

Навчальний посібник
«Фізика нерівноважних відкритих систем»
Частина 1

Андрій ЛЕСЮК,
Микола КУЛІШ,
Оксана ДМИТРЕНКО,
Андрій МОМОТ,
Олена ПАВЛЕНКО,
Ірина ДОРОШЕНКО,
Андрій МІСЮРА

ЗМІСТ

Анотація	3
1. Огляд.....	4
2. Виробництво ентропії.....	13
у слабконерівноважних відкритих системах	13
3. Співвідношення Онзагера	20
4. Стаціонарні стани	29
5. Приклади застосування теорії	40
6. Локально-нерівноважні моделі нерівноважних процесів.....	52
Список використаної літератури	61

Анотація

У першій частині навчального посібника викладені основні положення феноменологічної теорії нерівноважних процесів у відкритих системах, що включають основи нерівноважної термодинаміки та її застосування для опису необоротних процесів у слабко нерівноважних системах. Представлений матеріал відповідає навчальній програмі курсу фізики нерівноважних відкритих систем, що читається студентам 1-го курсу магістратури фізичного факультету в рамках освітніх програм «Медична фізика», «Фізика наносистем», «Квантові комп'ютери, обчислення та інформація».

1. Огляд

Основи класичної теорії рівноважної термодинаміки (термостатики) були закладені ще у XIX столітті в роботах С. Карно, Р. Клаузіуса, В. Томсона (лорда Кельвіна), Г. фон Гельмгольца та інших. Рівноважна термодинаміка є завершеною феноменологічною теорією. Феноменологічність в даному випадку полягає у макроскопічному підході в описанні термодинамічних систем через спостережувані величини такі як температура, тиск, об'єм тощо, що не потребує детального розуміння мікроскопічної поведінки окремих частинок системи (атомів, молекул та ін.) та дозволяє сформулювати фундаментальні принципи на основі емпіричних даних. Математичний апарат термостатики є простим для розуміння та застосування на практиці, оскільки відповідає ідеалізованому випадку систем, що перебувають у так званому стані термодинамічної рівноваги, або, у менш жорсткому формулюванні, в яких відбуваються повільні (квазістатичні, оборотні) процеси, що переводять систему через безперервну послідовність рівноважних станів. Однак практично всі процеси в природі є необоротними, а системи знаходяться не у стані термодинамічної рівноваги (наприклад, атмосфера та біосфера Землі). Тим не менше, термодинаміка рівноважного стану є важливою з практичної точки зору, оскільки багато систем можна розглядати як такі, що знаходяться у стані локальної термодинамічної рівноваги (див. далі). Тому, перш за все, коротко сформулюємо основні поняття та положення рівноважної термодинаміки [1,2].

1. Об'єктом дослідження термодинаміки є термодинамічна (або статистична) система – макросистема лабораторних розмірів, що складається з великої кількості взаємодіючих між собою та зовнішніми полями частинок ($N \gg 1$). З точки зору статистичної теорії велика кількість частинок дозволяє нехтувати доданками $O(1/N)$ при визначенні термодинамічних параметрів, а тому знехтувати флуктуаціями даних параметрів оперуючи їх

усередненими значеннями, а також не враховувати поверхневі ефекти (якщо, звісно, такі не є самою ціллю дослідження). Стан термодинамічної системи задається рівнянням стану для термодинамічних параметрів та калоричним рівнянням. Системи поділяються на *ізолювані* (відсутній обмін енергією та речовиною з зовнішнім середовищем), *закриті* (є обмін енергією, але не речовиною) та *відкриті* (можливий обмін як енергією, так і речовиною). Крім того, у подальшому розглядатимемо гомогенні та гетерогенні системи (містять одну або більше фаз відповідно), неперервні та дискретні системи (в залежності від характеру зміни значення термодинамічних параметрів в системі).

2. Для кожної термодинамічної системи існує стан термодинамічної рівноваги (теплової, хімічної та механічної), який з часом досягається системою при фіксованих зовнішніх умовах (нульове начало термодинаміки). Останнє означає фіксоване значення макропараметрів, що описують стан системи, та відсутність у системі потоків довільного типу (градієнтів тиску, температури та хімічного потенціалу). Тим не менше, з мікроскопічної точки зору даний стан не є нерухомим, тобто і термодинамічні параметри, і потоки з часом флюктуюють навколо своїх середніх значень (для потоків це значення нульове). Таким чином, рівноважна термодинаміка застосовна у випадках, коли інтервали часу, що розглядаються у теорії, значно перевищують характерний час релаксації системи $\Delta t \gg \tau_{\text{сист}}$ і вона «миттєво» переходить у стан рівноваги. При менших Δt використовується гідродинамічне та кінетичне наближення. Зазначимо, однак, що характерні часи релаксації системи до стану рівноваги можуть суттєво відрізнятись для механічної ($\tau_p \sim L/c_{\text{sound}}$), хімічної ($\tau_D \sim L^2/D_{\text{diff}}$) та теплової ($\tau_T \sim L^2/\kappa_{\text{heat}}$) рівноваги, тому загальний стан термодинамічної рівноваги є нетривіальною вимогою. Рівноважна теорія оперує поняттям рівноважних термодинамічних процесів (ідеалізація), що переводять систему з одного рівноважного стану в інший

нескінченно повільно, а тому є оборотними, тобто в математичному сенсі описуються інваріантними відносно зміни напрямку часу $t \rightarrow -t$ рівняннями (наприклад, хвильове рівняння). Дисипація в системі як причина необоротності порушує дану інваріантність.

