга.

Феноменологические теории описывают явление в наиболее общем виде (устанавливая основные закономерности явления), без использования модельных представлений о строении вещества и молекулярно-кинетическом механизме явления. В этом — главное достоинство феноменологических теорий.

Одной из важнейших феноменологических теорий является термодинамика, описывающая закономерности тепловых явлений.

Общие законы равновесной термодинамики хорошо известны.

Если замкнутая система предоставлена самой себе, то через какое-то конечное время в системе установ-

ливается термодинамическое равновесие и вся система подчиняется вполне определенному соотношению, связывающему основные термодинамические характеристики системы (давление, объем, температура и др.), — уравнению состояния.

Следует, однако, подчеркнуть, что разным системам соответствуют разные уравнения состояния и в термодинамике они считаются известными, а не выводятся. Получить их можно только в рамках молекулярно-кинетических теорий.

Наличие среди термодинамических характеристик конечного объема указывает, во-первых, что система — макроскопическая, т. е. с точки зрения молекулярно-кинетических представлений состоит из очень большого числа частиц, составляющих систему, и, во-вторых, в принципе в число характеристик должны включаться характеристики поверхности, ограничивающей рассматриваемый объем. Правда, если объем системы достаточно велик, то вкладом от поверхностных эффектов в термодинамические свойства системы можно пренебречь. Однако этот вопрос требует специального рассмотрения в каждом конкретном случае.

Важно подчеркнуть, что наличие реальной физической поверхности конечного объема системы означает, что понятие «изолированности» системы есть идеализация, но она допустима в определенных случаях. Чтобы «отделаться» от поверхности, можно прибегать к чисто математическому приему предельного перехода по Боголюбову [11, 12]: если  $V$  — объем системы, а  $N$  — число частиц, составляющих систему, то совершают предельный переход  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ , но так, что величина  $N/V = 1/v$  остается такой же, как и в реальной системе, т. е.  $v$  — конечная величина. Тогда все объемные свойства «предельной» системы совпадают со свойствами реальной системы, а в качестве термодинамической характеристики вместо объема системы можно рассматривать величину  $v$  — средний объем, приходящийся на одну частицу ( $\rho = 1/v$  — средняя плотность числа частиц).

При использовании такой предельной процедуры следует помнить, что она пригодна для конечных объемов и не дает бесспорных результатов для системы бесконечного объема (для космогонии).

Можно также взамен использовать другую идеализацию — понятие адиабатической оболочки (поверхности), которая полностью исключает обмен тепловой энергией и веществом между рассматриваемым телом и окружающей средой.

Итак, равновесная термодинамика оперирует макроскопическими понятиями и относится к разделу макроскопической физики. Это же верно и для феноменологической термодинамики неравновесных процессов. Однако макропонятия требуют в этом случае существенного 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 подобьем 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. К этому вопросу мы еще вернемся в конце § 2.

Таким путем можно ввести понятие о гидродинамической пространственной координатной системе  $\mathbf{r}(x, y, z)$  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,  $\mathbf{r}$  и  $t$  являются представителями пространственных областей и временных интервалов, на которых по предположению проведено усреднение, «съедающее» мелкомасштабные флуктуации. Локальная область, представителем которой является  $\mathbf{r}$ , 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, мы будем называть его 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  $r$  и времени  $t$  гидродинамического масштаба.

## § 2. ЗАМЕЧАНИЯ О МЕЛКОМАСШТАБНЫХ ФЛУКТУАЦИЯХ

Полезно более подробно рассмотреть вопрос о роли мелкомасштабных флуктуаций. Единственно возможное определение понятия мелкомасштабных флуктуаций в рамках феноменологической теории было дано выше: временные и пространственные масштабы таких флуктуаций много меньше соответствующих характерных масштабов исследуемого неравновесного процесса. На этом основании вводились физические элементарные объемы, которым можно приписать макрохарактеристики за счет усреднения по этим объемам. При этом, как отмечалось, из формализма теории выпадают характеристики мелкомасштабных

флуктуаций. Таков формальный вывод, который можно получить в рамках феноменологической теории.

Но в то же время из общих физических соображений с привлечением молекулярно-кинетических представлений легко установить, что эти мелкомасштабные флуктуации дают вклады в ряд макрохарактеристик и, что особенно важно, «участвуют» в формировании необратимого процесса, так как существенно влияют на диссипацию (рассеяние) энергии при таких процессах.

Разобраться подробнее в этом вопросе можно только на конкретных примерах, поскольку характерные масштабы неравновесных процессов различны в различных системах.

Прежде всего отметим, что равновесная термодинамика оперирует совокупностью соотношений, связывающих равновесные (термодинамические) параметры системы. Все эти соотношения в равновесной термодинамике выводятся на основе ее исходных постулатов (законов). Однако получаемая таким путем система уравнений относительно указанных параметров не является замкнутой. Замкнутой она становится только после добавления к системе еще уравнения состояния, о котором мы говорили в предыдущем параграфе. Для каждой конкретной системы это уравнение или подбирается эмпирическим путем (например, уравнение Грюнайзена для твердых тел), или выводится методами статистической механики, исходя из определенных модельных представлений.

Например, для классических газов его можно составить путем вириального разложения вида

$$P = \frac{A_1}{V} + \frac{A_2}{V^2} + \dots,$$

где  $P$  — давление,  $V$  — объем системы,  $A_i$  — вириальные коэффициенты (в соответствии с опытом  $P \rightarrow 0$  при  $V \rightarrow \infty$ , благодаря чему нулевой член разложения по  $1/V$  отсутствует). Для наших целей явный вид  $A_1$ ,  $A_2$  и т. д. достаточно найти из грубых качественных соображений. Заметим, что размерность давления равна размерности энергии, деленной на объем. Следовательно, размерность  $A_1$  равна размерности энергии,

размерность  $A_2$  — размерности энергии, умноженной на объем, и т. д.

Сообразуясь с опытными законами, следует принять, что  $A_1$  по порядку величины определяется кинетической энергией теплового движения частиц газа (численный коэффициент «подгоняется» под опытную закономерность), коэффициент  $A_2$  связан с потенциальной энергией парного взаимодействия в системе и «эффективным объемом взаимодействия» (определяемым эффективным радиусом парного взаимодействия  $r_0$ ); последующие вириальные коэффициенты учитывают потенциальную энергию более сложного взаимодействия. Таким образом,

$$A_1 = NkT,$$

$$A_2 = \text{const} \cdot r_0^3 N(N-1) \Phi_0 \approx \text{const} \cdot r_0^3 N^2 \Phi_0,$$

где  $N$  — число частиц в системе,  $N(N-1)/2$  — число взаимодействующих пар,  $\Phi_0$  — характерная для рассматриваемой системы потенциальная энергия взаимодействия двух частиц по центральному закону,  $k$  — постоянная Больцмана. В результате получаем

$$P = \frac{NkT}{V} + \text{const} \frac{N^2}{V^2} r_0^3 \Phi_0 + \dots, \quad (2.1)$$

или

$$P = \frac{kT}{v} \left( 1 + \text{const} \frac{r_0^3}{v} \frac{\Phi_0}{kT} + \dots \right), \quad (2.2)$$

где  $v$  — средний объем, приходящийся на одну частицу.

Строго такую формулу можно вывести, например, следуя Боголюбову [11] и используя метод подобия. В работе [12] поясняется обоснование введения характерных параметров  $r_0$  и  $\Phi_0$ .

Для классических  $\Phi_0 \sim kT$  и  $r_0^3 \ll v$ . Следовательно, здесь величина  $\varepsilon = r_0^3/v$  играет роль малого параметра системы, используя который можно строить теорию с помощью методов теории возмущений (подробнее см. [12]).

В § 4 будет показано, что феноменологическая теория необратимых процессов строится в предположении локального квазиравновесия. В числе прочего это

означает, что в физическом элементарном объеме должно выполняться уравнение состояния.

Локальная форма уравнения отличается от уравнения (2.1) только тем, что теперь в правой части (2.1) под  $V$  надо понимать физический элементарный объем, а под  $N$  — число частиц в нем, а поскольку это число может флуктуировать, то необходимо провести усреднение. Обозначим через  $\bar{N}$  среднее число частиц в рассматриваемом физическом элементарном объеме  $V$ . Тогда  $N = \bar{N} + \delta N$ , или  $N = \bar{N}(1 + \delta N/\bar{N})$ , где  $\delta N/\bar{N}$  — относительная флуктуация числа частиц, причем  $\overline{\delta N} = 0$ . В результате формула (2.1) примет вид

$$P = \frac{\bar{N}kT}{V} + \text{const} \frac{\bar{N}^2 + \overline{(\delta N)^2}}{V^2} r_0^3 \Phi_0 + \dots, \quad (2.3)$$

или

$$P = \frac{kT}{v} \left[ 1 + \text{const} \frac{r_0^3}{v} \left( 1 + \frac{\overline{(\delta N)^2}}{\bar{N}^2} \frac{\Phi_0}{kT} + \dots \right) \right]. \quad (2.4)$$

Из последней формулы можно сделать следующие выводы: 1) в макрохарактеристиках имеется вклад от флуктуаций; 2) этот вклад в теории учитывается по характерному параметру малости системы, причем в зависимости от принятого приближения вклад оказывается различным (заметим, что в следующих приближениях, отмеченных в формуле (2.4) многоточием, войдут моменты от  $\delta N$  более высокого порядка).

Очень изящную оценку  $\overline{(\delta N)^2}$  дал Боголюбов [11]. Согласно его результатам сама оценка  $\overline{(\delta N)^2}$  может быть представлена в виде суммы двух членов: первый член имеет нулевой порядок характерного порядка малости рассматриваемой системы (в нашем случае это параметр  $\varepsilon = r_0^3/v$ ), а второй член — первый порядок малости. При этом первый член просто равен среднему числу частиц в объеме, где происходит флуктуация, а второй зависит, кроме того, от корреляции между парой частиц, могущих взаимодействовать между собой (в монографии Климонтовича [13] второй член предложено называть корреляционной поправкой). Отсюда сразу же можно сделать вывод, что оценка величины флуктуации (по второму моменту) зависит от принятого приближения.

Особенно это проявляется при рассмотрении необратимых процессов. Подробно это рассмотрено в монографии Климонтовича [13]. В монографии детально анализируется необратимый процесс в классических газах, описываемый в рамках кинетических уравнений.

Основополагающие принципы построения кинетических уравнений заложены в схеме Боголюбова [11]. Напомним главные из них. Рассматривается вероятностная функция  $f_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$  одночастичного распределения в фазовом пространстве ( $\mathbf{r}$  — координата,  $\mathbf{p}$  — импульс частицы). Для построения уравнения эволюции этой функции в замкнутом виде (кинетического уравнения) необходимо исходить из уравнения Лиувилля или же из цепочки «зацепляющихся» уравнений для функций распределения, в которой уравнение для одночастичной функции содержит двухчастичную функцию, уравнение для двухчастичной функции — трехчастичную и т. д. Другими словами, все уравнения незамкнуты. Боголюбов развил метод решения уравнения для функций распределения, начиная с двухчастичной, и для всех последующих более высокого порядка, причем решение выражается через одночастичные функции. При этом существенно, чтобы выполнялись следующие физические условия:

1) система имеет параметр малости, который можно использовать для решения уравнений методами теории возмущений;

2) закон взаимодействия между частицами таков, что можно установить «иерархию времен», т. е. имеются процессы, резко различающиеся по характерному для них масштабу времени;

3) установившаяся при взаимодействии частиц корреляция в их эволюции в фазовом пространстве исчезает за время, много меньшее характерного масштаба времени изменения  $f_1$  (т. е. времени одночастичной релаксации), — это так называемое условие ослабления начальных корреляций.

Если записать двухчастичную функцию распределения в виде

$$\begin{aligned}
 f_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) &= \\
 &= f_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}_1) f_1(t, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) + g_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2),
 \end{aligned}$$

то функция  $g_2$  определяет двухчастичную корреляцию (ее называют корреляционной функцией) и исчезновению корреляций соответствует  $g_2 \rightarrow 0$ .

В кинетической теории корреляционная функция  $g_2$  играет определяющую роль. Как показал Боголюбов [11], уравнение для одночастичной функции можно свести к виду, в котором будет фигурировать член, содержащий функцию  $g_2$ . Последующее преобразование этого члена при допущении выполнения указанного выше условия ослабления корреляций приводит к хорошо известному интегралу столкновений, который целиком описывает необратимый (релаксационный) процесс преобразования упорядоченного движения в хаотическое (тепловое) движение частиц.

Легко понять, что в отсутствие взаимодействия между частицами не может быть указанный релаксационный процесс. Но наличие взаимодействия приводит к возникновению корреляций между частицами. Условие Боголюбова просто указывает, при каких корреляциях процесс описывается простым кинетическим уравнением с интегралом столкновений (подробно это рассматривается в монографии Силина [14]). Если же это условие не выполняется, то это не значит, что релаксационный процесс отсутствует, но тогда его нельзя описать простым кинетическим уравнением с интегралом столкновений, а требуется исходить из уравнения Боголюбова, содержащего корреляционную функцию, и из уравнения для этой корреляционной функции (подробнее см. [13]).

В этой же монографии [13] показано, что поскольку вторые моменты флуктуаций связаны с корреляционной функцией, а последняя входит в член уравнения, определяющий необратимый диссипативный процесс, то этот член можно выразить через флуктуации, причем учитываться должны только такие флуктуации, характерные временные и пространственные масштабы которых не превышают соответствующие корреляционные характеристики.

Однако, как показано в [13], изложенная выше схема требует уточнения, так как при условии полного ослабления корреляций на временных и пространственных масштабах, много меньших соответствующих характерных масштабов релаксационного изменения

одночастичной функции распределения  $f_1$ , нельзя описать флуктуации этой функции, а следовательно, и флуктуации экстенсивных термодинамических параметров (гидродинамических характеристик — в нашей терминологии). Условие полного ослабления корреляций должно быть заменено условием частичного ослабления. Отсюда опять приходим к выводу об условности понятия мелкомасштабных флуктуаций: для каждого рассматриваемого процесса должно быть свое определение мелкомасштабных флуктуаций, а оценка их границ зависит от принятого приближения. Так, для кинетического уравнения (т. е. для релаксационного процесса функции  $f_1$ ) время релаксации  $\tau_\phi$  мелкомасштабных флуктуаций должно быть много меньше времени одночастичной релаксации  $\tau$ , которое, как известно, по порядку величины равно среднему времени между двумя столкновениями одной и той же частицы  $\tau_{ст}$ ; это время связано со средней длиной свободного пробега  $l$  соотношением  $l = u_T \tau$ , где  $u_T$  — тепловая скорость частицы. В [13] показано, что  $l^3 = v/\varepsilon^2$ , или  $l = r_{cp}/\varepsilon^{2/3}$ , где  $r_{cp}$  — среднее расстояние между частицами. Пусть  $l_\phi$  — верхняя граница линейного размера мелкомасштабных флуктуаций,  $\tau_\phi = l_\phi/u_T$ . Очевидно, эти флуктуации связаны с корреляциями, не превышающими по своим масштабам  $l_\phi$  и  $\tau_\phi$ . Число частиц в флуктуационном объеме равно  $l_\phi^3/v$ . В приближении парных столкновений величину  $\tau_\phi$  можно определить из следующих соображений [13]. Если для какой-либо выделенной частицы время между двумя последовательными столкновениями равно  $\tau_{ст} \approx \tau$ , то время между любыми двумя последовательными столкновениями в ансамбле из  $l_\phi^3/v$  частиц, попарная корреляция между которыми образует мелкомасштабную флуктуацию, равно  $\tau_\phi$ , так как такое «новое» столкновение нарушает установившуюся корреляцию. Из «квазинепрерывности» таких столкновений следует соотношение

$$\tau_\phi = \frac{\tau}{(l_\phi^3/v)},$$

но

$$\tau_\phi = \frac{l_\phi}{u_T}, \quad \tau = \frac{l}{u_T},$$

откуда

$$l_{\Phi} = \sqrt[4]{lv} = \sqrt[4]{lr_{\text{ср}}^3}.$$

Выше мы отметили, что  $r_{\text{ср}} = \varepsilon^{2/3}l$ . Следовательно,

$$l_{\Phi} = \varepsilon^{1/2}l.$$

Поскольку в принятой модели  $\varepsilon \ll 1$ , то  $l_{\Phi} \ll l$ , т. е. выполняется введенный нами критерий выделения мелкомасштабных флуктуаций. В то же время максимальное число частиц, формирующее мелкомасштабную флуктуацию, оказывается много больше единицы. Действительно, это число равно (учитывая, что  $l_{\Phi} = \varepsilon^{1/2}l$ ,  $r_{\text{ср}} = \varepsilon^{2/3}l$ )

$$\frac{l_{\Phi}^3}{v} = \left( \frac{l_{\Phi}}{r_{\text{ср}}} \right)^3 = \frac{1}{\varepsilon^{1/2}} \gg 1.$$

Полезно заметить, что если строго принять условие полного ослабления корреляций, то в модели разреженных газов необходимо предположить, что на средних расстояниях  $r_{\text{ср}}$  между частицами корреляции отсутствуют. Тогда в качестве верхней границы для  $l_{\Phi}$  можно было принять  $r_{\text{ср}}$ . Максимальное число частиц, формирующих флуктуацию, равнялось бы

$$\frac{r_{\Phi}^3}{v} = \frac{r_{\text{ср}}^3}{r_{\text{ср}}^3} = 1,$$

что физически бессмысленно. Отсюда как раз видна необходимость в указанных выше уточнениях модели, необходимых для правильного учета мелкомасштабных флуктуаций и оценки их масштабов для рассматриваемого процесса в принятом приближении.

Приведем еще оценку  $l_{\Phi}$  для полностью ионизованной плазмы. Здесь параметром малости является величина (см. [12—15])

$$\varepsilon = \frac{v}{r_{\text{Д}}^3} \approx \frac{e^2}{r_{\text{Д}} kT}$$

( $e$  — заряд частицы,  $r_{\text{Д}}$  — дебаевский радиус экранировки). Из кинетической теории известна оценка времени релаксации  $\tau$  для одночастичной функции рас-



пределения и соответствующего линейного размера  $l = \tau u_T$ , а именно:  $l \approx r_D / \varepsilon$ .

Оценку верхней границы мелкомасштабных флуктуаций получим по той же схеме, что была приведена выше. Как и для газов,

$$l_\phi = \sqrt[4]{l\nu}.$$

Но теперь учитываем, что  $\nu = \varepsilon r_D^3$ ,  $l \approx r_D \varepsilon^{-1}$ , откуда

$$l_\phi \approx r_D.$$

Этого следовало ожидать из общих физических соображений, поскольку в объеме радиуса  $r_D^3$  расположены частицы, экранирующие заряд рассматриваемой, и, следовательно, основная межчастичная корреляция распространяется на это расстояние.

Здесь в качестве примеров мы рассматривали мелкомасштабные флуктуации для кинетических процессов. Что же касается мелкомасштабных флуктуаций для макропроцессов гидродинамического масштаба, то принцип их выделения тот же. Необходимо установить характерный параметр малости рассматриваемого процесса в исследуемой системе и характерные (гидродинамические) масштабы времени и пространства. Боголюбов показал, что параметр малости связан с мерой пространственной неоднородности в системе, т. е. определяется величиной пространственного градиента исследуемого макропараметра системы. Отсюда получается оценка гидродинамического масштаба  $l_r$  для физического элементарного объема, вводимого при крупнозернистом огрублении,

$$\left| \frac{l_r}{G} \frac{\partial G}{\partial x} \right| \ll 1,$$

где  $G$  — исследуемый макропараметр.

Величину  $l_\phi$  выбирают из условия  $l_\phi \ll l_r$ . Величина  $\tau_\phi$  определяется с учетом характера рассматриваемого процесса. Так, например, для диффузии  $\tau_\phi \approx l_\phi / D$ , где  $D$  — коэффициент диффузии.

Итак, мелкомасштабные флуктуации формируют диссипативные процессы и дают вклад в макропара-

метры, роль которого оценивается в зависимости от величины параметра малости системы. В то же время эти флуктуации в явном виде не фигурируют в феноменологической теории необратимых процессов.

### § 3. УРАВНЕНИЯ БАЛАНСА И ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ

Обозначим любое из экстенсивных свойств в физическом элементарном объеме  $dr$  около точки  $r$  в момент времени  $t$  через  $G(t, r) dr$ . Тогда в самом общем виде величина  $G$  подчиняется уравнению баланса

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_G + \sigma_G, \quad (3.1)$$

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 ( $\sigma_G$  — 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.

«Количество свойства»  $Q$  в объеме  $V$  равно

$$Q = \int_V G dr.$$

Это количество может изменяться во времени только за счет «приноса» или «уноса» свойства через границы объема  $V$  (при условии отсутствия источников и стоков для свойства), так что

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = - \int_S \mathbf{J}_G \mathbf{n} ds,$$

где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор по внешней нормали к поверхности  $S$  объема  $V$ . По теореме Гаусса — Остроградского и с учетом данного выше выражения для  $Q$  имеем

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V G dr = \int_V \operatorname{div} \mathbf{J}_G dr.$$

Поскольку величину объема  $V$  можно выбрать произвольно, то отсюда следует дифференциальная форма закона сохранения:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_G. \quad (3.2)$$

Рассмотрим типичные уравнения.

Пусть имеется многокомпонентная система. Индексом  $i$  будем обозначать номер компонента ( $i=1, 2, \dots, n$ ), а через  $\rho_i(t, \mathbf{r})$  — массовую плотность компонента  $i$ . Тогда

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_i + \sigma_i. \quad (3.3)$$

Здесь  $\mathbf{J}_i(t, \mathbf{r})$  — плотность потока компонента  $i$ ; можно также ввести среднюю скорость  $\mathbf{u}_i(t, \mathbf{r})$  для компонента  $i$  по формуле

$$\mathbf{J}_i = \rho_i \mathbf{u}_i. \quad (3.4)$$

Плотность «источника»  $\sigma_i$  отражает возможность химических реакций — перехода одного компонента в другой, но при этом общая масса вещества неизменна, т. е.

$$\sum_{i=1}^n \sigma_i = 0.$$

Поэтому, обозначая

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i, \quad (3.5)$$

$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i, \quad (3.6)$$

получим

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}. \quad (3.7)$$

Последнее уравнение выражает закон сохранения массы в локальной области неравновесной системы. Это уравнение называется также гидродинамическим уравнением непрерывности.

Можно также написать

$$\mathbf{J} = \rho \mathbf{u}_0 \quad (3.8)$$

и

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho \mathbf{u}_0). \quad (3.9)$$

Из соотношений (3.9), (3.6), (3.7) и (3.4) тогда получаем

$$\mathbf{u}_0 = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{u}_i}{\rho}, \quad (3.10)$$

или

$$\mathbf{u}_0 = \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{u}_i, \quad (3.11)$$

где  $c_i = \rho_i / \rho$  — массовая концентрация. Таким образом,  $\mathbf{u}_0$  есть средняя массовая скорость.

Удобно плотность потока  $\mathbf{J}_i$  разбить на две части:

$$\mathbf{J}_i = \rho_i(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_0) + \rho_i \mathbf{u}_0. \quad (3.12)$$

Второе слагаемое есть вклад компонента  $i$  в движение вещества как целого в рассматриваемом физическом элементарном объеме (конвективный поток). Первое же слагаемое есть диффузионный поток, непосредственно связанный именно с процессом переноса, отличительной чертой которого является существенное участие в процессе тепловсго движения частиц, образующих рассматриваемое вещество. Так, по определению, процессом диффузии является в принципе наблюдаемое перераспределение вещества в пространстве и во времени в результате теплового движения атомов или молекул, составляющих рассматриваемое вещество. Поэтому из общего гидродинамического уравнения непрерывности выделяется определенный класс с особым свойством  $\mathbf{J}_i'$ . По самой своей физической сущности  $\mathbf{J}_i'$  нельзя «обратить» и, в отличие от общего случая гидродинамического уравнения, соответствующее движение переноса оказывается необратимым во времени (для обратимости требуется изменение знака направления шкалы времени при одновременном изме-

нении направления всех потоков, или скоростей, а также направления действующих на систему внешних сил).

К уравнению сохранения массы непосредственно примыкает (и не требует специального вывода) уравнение сохранения заряда  $Z$  ( $Z = Ne$ ;  $Z_i = N_i e_i$ ;  $Z = \sum_{i=1}^n Z_i$ , причем все  $e_i$  постоянны и не зависят от  $\mathbf{r}$  и

$t$ ;  $N_i$  — число частиц сорта  $i$ ,  $N = \sum_{i=1}^n N_i$ ).

Вторым законом сохранения является уравнение для полной энергии  $W(t, \mathbf{r})$  физического элементарного объема. Плотность полной энергии  $\rho\omega$  ( $\omega$  — полная энергия на единицу массы) складывается из трех частей: плотности кинетической энергии движения вещества как целого  $\rho u_0^2/2$ , плотности потенциальной энергии  $\rho\psi$  в физическом элементарном объеме в поле внешних (по отношению к рассматриваемому элементарному объему) сил и из плотности внутренней энергии  $\epsilon$ , 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,

$$\rho\omega = \frac{\rho u_0^2}{2} + \rho\psi + \rho\epsilon. \quad (3.13)$$

Уравнение для каждой составляющей в принципе имеет вид (3.1), т. е. может содержать плотность источника. Но сумма трех плотностей источников равна нулю и для полной энергии имеем закон сохранения

$$\frac{\partial \rho\omega}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_W. \quad (3.14)$$

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

$$\mathbf{J}_W^{\text{конв}} = \rho\omega \mathbf{u}_0, \quad (3.15)$$

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

$$\rho\omega = \frac{\rho u_0^2}{2} + \rho\psi + \rho\varepsilon \quad (3.16)$$

и

$$\mathbf{J}_W = \mathbf{J}_W^{\text{конв}} + \mathbf{J}_A + \mathbf{J}_q \quad (3.17)$$

могут формально рассматриваться как определения величин  $\varepsilon$  и  $\mathbf{J}_q$ .