3. Для термодинамічної системи виконані три закони термодинаміки:

1) перший закон є фактично законом збереження енергії та у найзагальнішому формулюванні для відкритих систем має вигляд

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (1.1)$$

де dU – зміна внутрішньої енергії системи, δQ – надане системі тепло, δW – виконана системою робота, що в загальному випадку визначається як $p dV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i$, Λ_i – функції стану системи, λ_i – параметри (зокрема, за наявності електричного чи магнітного поля це доданки $\vec{E} d\vec{D}$ та $\vec{H} d\vec{B}$ [3], для врахування роботи сил поверхневого натягу це σdS), останній доданок враховує зміну внутрішньої енергії системи при зміні кількості частинок i -го сорту з хімічним потенціалом μ_i . Внутрішня енергія є однозначною функцією системи, а тому є термодинамічним потенціалом.

2) другий закон представлений нерівністю Клаузіуса

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.2)$$

де S – ентропія термодинамічної системи, що є функцією стану системи та мірою її неупорядкованості. Знак рівності відповідає рівноважним процесам. Як бачимо, для ізольованої системи ($\delta Q = 0$) ентропія завжди зростає та приймає максимальне значення в стані термодинамічної рівноваги (екстремальний принцип для рівноважного стану).

Наряду з внутрішньою енергією в залежності від того, які параметри системи є фіксованими, використовуються й інші термодинамічні потенціали: вільна енергія $F = U - TS$, ентальпія $H = U + pV$, потенціал Гіббса $G = H - TS$. Враховуючи 2-й закон, можемо записати рівняння

Гіббса:

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dN_i. \quad (1.3)$$

3) третій закон (теорема Нернста) у варіанті Планка представлений як

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, \lambda, N) = 0. \quad (1.4)$$

Теорема Нернста, опираючись на експериментальні факти, стверджує: ентропія при $T \rightarrow 0$ припиняє бути функцією стану та наближається до сталого значення (рівного нулю), що не залежить від термодинамічних параметрів системи [4].

Варто зазначити, що для відкритих систем загальний приріст ентропії як величина адитивна складається з внесків від внутрішніх нерівноважних процесів у системі (intensive) $d_i S$ та від обміну енергією та речовиною системи з зовнішнім середовищем (extensive) $d_e S$: $dS = d_i S + d_e S$, а також виконано $d_i S \geq 0$ (найзагальніше формулювання 2-го закону) [4].

Відхилення відкритої системи від положення рівноваги супроводжується виникненням процесів перенесення маси, імпульсу та енергії, що повертатимуть термодинамічну систему до стану рівноваги. Такі процеси перенесення характеризуються відповідними потоками. Наприклад, градієнт температури викликає потік тепла, градієнт концентрації – потік маси тощо. В даному випадку строге термодинамічне описання нерівноважної системи неможливе. Якщо процеси, що виводять систему з стану рівноваги, є менш інтенсивними, ніж процеси релаксації, що відновлюватимуть цей стан, тоді для опису стану системи можна використати наближення локальної термодинамічної рівноваги. В рамках даного наближення термодинамічна система хоч і не перебуває в стані термодинамічної рівноваги, однак може характеризуватися рівноважними значеннями термодинамічних параметрів та потенціалів в елементарних об'ємах

δV . Даний об'єм являє собою з математичної точки зору нескінченно малу величину, однак з фізичної точки зору представляє собою рівноважну підсистему скінченного розміру, що все ще містить значну кількість частинок (порядку N_A) для застосування термодинамічного підходу [5].

Можемо навести оцінки фізичного розміру та характерного часу релаксації підсистеми, при яких застосування наближення локальної рівноваги є виправданим. Спочатку розглянемо встановлення температурної рівноваги, характерний час якого для системи ідеального газу $\tau_{loc} \simeq l_{fpl}/\bar{v}$, де l_{fpl} – довжина вільного пробігу молекули, $\bar{v} = \sqrt{8kT/(\pi m_{mol})}$ – середнє значення швидкості частинки, усереднене за розподілом Максвелла. Очевидно $l_{fpl} \simeq \bar{v}/z$, де $z = n\bar{v}\pi d^2$ – кількість зіткнень молекули в одиницю часу (n та d – концентрація газу та розмір молекули). Для кисню за нормальних умов ($d \simeq 4 \text{ \AA}$, $M = 32 \text{ г/моль}$) характерний час складає всього $10^{-9} \div 10^{-8} \text{ с}$, що дозволяє використовувати наближення локальної рівноваги для досить широкого спектру явищ (окрім швидких явищ, наприклад поширення ударних хвиль). З статистичної теорії флуктуації термодинамічні параметри системи є визначеними, якщо їх відносна флуктуація є малою, що можливо при $N^{-1/2} \ll 1$. Для $\delta V = 1 \text{ мкм}^3$ та тих же параметрів середовища в рамках моделі ідеального газу $N^{-1/2} \sim 10^{-4}$. Для рідин та твердих тіл відносна флуктуація термодинамічних параметрів ще менша, тому підсистеми мікрометрового масштабу у більшості випадків можуть вважатись локально рівноважними [4,5].

Варто однак зазначити, що локальна термодинамічна рівновага системи не означає малості відхилення всієї системи від стану термодинамічної рівноваги. Наприклад, можна розглянути розріджений газ у плоскому каналі при значній різниці температур на обмежуючих поверхнях: в такій далекій від рівноваги системі температура у кожній її частині буде рівною температурі оточуючого середовища, однак процес теплопровідності настільки слабкоінтенсивний, що у кожному фізично малому об'ємі практично миттєво встановлюватиметься

локальна термодинамічна рівновага.

Наближення локальної термодинамічної рівноваги дозволяє застосувати принципи та співвідношення рівноважної термодинаміки для опису стану елементарного об'єму δV . При цьому всі інтенсивні термодинамічні параметри розглядаються як функції координат та часу: $T(\vec{r}, t)$, $p(\vec{r}, t)$, $\mu(\vec{r}, t)$. Екстенсивні ж параметри є визначеними лише локально, тому замінюються густинами відповідних величин [6, 7]:

$$\begin{aligned} S &= \int_V s_m[T(\vec{r}, t), n_{i,m}(\vec{r}, t)] dm, & \text{або} & \int_V s_V(\vec{r}, t) dV, (dm = \rho dV) \\ U &= \int_V u_m[T(\vec{r}, t), n_{i,m}(\vec{r}, t)] dm, & \text{або} & \int_V u_V(\vec{r}, t) dV, \\ N_i &= \int_V n_{i,m}(\vec{r}, t) dm, & \text{або} & \int_V n_{i,V}(\vec{r}, t) dV, \quad i = \overline{1, k}, \end{aligned} \quad (1.5)$$

де s_m , u_m , $n_{i,m}$ – масова густина ентропії, внутрішньої енергії та масова густина i -ї компоненти термодинамічної системи, s_V , u_V , $n_{i,V}$ – аналогічні величини, розраховані на одиницю об'єму. Таким чином, рівняння Гіббса (1.3) можна записати лише для малого об'єму, в якому значення інтенсивних термодинамічних параметрів сталі, а густини екстенсивних однорідні. В локальному формулюванні для густин рівняння Гіббса матиме вигляд:

$$\begin{aligned} T ds_m &= du_m + p dv - \sum_i \tilde{\mu}_i dc_{i,m}, \text{ або} \\ T ds_V &= du_V - \sum_i \mu_i dn_{i,V} \end{aligned} \quad (1.6)$$

де $v = 1/\rho$, $c_{i,m} = \rho_i/\rho$ – питомий об'єм та масова концентрація i -ї компоненти, $\tilde{\mu}_i = \mu_i/m_{mol}$ – хімічний потенціал. В подальшому для врахування пружних деформацій використовуватимемо 1-й вираз (індекс m та знак « \sim » опускатимемо).

При невеликих відхиленнях від стану рівноваги потоки пов'язані з відповідними градієнтами лінійними співвідношеннями. Тому термодинаміка нерівноважних процесів при малих відхиленнях від рівноваги часто називається лінійною нерівноважною термодинамікою. При цьому в рамках наближення локальної термодинамічної рівноваги термодинамічні величини не залежать від

згаданих градієнтів температури та концентрації: $s_m = s_m(u_m, v, c_{i,m})$. Ентропія як міра впорядкованості матиме дещо менше значення за наявності потоків у системі, ніж у стані рівноваги. В нерівноважних системах, до яких незастосовне наближення локальної термодинамічної рівноваги (швидкі процеси, фізичні системи з пам'яттю, нанорозмірні системи), в якості поправок до термодинамічних величин вноситься залежність від потоків. Даний підхід лежить в основі так званої розширеної необоротної термодинаміки, що розглядатиметься детальніше в наступних розділах [8, 9].

Нашим завданням, окрім власне опису нерівноважних систем, буде встановлення певних екстремальних принципів, на зразок того, що виконується для рівноважної системи. Для слабконерівноважних систем такий принцип існує та пов'язаний з стаціонарним станом, що встановлюється для таких систем [6].

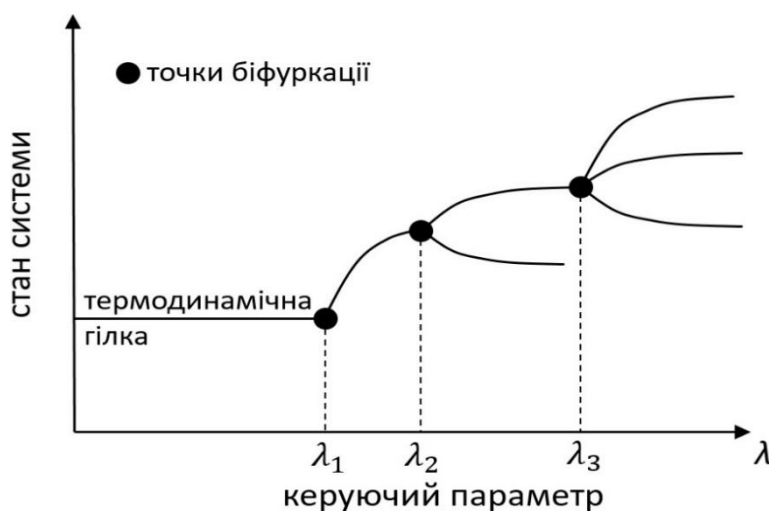


Рис.1.1. Схематичне відображення точок біфуркації

Частина 2 нашого курсу стосуватиметься еволюції фізичних систем при великих відхиленнях (межа є відносною та визначається постановкою задачі) від положення рівноваги, де лінійність співвідношень між потоками та градієнтами (вимушуючими силами) порушуються (нелінійний режим) [10]. У системі стають можливими процеси самоорганізації, які розглядаються як нерівноважні фазові