Более подробное обсуждение потоков будет дано несколько ниже.

#### § 4. УСЛОВИЕ ЛОКАЛЬНОЙ КВАЗИРАВНОВЕСНОСТИ

Существенной особенностью процессов переноса является их локальная квазиравновесность.

Рассмотрим хорошо известный пример с двумя ящиками одинакового размера. В одном лежат шары черного цвета, а в другом — белого. Ящики прикрыты от «оператора», который через равные интервалы времени производит одну и ту же «операцию»: обменивает по одному шару из двух ящиков. Очевидно, при таких «операциях» не произойдет полного выравнивания числа белых и черных шаров в каждом ящике, если «оператор» берет шары из верхнего слоя. Для того чтобы произошло выравнивание шаров обоих цветов в каждом ящике, необходимо после каждой «операции» ящик встряхивать, так чтобы была одинаковая вероятность каждому шару в ящике оказаться на любом месте. Это — «статистическое приготовление элементарного акта процесса переноса». В результате статистического приготовления в ящиках устанавливается полная конфигурационная неупорядоченность. В общем же случае статистическое приготовление приводит к квазиравновесному состоянию в локальной области (физическом элементарном объеме). Существенно, чтобы для этой локальной области в условиях квазиравновесия была бы применима эргодная гипотеза (возможность замены усреднения по времени усреднением по фазовому пространству локальной об-

ласти). Для этого, очевидно, необходимо, чтобы время релаксации (типа встряхивания ящиков) было много меньше интервала времени между двумя последовательными элементарными актами переноса («операциями» с ящиками).

Таким образом, очевидно, что в макроскопическом уравнении переноса детально не отражаются эти быстрые релаксационные процессы, но в то же время их наличие предопределяет характерные черты процессов переноса и результат релаксации может учитываться гидродинамическим уравнением. Здесь ситуация совершенно аналогичная поведению системы в термостате: в гамильтониан системы не включаются энергии взаимодействия системы с термостатом, но в то же время последняя определяет «перебросы» системы в различные энергетические состояния.

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. Подробно необходимость этого условия для построения феноменологической теории проанализирована в работе Мюнстера (см. [3]).

В условиях полного равновесия справедливо соотношение термодинамики

$$dG=0,$$

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

$$dE - TdS + PdV - \sum_{i=1}^n \mu_i dM_i = 0, \quad (4.1)$$

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

$$de - Tds + Pdv - \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i = 0, \quad (4.2)$$

где

$$\sigma = V/M = I/\rho, \quad c_i = M_i/M = \rho_i/\rho.$$

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.

$$s = \varphi[\varepsilon(t, \mathbf{r}), v(t, \mathbf{r}), c_1(t, \mathbf{r}), \dots, c_n(t, \mathbf{r})].$$

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

$$\sigma_s \geq 0. \quad (4.3)$$

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.  $\sigma_s(t, \mathbf{r})$ .



## § 5. 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:

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_s + \sigma_s, \quad (5.1)$$

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

Если учесть уравнение

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J},$$

то из (5.1) получаем

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}'_s + \sigma_s, \quad (5.2)$$

где

$$\mathbf{J}'_s = \mathbf{J}_s - s \mathbf{J}. \quad (5.3)$$

Поскольку  $\mathbf{J} = \rho \mathbf{u}_0$  есть конвективный поток, полный поток энтропии  $\mathbf{J}_s$  складывается из конвективного потока энтропии  $\rho s \mathbf{u}_0$  и дополнительного  $\mathbf{J}'_s$ , имеющего другую физическую природу.

Лучше всего уравнение (5.1) можно понять на примере диффузии в газах. Пусть в рассматриваемый физический элементарный объем в результате чисто диффузионного процесса переноса попала лишняя частица. Первоначально она будет иметь вполне определенную по направлению и величине скорость и находится в «поверхностном слое» физического элементарного объема, т. е. ее приход в рассматриваемый физический элементарный объем вносит в него определенный элемент «упорядочения» в конфигурационном пространстве и в пространстве скоростей (или импульсов). Это изменяет энтропию  $s$  локальной области и такое изменение связывает с потоком энтропии  $\mathbf{J}'_s$ . Очевидно, это изменение в нашем случае сказыв-

вається отрицательным, т. е. если записать  $ds = ds_e + ds_i$  (где  $ds_i = \sigma_s dt$ ), то  $ds_i \geq 0$ , а изменение  $ds_e$  за счет «внешних причин» может быть как положительным, так и отрицательным. Это не противоречит второму закону термодинамики, так как он относится к энтропии полной изолированной системы, а не к рассматриваемому локальному физическому элементарному объему. Ко второму закону мы придем, если перейдем к интегральной энтропии всей системы  $S = \int \rho s d\tau$ .

Полезно обратиться к примеру из газовой кинетики. Рассмотрим следующий вопрос. Пусть в результате элементарного акта процесса переноса в рассматриваемом физическом элементарном объеме нарушено локальное квазиравновесие в пространстве скоростей (или импульсов), так что функция распределения по импульсам  $f(\mathbf{p})$  будет отлична от максвелловской  $f_0(p)$ . Запишем  $f(\mathbf{p})$  в виде  $f(\mathbf{p}) = f_0(p)(1 + \varphi(\mathbf{p}))$ , причем физически очевидно, что при элементарном акте переноса  $|\varphi(\mathbf{p})| \ll 1$ . Рассмотрим энтропию, связанную с газовой кинетикой. По определению имеем (здесь  $s$  определена на одну частицу)

$$s = k \int f(\mathbf{p}) \ln f(\mathbf{p}) d\mathbf{p}.$$

В линейном приближении по  $\varphi$  тогда получим

$$s = k \int f_0(p) \ln f_0(p) d\mathbf{p} + k \int (\varphi f_0 \ln f_0 + \varphi f_0) d\mathbf{p} = s_0 + s_1.$$

Условие нормировки дает  $\int f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = 1$ . Но в то же время  $\int f_0(p) d\mathbf{p} = 1$  и, следовательно,  $\varphi(\mathbf{p})$  — нечетная функция. С учетом явного вида  $f_0$  получаем, что  $f_0$  и  $\ln f_0$  — четные функции, так что  $\varphi f_0 \ln f_0$  и  $\varphi f_0$  — нечетные функции. Поэтому  $s_1 = 0$ .

Таким образом, с точностью до членов, линейных по  $\varphi$ , можно определять  $s$  в условиях локального квазиравновесия. Можно также показать, что с этой же точностью производство энтропии из-за релаксации в пространстве скоростей равно нулю, т. е. существенной может быть лишь релаксация в конфигурационном пространстве.

Вернемся теперь к анализу уравнения (5.1). Учитывая (5.2) и (5.3), можно сделать вывод, что основная задача заключается в расшифровке в рамках фе-

номенологической теории потока  $J_s'$  и производства энтропии  $\sigma_s$ .

В условиях локальной квазиравновесности для анализа можно использовать термодинамические соотношения. Чтобы лучше уяснить физическую сущность задачи, для простоты будем первоначально рассматривать гомогенную систему. Тогда исходным термодинамическим уравнением, используемым для анализа, будет (см. (4.2))

$$Tds = d\varepsilon + Pdv, \quad (5.4)$$

где  $s$ ,  $\varepsilon$ ,  $v$  — удельные величины, отнесенные к единице массы.

Отсюда получаем

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{d\varepsilon}{dt} + P \frac{dv}{dt}. \quad (5.5)$$

Таким образом, для анализа уравнения (5.1) необходимо использовать соотношение (5.5). Но для этого удобно их привести к сопоставимому виду.

Предварительно напомним ряд известных тождеств. Имеем

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u}_0 \text{grad}$$

и для любой физической величины  $A$

$$\begin{aligned} \rho \frac{dA}{dt} &= \frac{d\rho A}{dt} - A \frac{d\rho}{dt} = \\ &= \frac{\partial \rho A}{\partial t} + \mathbf{u}_0 \text{grad}(\rho A) - A \frac{\partial \rho}{\partial t} - \mathbf{u}_0 A \text{grad} \rho. \end{aligned}$$

Но

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_0 \text{grad}(\rho A) &= \text{div}(\rho A \mathbf{u}_0) - \rho A \text{div} \mathbf{u}_0, \\ \mathbf{u}_0 A \text{grad} \rho &= A \text{div}(\rho \mathbf{u}_0) - \rho A \text{div} \mathbf{u}_0. \end{aligned}$$

Отсюда, с учетом уравнения  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div}(\rho \mathbf{u}_0)$ , приходим к тождеству

$$\rho \frac{dA}{dt} = \frac{\partial \rho A}{\partial t} + \text{div}(\rho A \mathbf{u}_0). \quad (5.6)$$

Следовательно, из (5.1) и (5.6) можно получить (с учетом (5.3))

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = \rho \frac{ds}{dt} - \operatorname{div} (\rho s u_0) = -\operatorname{div} \mathbf{J}'_s - \operatorname{div} (\rho s u_0) + \sigma_s,$$

откуда

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}'_s + \sigma_s. \quad (5.7)$$

Таким образом, для расшифровки явного вида  $\mathbf{J}'_s$  и  $\sigma_s$  можно просто сопоставить соотношения (5.7) и соотношение, получаемое из (5.5),

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \rho \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{P}{T} \rho \frac{dv}{dt}. \quad (5.8)$$

Для этого, используя тождество (5.6), преобразуем  $\rho \frac{dv}{dt}$

и  $\rho \frac{d\varepsilon}{dt}$ . Имеем

$$\rho \frac{dv}{dt} = \frac{\partial \rho v}{\partial t} + \operatorname{div} (\rho v u_0).$$

Отсюда, учитывая, что  $\rho v = 1$ , получим

$$\rho \frac{dv}{dt} = \operatorname{div} u_0. \quad (5.9)$$

Далее,

$$\rho \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div} (\rho \varepsilon u_0). \quad (5.10)$$

В конце § 3 мы отмечали, что соотношение (3.16) может быть использовано для определения  $\varepsilon$ , а именно,

$$\rho \varepsilon = \rho w - \frac{\rho u_0^2}{2} - \rho \psi. \quad (5.11)$$

Отсюда

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial \rho w}{\partial t} - \frac{\partial \left( \frac{\rho u_0^2}{2} \right)}{\partial t} - \frac{\partial \rho \psi}{\partial t},$$

$$\operatorname{div} (\rho \varepsilon u_0) = \operatorname{div} (\rho w u_0) - \operatorname{div} \left( \frac{\rho u_0^2}{2} u_0 \right) - \operatorname{div} (\rho \psi u_0),$$

причем (см. (3.15))  $\operatorname{div}(\rho\omega\mathbf{u}_0) = \mathbf{J}_{\overline{W}}^{\text{конв}}$ . С другой стороны, согласно (3.15) и (3.17),

$$\frac{\partial\rho\omega}{\partial t} = \operatorname{div} \mathbf{J}_{\overline{W}}^{\text{конв}} - \operatorname{div} \mathbf{J}_A - \operatorname{div} \mathbf{J}_Q. \quad (5.12)$$

Таким образом, выражение (5.10) сводится к виду

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\varepsilon}{dt} = & -\operatorname{div} \mathbf{J}_A - \operatorname{div} \mathbf{J}_Q - \frac{\partial \left( \frac{\rho u_0^2}{2} \right)}{\partial t} - \frac{\partial\rho\psi}{\partial t} - \\ & - \operatorname{div} \left( \frac{\rho u_0^2}{2} \mathbf{u}_0 \right) - \operatorname{div} (\rho\psi \mathbf{u}_0). \end{aligned} \quad (5.13)$$

Далее, в однокомпонентной системе изменение потенциальной энергии в физическом элементарном объеме может происходить только за счет приноса или уноса потенциальной энергии конвективным потоком, т. е.

$$\frac{\partial\rho\psi}{\partial t} = -\operatorname{div} (\rho\psi \mathbf{u}_0) \quad (5.14)$$

и, следовательно, в выражении (5.13) члены, содержащие  $\psi$ , взаимно уничтожаются.

Остается, таким образом, проанализировать члены, содержащие  $\frac{\rho u_0^2}{2}$ .

Для этого учтем гидродинамическое уравнение движения ( $\alpha, \beta$  — обозначение составляющих вектора или тензора в декартовой системе координат)

$$\frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial t} = \sum_{\beta=1}^3 u_{0\beta} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_{\beta}} - \frac{1}{\rho} \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial P_{\beta\alpha}}{\partial x_{\beta}}. \quad (5.15)$$

Здесь  $P_{\alpha\beta}$  — тензор напряжений,

$$P_{\alpha\beta} = P\delta_{\alpha\beta} + \Pi_{\alpha\beta}, \quad (5.16)$$

где  $P$  — давление,  $\delta_{\alpha\beta}$  — символ Кронекера,

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{при } \beta = \alpha, \\ 0 & \text{при } \beta \neq \alpha, \end{cases}$$

$\Pi_{\alpha\beta}$  — тензор, ответственный за эффекты вязкости

(«тензор вязких напряжений»). Этот тензор можно разбить на две части — тензоры, связанные с «первой» и «второй» вязкостью, т. е.

$$\Pi_{\alpha\beta} = \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} + \Pi_{\alpha\beta}^{(2)}, \quad (5.16')$$

со свойствами

$$\Pi_{\alpha\alpha}^{(1)} = 0, \quad (5.17)$$

$$\Pi_{\alpha\beta}^{(2)} = \Pi_{\alpha\alpha}^{(2)} \delta_{\alpha\beta}. \quad (5.18)$$

При этом величина

$$\Pi = \frac{1}{3} \sum_{\alpha=1}^3 \Pi_{\alpha\alpha}^{(2)} \quad (5.19)$$

называется вязким давлением.

Можно показать (подробнее см., например, [16]), что

$$\Pi_{\alpha\beta}^{(1)} = -\eta \left( \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma=1}^3 \frac{\partial u_{0\gamma}}{\partial x_\gamma} \right), \quad (5.20)$$

$$\Pi_{\alpha\alpha}^{(2)} = -\zeta \sum_{\gamma=1}^3 \frac{\partial u_{0\gamma}}{\partial x_\gamma} = -\zeta \operatorname{div} u_0, \quad (5.21)$$

так что

$$\Pi = -\zeta \sum_{\gamma=1}^3 \frac{\partial u_{0\gamma}}{\partial x_\gamma} = -\zeta \operatorname{div} u_0. \quad (5.22)$$

Коэффициенты  $\eta$  и  $\zeta$  называются коэффициентами первой и второй вязкости, причем  $\eta > 0$ ,  $\zeta > 0$ . Тензор  $\Pi_{\alpha\beta}^{(1)}$  приводит к «сдвиговым» эффектам (динамическое трение), а тензор  $\Pi_{\alpha\beta}^{(2)}$  — к объемным.

Приведенные здесь результаты потребуются нам ниже.

Перейдем теперь непосредственно к рассмотрению

величин  $\frac{\partial \left( \frac{\rho u_0^2}{2} \right)}{\partial t}$  и  $\operatorname{div} \left( \frac{\rho u_0^2}{2} u_0 \right)$ . Имеем (с учетом

уравнения непрерывности (3.9))

$$\frac{\partial \left( \frac{\rho u_0^2}{2} \right)}{\partial t} = \rho u_0 \frac{\partial u_0}{\partial t} + \frac{u_0^2}{2} \frac{\partial \rho}{\partial t} \rho u_0 = \frac{\partial u_0}{\partial t} - \frac{u_0^2}{2} \operatorname{div} (\rho u_0),$$

$$\operatorname{div} \left( \frac{\rho u_0^2}{2} u_0 \right) = \frac{u_0^2}{2} \operatorname{div} (\rho u_0) + \rho u_0 \operatorname{grad} \left( \frac{u_0^2}{2} \right) =$$

$$= \frac{u_0^2}{2} \operatorname{div} (\rho u_0) + \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \rho u_{0\alpha} u_{0\beta} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha}.$$

Отсюда

$$-\frac{\partial \left( \frac{\rho u_0^2}{2} \right)}{\partial t} - \operatorname{div} \left( \frac{\rho u_0^2}{2} u_0 \right) =$$

$$= - \sum_{\alpha=1}^3 \rho u_{0\alpha} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial t} - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \rho u_{0\alpha} u_{0\beta} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha}. \quad (5.23)$$

Сюда еще следует подставить  $\partial u_{0\alpha}/\partial t$  по уравнению движения (5.15). В результате вместо (5.13) получаем

$$\rho \frac{de}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_A - \operatorname{div} \mathbf{J}_q + \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \rho u_{0\alpha} u_\beta \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} +$$

$$+ \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 u_{0\alpha} \frac{\partial P_{\beta\alpha}}{\partial x_\beta} - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \rho u_{0\alpha} u_{0\beta} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha}. \quad (5.24)$$

Поскольку во всех членах правой части (5.24)  $\alpha$  и  $\beta$  — «немые индексы» (по ним производится суммирование), то последний и третий члены взаимно уничтожаются, а в четвертом можно поменять индексы. Тогда получим

$$\rho \frac{de}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_A - \operatorname{div} \mathbf{J}_q + \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 u_{0\beta} \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha}. \quad (5.25)$$

Это выражение удобно подвергнуть и дальнейшему преобразованию. Для этого учтем явный вид плотности потока энергии, созданного механической работой.

Составляющие вектора  $\mathbf{J}_A$  имеют вид

$$J_{A\alpha} = \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} u_{0\beta}. \quad (5.26)$$

Сообразуясь с этим выражением, преобразуем последний член правой части (5.25):

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 u_{0\beta} \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha} &= \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (P_{\alpha\beta} u_{0\beta}) - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} = \\ &= \operatorname{div} \mathbf{J}_A - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha}. \end{aligned}$$

Подставляя этот результат в (5.25), получим

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_q - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha}. \quad (5.27)$$

Итак, полученные результаты (5.9) и (5.27) позволяют преобразовать выражение (5.8)

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \rho \frac{dz}{dt} + \frac{P}{T} \rho \frac{dv}{dt}$$

к виду

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{\operatorname{div} \mathbf{J}_q}{T} + \frac{P}{T} \operatorname{div} \mathbf{u}_0 - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha}. \quad (5.28)$$

Здесь возможно и дальнейшее преобразование, если учесть приведенные выше формулы (5.16) — (5.19) для тензора напряжения:

$$P_{\alpha\beta} = P\delta_{\alpha\beta} + \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} + \Pi\delta_{\alpha\beta}.$$

Учет этого соотношения дает

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{\operatorname{div} \mathbf{J}_q}{T} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \operatorname{div} \mathbf{u}_0. \quad (5.29)$$



Кроме того, как будет видно из дальнейшего, целесообразно еще использовать следующее преобразование:

$$\frac{\operatorname{div} \mathbf{J}_q}{T} = \operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{J}_q}{T} \right) - \mathbf{J}_q \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) = \operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{J}_q}{T} \right) + \frac{\mathbf{J}_q}{T^2} \operatorname{grad} T. \quad (5.30)$$

В результате сопоставляются уравнения

$$\rho \frac{ds}{dt} = - \operatorname{div} \mathbf{J}'_s + \sigma_s \quad (5.31)$$

и

$$\rho \frac{ds}{dt} = - \operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{J}_q}{T} \right) + \mathbf{J}_q \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \operatorname{div} \mathbf{u}_0, \quad (5.32)$$

а уравнение баланса энтропии записывается в виде

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = - \operatorname{div} \left( \rho s \mathbf{u}_0 + \frac{\mathbf{J}_q}{T} \right) + \mathbf{J}_q \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \operatorname{div} \mathbf{u}_0. \quad (5.33)$$

Формальное сопоставление уравнений (5.31) и (5.32) подсказывает, что за  $\mathbf{J}_s$  следует принять  $\mathbf{J}_q/T$ , а за  $\sigma$  — все остальные члены в правой части уравнения (5.32). Однако такое сопоставление нельзя считать однозначным и к этому вопросу подробнее мы вернемся в следующем параграфе.

Перейдем теперь к обобщению полученных результатов на случай многокомпонентной ( $n$ -компонентной) системы, но, как было оговорено в предисловии, не будем рассматривать случай химических реакций.

Прежде всего заметим, что теперь потенциальная энергия приносится в физический элементарный объем или уносится из него не только конвективным потоком, но и диффузным, равным

$$\mathbf{J}_\Phi^{\text{диф}} = \sum_{i=1}^n \rho_i \psi_i^- (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_0),$$

так что

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{\psi}^{\text{конв}} + \mathbf{J}_{\psi}^{\text{диф}} &= \\ &= \sum_{i=1}^n \rho_i \psi_i \mathbf{u}_0 + \sum_{i=1}^n \rho_i \psi_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_0) = \sum_{i=1}^n \rho_i \psi_i \mathbf{u}_i. \end{aligned}$$

В итоге все рассуждения на стр. 31 остаются в силе, только в формулы (5.13) и (5.14) вместо  $\rho \psi \mathbf{u}_0$  надо подставить  $\sum_{i=1}^n \rho_i \psi_i \mathbf{u}_i$ , а вместо  $\rho \psi$  надо подставить

$\sum_{i=1}^n \rho_i \psi_i$ ; в результате по-прежнему все члены, содержащие  $\psi_i$ , исключаются из рассмотрения. Новое связано с учетом соотношения (4.2) в полном виде, т. е. теперь уравнение (5.31) сопоставляется уравнению

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \rho \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{P}{T} \rho \frac{dv}{dt} - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \rho \frac{dc_i}{dt}. \quad (5.34)$$

Здесь первые два члена правой части приводят к прежним результатам (5.32) и (5.33). Значит, остается только проанализировать последний член правой части. Учтем, что  $c_i = \rho_i / \rho$ , так что

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = \frac{\partial \rho c_i}{\partial t} + \text{div}(\rho c_i \mathbf{u}_0) = \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \mathbf{u}_0).$$

Но

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{J}_i,$$

или

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{J}'_i - \text{div}(\rho_i \mathbf{u}_0),$$

где  $\mathbf{J}'_i = \rho_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_0)$  — плотность парциального диффузионного потока. В результате получаем

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = -\text{div} \mathbf{J}'_i, \quad (5.35)$$

следовательно,

$$\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \rho \frac{dc_i}{dt} = - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}'_i. \quad (5.36)$$

Последнее выражение целесообразно преобразовать так:

$$- \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}'_i = - \sum_{i=1}^n \operatorname{div} \left( \frac{\mu_i \mathbf{J}'_i}{T} \right) + \sum_{i=1}^n \mathbf{J}'_i \operatorname{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right). \quad (5.37)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} = & - \operatorname{div} \left\{ \frac{\mathbf{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i \mathbf{J}'_i}{T} \right\} + \mathbf{J}_q \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \\ & - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}'_i \operatorname{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \operatorname{div} \mathbf{u}_0. \end{aligned} \quad (5.38)$$

Формальное сопоставление этого уравнения с уравнением (5.31) позволяет записать

$$\mathbf{J}'_s = \frac{\mathbf{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i \mathbf{J}'_i}{T}, \quad (5.39)$$

$$\begin{aligned} \sigma_s = & \mathbf{J}_q \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}'_i \operatorname{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} - \\ & - \frac{\Pi}{T} \operatorname{div} \mathbf{u}_0. \end{aligned} \quad (5.40)$$

Обоснованность такого выбора выражений для  $\mathbf{J}'_s$  и  $\sigma_s$  будет проанализирована в следующем параграфе.

В заключение настоящего параграфа остается еще привести уравнение баланса энтропии для многокомпонентной системы. Это уравнение получается из

(5.38) с учетом тождества (5.6):

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = -\operatorname{div} \left\{ \rho_s \mathbf{u}_0 + \frac{J_q - \sum_{i=1}^n \mu_i J'_i}{T} \right\} + J_q \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) -$$

$$- \sum_{i=1}^n J'_i \operatorname{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \operatorname{div} \mathbf{u}_0. \quad (5.41)$$

## § 6. АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА ЭНТРОПИИ

В предыдущем параграфе мы получили развернутую форму для уравнения баланса энтропии и «подобрали» явные выражения для  $J'_i$  и  $\sigma$ , путем формального сопоставления «гидродинамического уравнения баланса» и уравнения, получаемого с учетом термодинамических соотношений.

Общий характер членов, входящих в выражения для потока  $J'_i$  (5.39) и производства энтропии (5.40), сразу подсказывает, что поток энтропии, кроме конвективного потока, обусловлен потоком тепла и парциальными диффузионными потоками компонентов, а производство энтропии связано с наличием пространственной неоднородности в распределении температуры  $T$ , парциальных химических потенциалов  $\mu_i$  и конвективной скорости  $\mathbf{u}_0$ , причем в конечном счете пространственная неоднородность распределения химического потенциала обусловлена пространственной неоднородностью концентраций компонентов  $c_i$  и (или) температуры. Указанные три пространственно-неоднородные распределения определяются функциональными зависимостями  $T(t, \mathbf{r})$ ,  $\mu(t, \mathbf{r})$ ,  $\mathbf{u}_0(t, \mathbf{r})$  гидродинамического масштаба, т. е.  $t$  и  $\mathbf{r}$  задаются в приближении крупнозернистого огрубления времени и пространства (см. § 1). Другими словами, в конечном счете производство энтропии определяется локально квазиравновесными параметрами и не включает в себя характеристики релаксационной кинетики, о которой мы говорили выше.

Это можно пояснить следующим примером. Вернемся к примеру с ящиками с шарами двух цветов.

Пусть в каждом ящике можно поместить по  $N$  шаров и первоначально в первом ящике было  $N_A^0 = N$  шаров одного цвета, а в другом  $N_B^0 = N$  шаров другого цвета. В последующем в ящике будет  $N_A$  шаров  $A$  и  $N_B = N - N_A$  шаров  $B$ . Тогда конфигурационная энтропия

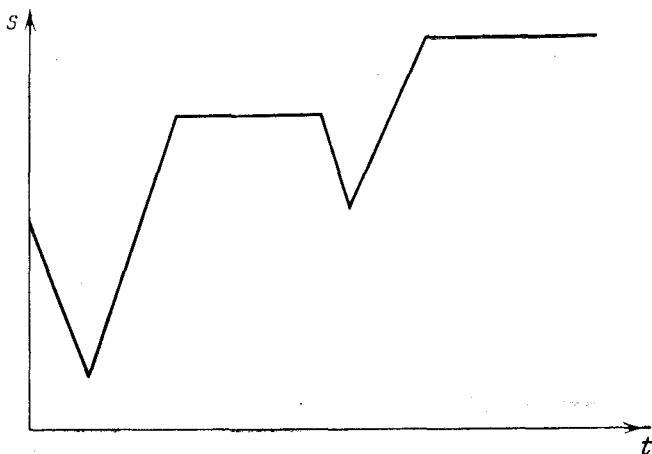


Рис. 1.

физического «элементарного объема» (ящика) равна в условиях квазиравновесия

$$s = -k [c_A \ln c_A + (1 + c_A') \ln (1 - c_A)],$$

где  $c_A = N_A/N$ . Легко убедиться, что  $s$  достигает максимума при  $c_A = c_B = 1/2$ ; в процессе операций обмена шарами между ящиками каждое последующее квазиравновесное значение  $s$  больше предыдущего. Если же учитывать «детальную эволюцию», вводя понятие  $s$  и для неравновесных состояний, то схематически изменение  $s$  будет иметь вид, показанный на рис. 1. Но в рамках феноменологического описания учитывается только разность изменения  $s$  между двумя последовательными квазиравновесными состояниями.

В конце предыдущего параграфа мы отмечали, что определение явного вида  $J_s'$  и  $\sigma_s$ , полученное формальным путем из уравнения (5.38), не может прямо считаться однозначным определением и требует дальнейшего обоснования.

Прежде всего покажем, что при таком определении  $\sigma_s$  полностью соответствует своему физическому смыслу, поясненному в § 4,— изменению энтропии за счет релаксационных процессов внутри физического элементарного объема, приводящих к локальному квазиравновесию. В согласии с такой физической трактовкой всегда должно быть  $\sigma_s \geq 0$  (в соответствии со вторым законом термодинамики). Следовательно, необходимо убедиться, что определение (5.40) удовлетворяет этому условию.

Выпишем здесь заново выражение (5.40) и проанализируем каждое слагаемое в правой части; точнее, покажем, что каждое слагаемое (а следовательно, и их сумма) больше нуля (или равна нулю). Итак, проанализируем выражение

$$\sigma_s = \mathbf{J}_q \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}'_i \operatorname{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} - \frac{\Pi}{T} \operatorname{div} \mathbf{u}_0. \quad (6.1)$$

Фактически весь анализ основан на использовании эмпирических соотношений (установленных на опыте законов).

Рассмотрим первое слагаемое в правой части:  $\mathbf{J}_q \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right)$ . Преобразуем его:

$$\mathbf{J}_q \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) = - \frac{\mathbf{J}_q}{T^2} \operatorname{grad} T.$$

Существует опытный закон Фурье, согласно которому

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \operatorname{grad} T, \quad (6.2)$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности ( $\lambda > 0$ ), а знак минус указывает, что поток направлен от более нагретого участка к более холодному.

В результате получаем

$$\mathbf{J}_q \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) = \lambda \left( \frac{\operatorname{grad} T}{T} \right)^2 > 0, \quad (6.3)$$

причем равенство нулю возможно только при  $\text{grad } T = 0$ .

Анализ второго слагаемого несколько более сложен. Рассмотрим случай, когда имеется или только неоднородное распределение состава ( $\text{grad } \mu_i \neq 0$ ,  $\text{grad } T = 0$ ), или только неоднородное распределение температуры ( $\text{grad } T \neq 0$ ). В первом случае для простоты ограничимся двухкомпонентной системой (для многокомпонентной системы результат будет такой же, но рассмотрение существенно усложняется; для такого рассмотрения требуют ряд соотношений, которые будут выведены только в последующих параграфах). Опыт показывает, что во многих случаях можно пренебречь сжимаемостью при рассмотрении диффузионных процессов и тогда справедливо эмпирическое соотношение

$$J'_i = -\rho D_i \text{grad } c_i, \quad (6.4)$$

где  $D_i$  — парциальный коэффициент диффузии. Анализ этого коэффициента позволяет его записать в виде (подробнее см. § 8)

$$D_i = \frac{c_i}{kT} D_i^* m \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}, \quad (6.5)$$

где  $m = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{N}$  — средняя масса всех частиц, образующих систему ( $\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$ , приходящийся на единицу массы, так что  $m\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$  в расчете на одну частицу системы),  $m > 0$ ;  $D_i^*$  — коэффициент самодиффузии компонента  $i$  в рассматриваемой системе ( $D_i^* > 0$ ), характеризующий диффузионную подвижность частиц сорта  $i$  в равновесных условиях.

Учтем еще, что при  $T = \text{const}$

$$\text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \text{grad } c_i, \quad i = 1, 2$$

(в двухкомпонентной системе  $c_1 + c_2 = 1$  и только одна концентрация является независимой переменной, определяющей состав системы).

В результате окончательно получаем (при  $T = \text{const}$ )

$$- \mathbf{J}'_i \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) = \rho \frac{c_i m D_i^*}{kT^2} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right)^2 (\text{grad } c_i)^2 > 0, \quad (6.6)$$

так как по самому смыслу понятия концентрации  $c_i \geq 0$ . Заметим, что и учет сжимаемости привел бы к аналогичному (в смысле знака неравенства) результату, но усложнил бы все рассмотрение (см. § 8).

Теперь рассмотрим второй случай (только неоднородное распределение температуры,  $\text{grad } T \neq 0$ ). Тогда

$$\text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) = \left( \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_i}{\partial T} - \frac{1}{T^2} \mu_i \right) \text{grad } T = - \frac{h_i}{T^2} \text{grad } T,$$

где  $h_i$  — энтальпия компонента  $i$  (на единицу массы),

$$h_i = \mu_i - T \frac{\partial \mu_i}{\partial T}. \quad (6.7)$$

С другой стороны, имеется эмпирическое соотношение (опять без учета сжимаемости, см. § 8)

$$\mathbf{J}'_i = - \rho D_{i2}^T \text{grad } T, \quad (6.8)$$

где  $D_i^T$  — так называемый коэффициент термодиффузии. Можно показать (см. § 8), что в нулевом приближении (причем учет поправки не изменяет знака конечного результата)

$$D_i^T = \frac{c_i m}{kT} h_i D_i^* \quad (6.9)$$

( $m h_i$  — энтальпия компонента  $i$  на одну частицу системы).

Итак, в результате получаем (при однородном составе)

$$- \mathbf{J}'_i \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) = \rho \frac{c_i m}{kT^2} D_i^* h_i^2 (\text{grad } T)^2 > 0. \quad (6.10)$$

Перейдем теперь к анализу третьего члена в правой части.



Выражение (5.21) для  $\Pi_{\alpha\beta}^{(1)}$  по существу есть эмпирическое выражение с определяемым из опыта коэффициентом  $\eta > 0$ . Из формы этого выражения видно, что

$$\Pi_{\alpha\beta}^{(1)} = \Pi_{\beta\alpha}^{(1)},$$

причем для  $\beta \neq \alpha$

$$\Pi_{\alpha\beta}^{(1)} = -\eta \left( \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} \right). \quad (6.11)$$

Отсюда следует, что можно написать

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \left( \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} \right) = \\ &= -\frac{\eta}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \left( \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} \right)^2. \end{aligned}$$

Итак, окончательно получаем

$$-\frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} = \frac{\eta}{2T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \left( \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} \right)^2 > 0. \quad (6.12)$$

Наконец, анализ четвертого (последнего) члена элементарен. Этот член имеет вид

$$-\frac{\Pi}{T} \operatorname{div} \mathbf{u}_0.$$

Согласно (5.22),

$$\Pi = -\zeta \operatorname{div} \mathbf{u}_0,$$

причем эмпирический коэффициент  $\zeta > 0$ .

Таким образом,

$$-\frac{\Pi}{T} \operatorname{div} \mathbf{u}_0 = \frac{\zeta}{T} (\operatorname{div} \mathbf{u}_0)^2 > 0. \quad (6.13)$$

Итак, мы показали, что

$$\sigma_s \geq 0. \quad (6.14)$$

Это служит одним из подтверждений правильности выбора выражения для  $\sigma_s$ . Следует еще раз подчеркнуть, что для доказательства неравенства (6.14) требуется использовать эмпирические соотношения, получаемые вне рамок феноменологической теории термодинамики необратимых процессов.

Косвенным путем можно также проверить правильность «подгонки» явного выражения для  $J_s'$ .

Рассмотрим систему неизменной массы  $M$ , заключенную в произвольный объем  $V$  (через границы объема нет приноса или уноса вещества (массы)). Тогда

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho \, dr = \int_V \frac{d\rho}{dt} \, dr = 0. \quad (6.15)$$

Составим выражение для  $dS/dt$ , где  $S$  — энтропия системы в целом,

$$S = \int_V \rho s \, dr. \quad (6.16)$$

С учетом (6.15) имеем

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \rho \frac{ds}{dt} \, dr,$$

или, на основании (5.31),

$$\frac{dS}{dt} = - \int_V \operatorname{div} J_s' \, dr + \int_V \sigma_s \, dr.$$

По теореме Гаусса — Остроградского

$$\int_V \operatorname{div} J_s' \, dr = \int_{\Omega} J_s' n \, d\Omega,$$

где  $\Omega$  — поверхность, ограничивающая объем  $V$ , а  $n$  — единичный вектор внешней нормали к поверхности  $\Omega$ .

Таким образом,

$$\frac{dS}{dt} = - \int_{\Omega} \mathbf{J}'_s \mathbf{n} d\Omega + \int_V \sigma_s dr. \quad (6.17)$$

Подставим теперь вместо  $\mathbf{J}'_s$  принятый нами явный вид этой величины:

$$\mathbf{J}'_s = \frac{J_q - \sum_{i=1}^n \nu_i J'_i}{T}$$

и при этом учтем, что, в соответствии с условием неизменности массы системы, на границе

$$\mathbf{J}'_i = 0.$$

Тогда

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{1}{T} \int_{\Omega} \mathbf{J}_q \mathbf{n} d\Omega + \int_V \sigma_s dr. \quad (6.18)$$

Выражение  $-\int_{\Omega} \mathbf{J}_q \mathbf{n} d\Omega$  по своему физическому смыслу означает поток тепловой энергии в объем за единицу времени. Поэтому, если проинтегрировать уравнение (6.18) по некоторому конечному интервалу времени, то получим

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} + A, \quad (6.19)$$

где

$$A = \int_{t_1}^{t_2} \int_V \sigma_s dr dt,$$

а  $\Delta Q$  — количество тепловой энергии, полученное системой извне за рассматриваемый интервал времени. Поскольку  $\sigma_s \geq 0$ , то и  $A \geq 0$ , а, следовательно,

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}. \quad (6.20)$$

Полученное нами неравенство есть содержание теоремы Карно — Клаузиуса. Такое совпадение служит косвенным подтверждением правильности выбора явного выражения для  $\mathbf{J}'_s$ .

## § 7. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О РАЗВИВАЕМОЙ ТЕОРИИ

Из выражения (6.1) для производства энтропии можно сделать вывод, что производство энтропии обусловлено отличием от нуля величин  $\text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right)$ ,

$\text{grad } T$ ,  $\frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta}$  ( $\beta \neq \alpha$ ) и  $\text{div } \mathbf{u}_0$ . 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 (в нашем случае \*), 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). Однако не все причины дают «перекрестные» эффекты. Формальным отражением этого факта является так называемый принцип Кюри. Его можно понять из следующих соображений: установленная связь между потоком и силой не может изменяться при преобразованиях вращения и отражения декартовой системы координат. В то же время в наше выражение входят «потоки» и «силы» векторного, тензорного и скалярного типа. А преобразование этих величин проводится по-разному, что должно учитываться в установленных связях между потоками и силами. Такой учет связан с характером «структуры» (симметрии) рассматриваемой системы.

В частном случае изотропных систем принцип Кюри тогда формулируется следующим образом: потоки и

---

\*) Напомним, что мы не рассматриваем химические реакции. Не рассматривался пока и ряд других необратимых процессов, связанных с наличием внешних сил и электромагнитного поля.

термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны друг с другом.

Анализ выражения для производства энтропии показывает, что оно состоит из суммы слагаемых, каждое из которых трактуется как произведение термодинамических сил на сопряженные им потоки, причем первые два произведения — векторные, третье — тензорное, а четвертое — скалярное. Следовательно, согласно принципу Кюри, могут быть взаимно («перекрестно») связаны только термодинамические силы и потоки, входящие в первые два слагаемые. «Перекрестные» эффекты подробно будут рассмотрены в последующих параграфах.

В сноске на стр. 46 мы отметили, что нами учтены не все типы причин, вызывающие необратимые процессы. Не вдаваясь в подробности, просто отметим, что в случае химических реакций «силы» и «потоки» будут скалярного типа (подробности см. в [6, 10]). Что же касается внешних потенциальных силовых полей, то их учет в изложенной теоретической схеме не представляет затруднений. Такие внешние силы — векторного типа и вызывают только конвективные и диффузионные потоки, причем последние имеют место только в многокомпонентных системах. Следовательно, эти силы дают дополнительный вклад в явное выражение  $J_i'$ . Поэтому выражение (5.39) для  $J_i'$  остается без изменений и при учете внешних силовых полей. В выражении же производства энтропии сопряженные диффузионным потокам термодинамические силы будут иметь дополнительные составляющие —  $\frac{1}{T} \text{grad } U_i = \frac{1}{T} F_i$ , где  $U_i$  — потенциал силового поля, действующего на  $i$ -й компонент системы (отнесенный к единице массы), а  $F_i$  — соответствующая сила. Таким образом, в этом случае  $\sigma_s$  запишется в виде

$$\sigma_s = J_q \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^n J_i' \left\{ \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) + \frac{\text{grad } U_i}{T} \right\} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \text{div } u_0, \quad (7.1)$$

или

$$\sigma_s = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \text{grad } T - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}'_i \left\{ \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{\mathbf{F}_i}{T} \right\} - \\ - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \text{div } \mathbf{u}_0. \quad (7.1')$$

Мы уже отмечали, что определение сил и потоков неоднозначно, поэтому полезно с учетом этого обстоятельства преобразовать выражение (5.39) к формам, удобным в различных конкретных случаях.

Если за «силу» выбрать  $-\frac{\text{grad } T}{T^2}$ , а за сопряженный поток — поток тепла  $\mathbf{J}'_q$  как за счет теплопроводности, так и за счет переноса массы, то для  $\mathbf{J}'_q$  получим выражение (с учетом (6.7))

$$\mathbf{J}'_q = \mathbf{J}_q - \sum_{i=1}^n h_i \mathbf{J}'_i. \quad (7.2)$$

Отсюда

$$\sigma_s = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}'_q \text{grad } T - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}'_i \frac{(\text{grad } \mu_i)_T}{T} - \\ - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \text{div } \mathbf{u}_0, \quad (7.3)$$

где  $(\text{grad } \mu_i)_T$  — градиент химического потенциала  $i$ -го компонента при постоянной температуре  $T$ . Такое выражение особенно полезно при наличии потенциальных силовых полей. Действительно, из сравнения (7.1) и (7.3) видно, что (7.1) можно записать в форме (7.3), если ввести химический потенциал в потенциальном силовом поле  $\tilde{\mu}_i$  по формуле

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + U_i.$$

Целесообразность введения  $\tilde{\mu}_i$  легко понять, если вспомнить, что в условиях термодинамического рав-

новесия в потенциальном силовом поле должны быть постоянными именно  $\tilde{\mu}_i$ , а не  $\mu_i$ . Несколько ниже мы убедимся и в полезности такой формы записи в ряде случаев, когда следует учитывать наличие электромагнитного поля.

Иногда удобна также другая форма записи для  $\mathbf{J}'_s$ . Мы имеем

$$\mathbf{J}'_s = \frac{\mathbf{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i \mathbf{J}'_i}{T},$$

но, согласно (7.2),

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}'_q + \sum_{i=1}^n h_i \mathbf{J}'_i,$$

а согласно термодинамическим соотношениям, парциальная энтропия (на единицу массы)  $s_i$  равна

$$s_i = \frac{h_i - \mu_i}{T}. \quad (7.4)$$

Отсюда получаем новую форму записи для  $\mathbf{J}'_s$ :

$$\mathbf{J}'_s = \frac{\mathbf{J}'_q}{T} + \sum_{i=1}^n s_i \mathbf{J}'_i. \quad (7.5)$$

Эта форма будет использована в последующем при решении ряда конкретных задач.

Остается еще включить в развиваемую теорию необратимые процессы, связанные с взаимодействием электромагнитного поля с материальной средой.

Уравнение Максвелла для электромагнитного поля в среде имеет вид ( $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  — напряженности электрического и магнитного полей,  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{B}$  — соответствующие индукции)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = c \operatorname{rot} \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{J}_z, \quad \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = c \operatorname{rot} \mathbf{E}, \\ \operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi \rho_z, \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \end{aligned} \quad (7.6)$$

где  $c$  — скорость света в пустоте,  $z$  — заряд на единицу массы,

$$\rho z = \sum_{i=1}^n \rho_i z_i, \quad (7.7)$$

$$\mathbf{J}_z = \sum_{i=1}^n \rho_i z_i \mathbf{u}_i = \rho z \mathbf{u}_0 + \sum_{i=1}^n z_i \mathbf{J}'_i. \quad (7.8)$$

Как мы уже отмечали в § 3, для  $\rho z$  имеется закон сохранения заряда; первое слагаемое в правой части (7.7) есть плотность конвективного тока, а второе слагаемое — плотность тока проводимости:

$$\mathbf{I} = \sum_{i=1}^n z_i \mathbf{J}'_i. \quad (7.9)$$

Под влиянием электромагнитного поля происходят: поляризация среды, характеризуемая вектором поляризации  $\mathbf{P}$ , намагничение среды, характеризуемое вектором намагниченности  $\mathbf{M}$ , и смещение зарядов, характеризуемое плотностями тока проводимости, поляризационного и магнитного токов смещения, равных соответственно  $\mathbf{I}$ ,  $\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$  и  $c \operatorname{rot} \mathbf{M}^*$ ). Для  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{M}$  имеются следующие соотношения:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \quad \mathbf{H} = \mathbf{N} + 4\pi \mathbf{M}. \quad (7.10)$$

Чтобы указанная система уравнений электромагнитного поля стала замкнутой, к ней следует добавить так называемые материальные уравнения, связывающие индукции с полями, причем эта связь существенно зависит от характеристик среды. Простейшая форма связи получается в так называемом линейном приближении, справедливом при не быстро меняющихся полях в пространстве и времени. В этом случае материальные уравнения связываются локальными как во времени, так и в пространстве (в общем случае

---

\*) Следует отметить, что запись уравнений поля и трактовку соотношений типа (7.10) возможно несколько варьировать (подробнее об этом см. [15]).



уравнения нелокальные), и электродинамические эффекты просто включать в развиваемую теорию необратимых процессов, поскольку допустимо крупнозернистое огрубление пространства и времени, а также введение условия локальной квазиравновесности.

В линейном приближении материальные уравнения имеют вид

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (7.11)$$

для изотропной системы и

$$D_\alpha = \sum_{\beta=1}^3 \varepsilon_{\alpha\beta} E_\beta, \quad B_\alpha = \sum_{\beta=1}^3 \mu_{\alpha\beta} H_\beta \quad (7.12)$$

для анизотропной. (Здесь  $\varepsilon$ ,  $\mu$  — соответственно диэлектрическая и магнитная проницаемости.) Из (7.1) и (7.10) также получаем

$$\mathbf{P} = \kappa \mathbf{E}, \quad \mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (7.13)$$

где  $\kappa$  и  $\chi$  — электрическая и магнитная восприимчивость (как и проницаемости, эти коэффициенты в анизотропных системах являются тензорами). В условиях локальной квазиравновесности коэффициенты  $\varepsilon$ ,  $\mu$ ,  $\kappa$ ,  $\chi$  зависят только от температуры, плотности и состава (в многокомпонентной системе).

Таким образом, возможны необратимые процессы с диссипативными явлениями, возникающими при поляризации, намагничении, наличии тока проводимости под действием электромагнитного поля, а также при диффузионных процессах и процессах переноса тепла под действием электромагнитного поля.

Из только что сказанного следует, что выражение для плотности потока  $\mathbf{J}'$  останется и в этом случае неизменным, т. е. записывается в форме (5.39). Что же касается выражения для производства энтропии  $\sigma$ , то по сравнению с выражением (5.40) оно значительно усложняется.

Как мы уже отмечали в §§ 4 и 6, производство энтропии обусловлено релаксационными процессами установления локального квазиравновесия в физическом элементарном объеме по (грубой) схеме рис. 1. По такой же схеме устанавливается локальное квазиравновесие для поляризации и намагничения.

Однако, в отличие от описанных в предыдущих параграфах балансов «гидродинамического типа», когда результат релаксации сравнительно легко можно было описать в терминах макроскопических локально равновесных характеристик среды, не выходя из рамок феноменологической теории, соответствующий результат для поляризации и намагничения в общем виде можно получить только в микроскопической (кинетической) теории.

В феноменологической же теории в выражении для  $\sigma_s$  в общем виде просто добавляют формально два дополнительных члена, соответствующих производству энтропии за счет поляризации и за счет намагничения (см., например, [6]). Кроме того, в поляризованной среде следует учитывать изменение выражения для химического потенциала и для тензора напряжений. Последнее изменение связано с действием в среде тензора натяжения Максвелла, обусловленного действием электромагнитного поля (см. [17]).

Таким образом, учет поляризации и намагничения в общем виде в феноменологической теории весьма сложен.

Гораздо проще учитывать эффекты электромагнитного поля в проводящих средах, в которых можно не учитывать поляризацию и намагничение. Для рассматриваемого случая эффекты вязкости являются побочными и поэтому для простоты при обобщении выражения (5.40) для  $\sigma_s$  последние два члена этого выражения мы выписывать не будем.

Итак, поток энтропии задается уже известным выражением

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i \mathbf{J}'_i}{T},$$

а производство энтропии при наличии внешнего силового поля  $\mathbf{F}_i$  можно записать в виде

$$\sigma_s = -\frac{\mathbf{J}_q}{T^2} \text{grad } T - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \left\{ \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{\mathbf{F}_i}{T} \right\},$$

но теперь  $\mathbf{F}_i$  — в общем случае не потенциальное электромагнитное поле. Как известно из электродинамики (см., например, [18]),  $\mathbf{F}_i$  есть сила Лоренца и имеет вид (на единицу массы)

$$\mathbf{F}_i = z_i \left( \mathbf{E}_i + \frac{1}{c} [\mathbf{u}_i \mathbf{B}] \right), \quad (7.14)$$

где  $z_i$  — заряд компонента  $i$ , рассчитанный на единицу массы.

Если, как это обычно делается, ввести скалярный и векторный потенциалы электромагнитного поля по формулам

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A},$$

то общее выражение для  $\sigma_s$  примет вид

$$\begin{aligned} \sigma_s = & -\frac{J_q}{T^2} \text{grad } T - \\ & - \sum_{i=1}^n J'_i \left\{ \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) + \frac{z_i \text{grad } \varphi}{T} + \frac{z_i}{T} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \frac{z_i}{T} [\mathbf{u}_i \text{rot } \mathbf{A}] \right\}. \end{aligned} \quad (7.15)$$

При конкретном применении этой формулы следует учитывать характер рассматриваемой задачи.

Так, например, в магнитной гидродинамике, если не учитывается вязкость среды, используется форма (7.15) без членов с  $\text{grad } \varphi$   $\partial \mathbf{A} / \partial t$ , а при учете вязкости к используемому выражению добавляются последние два члена правой части (5.40) и в тензоре напряжений учитывается вклад от магнитного поля (подробнее см. [17]).

В металлах можно не учитывать в (7.15) члены с вектор-потенциалом  $\mathbf{A}$ . Тогда можно ввести электрохимический потенциал

$$\mu_{ei} = \mu_i + z_i \varphi \quad (7.16)$$

и записать выражение для  $\sigma_s$  в форме (7.3):

$$\sigma_s = -\frac{J_q}{T^2} \text{grad } T - \sum_{i=1}^n J'_i \frac{(\text{grad } \mu_{ei})_T}{T}. \quad (7.17)$$

Следует обратить внимание еще на одну особенность развиваемой теории. Подобно равновесной термодинамике феноменологическая теория термодинамики неравновесных процессов не является замкнутой.

В равновесной термодинамике одних термодинамических соотношений, вытекающих из основных законов термодинамики, недостаточно для решения конкретных задач и эти соотношения надо дополнить уравнением состояния, которое определяется или в рамках молекулярно-кинетической теории, или эмпирическим путем. Аналогичная ситуация имеет место и для феноменологической теории термодинамики необратимых процессов. Здесь также для решения конкретных задач требуются дополнительные соотношения, которые или можно вывести в рамках молекулярно-кинетической теории (процедура такого вывода предложена Энкогом и Чепменом, см. [19]), или установить эмпирическим путем.