переходи у точках біфуркації за значенням керуючого (зовнішнього) параметра λ з переходом системи у один із багатьох можливих стійких стаціонарних станів (рис. 1.1). Процеси самоорганізації з утворенням так званих дисипативних структур (просторові паттерни, автоколивання, автохвильові процеси тощо) – термін запропонований І. Пригожиным – можливе саме за рахунок відкритості термодинамічної системи, оскільки зміна ентропії $dS = d_iS + d_eS$ може приймати від’ємне значення за рахунок «скидання» d_eS у зовнішнє середовище. Відповідна феноменологічна теорія процесів, що протікають далеко від термодинамічної рівноваги, отримала назву нелінійної нерівноважної термодинаміки. Еволюція синергетичних систем, їх самоорганізація не може описуватись в рамках теорії слабконерівноважних систем відповідно принципу мінімуму виробництва ентропії та вимагає вдосконалення для продовження на нелінійну область (S-теорема Климонтовича) [11].

Дослідження процесів, що протікають у відкритих системах далеко від стану термодинамічної рівноваги, показало, що в таких системах, незважаючи на детерміновані початкові та граничні умови, можуть виникати складні хаотичні режими (наприклад, запороговий режим ефекта Бенара). Причиною їх виникнення є нестійкість нерівноважних процесів та флуктуації термодинамічних параметрів системи. У цьому випадку говорять про динамічний (або детермінований) хаос у системах, еволюція яких описується складними аттракторами [12]. Розвиток теорії динамічного хаосу дозволив розвинути уявлення про причину появи необоротності в макроскопічних системах і, зокрема, дав поштовх у розумінні природи переходу від ламінарного до турбулентного режиму течії рідини, знайшов застосування у кліматології.

Виявляється, дисипативні структури кількісно можуть описуватись фрактальною розмірністю. Концепція фракталів (самоподібних структур) є новим напрямком в теорії самоорганізації дисипативних структур, зокрема в матеріалознавстві. Даний підхід є перспективним у плані змін властивостей

матеріалів шляхом керування фрактальної мезоструктури (ансамблі атомів чи молекул на відміну від теорії дислокацій керування властивостями на мікрорівні). Таким чином, головною задачею фрактального матеріалознавства є розробка на основі синергетики та теорії фракталів принципів керування властивостями матеріалів шляхом формування просторово-впорядкованих мезоструктур [13].

Фізика нерівноважних відкритих систем є міждисциплінарним науковим напрямом. Її мета – розвиток ідей та методів єдиного опису широкого класу процесів у нерівноважних системах різної природи. Особливості поведінки відкритих систем перш за все полягають у можливості перебігу в них складних кооперативних явищ з утворенням просторових, часових і просторово-часових структур самоорганізації. В рамках опису такої складної колективної поведінки відкритих систем Р. Хакен запровадив термін «синергетика» (від грецького. син — «спільне» і ергос — «дія») [12].

В даний час фізика нерівноважних процесів та нелінійних нерівноважних систем продовжує свій бурхливий розвиток. Тому актуальним є викладення основних положень фізики нерівноважних відкритих систем. Мета даного курсу – дати уявлення про основні поняття та методи фізики нерівноважних процесів.

Запитання та завдання:

1. Сформулювати 2-й закон термодинаміки для відкритої рівноважної системи.
2. Які межі застосовності наближення локальної термодинамічної рівноваги?
3. Чи означає існування локальної термодинамічної рівноваги у системі її близькість до стану термодинамічної рівноваги?
4. Вивести формулу (1.6) в обох варіантах.
5. Чому є можливим самоорганізація у відкритих нерівноважних системах? Чому це не суперечить 2-му закону термодинаміки?

2. Виробництво ентропії у слабконерівноважних відкритих системах

Як було сказано у попередньому розділі, зміна ентропії системи відбувається за рахунок необоротних процесів всередині системи ($d_i S$) та потоку ентропії назовні ($d_e S$) через межі системи Ω . Таким чином виробництво ентропії системи визначатиметься двома доданками:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt}. \quad (2.1)$$

Враховуючи запис повної ентропії системи через її масову густину (1.5) та смисл двох складових приросту, можемо записати (2.1) у наступному вигляді [6]:

$$\frac{d}{dt} \int_V s \rho dV = \int_V \sigma(\vec{r}, t) dV - \oint_{\Omega} \vec{J}_{S, tot} d\vec{\Omega}, \quad (2.2)$$

де $\sigma(\vec{r}, t) \geq 0$ – локальне виробництво ентропії, що природньо залежить від координати та часу і є невід’ємною величиною (загальне формулювання 2-го закону термодинаміки для відкритих систем), $\vec{J}_{S, tot}$ – повний потік ентропії з системи. Застосовуючи до поверхневого доданку теорему Остроградського – Гауса, отримаємо диференціальну форму останнього рівняння:

$$\frac{\partial(s\rho)}{\partial t} = \sigma(\vec{r}, t) - \text{div} \vec{J}_{S, tot}. \quad (2.3)$$