Анализ основного уравнения феноменологической теории термодинамики необратимых процессов — уравнения баланса энтропии (5.41) — показывает, что для его решения необходимы дополнительные соотношения, связывающие величины  $J_q$ ,  $J'_i$ ,  $\Pi_{\alpha\beta}^{(1)}$  и  $\Pi$  с основными переменными системы —  $\rho$ ,  $u_0$ ,  $T$ ,  $\mu_i$  (или  $\rho_i$ ) — или внешними силами.

Отметим, что в § 3 мы вводили формальное определение  $J_q$  (3.17) в рамках феноменологической теории. Но если это определение и аналогичное формальное определение  $\epsilon$  (3.16) оказались полезными при выводе уравнения баланса энтропии, то для расшифровки явного вида  $J_q$  соотношение (3.17) непригодно. Для такой расшифровки необходимо установить соотношения, связывающие  $J_q$  с указанными выше переменными.

Условно назовем эти соотношения уравнениями переносов (поскольку  $J_q$ ,  $J'_i$ ,  $\frac{\Pi_{\alpha\beta}^{(1)}}{T}$ ,  $\frac{\Pi}{T}$  являются, как отмечено выше, «потоками»).

Основные уравнения переносов мы приводили выше (соотношения (5.21), (5.22), (6.2), (6.4)), причем в них входят эмпирические коэффициенты теплопроводности, диффузии, первой и второй вязкости. К ним

надо добавить закон Ома, связывающий ток с электрическим полем, и другие аналогичные соотношения.

Подчеркнем еще раз: эти уравнения получаются вне рамок феноменологической термодинамики. Правда, следует оговорить, что эмпирические соотношения дают линейную связь между потоками и пространственными производными от температуры  $T$ , скорости  $\mathbf{u}_0$ , парциальных плотностей  $\rho_i$  и такую же линейную связь можно получить в рамках формализма Онзагера феноменологической теории (см. следующие параграфы). Однако коэффициенты этой связи в рамках феноменологической теории не расшифровываются и их можно получить только из опыта.

Таким образом, полное решение задачи о нахождении явного вида  $\mathbf{J}_q, \mathbf{J}_i', \Pi_{\alpha\beta}^{(1)}/T, \Pi/T$  в рамках феноменологической теории невозможно.

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

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.

Итак, в рамках приближения локального квазиравновесия мы фактически построили формализм неравновесной термодинамической теории, дающей с помощью уравнений гидродинамического типа обобщенную формулировку первого и второго законов термодинамики. 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  $\mathbf{r}$  и временем  $t$ . Здесь также локальное квазиравновесное состояние будет характеризоваться некоторыми параметрами  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ , которые будут функциями  $\mathbf{r}$  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

$S_{\pi}$  монотонно изменяется при изменении  $\alpha_i$  за счет производства энтропии и принимает максимальное значение при  $\alpha_i \rightarrow \alpha_i^{(0)}$ . Таким образом,

$$S_{\pi}(\alpha_1^{(0)}, \alpha_2^{(0)}, \dots, \alpha_n^{(0)}) = \max, \quad (8.1)$$

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

С другой стороны, изменение  $S_{\pi}$  во времени за счет производства энтропии можно записать в виде

$$\frac{dS_{\pi}}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial S_{\pi}}{\partial \alpha_i} \frac{d\alpha_i}{dt}. \quad (8.2)$$

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,

$$\frac{\partial S_{\pi}}{\partial \alpha_i} = X_i(\alpha_1, \dots, \alpha_n), \quad (8.3)$$

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = I_i(\alpha_1, \dots, \alpha_n). \quad (8.3')$$

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

$$X_i = a_i^{(0)} + \sum_{j=1}^n \Delta\alpha_j a_{ij}^{(1)} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\Delta\alpha_j \Delta\alpha_k}{2} a_{ijk}^{(2)} + \dots, \quad (8.4)$$

$$I_i = b_i^{(0)} + \sum_{j=1}^n \Delta\alpha_j b_{ij}^{(1)} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\Delta\alpha_j \Delta\alpha_k}{2} b_{ijk}^{(2)} + \dots \quad (8.4')$$

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

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

и, согласно условию (8.1),

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

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  $X$ :

$$I_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j. \quad (8.5)$$

Величины  $I_i$  принято называть потоками, а  $X_i$  — 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 [3]. 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 (см. § 10). 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 про-

\*) Пример использования такого определения  $L_{ij}$  применительно к процессам диффузии можно найти в [20].



цессов переноса. В частности, таким путем в известном курсе теоретической физики Ландау и Лифшица [21] 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

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (8.6)$$

Из других свойств кинетических коэффициентов укажем следующие:

$$L_{i,i} > 0, \quad (8.7)$$

$$\begin{vmatrix} L_{i,i} & L_{i,i+1} \\ L_{i+1,i} & L_{i+1,i+1} \end{vmatrix} > 0, \quad (8.8)$$

$$\begin{vmatrix} L_{i,i} & L_{i,i+1} & L_{i,i+2} \\ L_{i+1,i} & L_{i+1,i+1} & L_{i+1,i+2} \\ L_{i+2,i} & L_{i+2,i+1} & L_{i+2,i+2} \end{vmatrix} > 0 \quad (8.9)$$

и т. д.

Соотношения (8.6) верны и при наличии внешних потенциальных силовых полей. Однако в случае действия внешнего магнитного поля или вращения системы как целой с некоторой угловой скоростью  $\Omega$  для тех кинетических коэффициентов, которые зависят от магнитного поля  $\mathbf{H}$  или частоты  $\Omega$ , соотношение (8.6) видоизменяется:

$$L_{ij}(\mathbf{H}) = L_{ji}(-\mathbf{H}), \quad (8.10)$$

$$L_{ij}(\Omega) = L_{ji}(-\Omega). \quad (8.11)$$

С другой стороны, можно установить связь между кинетическими коэффициентами и эмпирическими коэффициентами уравнений переносов, которые определяются из опыта (коэффициенты теплопроводности, диффузии, вязкости, электропроводности и др.). Соответствующие соотношения очень полезны при решении практических задач в рамках теории Онзагера (т. е. в линейном приближении). Примеры такого решения с использованием связи между  $L_{ij}$  и эмпирическими коэффициентами будут приведены в следующем параграфе.

Укажем также, что перечисленные свойства кинетических коэффициентов можно использовать и для доказательства неравенства  $\sigma_s \geq 0$ .

Итак, локальное производство энтропии в этом формализме записывается в виде билинейной формы (см. (8.2) — (8.5))

$$\frac{dS_{\pi}}{dt} \equiv \sigma_s = \sum_{i=1}^n I_i X_i, \quad (8.12)$$

или

$$\frac{dS_{\pi}}{dt} \equiv \sigma_s = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n L_{ij} X_i X_j, \quad (8.13)$$

т. е. получается та же форма, что и в предшествующем рассмотрении, однако с тем отличием, что теперь

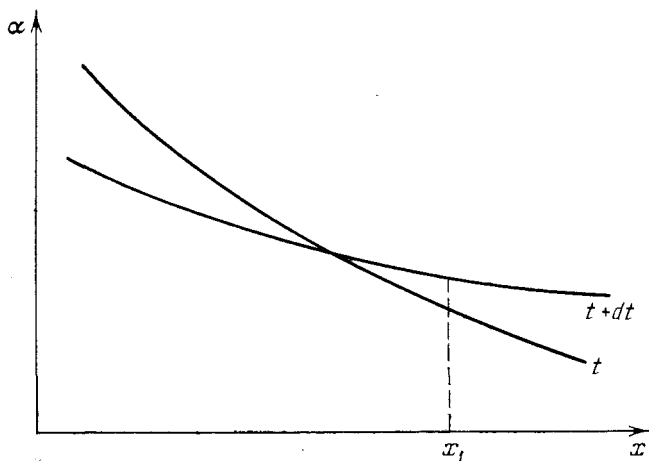


Рис. 2.

$I_i$  определяется по другому, чем раньше (например,  $I_i = d\alpha_i/dt$ , а для векторных потоков раньше было  $\mathbf{J}'_i = \alpha_i(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_0)$ ). Не представляет затруднений перейти от одной формы записи к другой (с соответствующим переопределением сопряженных термодинамических сил).

Наглядно это можно выполнить (в линейном приближении!) следующим образом. Заметим, во-первых, что  $\sigma_s$  по существу определяется в системе центра масс (конвективный поток вклада не дает). Поэтому можно просто положить  $u_0 = 0$ . Пусть свойство, характеризуемое параметром  $\alpha$ , меняется вдоль координатной оси  $x$  (гидродинамического масштаба), как указано на рис. 2. Тогда изменение свойства в фиксированной точке  $x_i$  за время  $dt$  равно  $\frac{d\alpha}{dt} dt$ , но, как видно из рисунка, с точностью до линейного приближения это же изменение равно  $\frac{d\alpha}{dx} \frac{dx}{dt} dt$  (движение фронта с постоянным фиксированным значением  $\alpha$ ). Отсюда получается в общем трехмерном случае

$$I_i \equiv \frac{d\alpha_i}{dt} = u_i \text{grad } \alpha = J'_i \frac{1}{\alpha_i} \text{grad } \alpha_i,$$

так что термодинамическая сила, сопряженная  $J'_i$ , теперь запишется в виде

$$X_i = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial S_n}{\partial \alpha_i} \text{grad } \alpha_i$$

и, что важно, между  $J'_i$  и  $X_i$  сохраняется то же линейное соотношение (с неизменным кинетическим коэффициентом):

$$J'_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j. \quad (8.14)$$

Следует оговорить, что, вообще говоря, приведенные выше рассуждения требуют уточнения в связи с тем, что  $\alpha_i$  могут быть четными и нечетными функциями скоростей и это сказывается на анализе получаемых выражений. Однако уже в принципе Кюри заложены все предпосылки, предохраняющие от ошибок при рассмотрении без такой детализации. Кроме того, в ряде случаев дополнительную (и очень существенную) информацию можно получить из анализа результатов с точки зрения выполнения условия взаимности Онзагера для кинетических коэффициентов.

Первый вывод, который «напрашивается» из полученных результатов,— это следующий: поток определяется из поставленной задачи. Например, плотность диффузионного потока компонента  $i$  задана в виде  $\rho_i \mathbf{u}_i$ . Тогда силы, его вызывающие, определяются физическими соображениями и «корректируются» соображениями размерности. В нашем случае сопряженная сила связана с неравновесным распределением компонентов. С учетом этого соображения и анализа размерностей в соотношении (8.14) (квадратные скобки — символ размерности):

$$\left[ \frac{dS_n}{dt} \right] = [X_i J'_i]$$

находим

$$X_i = -\text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right), \quad (8.15)$$

т. е. получаем прежний результат.

В соответствии с принципом Кюри три типа потоков — скалярные (связанные с объемной вязкостью, а также с химическими реакциями, которые мы не рассматриваем), векторные (потоки массы и тепла) и тензорные (сдвиговая вязкость) — образуют три типа не связанных между собой процессов переноса. Поэтому только часть коэффициентов  $L_{ij}$  отлична от нуля (например,  $L_{ij}$  для связи процессов переноса тепла и массы). Производство же энтропии распадается на сумму независимых производств, причем, очевидно, каждое слагаемое (т. е. производство энтропии определенного типа) должно быть  $\geq 0$ .

Чтобы закончить этот раздел теории, осталось еще дать «рецепт» включения в формализм Онзагера внешнего силового поля.

Как уже указывалось в § 7, силовое поле может привести в процессах переноса только к диффузионному перемещению вещества. Отсюда сразу следует, что соответствующая часть производства энтропии будет просто содержать дополнительный член. Если обозначить силу, действующую на единицу массы компонента  $i$ , через  $\mathbf{F}_i$ , то

$$\sigma_s = - \sum_{i=1}^n J'_i \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_{i=1}^n J'_i \frac{\mathbf{F}_i}{T}, \quad (8.16)$$

так что теперь

$$\mathbf{X}_i = \mathbf{X}_i^T + \mathbf{X}_i^{\text{BH}} = -\text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) + \frac{\mathbf{F}_i}{T}, \quad (8.17)$$

но

$$\mathbf{J}'_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \mathbf{X}_j^T + L_{ii} \mathbf{X}_i^{\text{BH}}; \quad (8.18)$$

здесь  $\mathbf{X}^T$  — силы чисто термодинамической природы, а  $\mathbf{X}^{\text{BH}}$  — внешние силы.

## § 9. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ ОНЗАГЕРА

Перейдем теперь к примерам применения линейной теории. Мы приведем здесь только несколько наиболее типичных примеров.

Рассмотрим сначала теплопроводность в гомогенной системе. Если  $\mathbf{J}_q$  определить как плотность потока тепла, т. е. как величину размерности [плотность · энергия · скорость], то согласно полученным выше

результатам  $X_q = -\frac{1}{T^2} \text{grad } T$ ; отсюда

$$\mathbf{J}_q = -\frac{L_{qq}}{T^2} \text{grad } T.$$

С другой стороны, по закону Фурье

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \text{grad } T,$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности. Следовательно,

$$\lambda = \frac{L_{qq}}{T^2}.$$

Вообще говоря, полученный здесь результат — довольно тривиальный. Однако линейная теория с учетом соотношения симметрии Онзагера помогла уточнить теорию Фурье для анизотропных структур. Для последних  $\lambda$  в соответствии с симметрией структуры есть тензор, так что в принципе возможны ситуации, в которых направление потока тепла не будет совпадать с направлением —  $\text{grad } T$  (это будет, если тен-

зор  $\lambda$  имеет несимметричную часть). Однако в линейной теории, согласно соотношению взаимности Онзагера,  $L_{qq}$  есть симметричный тензор. Следовательно, и  $\lambda_{xy}$  будет симметричным тензором. Таким образом, только линейная теория смогла объяснить наблюдаемые результаты.

Рассмотрим теперь кратко изотермическую диффузию (подробное изложение этого вопроса см. в монографиях [4, 20]). Здесь предварительно надо сделать ряд замечаний. В  $n$ -компонентной системе имеются два дополнительных соотношения:

$$\sum_{j=1}^n J'_j = 0, \quad \sum_{i=1}^n c_i = 1,$$

где

$$J'_i = \rho_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_{0i}), \quad \mathbf{u}_0 = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{u}_i}{\rho} = \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{u}_i.$$

Следовательно, только  $(n-1)$  потоков являются независимыми, причем все функции состава определяются  $(n-1)$  значениями независимых концентраций  $c_i$ .

Мы имели

$$\mathbf{X}_i = -\text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right),$$

а для изотермического процесса

$$\mathbf{X}_i = -\frac{1}{T} \text{grad} \mu_i.$$

Но химический потенциал есть, согласно сказанному выше, функция  $c_1, \dots, c_{n-1}$  (а также температуры  $T$  и давления  $P$ ). Следовательно, в нашем случае

$$\begin{aligned} -\frac{\text{grad} \mu_i}{T} &= \\ &= -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^{n-1} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right)_{c_k \neq c_j, T, P} \text{grad} c_j - \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \text{grad} P = \\ &= -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \text{grad} c_j - \frac{1}{T} \frac{\text{grad} P}{\rho}, \end{aligned}$$

так как

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = v = \frac{1}{\rho}.$$

Отсюда получается ряд очень важных выводов.

1) В общем случае в  $n$ -компонентной системе из-за различия масс атомов (молекул) компонентов при изотермической диффузии возникает градиент давления. Под действием  $\text{grad } P$  возникает бародиффузия. Ее направление таково, что она конкурирует с основным процессом диффузии (перераспределением компонентов). Это ясно из того, что градиент давления возникает в результате перераспределения компонентов, а бародиффузия стремится «нивелировать» это распределение.

2) Согласно уравнению состояния (справедливому и в условиях локального квазиравновесия), давление однозначно связано с плотностью  $\rho$  (или удельным объемом), т. е. возникают объемные эффекты. В вязких средах это приводит к производству энтропии за счет эффекта объемной вязкости. Поэтому и при изотермической диффузии следовало бы учитывать вклад в производство энтропии соответствующего независимого слагаемого, связанного с объемной вязкостью. Однако, как правило, вклад от этого процесса очень мал, и его в большинстве случаев можно не учитывать.

3) Появление отличного от нуля  $\text{grad } P$ , как следствие, вызывает нарушение механического равновесия в системе. Условие механического равновесия в локальной форме имеет вид

$$\mathbf{F} = \frac{1}{\rho} \text{grad } P,$$

где  $\mathbf{F}$  — внешняя сила (отнесенная к единице массы). Поскольку мы считали, что действие внешней силы на различные компоненты может быть различным, то результирующую силу действия на систему можно представить также в виде

$$\mathbf{F} = \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{F}_i.$$

Учитывая соотношение  $\sum_{i=1}^n c_i = 1$ , можно написать

$$\sum_{i=1}^n c_i \left( \mathbf{F}_i - \frac{\text{grad } P}{\rho} \right) = 0,$$

откуда сила давления, действующая на компонент  $i$ , равна

$$-\frac{\text{grad } P}{\rho},$$

т. е. одинакова для всех компонентов.

При изотермической диффузии в отсутствие внешних сил ( $\mathbf{F} = 0$ ), как видно из приведенной выше формулы, механическое равновесие нарушается. В результате появляется чисто гидродинамический поток не диффузионной природы, т. е. этот процесс не есть процесс переноса и атомы (молекулы) всех компонентов смещаются вместе с этим потоком с той же скоростью. Такой эффект впервые был открыт в твердых телах (эффект Киркендалла), но в последующем он был обнаружен и в газах. Во всяком случае, в газах вклад от этого эффекта намного больше, чем от бародиффузии.

4) Наличие чисто гидродинамического течения под действием силы  $-\frac{\text{grad } P}{\rho}$  означает, что  $-\frac{\text{grad } P}{\rho}$  нельзя рассматривать как чисто термодинамическую силу. Поэтому  $-\frac{\text{grad } P}{\rho}$  следует рассматривать в процессе диффузии как «внешние» силы, одинаковые для всех  $i$ , и тогда, согласно формуле (6.13),

$$\mathbf{J}'_i = -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^{n-1} L_{ij} \frac{\partial \mu_j}{\partial c_k} \text{grad } c_k - \frac{L_{ii}}{T} \frac{\text{grad } P}{\rho}.$$

Как указывалось выше, в процессах диффузии вязкими эффектами можно пренебречь, т. е. положить  $\partial \mu_{0\alpha} / \partial x_\beta = 0$ . Бародиффузией тоже в большинстве случаев можно пренебречь. Что же касается гидродинамического смещения, то, по крайней мере в газах и жидкостях, эффект мал и до последнего времени мы



практически им пренебрегали. Другими словами, принималось, что в отсутствие внешних сил  $\text{grad } P = 0$ . Но тогда из уравнения движения получается  $\partial \mathbf{u}_0 / \partial t = 0$ . Такие процессы образуют особый класс, так как параметры, определяющие состояния неравновесной системы, не зависят от времени. Соответствующие состояния называются неравновесными стационарными состояниями. По существу главную роль они играют при исследовании диффузии, хотя их можно было в теоретическом плане описать в более общем виде.

Для диффузии их важная роль состоит в том, что для стационарных состояний справедлива теорема Пригожина, гласящая, что для стационарных состояний всю линейную теорию можно строить, используя выражения парциальных потоков в любой системе отсчета парциальных скоростей, т. е. в отличие от общего случая, где  $\mathbf{J}'_i$  определялся как

$$\mathbf{J}'_i = \rho_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_0), \quad \mathbf{u}_0 = \sum_{j=1}^n c_j \mathbf{u}_j,$$

в случае стационарных состояний выбор скорости  $\mathbf{u}_0$  произволен и диктуется только соображениями удобства. Благодаря этому можно рассматривать не только массовые потоки, но и потоки числа частиц, объемные потоки и т. д. Такой широкий выбор очень облегчает рассмотрение конкретных диффузионных задач.

Доказательство теоремы Пригожина элементарно.

Выпишем локальное производство энтропии  $\sigma = \sum_{i=1}^n \mathbf{J}'_i \mathbf{X}_i$  дважды: один раз, выражая  $\mathbf{J}'_i = \rho (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_0)$

через  $\mathbf{u}_0 = \sum_{j=1}^n c_j \mathbf{u}_j$ , а другой раз, выбирая  $\mathbf{u}'_0 \neq \mathbf{u}_0$  произвольно фиксированным. Требуется доказать, что в обеих записях  $\sigma$  получается одно и то же, т. е. что  $\sigma - \sigma' = 0$ . При этом учтем, что  $\mathbf{X}_i = -\frac{1}{T} \text{grad } \mu_i$ .

Тогда получим

$$\sigma - \sigma' = (\mathbf{u}_0 - \mathbf{u}'_0) \frac{1}{T} \sum \rho_i \text{grad } \mu_i.$$

Но для стационарных состояний  $\text{grad } P = 0$  (в отсутствие внешних сил) и по теореме Гиббса — Дюгема, общий вид которой  $\rho sdT - dP - \sum_{i=1}^n \rho_i d\mu_i = 0$ , получаем

$$\sum \rho_i \text{grad } \mu_i = 0,$$

т. е. теорема доказана.

Отсюда также следует, что «диффузионные термодинамические силы» связаны в этом случае дополнительным соотношением: из  $n$  сил только  $(n-1)$  линейно независимы (как и потоки). Можно показать, что в этом случае, чтобы сохранить указанные ранее свойства коэффициентов  $L_{ij}$  (и в особенности соотношение взаимности), потоки следует записать в виде

$$J'_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j,$$

а

$$X_j = \frac{1}{T} \text{grad } (\mu_j - \mu_n).$$

Стационарные состояния отличаются еще одним важным свойством. Если принять, что линейная термодинамика строго описывает процесс переноса, то при чисто диссипативных процессах переход к стационарному состоянию, соответствующему заданным постоянным (во времени) граничным условиям, происходит с уменьшением полного производства энтропии. Это так называемый принцип минимума производства энтропии. Математическая формулировка принципа такова:

$$\Omega_{\text{стац}} = \int \sigma dr = \min, \quad \frac{d\Omega}{dt} \leq 0.$$

Строгое доказательство принципа можно дать, только если допустить, что коэффициенты  $L_{ij}$  линейной теории постоянны (см. § 11).

Вернемся теперь к рассмотрению изотермической диффузии, но принимая приближение стационарных состояний (что здесь допустимо), однако без допущения о минимальном производстве энтропии (точнее,

без допущения о постоянстве кинетических коэффициентов).

Рассмотрим сначала бинарную систему. В силу теоремы Пригожина будем рассматривать не массовый поток, а поток числа частиц (относительных концентраций  $c_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2}$ ,  $i = 1, 2$ )

$$J'_i = \frac{1}{v} c_i (u_i - u_0), \quad \frac{1}{v} = \frac{N_1 + N_2}{V},$$

$$u_0 = c_1 u_1 + c_2 u_2, \quad c_1 + c_2 = 1.$$

Далее, для бинарной системы совершенно безразлично, проводится или не проводится «перенормировка» термодинамических сил, т. е. рассматриваются ли  $X_i = -\frac{1}{T} \text{grad } \mu_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), или же  $X_i = -\frac{1}{T} \text{grad } (\mu_i - \mu_n)$ , так как вопрос о соотношении взаимности Онзагера здесь отпадает. Поэтому запишем

$$J_i = L_{ii} X_i \quad (i = 1, 2).$$

Самодиффузию можно исследовать в смеси двух изотопов. Для такого случая система есть идеальный твердый раствор или идеальная смесь газов и

$$\mu_i = kT \ln c, \quad J'_i = -\frac{1}{T} L_{ii} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \text{grad } c_i = -\frac{kL_{ii}}{c_i} \text{grad } c_i.$$

С другой стороны, по определению,

$$J'_i = -D_i^* \text{grad } c_i \quad (i = 1, 2),$$

откуда коэффициент самодиффузии равен

$$D_i^* = \frac{kL_{ii}}{c_i}.$$

В общем случае всегда можно написать

$$\mu_i = kT \ln (c \gamma_i),$$

где  $\gamma_i$  — так называемый коэффициент термодинамической активности. Тогда диффузионный поток имеет вид

$$\mathbf{J}'_i = -\frac{kL_{ii}}{c_i} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right) \quad (i = 1, 2).$$

Отсюда для парциального коэффициента диффузии получаем

$$D_i = D_i^* g_{ii},$$

где  $g_{ii} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}$  носит название термодинамического множителя.

В многокомпонентной системе коэффициент самодиффузии компонента  $i$  можно определить следующим образом. Пусть в  $n$ -компонентной системе ( $n-2$ ) компонента имеют постоянный состав, а два компонента (скажем, с  $i=1, 2$ ) являются изотопами одного и того же элемента. Тогда

$$\mathbf{J}'_1 = -\frac{kL_{11}}{c_1} \text{grad } c_1,$$

т. е. получим прежний результат

$$D_1^* = \frac{kL_{11}}{c_1}.$$

Но теперь  $D_1^*$  зависит от  $c_1 + c_2, c_3, \dots, c_{n-1}$  и, следовательно, от этих же переменных зависит  $L_{11}$ .

В общем случае диффузии здесь также удобно «не гнаться» за перенормировкой, а написать

$$\mathbf{J}'_i = -\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^{n-1} \frac{L_{ij}}{T} \frac{\partial \mu_j}{\partial c_k} \text{grad } c_k,$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_j}{\partial c_k} &= kT \frac{\partial \ln (c_j \gamma_j)}{\partial c_k} = \frac{kT}{c_j} \left( \delta_{jk} + \frac{c_j}{c_k} \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln c_k} \right) = \\ &= \frac{kT}{c_k} \left( \delta_{jk} + \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln c_k} \right) = \frac{kT}{c_k} g_{jk}. \end{aligned}$$

С другой стороны,

$$\mathbf{J}'_i = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \text{grad } c_j,$$

откуда

$$D_{ij} = \sum_{l=1}^n \frac{kL_{il}}{c_j} g_{lj}.$$

Заметим, что в изотермическом случае удобно ввести новые коэффициенты  $\tilde{L}_{ii} = L_{ii}/T$ .

Результаты, полученные для самодиффузии, дают интересное следствие в случае диффузии под воздействием внешней силы. В этом случае

$$\mathbf{J}'_i = \frac{1}{T} L_{ii} \mathbf{F}_i = \tilde{L}_{ii} \mathbf{F}_i.$$

Но

$$\tilde{L}_{ii} = \frac{c_i D_i^*}{kT},$$

следовательно,

$$\mathbf{J}'_i = \frac{c_i D_i^*}{kT} \mathbf{F}_i,$$

или, с учетом выражения  $\mathbf{J}'_i = (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_0) c_i$ ,

$$\eta_i = \frac{D_i^*}{kT},$$

где  $\eta_i$  — диффузионная подвижность (скорость под действием единичной силы). Это — соотношение Эйнштейна. Именно тот факт, что при рассмотрении бародиффузии мы получили это соотношение, подтверждает правильность приведенной для бародиффузии формулы. Действительно, мы ранее получили

$$\mathbf{J}'_i = - \tilde{L}_{ii} \frac{\text{grad } P_i}{\rho},$$

что прямо указывает на соответствие соотношению Эйнштейна.

Если же теорему Пригожина применить нельзя и необходимо все рассматривать в системе центра масс, то для массового потока получим те же результаты, но теперь

$$\mathbf{J}'_i = (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_0) \rho_i = (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_0) c_i \rho.$$

Следовательно, прежние результаты надо просто умножить на  $\rho$ , считая эту величину постоянной, но тогда этот множитель можно всюду включить в  $\tilde{L}_{ii}$ , так что теперь просто

$$\tilde{L}_{ii} = \frac{c_i \rho D_i^*}{kT},$$

$$D_i^* = \frac{kT \tilde{L}_{ii}}{c_i \rho}.$$

Перейдем теперь к наиболее интересным следствиям линейной термодинамики — к перекрестным эффектам.

Рассмотрим случай неравновесного распределения температуры. Тогда перенос вещества обусловлен двумя типами сил:

$$\mathbf{X}_M = -\text{grad} \left( \frac{\mu}{T} \right)$$

и

$$\mathbf{X}_q = -\frac{1}{T^2} \text{grad } T.$$

Плотность диффузионного потока тогда определяется формулой

$$\begin{aligned} \mathbf{J}'_i &= -L_{ii} \left\{ \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_i}{\partial T} - \frac{\mu_i}{T^2} \right\} \text{grad } T - L_{iq} \frac{1}{T^2} \text{grad } T = \\ &= \frac{L_{ii}}{T^2} h_i \text{grad } T - \frac{L_{iq}}{T^2} \text{grad } T, \end{aligned}$$

где  $h_i = \mu_i - T \frac{\partial \mu_i}{\partial T}$  — энтальпия компонента  $i$ . Учитывая прежний результат, имеем

$$\mathbf{J}'_i = \rho \frac{c_i D_i^*}{kT^2} \{h_i - u_i^*\} \text{grad } T,$$

где  $u_i^* = L_{iq}/L_{ii}$ . Величина  $h_i - u_i^*$  называется энергией переноса массы. Вклад перекрестного члена  $L_{iq}$  называется эффектом Соре, а величина

$$D_i^* = D_i \left( \frac{h_i - u_i^*}{kT} \right)$$

— коэффициентом термодиффузии. Заметим, что в случае термодиффузии пренебрегать возникновением  $\text{grad } P$  еще менее обоснованно, чем в случае изотермической диффузии.

Вернемся теперь к переносу тепла. Имеем

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \mathbf{X}_q + L_{qM} \mathbf{X}_M.$$

Тогда, даже в отсутствие  $\text{grad } T \neq 0$ , будем иметь для бинарной системы

$$\mathbf{J}_q = - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^2 L_{qi} \text{grad } \mu_i,$$

или

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q &= - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^2 L_{ii} \frac{L_{qi}}{L_{ii}} \text{grad } \mu_i = \\ &= - \rho \sum_{i=1}^2 D_i^* g_{ii} \text{grad } c_i \frac{L_{qi}}{L_{ii}}. \end{aligned}$$

Но по соотношению взаимности Онзагера  $L_{qi} = L_{iq}$ .

Таким образом,

$$\mathbf{J}'_q = - \rho \sum_{i=1}^n D_i^* g_{ii} u_i^* \text{grad } c_i,$$

где  $u_i^*$  имеет прежнее определение. Коэффициент  $D_i^* g_{ii} u_i^*$  называется коэффициентом Дюфура, а сам «перекрестный» эффект — эффектом Дюфура.

Заметим, что с учетом (7.2) при  $\text{grad } T \neq 0$ ,  $\text{grad } c_i = 0$  будем иметь

$$\sigma_s = - \frac{1}{T^2} \mathbf{J}'_q \text{grad } T.$$

Если же  $\text{grad } c_i$  отличны от нуля (или есть внешние силы), то, если можно пренебречь эффектом Соре,

$$\sigma_s = -\frac{1}{T} \mathbf{J}'_q \text{grad } T - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mathbf{J}'_i (\text{grad } \mu_i)_T.$$

Приведенные в § 7 формулы ((7.6) — (7.17)) для необратимых процессов в случае наличия электромагнитного поля дают возможность формальным образом получать результаты в случае системы заряженных частиц во внешнем постоянном электрическом поле.

Рассмотрим нейтральную в целом систему. Выше в случае действия внешней силы мы получили для плотности потока числа частиц

$$\mathbf{J}'_i = L_{ii} \frac{\mathbf{F}_i}{T}.$$

В результате диффузионный электроперенос в электрическом поле  $\mathbf{E}$  имеет вид

$$\mathbf{J}'_{e_i} = e_i \frac{L_{ii}}{T} \mathbf{E},$$

где  $e_i$  — заряд частицы сорта  $i$ . С другой стороны,

$$\mathbf{J}'_{e_i} = \frac{c_i}{v} e_i \mathbf{u}_i$$

( $\frac{1}{v}$  — число частиц в единице объема,  $c_i$  — концентрация числа частиц сорта  $i$ ). С учетом выражения  $L_{ii}$  через коэффициент самодиффузии также имеем

$$\mathbf{J}'_{e_i} = \frac{c_i e_i}{vkT} D_i^* \mathbf{E}.$$

В более общем случае следует учитывать электрохимический потенциал, так что, например, в двухкомпонентной системе при  $T = \text{const}$  можно написать (см. §§ 7, 8)

$$\mathbf{J}'_{e_i} = e_i L_{ii} \left\{ \frac{\text{grad } \mu_i}{T} - \frac{\mathbf{E}}{T} \right\},$$



или

$$\mathbf{J}'_{e_i} = - \frac{e_i L_{ii}}{T} \text{grad} (\mu_i + \varphi) = - \frac{e_i L_{ii}}{T} \text{grad} \mu_{e_i},$$

где  $\mu_i$  и  $\mu_{e_i}$  отнесены к единичному заряду.

Если же имеется неравновесное распределение температуры, то, согласно полученному ранее и при отсутствии отличного от нуля  $\text{grad } c_i$ , получим электроперенос

$$\mathbf{J}'_{e_i} = \frac{e_i c_i}{v} D_i^r \text{grad } T.$$

Для потока тепла при наличии только  $\mathbf{E} \neq 0$  получим

$$\mathbf{J}_q = e_i L_{qi} \frac{\mathbf{E}}{T}.$$

Объединяя все эти результаты, можно формально записать общее соотношение

$$\mathbf{J}_{e_i} = -\beta (\text{grad } \mu_i - \mathbf{E}) - \eta \beta \text{grad } T \quad (9.1)$$

(физический смысл формально введенных коэффициентов  $\beta$  и  $\eta$  выяснится в дальнейшем).

Соотношение (9.1) полезно при исследовании электропереносов (диффузионная миграция ионов в электрическом поле) в твердых телах (сплавах) и в жидкостях (электролитах), но особенно важна роль этого соотношения при исследовании электрического тока в твердых проводниках. В этом случае соотношение (9.1) является исходным для анализа всех соответствующих необратимых процессов.

Согласно (7.9) (с учетом (7.7) и (7.8)) для плотности тока проводимости можно написать

$$\mathbf{I} = \sum_{i=1}^n e_i \mathbf{J}'_i,$$

причем под  $\mathbf{J}'_i$  следует понимать плотность потока числа частиц сорта  $i$ . В твердых проводниках частицы сорта  $i=1$  — электроны проводимости, а остальные частицы — ионы, причем система в целом нейтральна.

При рассмотрении электрического тока все  $J_i' \approx 0$ , кроме  $J_1'$  (потока электронов), так что

$$\mathbf{I} = eJ_1'.$$

Таким образом, в этом случае соотношение (9.1) запишется в виде (твердые проводники подчиняются закону Ома, так что нетрудно показать, что  $\beta = 1/R$ , где  $R$  — электрическое сопротивление в изотермических условиях)

$$\mathbf{I} = -\frac{1}{R}(\text{grad } \mu - \mathbf{E}) - \frac{\eta}{R} \text{grad } T, \quad (9.2)$$

или

$$\mathbf{I} = -\frac{1}{R}(\text{grad } \mu + \text{grad } \varphi) + \frac{\eta}{R} \text{grad } T. \quad (9.3)$$

В последующих примерах соотношения (9.2) и (9.3) будут взяты за основу.

Прежде чем переходить к примерам, сделаем еще одно замечание. При постоянном поле  $\mathbf{E}$  — процесс стационарный и именно поэтому можно было написать  $\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi$  (так как  $\partial \mathbf{A} / \partial t = 0$ ) и при необходимости свести все к рассмотрению электрохимического потенциала. Кроме того, в этом случае, в силу теоремы Пригожина о стационарных состояниях, можно использовать любую систему отсчета и выбрать в качестве координатной системы систему, жестко связанную с кристаллической решеткой ионов.

Приведем теперь типичные примеры.

Рассмотрим теорию термопары. На рис. 3 показана схема термопары (цепь разомкнута конденсатором 1—2, разные концы термопары поддерживаются при различных температурах). Поскольку цепь разомкнута, то  $\mathbf{I} = 0$  и из (9.3) получаем

$$\text{grad } \mu + \text{grad } \varphi + \eta \text{ grad } T = 0.$$

Проинтегрируем это уравнение вдоль линии проводника (по  $d\mathbf{l}$ ) от точки 1 до точки 2. Тогда получим

$$(\mu_2 - \mu_1) + (\varphi_2 - \varphi_1) + \int_1^2 \eta \text{ grad } T d\mathbf{l} = 0.$$

На обкладках конденсатора предполагается почти одинаковая температура, а следовательно,  $\mu_2 \approx \mu_1$ , так что возникающая разность потенциалов  $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$  равна

$$\Delta\varphi = - \int_1^2 \eta \text{grad } T \, dl.$$

Допустимо считать, что параметр  $\eta$  почти постоянен в каждом проводнике (т. е.  $\eta = \eta_A$  в проводнике  $A$

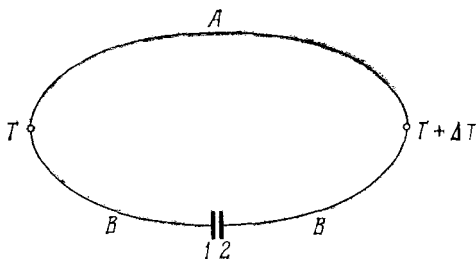


Рис. 3.

и  $\eta = \eta_B$  в проводнике  $B$ ). Тогда окончательно получим

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = \eta_A - \eta_B.$$

Величина

$$\eta = \frac{\Delta\varphi}{\Delta T}$$

называется термоэдс.

Рассмотрим теперь эффект Пельтье, заключающийся в поглощении тепла в контакте двух металлических проводников при прохождении электрического тока при  $\text{grad } T = 0$ .

Из соотношения (9.2) при  $\text{grad } T = 0$  имеем

$$\mathbf{I} = - \frac{1}{R} (\text{grad } \mu_1^* - \mathbf{E}). \quad (9.4)$$

Тепловой эффект связан в рассматриваемом случае с производством энтропии и с непостоянством вдоль проводника потока энтропии  $\mathbf{J}_s'$ . По величине тепловой

эффект, следовательно, равен

$$\int_V T \sigma_s d\tau \rightarrow \int_V T \operatorname{div} \mathbf{J}'_s d\tau.$$

Для рассматриваемого случая

$$\sigma_s = \frac{\mathbf{I}}{T} (\operatorname{grad} \mu - \mathbf{E}),$$

или, с учетом (9.4),

$$\sigma_s = \frac{RI^2}{T},$$

откуда

$$T\sigma_s = RI^2,$$

где  $RI^2$  — джоулево тепло.

Далее,  $\operatorname{div} \mathbf{J}'_s = 0$  в однородном проводнике при постоянном токе. Следовательно,  $\operatorname{div} \mathbf{J}'_s \neq 0$  только в контактной области, где мы считаем изменение всех величин непрерывными в слое проводника бесконечно малой толщины. Тогда интеграл  $\int_V \operatorname{div} \mathbf{J}'_s d\tau$  сводится

к интегралу по объему этого контактного слоя, а по теореме Гаусса — Остроградского можно перейти от объемного интеграла к поверхностному.

Далее, в нашем случае (при  $\operatorname{grad} T = 0$ ), согласно (7.5),

$$\mathbf{J}'_s = s\mathbf{I}.$$

Поскольку  $\mathbf{I} = \text{const}$ , то получим

$$\int_{V_k} \operatorname{div} \mathbf{J}'_s d\tau = (s_B - s_A) \int_{\Omega} \mathbf{I} d\Omega,$$

где  $\Omega$  — площадь сечения проводника (электрический ток выбран в направлении от проводника  $A$  к проводнику  $B$ ),  $\int_{\Omega} \mathbf{I} d\Omega$  — ток через сечение контакта.

Наконец, с учетом (7.3) можно написать

$$-T \int_V \operatorname{div} \mathbf{J}'_s d\tau = (\pi_A - \pi_B) \int_{\Omega} \mathbf{I} d\Omega,$$

где введено обозначение

$$\pi = h - \mu.$$

Таким образом, полученные результаты показывают, что для поддержания в такой системе постоянной температуры область контакта должна получать энергию из теплового резервуара. Величина  $\pi_A - \pi_B$  называется теплотой Пельтье.

Рассмотрим теперь эффект Томсона — тепловой эффект в однородном проводнике при  $\mathbf{I} \neq 0$  и  $\text{grad } T \neq 0$ .

По сравнению с предыдущим случаем дополнительный тепловой эффект здесь связан с накоплением (убылью) энергии из-за неоднородности потока  $s\mathbf{I}$  (анализ производства энтропии укажет лишь на Джоулево тепло). Только что упомянутый дополнительный тепловой эффект равен (с учетом  $\mathbf{I} = \text{const}$ ,  $s = \pi/T$ ,  $(\text{grad } \pi)_T = 0$ )

$$T \text{div} (s\mathbf{I}) = -\frac{I}{T} \left( \pi - T \frac{\partial \pi}{\partial T} \right) \text{grad } T.$$

Величина

$$\gamma = \frac{\pi}{T} - \frac{\partial \pi}{\partial T}$$

называется коэффициентом Томсона и определяет тепловой эффект при течении тока в условиях наличия градиента температуры.

Следует подчеркнуть, что во всех этих примерах с постоянным электрическим полем мы исходили из соотношений (9.2), (9.3), которые были получены в рамках теории Онзагера. Таким образом, все полученные здесь соотношения оказываются следствиями теории Онзагера.

Кроме того, теория Онзагера дает возможность связать между собой параметры полученных соотношений. Для этого предварительно надо вывести удобное для указанных целей соотношение. В § 5 мы получили выражение для производства энтропии и потока энтропии (применительно к рассматриваемой задаче ограничимся только членами, связанными с

потоками тепла и числа частиц):

$$\sigma_s = \frac{J_q}{T^2} \text{grad } T - J'_i \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right),$$

$$J'_s = \frac{J_q}{T} - \frac{\mu_i J'_i}{T}.$$

Используя второе соотношение, можно  $J_q$  выразить через  $J'_s$  и  $J'_i$  и подставить результат в первое соотношение:

$$J_q = T J'_s + \mu_i J'_i,$$

$$\sigma_s = -\frac{J'_s}{T} \text{grad } T - \frac{\mu_i J'_i}{T^2} \text{grad } T - J'_i \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right).$$

Заметим, что

$$\frac{\mu_i J'_i}{T^2} \text{grad } T + J'_i \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) = \frac{J'_i}{T} \text{grad } \mu_i.$$

Таким образом, получим

$$\sigma_s = -\frac{J'_s}{T} \text{grad } T - \frac{J'_i}{T} \text{grad } \mu_i.$$

В этом выражении потокам  $J'_s$  и  $J'_i$  сопряжены силы  $-\frac{\text{grad } T}{T}$  и  $-\frac{\text{grad } \mu_i}{T}$ .

Применительно к рассматриваемой задаче тогда получаем

$$J'_s = -L_{11} \frac{\text{grad } T}{T} - L_{12} \frac{\text{grad } \mu_i - E}{T},$$

$$I = -L_{22} \frac{\text{grad } \mu_i - E}{T} - L_{21} \frac{\text{grad } T}{T}.$$

С другой стороны, мы получили

$$J'_s = -\frac{\lambda}{T} \text{grad } T + \frac{\pi}{TR} (\text{grad } \mu_i - E),$$

$$I = -\frac{1}{R} (\text{grad } \mu_i - E) - \frac{\eta}{R} \text{grad } T.$$

Из соотношения взаимности Онзагера  $L_{21} = L_{12}$ , тогда получаем

$$\eta = -\frac{\pi}{T}.$$

В заключение настоящего параграфа только кратко охарактеризуем подход к задачам, связанным с диссипативными процессами в вязкой жидкости в магнитном поле (задачи магнитной гидродинамики).

В однородной проводящей жидкости в магнитном поле  $\mathbf{H}$  (в рассматриваемом случае можно положить магнитную проницаемость равной единице,  $\mu=1$ ) электрический ток (возникающий из-за гидродинамических движений в жидкости) связан с магнитным полем соотношением

$$\mathbf{I} = \frac{c}{4\pi} \operatorname{rot} \mathbf{H}. \quad (9.5)$$

В этих условиях на жидкость действует сила Лоренца, равная (см. (7.14));  $\mathbf{u}_0$  — конвективная скорость в физическом элементарном объеме)

$$\mathbf{F} = \frac{z}{c} [\mathbf{u}_0 \mathbf{H}],$$

где  $z$  — заряд на единицу объема жидкости, создающей ток, т. е.

$$\mathbf{I} = z\mathbf{u}_0,$$

так что

$$\mathbf{F} = \frac{1}{c} [\mathbf{I} \mathbf{H}] = \frac{1}{4\pi} [(\operatorname{rot} \mathbf{H}) \mathbf{H}]. \quad (9.6)$$

Другими словами, наличие магнитного поля сказывается на макродвижениях в жидкости. Последнее обстоятельство следует учитывать при выводе уравнений. В большинстве случаев для проводящей покоящейся жидкости  $\mathbf{I} = \beta \mathbf{E}$ , где  $\beta$ , как и выше в примерах с постоянным электрическим полем в твердых проводниках, есть проводимость в изотермических условиях ( $\beta = 1/R$ ,  $R$  — сопротивление). Однако в движущихся проводниках в магнитном поле указанное

соотношение заменяется следующим (см. [17]):

$$\mathbf{I} = \beta \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{u}_0 \mathbf{H}] \right). \quad (9.7)$$

Последнее соотношение можно использовать для преобразования основного для магнитной гидродинамики уравнения Максвелла. А именно, мы имеем (см. (7.6))

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = -c \operatorname{rot} \mathbf{E}, \quad (9.8)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = 0. \quad (9.9)$$

Но из (9.7) следует

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} [\mathbf{u}_0 \mathbf{H}] + R \mathbf{I},$$

или, с учетом (9.5),

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} [\mathbf{u}_0 \mathbf{H}] + \frac{cR}{4\pi} \operatorname{rot} \mathbf{H}. \quad (9.10)$$

Подставляя (9.10) в (9.8) и учитывая при этом соотношение

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{H} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{H} - \Delta \mathbf{H}$$

( $\Delta$  — оператор Лапласа,  $\Delta = \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \right)^2$ ), получим с учетом уравнения (9.9) основную систему уравнений для магнитного поля:

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = [\mathbf{u}_0 \mathbf{H}] + \frac{c^2 R}{4\pi} \Delta \mathbf{H}, \quad (9.11)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = 0. \quad (9.12)$$

К этим уравнениям следует добавить уравнение гидродинамики для  $\mathbf{u}_0$  («уравнение движения»). Мы не будем его выписывать, а перейдем к анализу диссипативных эффектов при необратимых процессах.

Как мы уже знаем из всего предшествующего изложения, анализ сводится к анализу производства энтропии  $\sigma_s$  и потока энтропии  $\mathbf{J}_s'$ .

Эффекты диссипации связаны с вязкостью, теплопроводностью и выделением джоулева тепла. Значит, формально  $\sigma_s$  будет иметь прежний вид (5.40), но с



добавлением члена  $RI^2/T$ , связанного с джоулевым теплом (см. предыдущие примеры).

С учетом (9.5) этот член запишется в виде

$$\frac{c^2 R}{16\pi^2 T} (\operatorname{rot} \mathbf{H})^2.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \sigma_s = \mathbf{J}_q \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} + \\ + \frac{\Pi}{T} \operatorname{div} \mathbf{u}_0 + \frac{c^2 R}{16\pi^2 T} (\operatorname{rot} \mathbf{H})^2. \end{aligned} \quad (9.13)$$

Что же касается  $\mathbf{J}'_s$ , то этот поток просто записывается в форме (7.5), но с учетом (9.5):

$$\mathbf{J}'_s = \frac{\mathbf{J}'_q}{T} + s \mathbf{I} = \frac{\mathbf{J}'_q}{T} + \frac{sc}{4\pi} \operatorname{rot} \mathbf{H}. \quad (9.14)$$

Однако для расшифровки этих выражений требуется составить и решить полную систему уравнений магнитной гидродинамики, т. е., кроме уравнений (9.11) и (9.12) и упомянутого уравнения движения требуются и остальные два гидродинамических уравнения, а также уравнение состояния и уравнения переносов. Мы не будем выписывать эти уравнения. Отметим только, что в уравнение движения, кроме обычного тензора напряжений  $P_{\alpha\beta} = P\delta_{\alpha\beta} + \Pi_{\alpha\beta}$ , войдет тензор напряжений Максвелла. В нашем случае он имеет вид

$$P_{\alpha\beta}^M = -\frac{1}{4\pi} \left( H_\alpha H_\beta - \frac{1}{2} H^2 \delta_{\alpha\beta} \right).$$

Уже этот результат показывает, что решение уравнения движения относительно  $\mathbf{u}_0$  будет зависеть от  $\mathbf{H}$ , а следовательно (учитывая выражения (5.20) и (5.22) для  $\Pi_{\alpha\beta}^{(1)}$  и  $\Pi$ ), от  $\mathbf{H}$  будет зависеть также производство энтропии  $\sigma_s$  и поток энтропии  $\mathbf{J}'_s$ , сверх той явной зависимости, которая дается членом в  $\sigma_s$ , связанным с джоулевым теплом, и членом в  $\mathbf{J}'_s$ , связанным явно с  $\mathbf{H}$ .

Все это показывает сложность таких задач, хотя их можно решить до конца в рамках теории Онзагера с учетом эмпирических уравнений переносов. Для примера укажем, что решение поставленной выше задачи в самом общем виде потребует, даже при учете соотношений взаимности Онзагера, введения 36 независимых кинетических коэффициентов.

## § 10. О СВЯЗИ МЕЖДУ ПРОЦЕССАМИ ПЕРЕНОСА И РАССАСЫВАНИЕМ КРУПНОМАСШТАБНОЙ ФЛУКТУАЦИИ

В § 1 мы отмечали, что процесс переноса можно рассматривать как рассасывание крупномасштабной флуктуации. Поэтому между теорией флуктуаций и теорией необратимых процессов должна быть вполне определенная связь. Строго эту связь можно проследить только в рамках статистической механики квантовомеханических систем с последующим переходом к квазиклассическому пределу.

Ниже мы, ограничиваясь в основном только феноменологической теорией, дадим общую характеристику такой связи.

Прежде всего следует отметить, что когда мы говорим о связи теории необратимых процессов с теорией флуктуаций, мы подразумеваем флуктуации в равновесной системе. Физически очевидно, что в такой системе должно происходить упомянутое «рассасывание» флуктуаций, так как равновесное состояние является единственным устойчивым состоянием и свободная энергия системы в этом состоянии имеет абсолютный минимум. Именно теория флуктуаций в равновесной системе достаточно полно разработана к настоящему времени.

Далее, введенный нами термин «крупномасштабная флуктуация» подразумевает только временной и пространственный масштаб флуктуации, но ничего не говорит о величине отклонения флуктуирующего параметра (определяющего в числе прочих термодинамическое состояние системы) от своего равновесного значения. Как будет пояснено далее, в равновесной системе распределение флуктуаций по величине упомянутого отклонения имеет вид гауссовой кривой, так

что «вклад» от флуктуации с большой величиной отклонения флуктуирующего параметра незначителен (за исключением области состояний, соответствующей фазовому переходу, который мы не рассматриваем).

Последнее обстоятельство для нас весьма существенно. Как мы видели в § 8, наиболее просто описать необратимый процесс в рамках линейной термодинамики, что подразумевает, что параметры  $\alpha_i$  не сильно отличаются от своих равновесных значений. При больших отклонениях возникают нелинейные эффекты и весь анализ резко усложняется, так как становятся непригодными приведенные выше уравнения переноса (все они линейны и установлены из опыта в условиях малых возмущений). Поэтому и связь между необратимыми процессами и рассасыванием крупномасштабных флуктуаций устанавливается в тех же рамках линейной термодинамики. Это отнюдь не означает, что нет взаимосвязи при наличии нелинейных эффектов. Однако проследить эту взаимосвязь — необычайно трудная задача.