Скориставшись рівнянням збереження маси усієї системи¹ в диференціальній формі $\partial\rho/\partial t + \text{div}(\rho\vec{v}) = 0$ та враховуючи $d/dt = \partial/\partial t + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}$, для довільної скалярної функції $a(\vec{r}, t)$ можемо записати

$$\frac{\rho da}{dt} = \frac{\partial(\rho a)}{\partial t} + \text{div}(\rho a \vec{v}). \quad (2.4)$$

Тоді, взявши $a = s(\vec{r}, t)$ та виключивши з потоку ентропії конвективний доданок $\vec{J}_S = \vec{J}_{S, tot} - \rho s \vec{v}$, пов’язаний з рухом середовища, отримаємо локальне

¹ Хімічні реакції змінюють масу окремих компонент, однак загальна маса реагентів та продуктів реакції залишається незмінною

формулювання 2-го закону термодинаміки за Пригожином:

$$\rho \frac{ds}{dt} = \sigma(\vec{r}, t) - \operatorname{div} \vec{J}_s. \quad (2.5)$$

Нашою метою є встановлення безпосереднього вигляду $\sigma(\vec{r}, t)$ та \vec{J}_s , що вимагає визначення ds/dt з використанням локального співвідношення Гіббса (1.6). Для цього потрібно записати рівняння збереження маси, імпульсу та енергії в неперервному середовищі.

Рівняння балансу маси описує часову зміну маси i -ї компоненти в системі певного об'єму, що містить n компонент, за рахунок потоку речовини через обмежуючу поверхню та приросту кількості речовини за рахунок хімічних реакцій. Дане рівняння аналогічне закону збереження заряду в електродинаміці з врахуванням хімічних реакцій як джерел. Зауважимо, що загальна маса реагентів та продуктів реакції залишається незмінною. Тому закон збереження маси i -ї компоненти в локальній формі має наступний вигляд:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div} (\rho_i \vec{v}_i) = \sum_{j=1}^r \tilde{v}_{i,j} J_j, \quad (2.6)$$

де \vec{v}_i – швидкість i -ї компоненти, $\tilde{v}_{i,j}$ – віднормований¹ стехіометричний коефіцієнт i -ї компоненти в j -й реакції, J_j – швидкість j -ї реакції². Зазначимо, що збереження маси в реакції означає $\sum_{i=1}^n \tilde{v}_{i,j} = 0$, тому підсумувавши (2.6) по всіх компонентах отримаємо вже згаданий закон збереження маси системи [5,6].

Введемо дифузійний потік i -ї компоненти як $\vec{J}_i = \rho_i(\vec{v}_i - \vec{v})$ (рух без конвекції), де $\vec{v} = \sum_{i=1}^n \rho_i \vec{v}_i / \rho$ – швидкість центра мас елемента системи. Підкреслимо, що сумарний дифузійний потік рівний нулю (імпульс системи в системі центра мас), тому серед n компонент незалежними є лише $n - 1$ дифузійних потоків. Далі, перейшовши до масових концентрацій $c_i = \rho_i / \rho$, з (2.6) отримаємо

¹ Визначений через цілочисельні стехіометричні коефіцієнти реакції як $\tilde{v}_{i,j} = \nu_{i,j} M_i / \sum_{k=1}^n \nu_{k,j} M_k$, де M_i – молярна маса i -ї компоненти.

² Тут швидкість j -ї реакції перевизначена $J_j = \frac{1}{V} \frac{d\xi_j}{dt} \sum_{k=1}^n \nu_{k,j} M_k$ [кг/(м³с)], де $d\xi_j = \frac{dN_k}{N_A \nu_{k,j}}$ – зміна повноти реакції.

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^r \tilde{v}_{i,j} J_j - \operatorname{div} \vec{J}_i. \quad (2.7)$$

Рівняння балансу імпульсу (2-й закон Ньютона для пружного середовища) у локальній формі має наступний вигляд:

$$\rho \frac{dv_\alpha}{dt} = -\frac{\partial}{\partial x_\beta} P_{\alpha\beta} + \sum_{k=1}^n \rho_k F_{k,\alpha}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3, \quad (2.8)$$

або у тензорній формі:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\operatorname{Div} \hat{P} + \sum_{k=1}^n \rho_k \vec{F}_k, \quad (2.9)$$

де \hat{P} – симетричний¹ тензор тиску (або напружень, представляє короткодійчі сили), $\vec{F}_k = -\vec{\nabla} \psi_k(\vec{r})$ – густина розподілу масових консервативних сил, що діють на k -у компоненту (представляє поле далекодіючих сил), виражений через градієнт потенціалу, що не залежить явно від часу. Домноживши скалярно (2.9) на \vec{v} , використовуючи співвідношення (2.4) та рівняння (2.6) у припущенні збереження потенціальної енергії при хімічних реакціях² отримаємо:

$$\frac{\partial \rho \left(\psi + \frac{\vec{v}^2}{2} \right)}{\partial t} = -\operatorname{div} \left[\rho \left(\psi + \frac{\vec{v}^2}{2} \right) \vec{v} + \hat{P} \cdot \vec{v} + \sum_{k=1}^n \psi_k \vec{J}_k \right] + \hat{P} : \operatorname{Grad} \vec{v} - \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \vec{F}_k, \quad (2.10)$$

де $\rho \psi = \sum_{k=1}^n \psi_k \rho_k$, $\operatorname{div}(\hat{P} \cdot \vec{v}) = \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial}{\partial x_\beta} (P_{\beta\alpha} v_\alpha)$, $\hat{P} : \operatorname{Grad} \vec{v} = \sum_{\alpha, \beta} P_{\beta\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} v_\alpha$.