Есть еще один аспект этой проблемы.

Не только в равновесной системе, но и при необратимом процессе могут возникать крупномасштабные флуктуации. Если отклонение велико и для описания временной эволюции флуктуации требуется учитывать нелинейные эффекты, то даже в условиях локального квазиравновесия необратимого процесса возможны ситуации, когда не будет происходить рассасывания крупномасштабной флуктуации, а система перейдет в устойчивое (метастабильное) неравновесное состояние, соответствующее образованию «макроструктур». К краткому анализу этого явления мы еще вернемся.

Здесь же мы целиком займемся поставленной в самом начале настоящего параграфа задачей. Прежде всего мы приведем необходимые нам сведения из теории флуктуаций в равновесной системе. Затем на основе теории линейного отклика покажем, как можно характеризовать временную эволюцию («рассасывание») флуктуации. Наконец, в заключение покажем, что полученные результаты сопоставимы результатам линейной термодинамики необратимых процессов.

Перейдем теперь к осуществлению этой программы.

Флуктуацией называется случайное отклонение значения некоторого параметра, характеризующего рассматриваемую систему, от своего среднего (равновесного) значения в системе. В рамках феноменологического описания эти параметры имеют макроскопический смысл. Эти параметры можно разбить на набор интенсивных параметров  $P_i$  и экстенсивных  $X_i$ , причем каждому  $P_i$  из полного набора независимых интенсивных параметров можно сопоставить сопряженный ему параметр  $X_i$  (или наоборот).

Не имеет физического смысла рассматривать вероятность одновременных флуктуаций параметра  $P_i$  и сопряженного ему параметра  $X_i$  (или наоборот), но это не значит, что в наборах  $P_i$  и  $X_i$  нельзя рассматривать одновременные флуктуации  $P_i$  и  $X_j$  с  $j \neq i$ .

Задача заключается в изучении  $\Delta X_i = X_i - \bar{X}_i$  или  $\Delta P_i = P_i - \bar{P}_i$ . Мерой флуктуаций являются моменты второго порядка:

$$\overline{(\Delta X_i)^2}, \quad \overline{(\Delta P_i)^2}, \quad \overline{(\Delta X_i \Delta X_j)}, \quad \overline{(\Delta P_i \Delta P_j)}, \quad \overline{(\Delta X_i \Delta P_j)}.$$

Рассмотрим систему, состояние которой определяется независимыми интенсивными параметрами  $P_i$ , и составим функцию

$$\Phi_n = S + \sum_{i=1}^n X_i P_i, \quad (10.1)$$

где  $S$  имеет размерность энтропии.

С другой стороны, в равновесной термодинамике энтропия определяет вес термодинамического состояния — термодинамическую вероятность

$$W_0 = C e^{S_0/k}, \quad (10.2)$$

где  $C$  — нормировочная постоянная, а индексом нуль отмечено равновесное состояние. Будем считать, что соотношение такого же типа можно писать и для «флуктуационного состояния», определяемого параметрами  $X_i$ , отличными от  $\bar{X}_i$ , но теперь  $S$  понимается как некоторое обобщение понятия энтропии, причем оно совпадает с функцией  $S$  в выражении (10.1); кроме того,  $S$  переходит в обычную равновесную энтропию при  $X_i$  и  $P_i$ , равных их равновесным значениям.

На этих неявных допущениях по существу базируется формула Эйнштейна для вероятности флуктуаций

$$W_{\phi} = \frac{W}{W_0} = e^{\Delta S/k}, \quad (10.3)$$

где

$$\Delta S = S - S_0 < 0. \quad (10.4)$$

Значения  $X_i$  должны в общем случае рассматриваться как непрерывные переменные, т. е. надо вместо вероятности  $W_{\phi}$  вводить вероятность

$$\widetilde{W}_{\phi} \prod_{i=1}^n dX_i,$$

где теперь уже  $\widetilde{W}_{\phi}$  — плотность вероятности (отнесенная к единичным интервалам изменений всех  $X_i$ ).

Используя формулу (10.1), в которой  $\Phi_n$  рассматривается как функция  $X_i$  при фиксированных (средних)  $P_i (P_i = \bar{P}_i)$ , получим

$$\widetilde{W}_{\phi} = C \exp \left\{ \frac{1}{k} \left[ \Phi_n - \sum_{i=1}^n X_i P_i \right] \right\}. \quad (10.5)$$

Разложим  $\Phi_n$  в ряд Тейлора около значений  $\bar{X}_i$ . Ограничиваясь квадратичным приближением, получим

$$\begin{aligned} \widetilde{W}_{\phi} = C \exp \left\{ \frac{1}{k} \left[ \Phi_n^{(0)} + \sum_{i=1}^n \Delta X_i \left( \frac{\partial \Phi_n}{\partial X_i} \right)_0 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \Delta X_i \Delta X_j \left( \frac{\partial^2 \Phi_n}{\partial X_i \partial X_j} \right)_0 - \sum_{i=1}^n \bar{X}_i P_i - \sum_{i=1}^n (\Delta X_i) P_i \right] \right\}. \end{aligned}$$

Заметим, что

$$W_0 = C \exp \left\{ \frac{1}{k} \left[ \Phi_n^{(0)} - \sum \bar{X}_i P_i \right] \right\}.$$

Кроме того, в равновесном состоянии энтропия имеет абсолютный максимум, так что

$$\left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{X_i = \bar{X}_i} = 0$$

и, следовательно, из (10.1) получаем

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial X_i}\right)_0 = P_i (= \bar{P}_i).$$

Таким образом, обозначая

$$B_{ij} = -\frac{1}{2k} \left( \frac{\partial^2 \Phi_n}{\partial X_i \partial X_j} \right)_0,$$

имеем

$$W_\Phi = \frac{\tilde{W}_\Phi}{W_0} = \exp \left\{ -\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n B_{ij} \Delta X_i \Delta X_j \right\}. \quad (10.6)$$

Структура правой части выражения (10.6) показывает, что  $W_\Phi$  фактически является функцией не  $X_i$ , а  $\Delta X_i$ , т. е.

$$W_\Phi = W_\Phi(\Delta X_1, \dots, \Delta X_n),$$

причем

$$W_\Phi(0, \dots, 0) = 1.$$

Удобно функцию  $W_\Phi$  нормировать к единице. Всюду ниже поэтому под  $W_\Phi$  мы будем подразумевать величину

$$W_\Phi = \frac{\exp \left\{ -\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n B_{ij} \Delta X_i \Delta X_j \right\}}{\int \exp \left\{ -\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n B_{ij} \Delta X_i \Delta X_j \right\} \prod_{k=1}^n d\Delta X_k}. \quad (10.7)$$

Распределение  $W_\Phi$ , как мы видим, стационарное, т. е., не зависит явно от времени. Зависимость же неявная может быть связана только с изменением исходного равновесного состояния, определяемого величинами  $\bar{X}_i$ ,  $\bar{P}_i$ . Это изменение может сказаться на величине  $B_{ij}$ .

Эти рассуждения можно использовать для определения  $B_{ij}$ . Рассмотрим такие изменения  $\Delta X_i$ , которые связаны с квазистатическими равновесными переходами

при  $\Delta S=0$ . Из (10.1) с учетом  $\Delta S=0$  получим

$$\Delta \left( \Phi_n - \sum_{i=1}^n X_i P_i \right) = 0.$$

Параметры  $X_i$ ,  $P_i$ , как уже отмечалось, являются здесь равновесными термодинамическими параметрами, и изменениям  $\Delta X_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) соответствуют изменения  $\Delta P_i$ . В линейном приближении

$$\Delta P_i = \sum_{j=1}^n \frac{\partial P_i}{\partial X_j} \Delta X_j. \quad (10.8)$$

Тогда с учетом всего предыдущего получаем

$$-\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n B_{ij} \Delta X_i \Delta X_j - \frac{1}{k} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial P_i}{\partial X_j} \Delta X_i \Delta X_j = 0,$$

откуда

$$B_{ij} = -\frac{1}{k} \frac{\partial \bar{P}_i}{\partial X_j} \quad (10.9)$$

(черту усреднения над  $P_i$  мы поставили, чтобы подчеркнуть равновесное понятие этой величины).

Уже на основе изложенного здесь следует особо обратить внимание на то, что все результаты удастся полностью проанализировать, только если использовать понятия термодинамического состояния и термодинамических параметров  $X_i$ ,  $P_i$ , а анализ проводить в рамках линейной термодинамики.

Продолжим анализ свойств распределения  $W_\Phi$ , задаваемого формулой (10.7).

Как мы уже отмечали, распределение в форме (10.7) следует отождествлять с формулой Эйнштейна (10.3) с учетом условия (10.4). Но с учетом последнего условия мы получим

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n B_{ij} \Delta X_i \Delta X_j \geq 0. \quad (10.10)$$

Заметим, что, с учетом выражения (10.9) для  $B_{ij}$ , условие (10.10) имеет далеко прослеживаемую аналогию с условием теории Онзагера, которое можно запи-

сать в форме  $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n L_{ij} \Delta X_i \Delta X_j > 0$ , и что коэффициенты

$B_{ij}$  обладают такими же свойствами, как и коэффициенты  $L_{ij}$ , главные свойства которых были перечислены в § 8.

Таким образом, билинейная форма  $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n B_{ij} \Delta X_i \Delta X_j -$

положительно определенная. Следовательно, согласно правилам матричной алгебры (см., например, [22]), эту билинейную форму можно диагонализировать (преобразовать в квадратичную). Такое преобразование иногда целесообразно для вычисления интегралов, возникающих при усреднении функций от  $\Delta X_i$  при помощи функции распределения  $W_\Phi$ . Для нас же такое указание на возможность диагонализации служит прямым подтверждением упомянутого в начале настоящего параграфа утверждения, что распределение флуктуаций по величине в равновесной системе имеет форму гауссовой кривой  $\exp\{-\alpha(\Delta X_i)^2\}$  с  $\alpha > 0$ .

Вычисление моментов второго порядка (являющихся, как уже указывалось, мерой флуктуаций) проиллюстрируем на простейшем примере наличия только одного флуктуирующего параметра  $X_i$ . Тогда

$$\overline{(\Delta X_i)^2} = \frac{\int (\Delta X_i)^2 \exp\{-B_{ii}(\Delta X_i)^2\} dX_i}{\int \exp\{-B_{ii}(\Delta X_i)^2\} dX_i}. \quad (10.11)$$

Интегралы (в числителе и знаменателе) хорошо известны (так называемые табличные интегралы). Интеграл в числителе равен  $\pi^{1/2}/B_{ii}^{3/2}$ , а в знаменателе интеграл равен  $\pi^{1/2}/B_{ii}^{1/2}$ , так что

$$\overline{(\Delta X)^2} = B_{ii}^{-1}. \quad (10.12)$$

В общем же случае получается

$$\overline{(\Delta X_i \Delta X_j)} = B_{ij}^{-1}. \quad (10.13)$$

Анализ результатов показал, что при неограниченном росте экстенсивного параметра (например, объема



системы)

$$\frac{(\overline{\Delta X_i \Delta X_j})}{\bar{X}_i \bar{X}_j} \rightarrow 0 \text{ при } \bar{X}_i \rightarrow \infty$$

и в то же время все  $X_i$  и  $P_i$  можно строго отождествлять с термодинамическими параметрами.

Для полностью изолированной системы тогда постановка задачи о флуктуации в системе в целом бессмысленна\*). Можно исследовать флуктуации только при каком-либо «открытом» параметре  $X_i$ , хотя конечные результаты допустимо усреднять по микроканоническому распределению (т. е. рассматривать систему как изолированную).

Но наиболее просто все эти результаты применимы к локальным областям системы, хотя, конечно, вопрос о строгом отождествлении рассматриваемых параметров с термодинамическими может быть проанализирован только приближенно. Здесь возникают те же проблемы, что и обсуждавшиеся в начале книги в связи с крупнозернистым огрублением пространства и времени. Здесь термодинамическая трактовка флуктуационных состояний прямо связана с возможностью использования условия локального квазиравновесия для таких состояний (подробно этот вопрос анализируется в монографии Гленсдорфа и Пригожина [10]).

При рассмотрении флуктуаций в физических элементарных объемах возникает новая проблема — о корреляциях между флуктуациями в разных физических элементарных объемах и, как следствие, о корреляциях на временных интервалах гидродинамического масштаба.

Установление временной корреляции представляет особый интерес. Анализ такой корреляции может подсказать закономерности временной эволюции флуктуаций, своего рода «причинную связь» между последовательными флуктуационными состояниями. Такой анализ мы и указали в начале настоящего

---

\*) Это не значит, что отсутствуют спонтанные флуктуации в локальных областях изолированной системы, но в совокупности они не приводят к флуктуациям в системе в целом.

параграфа вторым пунктом нашей программы исследования крупномасштабной флуктуации.

Поскольку, как мы видели, распределение  $W_\Phi$  в равновесной системе стационарное, то в принятых условиях локального квазиравновесия исследуемая временная эволюция (вероятностные переходы от одного флуктуационного состояния к другому) должна быть стационарным процессом. Ниже мы приведем необходимые нам сведения (в свете поставленной в этом параграфе задачи) по теории корреляционных функций для стационарных процессов.

Пусть система характеризуется набором параметров, которые могут изменять свои значения случайным образом. Для стационарных процессов функция распределения этих параметров  $\alpha_i$  не зависит явно от времени. Можно ввести вероятностные функции вида  $W(\alpha_1(t'), \alpha_2(t''))$ , где  $t'' \neq t'$ ,  $t'' - t' = \tau$ . Эти функции означают вероятность того, что в момент времени  $t'$  первый параметр имеет значение  $\alpha_1$ , а второй параметр через интервал времени  $\tau$  позже будет иметь значение  $\alpha_2$ . Для стационарных процессов такая функция зависит от  $\tau$  явно, т. е.

$$W = \varphi(\alpha_1, \alpha_2, \tau).$$

Корреляция между состояниями  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  определяется корреляционной функцией

$$\Psi(\tau) = \overline{\alpha_1(t) \alpha_2(t + \tau)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \alpha_1(t) \alpha_2(t + \tau) dt. \quad (10.14)$$

Еще заметим, что можно также написать

$$\Psi(\tau) = \iint \alpha_1 \alpha_2 W(\alpha_1, \alpha_2, \tau) d\alpha_1 d\alpha_2. \quad (10.15)$$

Характер записи зависит от исходных данных. Первая запись удобна, если известна зависимость  $\alpha$  от  $t$ .

Для исследования  $\Psi(\tau)$  применяют фурье-анализ. Если  $\alpha(t)$  равна нулю вне интервала  $T$ , то

$$\alpha(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (10.16)$$

По своему физическому смыслу  $\alpha(t)$  есть действительная величина, следовательно,  $A(\omega) = A^*(-\omega)$ , причем

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(t) e^{i\omega t} dt. \quad (10.17)$$

Значит,

$$\begin{aligned} \Psi(\tau) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{4\pi^2 T} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\omega) e^{-i\omega t} A(\omega') e^{-i\omega'(t+\tau)} d\omega d\omega' dt = \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\omega) A(\omega') e^{-i\omega'\tau} \delta(\omega + \omega') d\omega d\omega' = \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\omega) A(-\omega) e^{i\omega\tau} d\omega = \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\omega) A^*(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega, \end{aligned}$$

где  $\delta(\omega)$  — дельта-функция Дирака, со свойством

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x') \delta(x - x') dx' = f(x),$$

а

$$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi T} |A(\omega)|^2.$$

Функция  $S(\omega)$  называется спектральной плотностью. Эта функция, очевидно, определяет дисперсию флуктуационного процесса, так как в рамках линейного приближения можно показать, что

$$\Psi(0) = \overline{\alpha^2} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) d\omega,$$

т. е.  $S(\omega) d\omega$  дает вклад в флуктуацию от моды  $\omega$ .

Аналогично можно рассматривать и пространственную корреляцию. Там тоже при помощи фурье-анализа получается дисперсионное выражение с функцией  $S(\mathbf{q})$ , где  $\mathbf{q}$  — волновой вектор. В общем же случае, следовательно, необходимо рассматривать функцию  $S(\omega, \mathbf{q})$ .

Изложенное выше являлось информацией о результатах строгой теории. Нас же интересует лишь корреляция на интервалах гидродинамического масштаба.

Чтобы лучше показать, как это получить, рассмотрим оператор плотности числа частиц в строгой математической формулировке

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}),$$

где  $N$  — общее число частиц системы,  $\mathbf{r}$  — точка в координатном пространстве,  $\mathbf{r}_i$  — динамическая переменная («положение»  $i$ -й частицы),  $\delta(\mathbf{r})$  — объемная дельта-функция Дирака\*). При статистическом усреднении наличие дельта-функции «привязывает» частицы к точке  $\mathbf{r}$ . В крупнозернистом же масштабе «привязывать» можно только к физическому элементарному объему, представителем которого является «гидродинамическая координата»  $\mathbf{r}$ . Такой результат можно получить, заменяя  $\delta$ -функцию расплывчатой  $\theta$ -функцией по Шварцу, со свойствами

$$\int \theta(x) dx = \int \delta(x) dx = 1,$$

$$\int f(x - x') \theta(x) dx = \overline{[f(x')]_{\Delta V}},$$

где  $\overline{[f(x')]_{\Delta V}}$  — усредненное по объему  $\Delta V$  (около точки  $x'$ ) значение функции  $f(x)$ . При таком подходе (усреднении по  $\Delta V$ ) должны выпасть все тонкие детали внутри  $\Delta V$ . Этому соответствует «обрезание» спектральной функции при больших  $|\mathbf{q}|$ . Аналогично следует обрезать спектральную функцию в высокочастотной области спектра. Следовательно, рассматриваются

\*) Объемная  $\delta$ -функция в декартовой системе координат имеет вид

$$\delta(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z).$$

только вклады, образующие релаксации со временем, сравнимым с гидродинамическим масштабом. Формально это достигается заменой  $S(\omega)$  на  $S_{\text{макро}}(\omega)$ . Такое обрезание как раз делает допустимым использование условия локального квазиравновесия в том смысле, в каком по Эйнштейну вводится понятие энтропии для флуктуационного состояния.

Таким образом, знание спектральной плотности позволяет рассматривать взаимосвязь какой-либо случайной характеристики на макроинтервалах времени. Чтобы подробнее оценить этот результат, рассмотрим «принцип причинности».

Пусть система характеризуется набором параметров  $\alpha_i$ . Если на систему действуют внешние силы  $F_j$ , зависящие от времени, то это вызовет изменение  $\alpha_i$  (реакция системы). По теории линейной реакции изменение  $\Delta\alpha_i(t)$  равно

$$\begin{aligned} \Delta\alpha_i(t) &= \sum_{j=1}^n \int_{-\infty}^{+\infty} \kappa_{ij}(t-t') F_j(t') dt' = \\ &= \sum_{j=1}^n \int_{-\infty}^{+\infty} \kappa_{ij}(\tau) F_j(t-\tau) d\tau \end{aligned}$$

(подробнее о теории линейной реакции см. в работе Кубо [3]).

Принцип причинности гласит, что

$$\kappa_{ij}(\tau) = 0 \text{ при } \tau < 0,$$

что просто означает, что реакция системы во времени есть следствие действия силы и не может предшествовать этому действию. При конечных силах результат реакции не может дать бесконечное по величине изменение  $\Delta\alpha_i$ . Отсюда следует условие

$$\int_0^{\infty} \kappa_{ij}(\tau) d\tau < \infty$$

для всех  $i$  и  $j$ .

Если теперь использовать фурье-анализ, то для фурье-компонент из предыдущей формулы получим

$$\Delta\alpha_i(\omega) = \sum_{j=1}^n \kappa_{ij}(\omega) F_j(\omega).$$

Матрица  $|\kappa_{ij}(\omega)|$  называется матрицей восприимчивости, она не имеет полюсов на действительной оси

$$\kappa_{ij}(\omega) = \int_0^{\infty} \kappa_{ij}(t) e^{i\omega t} dt$$

(так как  $\kappa_{ij}(t) = 0$  при  $t < 0$ ).

Рассмотрим обобщенный случай с  $\omega = \omega + iv$ . Тогда

$$\kappa_{ij}(\omega) = \int_0^{\infty} \kappa_{ij}(t) e^{i\omega t} e^{-vt} dt.$$

Для  $v > 0$  такие интегралы конечны, поэтому величины  $\kappa(\omega + iv)$  не имеют полюсов (особых точек) в верхней комплексной полуплоскости и стремятся к нулю при  $v \rightarrow \infty$ .

Этот результат позволяет получить соотношения Крамерса — Кронига для  $\kappa'_{ij}$  и  $\kappa''_{ij}$  ( $\kappa_{ij} = \kappa'_{ij} + i\kappa''_{ij}$ ):

$$\kappa'_{ij}(u) = \frac{1}{\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\kappa''_{ij}(\omega)}{\omega - u} d\omega,$$

$$\kappa''_{ij}(u) = \frac{1}{\pi j} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\kappa'_{ij}(\omega)}{\omega - u} d\omega,$$

где  $u$  — действительная величина, а  $\mathcal{P}$  — символ главного значения в смысле Коши. Из этих соотношений можно также получить

$$e^{iut} \kappa_{ij}(u) = \frac{1}{\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\omega t} \kappa_{ij}(\omega)}{\omega - u} d\omega \quad (t \geq 0), \tag{10.18}$$

$$e^{-iut} \kappa_{ij}(u) = \frac{1}{\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\omega t} \kappa_{ij}(\omega)}{\omega - u} d\omega \quad (t \leq 0).$$

Рассмотрим теперь специальную задачу. Заданы внешние силы  $F_i(t)$  такие, что  $F_i(t) = F_i \Omega(-t)$ , причем  $\Omega(-t) = 1$  при  $t > 0$ ,  $\Omega(-t) = 0$  при  $t < 0$  (действие силы выключается при  $t = 0$ ). Фурье-образ функции

$\Omega(-t)$  имеем вид

$$\Omega(\omega) = \pi\delta(\omega) + \mathcal{P} \frac{1}{i\omega}.$$

Значит, из

$$\Delta\alpha_i(\omega) = \sum_{j=1}^n \kappa_{ij}(\omega) F_j(\omega)$$

имеем

$$\Delta\alpha_i(\omega) = \sum_{j=1}^n \kappa_{ij}(\omega) F_j \left( \pi\delta(\omega) + \mathcal{P} \frac{1}{i\omega} \right),$$

или, для оригинала,

$$\begin{aligned} \Delta\alpha_i(t) &= \frac{1}{2\pi} \sum_{j=1}^n \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \kappa_{ij}(\omega) F_j(\omega) d\omega = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n F_j \left\{ \kappa_{ij}(0) + \frac{1}{i\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\omega t} \kappa_{ij}(\omega)}{\omega} d\omega \right\}. \end{aligned}$$

Отсюда из формулы (10.18) с  $u=0$  для  $t < 0$  получается, что  $\kappa_{ij}(0)$  в точности равен второму слагаемому в фигурных скобках, так что

$$\Delta\alpha_i(t) = \text{const} = \sum_{j=1}^n \kappa_{ij}(0) F_j \quad \text{при } t < 0,$$

т. е. реакция на действие постоянных сил постоянна во время действия последних.

С учетом же (10.18) для  $t > 0$  имеем

$$\begin{aligned} \Delta\alpha_i(t) &= \sum_{j=1}^n F_j \frac{1}{\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2\omega} \kappa_{ij}(\omega) d\omega = \\ &= \sum_{j=1}^n F_j \frac{1}{\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos \omega t \frac{\kappa_{ij}(\omega)}{\omega} d\omega. \end{aligned}$$

Другими словами, принцип причинности, вообще говоря, разрешает указывать эволюцию системы в будущем после выключения действия внешних сил.

Чтобы подчеркнуть физическую сущность процесса, это можно записать так:

$$\Delta\alpha_i(t) = K(t)F,$$

где  $K(t)$  называется релаксационной матрицей. Сила  $F$  задает условно равновесное (в присутствии внешней силы) описание системы, а  $K(t)$  описывает релаксацию системы к истинному равновесию.

Можно показать, что рассмотренная ранее корреляционная функция, связывающая разновременные флуктуационные состояния, прямо связана и с релаксационной матрицей и с матрицей восприимчивости системы. Установление этой связи есть содержание так называемой флуктуационно-диссипативной теоремы. Мы не будем здесь рассматривать эту теорему (ее подробное изложение приведено в монографии [6]).

Для нас важно только одно следствие этой теоремы. Релаксационная матрица указывает направление (и характер) эволюции системы после выключения действия внешней силы. Поэтому благодаря связи релаксационной матрицы с функцией временной корреляции между флуктуационными состояниями можно было бы предсказать характер эволюции крупномасштабной флуктуации в будущем, если само возникновение такого флуктуационного состояния рассматривать как результат действия некоторой внешней силы.

Введение таких фиктивных внешних сил в свое время было предложено Леонтовичем [23] для термодинамического описания неравновесного состояния. Добавление специально подобранной внешней силы делает систему фиктивно равновесной. Применительно к нашей проблеме это можно представить себе так.

Физический элементарный объем — это «открытая система» в резервуаре с бесконечным числом степеней свободы. Поэтому интенсивные параметры  $P_i$  в таком объеме задаются резервуаром, а в равновесном состоянии значения экстенсивных параметров  $X_i$  строго соответствуют задаваемым значениям  $P_i$ . Если же есть флуктуация  $X_i$ , т. е. отклонение  $X_i$  от указанного значения, то это можно себе представить как изменение  $\Delta X_i$  вследствие изменения  $\Delta P_i$  в резервуаре, что в свою очередь могло произойти из-за действия



внешней фиктивной силы  $F$ . Такое изменение необходимо для установления нового фиктивного равновесного состояния.