Рівняння балансу енергії аналогічне приведенному для ентропії (2.3):

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_e, \quad (2.11)$$

де масова густина енергії є сумою потенціальної енергії елемента маси в полі зовнішніх сил, кінетичного доданку та внутрішньої енергії

$$e = \psi + \frac{\vec{v}^2}{2} + u, \quad (2.12)$$

¹ Наслідок рівності нулю сумарного моменту сил, діючих на елемент маси dm .

² Дана умова математично виражена як $\sum_{k=1}^n \psi_k v_{k,j} = 0$, $j = 1, r$.

потік енергії складається з конвективного доданку, потоку енергії, що відповідає виконаній над системою роботі, потоку потенціальної енергії та теплового потоку

$$\vec{J}_e = \rho e \vec{v} + \hat{P} : \vec{v} + \sum_{k=1}^n \psi_k \vec{J}_k + \vec{J}_q. \quad (2.13)$$

Віднімаючи від (2.11) рівняння (2.10), враховуючи (2.12) та (2.13), та виділивши у тензорі тиску гідростатичну частину $\hat{P} = p\hat{U} + \hat{\Pi}$, де \hat{U} – одинична матриця, отримаємо загалом вираз для часової зміни густини внутрішньої енергії:

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{dv}{dt} - v \hat{\Pi} : \text{Grad } \vec{v} + v \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \vec{F}_k, \quad (2.14)$$

де $v \equiv \rho^{-1}$, $\frac{dq}{dt} = -v \text{div } \vec{J}_q$.

Співвідношення Гіббса (1.6) дозволяє пов'язати часові зміни термодинамічних параметрів:

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{dv}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dc_k}{dt}. \quad (2.15)$$

Враховуючи (2.7) та (2.14), співставимо (2.15) з (2.5), що дозволить встановити явний вигляд потоку та виробництва ентропії:

$$\vec{J}_s = \frac{1}{T} \left(\vec{J}_q - \sum_{k=1}^n \mu_k \vec{J}_k \right), \quad (2.16)$$

$$\sigma(\vec{r}, t) = \vec{J}_q \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \left[\vec{\nabla} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) - \frac{\vec{F}_k}{T} \right] - \frac{1}{T} \hat{\Pi} : \text{Grad } \vec{v} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j J_j \geq 0, \quad (2.17)$$

де $A_j = \sum_{k=1}^n \mu_k \tilde{\nu}_{k,j}$ – хімічна спорідненість¹ j -ї реакції [5,6].

Вираз для виробництва ентропії містить декілька доданків, кожен з яких описує певний необоротний процес у системі. У випадку рівноважної системи при відсутності зовнішніх сил, градієнтів у системі та рівноважності хімічних реакцій приріст ентропії відсутній. Перший доданок пов'язаний з теплопровідністю, другий

¹ Рівноважній хімічній реакції відповідає нульова хімічна спорідненість. В іншому випадку реакція є нерівноважною та призводить до надлишку реагентів або продуктів реакції.

– з дифузійними процесами, третій – з градієнтами швидкостей (тертя у в’язкому середовищі), четвертий – з нерівноважними хімічними реакціями. Як можна помітити, $\sigma(\vec{r}, t)$ представляє собою суму добутків двох множників

$$\sigma = \sum_k X_k J_k \geq 0, \quad (2.18)$$

один з яких відіграє роль узагальненої термодинамічної сили (градієнти температури, хімічного потенціалу, швидкостей, зовнішні сили, хімічна спорідненість), що спричиняє інший – узагальнений термодинамічний потік (потік тепла, дифузійний потік, потік імпульсу, швидкість хімічної реакції). Дане твердження не має строгого доведення та розглядається як постулат лінійної нерівноважної термодинаміки. Звісно, вибір величин, що відіграватимуть ролі сил та потоків є неоднозначним, проте обмежений вимогою інваріантності величини приросту ентропії [6].

Коротко приведемо основні результати для швидкості приросту ентропії дискретної термодинамічної системи (обмежимося закритою), що складається з декількох (тут для простоти розглядатимемо дві) підсистем, кожна з яких окремо знаходиться в стані термодинамічної рівноваги, однак не в стані рівноваги між собою, тому загалом система є нерівноважною [6].

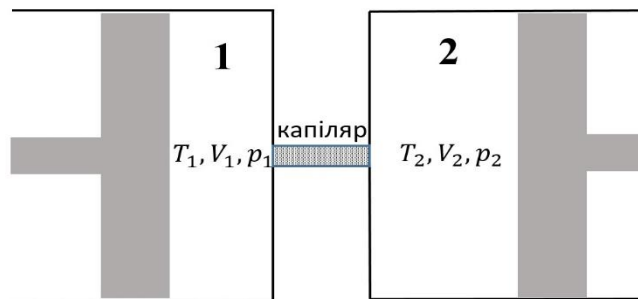


Рис. 2.1. Схематичне зображення дискретної термодинамічної системи

Типовим прикладом такої системи є два резервуари (рис. 2.1), сполучені тонким капіляром (або мембраною чи пористою стінкою), поперечний розмір якого є значно меншим поздовжнього, що уможливлює контакт рівноважних відкритих