Соответствующие изменения интенсивного и экстенсивного параметров в рассматриваемой системе можно представить в виде

$$\Delta P(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \beta(\omega) e^{-i\omega t} d\omega,$$

$$\Delta X(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\omega) e^{-i\omega t} d\omega.$$

При малых  $\beta$  (т. е. при малых внешних силах) вводят понятие адмитанса системы

$$Y(\omega) = i\omega \frac{\alpha(\omega)}{\beta(\omega)}.$$

При крупнозернистом огрублении пространства, а следовательно, и шкалы времени, т. е. когда рассматриваемой системой в резервуаре является физический элементарный объем,  $Y(\omega)$  допустимо обрезать на высоких частотах. Более того, формально в ряде случаев можно ограничиться приближением

$$Y(\omega) = i\omega Y,$$

где  $Y$  легко находится по теории флуктуаций в равновесной системе:

$$Y = \left( \frac{\partial X}{\partial P} \right).$$

Но, согласно (10.9),

$$\left( \frac{\partial X_i}{\partial P_i} \right) = -k B_{ii}^{-1},$$

а  $B_{ii}^{-1}$ , как мы уже знаем, есть модуль распределения флуктуаций, т. е. является определяющим параметром в вероятности образования определенной флуктуации.

Значит, действительно, используя такой подход, можно ввести локально квазиравновесное флуктуаци-

онное состояние, причем это состояние будет крупномасштабным — будет состоянием всего физического элементарного объема, имеющего, как мы знаем, размеры, характерные для гидродинамических масштабов.

Можно показать, что адмитанс  $Y(\omega)$  связан со спектральной плотностью  $S(\omega)$  соотношением

$$S(\omega) = -\frac{1}{2\pi} [Y(\omega) + Y^*(\omega)] \frac{1}{\omega^2}$$

и корреляционную функцию  $\Psi(\tau) = \overline{\Delta X(t)\Delta X(t+\tau)}$  можно выразить через  $Y(\omega)$ , т. е. и на этом пути можно подойти к исследованию временной эволюции флуктуационного состояния.

Однако для намеченной нами программы существенно другое.

Если выключить действие фиктивной силы, так что в резервуаре интенсивные параметры становятся истинно равновесными, а в то же время в физическом элементарном объеме в момент выключения внешней силы имелось локально квазиравновесное (в нашем подходе), а фактически флуктуационное состояние, то возникает ситуация пространственной неоднородности, ничем не отличающаяся от ситуации при необратимых процессах в явлениях переносов, и, следовательно, описание процесса рассасывания крупномасштабной флуктуации по существу аналогично описанию указанного необратимого процесса.

Примерная программа описания процесса рассасывания следующая.

В флуктуационном локальном квазиравновесном состоянии внутренняя энергия в физическом элементарном объеме отлична от таковой в истинно равновесном состоянии. Это отличие можно выразить через величину фиктивной внешней силы:

$$dE = FdX.$$

Поэтому

$$dS = \frac{1}{T} dE + PdX = \left( \frac{F}{T} + P \right) dX$$

и в процессе рассасывания флуктуации имеется про-

изводство энтропии, которое определяется выражением

$$\frac{dS}{dt} = \left[ \left( \frac{F}{T} + P \right) \frac{dX}{dt} \right].$$

Следует, однако, помнить, что флуктуационные процессы являются чисто вероятностными и такое полное отождествление с описанием в рамках термодинамики необратимых процессов допустимо лишь как отражение среднего по ансамблю равновесных флуктуаций результата. Именно в этом смысле в § 2 среднее время рассасывания крупномасштабной флуктуации мы определяли через коэффициент диффузии, прямо связанный с кинетическим коэффициентом теории Онзагера.

Все изложенное позволяет сделать следующие выводы.

Рассасывание крупномасштабной флуктуации можно описать как последовательность вероятностных состояний, каждое из которых определяется как локально квазиравновесное. Направление процесса перехода от одного такого состояния к другому определяется обобщенным вторым началом термодинамики и характеризуется производством энтропии. Благодаря этому усредненный процесс можно описывать в терминах термодинамических сил и сопряженных им потоков; другими словами, мы здесь приходим к аналогии формализму теории Онзагера.

Итак, мы заключаем, что, действительно, процесс переноса сопоставим рассасыванию крупномасштабной флуктуации.

## § 11. ЗАМЕЧАНИЯ О ВАРИАЦИОННЫХ ПРИНЦИПАХ

В недавно изданной книге Дьярмати [8] применение вариационных принципов в термодинамике необратимых процессов является центральным пунктом всего изложения и этот вопрос рассмотрен весьма подробно. Поэтому здесь мы только кратко коснемся этой проблемы, но в то же время затронем ряд существенных вопросов, связанных с перспективным направлением, развиваемым Гленсдорфом и Пригожиным [10], и не освещенных в книге [8].

В предыдущем параграфе мы уже отмечали, что если система находится в резервуаре с бесконечным числом степеней свободы, то последний задает интенсивные параметры рассматриваемой системы, к которым в равновесном случае «подстраиваются» экстенсивные параметры. Такая система — «открытая» (имеется обмен с резервуаром тепловой энергии, массой и т. п.), т. е. в ней возможны крупномасштабные флуктуации для системы в целом. Но, с другой стороны, средние значения термодинамических параметров этой системы «принудительно» задаются резервуаром. Такое «принуждение» можно рассматривать как задание постоянных (стационарных) условий на границах объема системы. Таким образом, в этих условиях в системе устанавливается равновесное термодинамическое состояние (соответствующее средним значениям интенсивных и экстенсивных параметров системы), но возможны крупномасштабные флуктуации около этих средних.

Такая система устойчива. Энтропия в равновесии имеет максимум, и условие устойчивости записывается в виде

$$\delta S \leq 0, \quad (11.1)$$

где знак равенства соответствует строго равновесному состоянию. Если возмущение (флуктуация) мала по величине, то из условия максимума энтропии следует еще одно условие устойчивости состояния

$$\delta^2 S < 0. \quad (11.2)$$

Все описанное выше относится к возмущениям в равновесной в целом системе или к возмущениям при обратимых (равновесных) изменениях в ней за счет квазистатических изменений условий, задаваемых резервуаром. Как следует из § 10, этот случай фактически сводится к анализу «матрицы модуля распределений»  $B_{ij}$ .

Однако условия «принуждения» могут быть отличными от вышеописанных, соответствующих равновесному состоянию в рассматриваемой системе. Можно себе представить, что рассматриваемая система окружена целой совокупностью полностью изолированных друг от друга резервуаров, каждый из которых имеет

бесконечное число степеней свободы. Это соответствует стационарным, но неоднородным граничным условиям для системы.

В этих условиях, естественно, в системе происходят процессы переноса, связанные с диссипацией энергии и производством энтропии. Для описания такого процесса по-прежнему необходимо крупнозернистое огрубление пространства и времени и введение условия локального квазиравновесия. Однако теперь в асимптотическом пределе термодинамические параметры, определяющие состояние каждого физического элементарного объема, не зависят от времени. Такие состояния называются стационарными. Поскольку у равновесных систем состояния также являются стационарными, то рассматриваемые здесь неравновесные системы принято по терминологии Пригожина называть диссипативными системами.

При исследовании диссипативных систем возникает целый ряд проблем.

1) Имеются ли специфические свойства для процессов переноса в таких системах?

2) Какова устойчивость стационарных состояний таких систем?

3) Может ли существенно влиять на результаты наличие, кроме диссипативных процессов переноса, также и конвективных (чисто гидродинамических) переносов?

4) Могут ли оказывать влияние на результаты крупномасштабные флуктуации?

Ниже кратко будут обсуждены эти вопросы.

Заметим сразу, что исследование этих вопросов настолько сложно, что в большинстве случаев авторы для подтверждения своих выводов прибегают к рассмотрению конкретных простейших примеров (например, чистая теплопроводность через твердый стержень, на концах которого поддерживается постоянная, но неодинаковая температура; постоянный ток через проводник, т. е. на концах проводника задана постоянная разность электрохимического потенциала, и т. п.). Мы все же попытаемся обрисовать проблему в наиболее общем виде.

Исходным пунктом всего рассмотрения является постулат, что в условиях локального квазиравновесия

термодинамические силы, вызывающие необратимый процесс, не могут возрастать с течением времени, а могут только убывать или оставаться постоянными, т. е.

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} \leq 0 \quad (11.3)$$

(здесь как и во всех прежних параграфах, кроме § 10, символом  $X_i$  обозначены силы; только в § 10 этот символ был использован для обозначения экстенсивного параметра). Этот постулат подтверждается всеми опытными данными, причем он верен для любых необратимых процессов, т. е. даже в тех случаях, когда существенны нелинейные эффекты.

Если максимальная разность интенсивных параметров на границах не велика, то имеет смысл вводить их средние по системе значения и соответствующие средние значения экстенсивных параметров. Эти средние параметры могут рассматриваться как мыслимое равновесное состояние системы, которой соответствует некоторое мыслимое равновесное значение энтропии  $s_0$ , максимальное в данной ситуации (здесь  $s_0$  — энтропия в расчете на единицу массы,  $\rho s_0$  — плотность энтропии). По такой схеме, предложенной Гленсдорфом и Пригожиным [10],

$$s = s_0 + \delta s + \delta^2 s \quad (11.4)$$

и уравнение баланса энтропии распадается на два уравнения — для  $\delta s$  и  $\delta^2 s$ , причем только во второе уравнение войдет производство энтропии. Последнее обстоятельство есть следствие уже известной билинейной формы для производства энтропии

$$\sigma_s = \sum_{i=1}^n J_i X_i \quad (11.5)$$

и учета формул (8.4) и (8.4') разложения  $J_i$  и  $X_i$  по отклонениям параметров системы от равновесных. Поскольку в равновесии  $J_i=0$ ,  $X_i=0$ , то разложения начинаются с линейных членов и, следовательно,  $\sigma_s$  — величина второго порядка малости.

Для производства энтропии в указанных условиях малого отклонения от мыслимого равновесного со-

стояния и при стационарных граничных условиях Пригожин сформулировал так называемый принцип наименьшего производства энтропии.

Согласно этому принципу, временная эволюция в системе при заданных постоянных граничных условиях происходит так, что полное производство энтропии в системе в целом стремится убывать и достигает минимального (положительного) значения в стационарном состоянии диссипативной системы, т. е.

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_V \sigma_s d\mathbf{r} \leq 0, \quad (11.6)$$

где знак равенства соответствует стационарному состоянию.

В общем виде этот принцип постулируется, а не доказывается. Точнее говоря, можно лишь проанализировать случаи, когда он безусловно выполняется.

С учетом формы (11.5) для  $\sigma_s$  можно вместо (11.6) написать (так как условия на границах постоянны)

$$\int_V \sum_{i=1}^n \frac{\partial J_i}{\partial t} X_i d\mathbf{r} + \int_V \sum_{i=1}^n J_i \frac{\partial X_i}{\partial t} d\mathbf{r} \leq 0. \quad (11.7)$$

В силу свойства  $\partial X_i / \partial t \leq 0$  второе слагаемое в левой части всегда  $\leq 0$ ; в этом нетрудно убедиться на любом мыслимом конкретном примере. Что же касается первого члена, то вопрос о его знаке более сложен. В силу малости отклонения системы от упомянутого выше мыслимого равновесного состояния здесь применим формализм Онзагера, т. е.

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

Однако в общем случае  $L_{ij}$  могут зависеть от времени и знак  $\partial L_{ij} / \partial t$  требует специального определения. Характер изменения кинетических коэффициентов  $L_{ij}$  во времени можно выяснить до конца только в рамках молекулярно-кинетической теории.

Однако, если  $L_{ij}$  не зависят от времени, то принцип Пригожина доказывается строго. Действительно, в

этом случае имеем

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \frac{\partial J_i}{\partial t} X_i &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n L_{ij} \frac{\partial X_j}{\partial t} X_i = \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n L_{ji} X_i \frac{\partial X_j}{\partial t} = \sum_{j=1}^n J_j \frac{\partial X_j}{\partial t}, \end{aligned}$$

откуда

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} = 2 \int_V \sum_{i=1}^n J_i \frac{\partial X_i}{\partial t} d\mathbf{r} \leq 0. \quad (11.8)$$

В общем же случае Пригожин предложил записывать  $\frac{\partial \Omega}{\partial t}$  в виде

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} = \frac{\partial \Omega_J}{\partial t} + \frac{\partial \Omega_X}{\partial t};$$

здесь  $\frac{\partial \Omega_J}{\partial t}$  и  $\frac{\partial \Omega_X}{\partial t}$  — изменения производства энтропии

в системе в целом из-за изменений потоков и сил соответственно. Имеем строго  $\frac{\partial \Omega_X}{\partial t} \leq 0$  и, кроме того, допу-

скается, что это неравенство превалирует и им определяется общее неравенство (11.7) при малых отклонениях от равновесия (когда  $L_{ij}$  можно считать приближенно постоянными).

Важно подчеркнуть, что для доказательства принципа Пригожина существенным образом требуется использование теории Онзагера, в частности соотношения взаимности для  $L_{ij}$ .

Знак равенства в (11.6) соответствует стационарному состоянию с минимумом производства энтропии. Последнее обстоятельство позволяет ставить вариационные задачи на экстремум. Для их решения опять требуется предположение о постоянстве коэффициентов  $L_{ij}$  и существенно используются их свойства.

Вариационная задача записывается в виде

$$\delta \int_V \sigma_s d\mathbf{r} = 0 \quad (11.9)$$



при постоянных условиях на границе для интенсивных параметров. Можно также написать

$$\delta \int_V \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n L_{ij} X_i X_j d\mathbf{r}_s = 0. \quad (11.10)$$

Рассмотрим типичный пример. На границе задано постоянное распределение температуры и химического потенциала. Давление постоянное всюду. Тогда возникнут поток тепла  $\mathbf{J}'_q$  и диффузионные потоки  $\mathbf{J}'_i$ , причем в оба типа потоков дают вклад перекрестные эффекты. Тогда имеем

$$\sigma_s = \mathbf{J}'_q \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}'_i \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right). \quad (11.11)$$

Но система в целом покоится, так что

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}'_i = 0$$

и можно написать

$$\sigma_s = \mathbf{J}'_q \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}'_i \text{grad} \left( \frac{\mu_i - \mu_n}{T} \right)$$

(такая запись для сил уже приводилась в § 9, см. стр. 68). Далее, по теории Онзагера

$$\mathbf{J}'_q = L_{qq} \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^{n-1} L_{qi} \text{grad} \left( \frac{\mu_i - \mu_n}{T} \right),$$

$$\mathbf{J}'_i = L_{iq} \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{j=1}^{n-1} L_{ij} \text{grad} \left( \frac{\mu_j - \mu_n}{T} \right).$$

Отсюда, с учетом условия  $L_{qi} = L_{iq}$ , имеем

$$\begin{aligned} \sigma_s = & L_{qq} \left( \text{grad} \frac{1}{T} \right)^2 - 2 \sum_{j=1}^{n-1} L_{qj} \text{grad} \left( \frac{\mu_j - \mu_n}{T} \right) \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + \\ & + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} L_{ij} \text{grad} \left( \frac{\mu_i - \mu_n}{T} \right) \text{grad} \left( \frac{\mu_j - \mu_n}{T} \right). \end{aligned} \quad (11.12)$$

Задача на экстремум имеет вид (11.9), а после подстановки (11.12) она примет вид (11.10). Варьируются по отдельности все независимые переменные, т. е.  $1/T$ ,  $(\mu_i - \mu_n)/T$  с  $i=1, 2, \dots, n-1$ . В результате получим  $n$  уравнений:

$$2L_{qq} \operatorname{div} \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - 2 \sum_{j=1}^{n-1} L_{qj} \operatorname{div} \operatorname{grad} \left( \frac{\mu_j - \mu_n}{T} \right) = 0,$$

$$2L_{iq} \operatorname{div} \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - 2 \sum_{j=1}^{n-1} L_{ij} \operatorname{div} \operatorname{grad} \left( \frac{\mu_j - \mu_n}{T} \right) = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, n-1,$$

или

$$\operatorname{div} \left\{ L_{qq} \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{j=1}^{n-1} L_{qj} \operatorname{grad} \left( \frac{\mu_j - \mu_n}{T} \right) \right\} = 0, \quad (11.13)$$

$$\operatorname{div} \left\{ L_{iq} \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{j=1}^{n-1} L_{ij} \operatorname{grad} \left( \frac{\mu_j - \mu_n}{T} \right) \right\} = 0. \quad (11.14)$$

Но, согласно теории Онзагера, выражение в фигурных скобках в (11.13) есть поток тепла  $\mathbf{J}'_q$ , а выражение в фигурных скобках в (11.14) — диффузионный поток  $\mathbf{J}'_i$   $i$ -го компонента.

Таким образом, получаем

$$\operatorname{div} \mathbf{J}'_q = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{J}'_i = 0.$$

Из законов сохранения масс для компонентов (в отсутствие химических реакций) и энергии (см. § 3) с учетом того, что плотность внутренней энергии можно записать в виде  $\rho c_V T$  (с точностью до постоянного слагаемого), тогда получим ( $c_V$  — теплоемкость при постоянном объеме)

$$\rho c_V \frac{\partial T}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}'_q = 0, \quad \rho \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}'_i = 0.$$

Таким образом, мы убеждаемся, что состояние с минимальным производством энтропии, соответствующее

щим заданным постоянным условиям на границе, есть стационарное состояние  $\left( \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 \right)$ .

Поскольку по принципу Пригожина это состояние есть предельное состояние, к которому стремится диссипативная система, то необходимо убедиться в устойчивости этого состояния, т. е. надо показать, что при случайном отклонении этой системы от стационарного состояния система вновь возвращается в него. Требуется таким образом, проверить справедливость неравенства

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} < 0.$$

В рассматриваемом примере доказательство этого неравенства хотя и не сложно, но очень математически громоздко. Поэтому мы ограничимся простейшим примером двухкомпонентной системы ( $n=2$ ). Тогда

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} = 2 \int_V \left\{ \mathbf{J}'_q \operatorname{grad} \left( \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}'_1 \operatorname{grad} \left( \frac{\partial}{\partial t} \frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \right) \right\} d\mathbf{r}.$$

Интегрируя по частям и заменяя объемный интеграл поверхностным по теореме Гаусса — Остроградского, получим (здесь  $S$  — поверхность)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega}{\partial t} &= 2 \int_S \left\{ \mathbf{J}'_q \left( \frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}'_1 \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \right) \right\} ds - \\ &- 2 \int_V \left\{ \operatorname{div} \mathbf{J}'_q \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{T} \right) - \operatorname{div} \mathbf{J}'_1 \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \right) \right\} d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

На границе условия для  $T$ ,  $\mu_1$  и  $\mu_2$  постоянные, поэтому поверхностный интеграл равен нулю. Что же касается второго интеграла, то величина в фигурных скобках — существенно положительная, так как при помощи законов сохранения эта величина сводится к виду

$$A \left( \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right)^2 + B \left( \frac{\partial}{\partial t} \frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \right)^2,$$

где на основе термодинамических соотношений  $A > 0$  и  $B > 0$ .

Большое количество примеров решения задач такого типа содержится в книге Хаза [24].

Необходимо еще заметить, что несколько иную формулировку вариационного принципа независимо от Пригожина предложил Онзагер. Его принцип принято называть принципом наименьшего рассеяния энергии.

По аналогии с функционалом рассеяния Рэлея вводится функционал  $\Phi_n(X_i, X_j)$ , который задается в виде

$$\Phi_n(X_i, X_j) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n L_{ij} X_i X_j. \quad (11.15)$$

Вариационный принцип гласит:

$$\delta \int_V (\sigma_s - \Phi_n) d\mathbf{r} = 0 \quad (11.16)$$

при постоянных условиях на границе для интенсивных параметров системы, т. е. на границе  $\delta T = 0$ ,  $\delta P = 0$ ,  $\delta \mu_i = 0$  и т. д. При постоянных  $L_{ij}$  использование этого принципа весьма просто.

В книге [8] показана эквивалентность принципов Онзагера и Пригожина. Решение задач на основе принципа Онзагера тоже весьма сходно с соответствующим решением на основе принципа Пригожина. Рассмотрим, например, теплопроводность в твердом теле. Тогда  $X_q = \text{grad}(1/T)$ . По теории Онзагера

$\sigma_s = \sum_{i=1}^n L_{ij} X_i X_j$  и в результате имеем

$$\delta \int_V L_{qq} \left( \text{grad} \frac{1}{T} \right)^2 d\mathbf{r} = 0. \quad (11.17)$$

Таким образом, все сводится к решению уравнения Лапласа ( $\Delta$  — оператор Лапласа)

$$\Delta T = 0, \quad (11.18)$$

определяющего стационарное распределение температуры при заданных граничных условиях, т. е. мы получаем прежний результат.

Условие устойчивости стационарного состояния в рассматриваемом примере проверяется выполнением неравенства

$$\int_V \frac{\partial \Phi_n}{\partial t} d\mathbf{r} < 0.$$

Имеем (с учетом теоремы Гаусса — Остроградского, закона сохранения энергии, постоянства  $T$  на границе и термодинамических соотношений; ниже  $\mathbf{n}$  — единичный вектор по внешней нормали к поверхности)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{1}{2} \int_V L_{qq} \left( \text{grad } \frac{1}{T} \right)^2 d\mathbf{r} \right\} &= \\ &= \int_V L_{qq} \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) \text{grad} \left( \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) d\mathbf{r} = \\ &= \int_V \mathbf{J}_q \text{grad} \left( \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) d\mathbf{r} = \\ &= \int_S \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{T} \right) \mathbf{n} \mathbf{J}_q ds - \int_V \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{T} \right) \text{div } \mathbf{J}_q = \\ &= - \int_V \frac{\rho c_V}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 d\mathbf{r} < 0, \end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

Общую характеристику вариационных принципов закончим двумя замечаниями. Во-первых, при решении вариационных задач не обязательно задавать постоянные интенсивные параметры на границе; вместо этого могут быть заданы постоянные потоки через границу. Во-вторых, указанные вариационные принципы применяют и в локальной форме. Особый интерес это представляет, когда заданы условия не на границе, а по объему (условия «принуждения»). Тогда локальный принцип выписывают и дополняют «локальным условием принуждения», а вариационную задачу решают методом неопределенных множителей Лагранжа (подробнее см. [8]).

Следует еще добавить, что из уравнения

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}'_s + \sigma_s$$

вытекает, что в стационарном состоянии (при  $\partial s/\partial t=0$ ) производство энтропии все время сбалансировано «оттоком» энтропии за счет процессов переноса.

Перейдем теперь к обобщениям вариационных принципов, учитывающих нелинейные эффекты и конвективные переносы.

Прежде всего заметим, что в приведенном выше примере имеется еще одно существенное обстоятельство. Мы считали, что  $L_{qq}$  есть постоянная величина. Фактически же, как было показано в § 9,  $L_{qq}=\lambda T^2$ , где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности. Эмпирически его считают постоянным в широком интервале температур. Поэтому в соотношении связи  $L_{qq}$  и  $\lambda$  молчаливо принимают, что температура  $T$  имеет некоторое фиксированное значение. При малых перепадах температуры на границе это оправдано и за фиксированное значение следует принять значение  $T_0$  для указанного в начале параграфа мыслимого равновесного состояния. Таким образом, функционал  $\Phi_n$  по существу является функцией параметра  $T_0$  и варьируемой температуры  $T$ . Тогда можно рассматривать отклонение  $\Omega(T, T_0)$  от  $\Omega(T_0, T_0)$ , т. е. анализировать величину

$$\Delta\Omega = \Omega(T, T_0) - \Omega(T_0, T_0) = 2 \int_V \Phi d\mathbf{r} - 2 \int_V \Phi_0 d\mathbf{r}.$$

В рассматриваемом случае отклонения от равновесного состояния такая запись, конечно, чисто формальная, так как  $\Omega(T_0, T_0)=0$  (в равновесной системе нет производства энтропии), но помогает лучше уяснить проблему и подводит к пониманию роли избыточного производства энтропии при анализе проблемы с учетом нелинейных эффектов. На таком анализе построена предлагаемая Гленсдорфом и Пригожиным [10] схема обобщения вариационных принципов.

Из физического смысла  $\Omega$  ( $\Omega>0$ , за исключением случая равновесия, когда  $\Omega=0$ ) очевидно, что

$$\Delta\Omega > 0. \quad (11.19)$$

Это просто означает, что производство энтропии тем больше, чем больше отклонение системы от равновесия.

Напомним, что здесь все рассуждения пока что проводятся 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 вариационных задач практически не представляется возможным (см. [25]).

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 по схеме, описанной выше, требует, конечно, пересмотра. В [10] 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; обозначим это решение через  $T_0(\mathbf{r})$ . Для чисто диссипативных процессов формально по-прежнему можно ввести функционал

$$\Phi(X_i, X_j) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n L_{ij}(T) X_i X_j.$$

Если считать, что отклонения  $T$  от  $T_0$  не очень велики, то можно рассматривать локальный потенциал (локальный по отношению к функции  $T_0(\mathbf{r})$ )

$$\Omega(T, T_0) = \frac{1}{2} \int \Phi(T, T_0) d\mathbf{r},$$

где считается, что  $X_i$  являются функциями от  $T$ , которые варьируются при применении вариационных методов, а  $L_{ij}$  есть функция от  $T_0$ , которая в этих методах не варьируется. Тогда можно ставить задачи на экстремум, исследовать устойчивость и вообще анализировать эволюцию системы с точки зрения выполнения условия

$$\Delta\Omega = \Omega(T, T_0) - \Omega(T_0, T_0) > 0.$$

Здесь мы оперировали понятиями функционала рассеяния, но можно также обобщить вариационный принцип Пригожина. Критерий эволюции системы к стационарному состоянию тогда запишется в виде

$$\int_V \sum_{i=1}^n \Delta J_i \frac{\partial \Delta X_i}{\partial t} d\mathbf{r} \leq 0,$$

где  $\Delta J_i$  и  $\Delta X_i$  — отклонения потоков и сил от соответствующих величин в стационарном состоянии.