підсистем завдяки слабким процесам перенесення (лінійність теорії). При цьому неоднорідний розподіл термодинамічних параметрів (тиску, температури, концентрації) можливий лише у капілярі¹. Отже, для дискретної системи приріст ентропії визначається для всієї системи:

$$\sigma_{tot} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d_i S}{dt} = \frac{d_i S_1}{dt} + \frac{d_i S_2}{dt}. \quad (2.19)$$

Вираз для σ_{tot} має аналогічну структуру (2.18), де градієнти термодинамічних параметрів замінюватимуться різницями відповідних величин двох підсистем [6]:

$$\sigma_{tot} = \left[\vec{J}_u + \sum_{k=1}^n \psi_k \vec{J}_k \right] \Delta \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \Delta \left(\frac{\mu_k + \psi_k}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1,2} \sum_{j=1}^r A_j^\alpha J_j^\alpha, \quad (2.20)$$

де потік \vec{J}_u описує зміну внутрішньої енергії однієї з підсистем при контакті з іншою, \vec{J}_k – загальний потік частинок k -ї компоненти між підсистемами, J_j^α – швидкість j -ї хімічної реакції в усьому об’ємі α -ї підсистеми. Зазначимо, що Δ – величина у другому доданку може бути виражена інакше, де виділена різниця тисків підсистем:

$$\Delta \left(\frac{\mu_k + \psi_k}{T} \right) = (h_k + \psi_k) \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{v_k \Delta p}{T} + \frac{(\Delta \mu_k)_{T,p}}{T} + \frac{\Delta \psi_k}{T}, \quad (2.21)$$

де h_k та v_k позначають питомі парціальні ентальпії та об’єм k -ї компоненти, $(\Delta \mu_k)_{T,p}$ пов’язані співвідношенням Дюгема-Гіббса² $\sum_{k=1}^n c_k (\Delta \mu_k)_{T,p} = 0$ та можуть бути виражені через концентрації компонент:

$$(\Delta \mu_k)_{T,p} = \sum_{i=1}^{n-1} \mu_{ki} \Delta c_i, \quad (2.22)$$

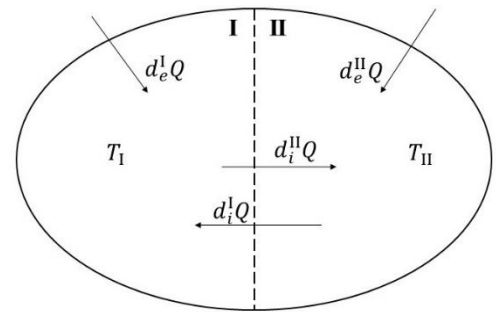
де $\mu_{ki} = (\partial \mu_k / \partial c_i)_{T,p,c_j, j \neq i}$.

¹ Контактною областю між підсистемами можна знехтувати, якщо її характерний розмір (діаметр капіляра, товщина пористої перегородки) є співмірним з довжиною вільного пробігу частинок. В іншому випадку дану область потрібно розглядати як нерівноважну підсистему.

² $\sum_{k=1}^n c_k d\mu_k = -SdT + Vdp$.

Запитання та завдання:

1. Представити детальне виведення (2.7).
2. Представити детальне виведення (2.14).
3. Отримати результат (2.17). Який фізичний смисл мають доданки у виразі для приросту ентропії?
4. Записати (2.17), де в якості зовнішніх сил будуть електричне/магнітне поля? Який фізичний смисл матиме в такому разі дифузійний доданок?
5. Який смисл мають узагальнені термодинамічні сили та потоки? Чи є їх вибір однозначним?
6. Розглянути дискретну закриту систему, що складається з двох підсистем рівноважних фаз, які можуть обмінюватися тепловою енергією між собою та зовнішнім середовищем (див. рис.). Показати, що виробництво ентропії в системі за рахунок внутрішнього процесу теплопередачі є додатним.



3. Співвідношення Онзагера

Форма виразу (2.18) для приросту ентропії у загальному його формулюванні була отримана норвезьким фізиком Л. Онзагером на основі ряду припущень [14]:

- 1) у нерівноважному стані відхилення (флуктуація) термодинамічних параметрів A_i (парних функцій відносно операції обернення часу $t \rightarrow -t^1$) та B_i (непарних функцій, відповідно)² системи від своїх рівноважних значень $A_{i,0}$ та $B_{i,0}$ є незначними: $|\alpha_i| = |A_i - A_{i,0}| \ll |A_{i,0}|$, $|\beta_i| = |B_i - B_{i,0}| \ll |B_{i,0}|$;
- 2) значення ентропії S системи в такому стані є дещо нижчим від відповідного максимального значення $S_0 = S_{max}$ у рівноважному стані: $\Delta S = S - S_0 < 0^3$;
- 3) ентропія є функцією термодинамічних параметрів $S(\{A_i\}, \{B_i\})$, узагальнені термодинамічні сили та потоки мають флуктуаційну природу.