Фактически здесь использовался самый исходный постулат всего рассмотрения, гласящий, что в чисто диссипативных системах силы изменяются так, чтобы уменьшить производство энтропии (см. (11.9)). Важно подчеркнуть, что здесь исследуется производство избыточной энтропии, т. е. дополнительное производство энтропии по сравнению с производством энтропии в стационарном состоянии.

Можно отклонение  $T$  от  $T_0$  рассматривать также как флуктуацию.



Однако, если стационарное состояние существует при больших отклонениях от равновесного, то, вообще говоря, вся описанная схема справедлива, если выполняются условия локального квазиравновесия.

Для малых отклонений от стационарного состояния имеют место неравенства для избыточной энтропии

$$\delta^2 s > 0, \quad \frac{\partial \delta^2 s}{\partial t} < 0.$$

Эти неравенства переходят в равенства в стационарном состоянии и в совокупности это дает условие устойчивости стационарного состояния.

Следует учитывать, что не во всех случаях нелинейность можно описать, подбирая соответствующим образом зависимость  $L_{ij}$  от интенсивных параметров. В таких случаях из-за неопределенности знака  $\partial \Omega_j / \partial t$  нельзя утверждать, что потенциал типа рассмотренного  $\Omega(T, T_0)$  играет роль локального потенциала системы, условие для которого (11.19) совместно с условием типа минимума производства энтропии определяет направление временной эволюции системы.

Возможны ситуации, когда стационарное состояние будет неустойчивым, или же такие, когда при больших флуктуациях условие (11.19) нарушается и система не возвращается в стационарное состояние. Последнее означает, что при отклонениях от стационарного состояния  $\delta^2 s$  меняет знак (проходит через нуль). Кроме того, баланс избыточной энтропии (т. е. уравнение для  $\delta^2 s$ ) уже нельзя выписывать независимо от уравнения для  $\delta s$ .

Гленсдорф и Пригожин постулировали, что в таких ситуациях возможен анализ поведения системы с помощью специально подобранного локального потенциала, который не обязательно имеет чисто термодинамический смысл, но условия для него аналогичны условиям для  $\Omega$ .

Физический смысл такого постулата заключается в следующем. В неравновесных, но стационарных условиях при выполнении условия локального квазиравновесия в рамках линейной термодинамики или даже нелинейной термодинамики, но когда можно вводить  $L_{ij}(T_0)$ , величина  $\Delta \Omega$  не есть полный дифференциал. Но если ввести интегрирующий множитель  $T_0$  для  $s$ ,

то соответствующее изменение свободной энергии системы, которое есть полный дифференциал, будет определять характер изменения в системе (свободная энергия стремится к минимуму) и поэтому формально эволюцию системы можно анализировать, анализируя величину  $\Delta\Omega$  с учетом ее (неявной) связи в указанном смысле с полным термодинамическим дифференциалом. Аналогично ищется полный дифференциал, сопоставление которому и определяет характер изменения в системе в общем случае. Этот дифференциал не определяется равновесной термодинамикой, а является «кинетическим» (по терминологии Гленсдорфа и Пригожина). Не для всех граничных условий он существует, но если он существует, то он и будет определять эволюцию системы. Критерий эволюции аналогичен приведенному выше для  $\Omega$ .

Указанная ситуация возникает, в частности, при наличии конвективных переносов в системе. В § 9 при рассмотрении диффузионных процессов мы уже отмечали, что взаимная диффузия нарушает механическое равновесие в системе и возникают конвективные потоки, необходимые для восстановления последнего. Самоочевидно, что в таких ситуациях стационарное состояние определяется как термодинамической, так и механической устойчивостью. Ясно, что теперь  $\Omega$  не может играть роль локального потенциала и анализ  $\Delta\Omega$  не даст нам информацию о поведении системы.

В [10] показано, что в этих условиях роль  $\delta^2s$  при малых отклонениях от (заведомо существующего) стационарного состояния играет величина  $\delta^2z$ , где

$$z = s - \frac{1}{2} T_0^{-1} u_0^2, \quad (11.20)$$

так что

$$\delta^2z = \delta^2 \left( s - \frac{1}{2} T_0^{-1} u_0^2 \right) = \delta^2s - T_0^{-1} (\delta u_0)^2. \quad (11.21)$$

При малых отклонениях от равновесия или в простейшем указанном выше случае нелинейности роль локального потенциала будет играть величина

$$Z = \int_V \rho z \, dr$$

и анализ  $\Delta Z$  проводится совершенно аналогично описанному выше анализу  $\Delta \Omega$  (критерии устойчивости сохраняют свою прежнюю форму). Однако в общем нелинейном случае анализировать надо не  $z$ , а  $\varepsilon z$ , где  $\varepsilon$  — интегрирующий множитель, при котором величина

$$\Delta \int_V \varepsilon \rho z \, dr \quad (11.22)$$

есть полный дифференциал. Если такой множитель существует, то возможно «предсказание» эволюции системы.

Качественный анализ таким путем, данный в книге [10], показал, что возможны условия, при которых флуктуации скорости  $u_0$  приведут систему в состояние, соответствующее «макροструктурам», в которых периодически в макрообластях повторяется среднее значение  $u_0$ , а в соседних областях  $u_0$  имеет прерывно другое значение. Возможны также условия периодической пульсации состояния. Первый случай есть пространственная макроструктура, второй — временная макроструктура. Исследование условий образования таких макроструктур представляет особый интерес для ряда проблем химии и биологии и выводит за рамки традиционной области применения термодинамики необратимых процессов.

## § 12. НЕКОТОРЫЕ СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ

В предыдущем параграфе мы уже отмечали, что в определенных условиях флуктуации могут оказывать существенное влияние на характер необратимого процесса. Особенно важное значение здесь имеет вопрос о том, «в каком сочетании» проявляются при этом чисто диссипативные и конвективные процессы. Проблема в целом фактически сводится к проблеме устойчивости системы к возмущениям, причем устойчивости как термодинамической, так и гидродинамической. Эта проблема является предметом самостоятельных специальных исследований и ей посвящен целый ряд монографий.

Главным результатом всех этих исследований является вывод о том, что избыточный диссипативный процесс, как правило, конкурирует с избыточным кон-

вективным процессом. Под термином «избыточный» подразумевается возникновение дополнительного производства энтропии и массовой скорости в соответствующем стационарном (но неравновесном!) состоянии при заданных постоянных условиях на границах системы (эти условия и обуславливают стационарность неравновесного процесса). Из этого вывода, в частности, вытекает необходимость по отдельности исследовать термодинамическую и гидродинамическую устойчивость, а результирующую устойчивость системы анализировать так, чтобы при этом правильно учитывались вклады диссипативных и конвективных эффектов.

Для последней цели вместо введения в выражение для  $\rho z$  единого интегрирующего множителя, о котором говорилось на стр. 117, полезнее вводить два множителя  $\varepsilon^2$  и  $\tau^2$ , называемых обычно весовыми функциями. При их помощи и составляются отдельно два условия для термодинамической и гидродинамической устойчивости. Представлением весовых функций в виде квадратичных величин подчеркивается, что они всегда неотрицательны.

При постоянных условиях на границах системы указанные два отдельных условия устойчивости имеют вид

$$P\{\varepsilon^2 \delta S\} > 0, \quad (12.1)$$

$$P\{\tau^2 \delta E_{кин}\} < 0. \quad (12.2)$$

Здесь символом  $P$  обозначено «производство». В (12.1) он означает производство избыточной энтропии, а в (12.2) — избыточной «внутренней» кинетической энергии, связанной с изменением величины  $u_0^2$  в выражении (11.20). Интегралы берутся по объему системы.

В то же время результирующее условие должно иметь вид

$$P[\delta Z] > 0, \quad (12.3)$$

причем здесь  $z$ , в отличие от (11.20), включает в себя весовые функции, т. е. имеет вид

$$z = \varepsilon^2 S - \frac{\tau^2}{2} T_0^{-1} u_0^2. \quad (12.4)$$

Из совокупности условий (12.1) — (12.3) и выражения (12.4) сразу же можно заключить, что диссипативные процессы должны как бы препятствовать дестабилизирующему влиянию возникающих избыточных конвективных потоков. В определенных условиях характер соответствия между изменениями этих двух эффектов нарушается как бы скачком, и система становится неустойчивой, дальнейшее ее поведение невозможно описать в рамках линейной термодинамики, даже если стационарное состояние описывается в этих рамках. В этих условиях, в частности, возможно появление макроструктур, упомянутых в предыдущем параграфе.

Все сказанное выше становится более понятным при рассмотрении конкретного примера (задачи Бенара).

Рассмотрим тонкий плоскопараллельный слой жидкости неограниченной протяженности в плоскости слоя. Пусть слой заключен в «жесткие» границы сверху и снизу. На нижней границе поддерживается постоянная температура  $T_1$ , а на верхней — постоянная температура  $T_2$ , причем  $T_1 > T_2$ . В таких условиях в результате линейного теплового расширения по вертикали (перпендикулярной к слою жидкости) плотность изменяется, увеличиваясь снизу вверх. Однако, в силу наличия только тонкого слоя жидкости, можно, аналогично тому, как мы ранее вводили некоторую среднюю температуру  $T_0$  (при малых перепадах температуры) и для нее определяли кинетические коэффициенты, теперь мы тоже можем ввести такую температуру  $T_0$  и для нее определять все параметры системы (плотность  $\rho$ , коэффициент теплопроводности  $\lambda$ , первую вязкость  $\eta$ , кинематическую вязкость  $\nu = \eta/\rho$ , удельную теплоемкость при постоянном объеме  $c_v$  и т. п.). Внутри системы все эти параметры считаются постоянными и равными указанным значениям при  $T_0$ . Только в одном пункте следует сделать исключение: возникновение избыточной конвекции в условиях градиента температуры следует рассматривать с учетом влияния силы тяжести, связанной с изменением плотности по вертикали. Без учета такого изменения нельзя правильно проанализировать устойчивость системы.

Указанное изменение можно задать уравнением

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha(T - T_0)], \quad (12.5)$$

где  $\rho_0$  — плотность при температуре  $T_0$ . Заметим, кстати, что при обычных значениях коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha$  для жидкостей поправочный член почти на два порядка меньше главного даже при перепаде температур вплоть до  $100^\circ\text{C}$ . Этим и объясняется обоснованность неучета поправочного члена во всех случаях, кроме уравнения, описывающего временную эволюцию избыточной конвекции.

Чтобы выявить «в чистом виде» интересующую нас физическую картину, рассмотрим наиболее простой случай: первоначально жидкость покоилась, на границах условия смачиваемости таковы, что сдвиговых напряжений не возникает и все время отсутствуют тангенциальные составляющие массовой скорости.

В этих простейших условиях уравнение для стационарного распределения температур имеет вид (в системе координат с осью  $z$ , направленной по вертикали вверх, и с началом отсчета от нижней плоскости слоя):

$$T = T_1 + \frac{\partial T}{\partial z} z;$$

учитывая, что  $\frac{\partial T}{\partial z} < 0$ , удобнее ввести параметр

$$\beta = -\frac{\partial T}{\partial z} > 0.$$

Тогда

$$T = -\beta z + T_1. \quad (12.6)$$

Предположим, что в системе возникли малые возмущения температуры  $T$  и скорости  $\mathbf{u}_0$ . Эти возмущения, т. е.  $\delta T$  и  $\mathbf{u}_0$  (поскольку в нашем случае в отсутствие возмущения  $\mathbf{u}_0 = 0$ ), на границе все время отсутствуют, т. е. на границе все время задано условие  $\delta T = 0$  и  $\mathbf{u}_0 = 0$ . Внутри объема системы временную эволюцию возмущений определяют из уравнений баланса массы, импульса и энергии.

Гидродинамическое уравнение непрерывности (3.9) при  $\rho = \text{const}$  дает

$$\text{div } \mathbf{u}_0 = 0. \quad (12.7)$$

Далее, уравнение баланса для тепловой энергии получаем из (3.14), (3.16) и (3.17), но с учетом характера наших конкретных условий задачи. В результате уравнение имеет вид (напомним, что уравнение составляется для избыточного баланса сверх стационарного)

$$\rho c_V \frac{\partial \delta T}{\partial t} = - \text{div } \delta \mathbf{J}_q + \rho c_V \beta u_{0z} \delta T. \quad (12.8)$$

В этом уравнении мы пренебрегли членом  $\rho c_V u_{0z} \delta T$ , так как он более высокого порядка малости (по условию задачи  $\delta T$  и  $\mathbf{u}_0$  — малые возмущения), а плотность избыточного теплового потока равна

$$\delta \mathbf{J}_q = -\lambda \text{grad } \delta T. \quad (12.9)$$

Наконец, третье уравнение есть просто уравнение движения (5.15), в котором надо добавить в правой части внешнюю силу и при использовании этого уравнения учесть ряд уточнений, диктуемых условиями задачи.

Внешней силой у нас является сила тяжести. Она действует только по оси  $z$  и равна (на единицу объема)

$$g \delta \rho = -g \rho_0 \alpha \delta T \approx g \alpha \delta T. \quad (12.10)$$

Именно для учета этой силы здесь единственный раз вводится приближение сжимаемой жидкости ( $\delta \rho \neq 0$ ). Во всех остальных случаях, как уже отмечалось, считается  $\delta \rho = 0$ .

Далее, членами в уравнении (5.15), которые содержат слагаемые вида  $u_{0\alpha} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha}$ , мы пренебрегаем, как величинами более высокого порядка малости. Уточнения также требует тензор напряжений, входящий в последний член правой части уравнения (5.15). Согласно формулам (5.16) — (5.22) этот тензор можно записать в виде

$$P_{\alpha\beta} = P \delta_{\alpha\beta} + \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} + \Pi \delta_{\alpha\beta}, \quad (12.11)$$

где  $P$  и  $\Pi$  — гидростатическое и вязкое давление,  $\Pi_{\alpha\beta}^{(1)}$  — тензор первой вязкости,  $\delta_{\alpha\beta}$  — символ Кронекера. В нашем случае в уравнение движения войдет только «избыточный тензор», обусловленный возникновением отличных от нуля  $u_0$ . Поэтому надо рассматривать только величину

$$\delta P_{\alpha\beta} = \delta P \delta_{\alpha\beta} + \delta \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} + \delta \Pi \delta_{\alpha\beta}.$$

Но

$$\delta P = \frac{\partial P}{\partial \rho} \delta \rho = 0,$$

так как мы принимаем  $\delta \rho = 0$  (приближение несжимаемой жидкости; об этом уже говорилось выше). Поскольку в отсутствие возмущения  $u_0 = 0$ , то

$$\delta \Pi = -\zeta \operatorname{div} u_0$$

и, следовательно, согласно (12.7),

$$\delta \Pi = 0.$$

Отличным от нуля остается только  $\delta \Pi_{\alpha\beta}^{(1)}$ . Согласно (5.20) с учетом (12.7) имеем

$$\delta \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} = -\eta \left( \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} \right). \quad (12.12)$$

Таким образом, уравнения движения в нашем случае будут иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_{0z}}{\partial t} &= -g\alpha \delta T - \nu (d_{zx} + d_{zy}), \\ \frac{\partial u_{0x}}{\partial t} &= -\nu (d_{xy} + d_{xz}), \\ \frac{\partial u_{0y}}{\partial t} &= -\nu (d_{yx} + d_{yz}), \end{aligned} \quad (12.13)$$

где  $d_{zx} = \frac{\partial u_{0z}}{\partial x} + \frac{\partial u_{0x}}{\partial z}$  и т. д.,  $\nu = \eta/\rho$ .

В книге [10] на основе этих уравнений баланса для массы, энергии и скорости (точнее, импульса) выводятся явные выражения для условий устойчи-



ности (12.1) и (12.2). Производство энтропии находится как произведение соответствующих термодинамических сил на сопряженные им потоки, а производство кинетической энергии определяется работой внешних сил и диссипацией энергии. При этом учитывается, что диссипативные эффекты связаны с теплопроводностью и вязкостью. Производства ищутся для системы в целом; при этом возникающие объемные интегралы можно свести к линейным (по переменной  $z$ ), так как интегрирование в плоскости слоя означает просто усреднение возмущений или их производных в этом слое. В [10] при выводе положено  $\varepsilon^2 = T_0^2$ ,  $\tau^2 = 1$ .

В результате гидродинамическое условие получается в виде

$$\int_0^h \left[ \nu \left\langle \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^3 \left( \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} \right)^2 \right\rangle - g\alpha \langle u_{0z} \delta T \rangle \right] dz > 0, \quad (12.14)$$

а термодинамическое условие устойчивости принимает форму

$$\int_0^h [\kappa \langle (\text{grad } \delta T)^2 \rangle - \beta \langle u_{0z} \delta T \rangle] dz > 0. \quad (12.15)$$

В этих выражениях угловые скобки означают только что указанное усреднение,  $h$  — толщина слоя,  $\kappa = \lambda / \rho c_v$ .

При малых перепадах температуры эти условия выполняются, но с увеличением перепада левая часть сначала какого-либо одного, а затем и другого условия обращается в нуль, что означает нарушение соответствующей устойчивости. Однако следует помнить, что, строго говоря, можно говорить лишь о результирующей общей устойчивости системы, а рассмотрение двух устойчивостей по отдельности довольно условно и полезно только для анализа физического смысла явления.

Физический смысл обращения в нуль выражения (12.2) объяснил Чандрасекар, а выражения (12.1) — Гленсдорф и Пригожин.

Обращение в нуль выражения (12.2) означает, что перепад температур стал таким, что устанавливается стационарный баланс между вязкой диссипацией кинетической энергии (флуктуационной) и производством внутренней энергии за счет сил выталкивания. Обращение в нуль выражения (12.1) означает, что перепад температур стал таким, что устанавливается стационарный баланс между производством энтропии за счет теплопроводности и конвективным оттоком энтропии, причем и теплопроводность и конвекция обусловлены флуктуациями.

Более строгий подход, как мы отметили, требует анализа результирующей устойчивости (12.3). Для рассматриваемой здесь задачи развернутый вид этого условия получен в [10]. Здесь мы приведем только конечный результат:

$$\int \rho \left[ (Ra)^{-1} \frac{(g\alpha)^2 h^4}{\nu} (\text{grad } \delta T)^2 + \right. \\ \left. + \nu \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^3 \left( \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} \right)^2 - 2g\alpha u_{0z} \delta T \right] d\mathbf{r} > 0. \quad (12.16)$$

Здесь  $Ra$  — безразмерное число Рэлея

$$Ra = \frac{g\alpha h^4}{\kappa\nu} \beta > 0. \quad (12.17)$$

Это число и служит здесь критерием устойчивости. По мере роста  $Ra$  при некотором его значении неравенство переходит в равенство левой части нулю и наступает неустойчивость.

Дальнейший анализ возможен, если обратить внимание на то, что левую часть условия (12.16) можно рассматривать как приращение функции

$$F = \int \rho \left[ (Ra)^{-1} \frac{(g\alpha)^2 h^4}{\nu} (\text{grad } T)^2 + \right. \\ \left. + \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left( \frac{\partial u_{0\alpha}^{(0)}}{\partial x_\beta} \right)^2 - 2g\alpha u_{0z}^{(0)} T \right] d\mathbf{r}, \quad (12.18)$$

составленной для стационарного невозмущенного состояния, в котором  $T$  и  $u_0^{(0)}$  — соответствующие не-

возмущенные переменные, но при этом в нашей конкретной задаче  $u_0^{(0)}=0$ . После интегрирования в плоскости слоя мы получим усредненную функцию  $\langle F \rangle$ . В условиях возмущения

$$\langle F \rangle = \langle F_0 \rangle + \langle \delta \rangle. \quad (12.19)$$

причем  $\langle \delta F \rangle$  есть не что иное, как производство избыточной обобщенной величины  $\delta z$ .

Заметим, что для невозмущенного состояния (при  $u_0^{(0)}=0$ ) с учетом уравнения (12.6) у нас получается

$$\langle F_0 \rangle = \frac{\rho v x^2}{h^3} Ra > 0. \quad (12.20)$$

Поскольку согласно условию (12.16) при флуктуациях (возмущениях), не нарушающих устойчивость,  $\langle \delta F \rangle > 0$ , то  $\langle F_0 \rangle$  есть минимум функции  $\langle F \rangle$ , соответствующий абсолютно устойчивому стационарному состоянию. Но, с другой стороны, при некотором значении  $Ra$  устойчивость нарушается, так как при таком значении числа Рэлея  $\langle \delta F \rangle$  обращается в нуль. Значит, при этом значении  $Ra$  имеет место вырождение функции  $\langle F \rangle$ : она уже не соответствует однозначно только одному состоянию. Анализ показывает, что кривая зависимости производства энтропии от числа  $Ra$  остается непрерывной при указанном критическом значении  $Ra$ , но наклон кривой претерпевает разрыв. При дальнейшем увеличении числа  $Ra$  развитие процесса соответствует другой ветви кривой, причем в этой области уже нельзя использовать линейную термодинамику необратимых процессов, так как в рамках ее формализма нельзя описать порождение конвективного потока под влиянием градиента температуры. Но в то же время на этой ветви возможно существование своего устойчивого стационарного состояния. Таким образом, критическая точка перехода к неустойчивости является сингулярной для кинетических коэффициентов линейной теории. Здесь прослеживается большая аналогия с фазовыми переходами второго рода. Там также в точке перехода кинетические коэффициенты имеют сингулярность (подробно этот вопрос рассматривается, например, в [27, 28]). Однако все же есть существ-

венное различие — у нас устойчивое состояние на новой ветви, если и существует, то обладает специфическими особенностями диссипативной структуры (а не чисто равновесной). Ранее мы уже дали общую характеристику такой структуры.

В заключение подчеркнем наиболее существенное в проведенном анализе.

Структура функции  $\langle F \rangle$  такова, что она представляет собой разность двух положительных величин. Это сразу указывает на конкурирующую роль диссипативных и конвективных эффектов. В условиях устойчивости возникающие флуктуации «рассасываются», что означает преобладание диссипативных эффектов. Обращение здесь функции  $\langle F \rangle$  в  $\langle F_0 \rangle$  означает просто, что возмущения (скажем,  $\delta T$  и  $u_0$ , как в нашем примере) стали равны нулю. Но при определенных параметрах системы и условиях на границе возможны такие ситуации, когда обращение функции  $\langle F \rangle$  в  $\langle F_0 \rangle$  связано с тем, что конвективные и диссипативные эффекты сбалансированы так, что флуктуационное состояние не рассасывается, а приводит к новому необратимому процессу, резко отличному от исходного стационарного. При таких критических параметрах системы трактовка состояния, соответствующего их функции  $\langle F_0 \rangle$ , неоднозначна, и возникают трудности построения теории типа трудностей теории фазовых переходов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Д. Н. Зубарев*, Неравновесная статистическая термодинамика, «Наука», 1971.
2. *Дж. Честер*, Теория необратимых процессов, «Мир», 1966.
3. «Термодинамика необратимых процессов» (сб. переводов под ред. Д. Н. Зубарева), «Мир», 1962.
4. *И. Пригожин*, Неравновесная статистическая механика, «Мир», 1964.
5. *И. Пригожин*, Введение в термодинамику необратимых процессов, ИЛ, 1960.
6. *С. де-Гроот, П. Мазур*, Неравновесная термодинамика, «Мир», 1964.
7. *С. де-Гроот*, Термодинамика необратимых процессов, ИЛ, 1956.
8. *И. Дьярмаги*, Неравновесная термодинамика, «Мир», 1974.
9. *П. С. Зырянов, М. И. Клиндер*, Квантовая теория явлений электронного переноса в кристаллических полупроводниках, «Наука», 1976.
10. *П. Гленсдорф, И. Пригожин*, Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций, «Мир», 1973.
11. *Н. Н. Боголюбов*, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.
12. *К. П. Гуров*, Основания кинетической теории, «Наука», 1966.
13. *Ю. Л. Климонтович*, Кинетическая теория неидеального газа и неидеальной плазмы, «Наука», 1975.
14. *В. П. Силин*, Введение в кинетическую теорию газов, «Наука», 1974.
15. *В. П. Силин, А. А. Рухадзе*, Электромагнитные свойства плазмы и плазмоподобных сред, Атомиздат, 1961.
16. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц*, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1953.
17. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц*, Электродинамика сплошных сред, Гостехиздат, 1957.
18. *И. Е. Тамм*, Основы теории электричества, «Наука», 1976.
19. *С. Чепмен, Т. Каулинг*, Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, 1961.
20. *И. Б. Боровский, К. П. Гуров, И. Д. Марчукова, Ю. Э. Угасте*, Процессы взаимной диффузии в сплавах, «Наука», 1973.
21. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц*, Статистическая физика, «Наука», 1976.

22. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. 3, ГТТИ, 1933.
23. М. А. Леонтович, Статистическая физика, Гостехиздат, 1944.
24. Р. Хазе, Термодинамика необратимых процессов, «Мир», 1967.
25. I. Gyarmati, Ann. d. Phys. 7, 353 (1969).
26. S. Chandrasekhar, Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability, Clarendon Press, Oxford, 1961.
27. Р. Браут, Фазовые переходы, «Мир», 1967.
28. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, «Мир», 1973.