Оскільки ентропія є функцією термодинамічних параметрів, значення яких близькі до рівноважних, можемо розкласти її в ряд Тейлора [6]:

$$S = S_0 + \left[\sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial A_k} \right)_0 \alpha_k + \sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial B_k} \right)_0 \beta_k \right] + \\ + \frac{1}{2} \left[\sum_{k,j} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial A_k \partial A_j} \right)_0 \alpha_k \alpha_j + \sum_{k,j} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial B_k \partial B_j} \right)_0 \beta_k \beta_j \right] + \dots \quad (3.1)$$

де індекс «0» позначає множину значень параметрів в рівноважному стані. Враховані лише перші три доданки розкладу, оскільки перший доданок є, власне, $S_0 = S_{max}$, 2-й доданок нульовий, оскільки в рівноважному стані ентропія набуває екстремального (максимального) значення, а 3-й доданок є першою значущою поправкою. Мішані похідні $\partial^2 / \partial A_i \partial B_j$ у 3-му доданку відсутні, оскільки ентропія має бути парною функцією швидкостей, однак можуть з'являтися за наявності магнітного поля. Таким чином, можемо переписати (3.1) у наступному вигляді:

¹ Більш повно це відображення $t \rightarrow -t$, $\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$ та $\vec{s} \rightarrow -\vec{s}$.

² Наприклад, концентрація, локальна енергія – парні, та густина імпульсу – непарна.

³ Тут мається на увазі зміна ентропії за рахунок нерівноважних процесів у системі.

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{k,j} g_{kj} \alpha_k \alpha_j - \frac{1}{2} \sum_{k,j} h_{kj} \beta_k \beta_j, \quad (3.2)$$

де \hat{g}, \hat{h} – додатно визначені симетричні матриці. Визначивши узагальнені сили та потоки як $X_k = \partial \Delta S / \partial \alpha_k = \sum_j g_{kj} \alpha_j$ та $J_k = \dot{\alpha}_k$ (аналогічно $X_k = \partial \Delta S / \partial \beta_k = \sum_j h_{kj} \beta_j$ та $J_k = \dot{\beta}_k$), для приросту ентропії отримаємо (2.18).

Для встановлення часової еволюції всіх локальних термодинамічних параметрів системи рівняння балансу, описані у попередньому розділі, потрібно доповнити матеріальними рівняннями, що пов'язуватимуть між собою узагальнені термодинамічні сили та потоки. Залежність $J_k(X_i)$ в загальному можна також представити у вигляді ряду Тейлора:

$$J_k(X_i) = J_k(0) + \sum_i \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_i} \right)_0 X_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_i \partial X_j} \right)_0 X_i X_j + \dots, \quad (3.3)$$

де індекс 0 означає нульове значення сил в рівноважному стані. Враховуючи флуктуаційне визначення потоків та сил у (3.2), $J_k(0) \equiv 0$. Позначивши $(\partial J_k / \partial X_i)_0 = L_{ki}$, у (3.3) залишимо лише лінійні доданки по X_i , що відповідає слабконерівноважному стану системи (лінійний режим)¹. В результаті отримаємо співвідношення Онзагера:

$$J_k = \sum_i L_{ki} X_i. \quad (3.4)$$

Феноменологічні величини L_{ki} називаються кінетичними (феноменологічними) коефіцієнтами. Коефіцієнти L_{ii} описують так звані прямі необоротні процеси, зокрема, закони Фур'є $\vec{J}_q = -\kappa \vec{\nabla} T$, Фіка $\vec{J}_k = -D \vec{\nabla} c_k$, Ома $\vec{j} = \sigma \vec{E}$. Недіагональні коефіцієнти $L_{ki}, k \neq j$ описують перехресні процеси (зв'язок між потоками та силами різного роду), наприклад ефекти Зеєбека, Пельтьє, Соре, Дюфура, що спостерігались задовго до створення теорії Онзагера.

Для значень феноменологічних коефіцієнтів є ряд обмежень, пов'язаних з

¹ Досить сильне наближення, зокрема для швидких процесів, процесів у розріджених та багатофазових системах, та у більшості хімічних реакцій.

математичними та фізичними міркуваннями [6]:

1) по-перше, підставивши (3.4) у (2.18), вираз для приросту ентропії матиме вигляд квадратичної форми, що відповідно 2-го закону термодинаміки для відкритих систем має бути додатно визначеною:

$$\sigma = \sum_{i,j} L_{ij} X_i X_j \geq 0, \quad (3.5)$$

тому визначник матриці $\det \hat{L} > 0$ (н.і д. умови додатної квадратичної форми), для чого значення коефіцієнтів Онзагера мають задовольняти наступні умови:

$$\begin{aligned} L_{ii} &> 0, \\ \begin{vmatrix} L_{ii} & L_{i,i+1} \\ L_{i+1,i} & L_{i+1,i+1} \end{vmatrix} &> 0, \text{ і т. д. для } 3 \times 3 \dots \end{aligned} \quad (3.6)$$

2) коефіцієнти Онзагера є симетричними (співвідношення взаємності Онзагера-Казиміра [15])

$$L_{ij} = \varepsilon_i \varepsilon_j L_{ji}, \quad (3.7)$$

де $\varepsilon_i = \pm 1$, якщо i -й параметр, через флуктуацію якого визначені i -а сила та i -й потік, є парною або непарною функцією відносно обернення часу, відповідно. Співвідношення взаємності є наслідком оборотності в часі рівнянь мікроскопіки. Покажемо це на основі вказаних на початку припущень Онзагера, відповідно яких оборотність записується як рівність кореляційних функцій:

$$\begin{aligned} \langle \alpha_i(t) \alpha_j(t + \tau) \rangle &\stackrel{t \rightarrow -t}{=} \langle \alpha_i(t) \alpha_j(t - \tau) \rangle \stackrel{\text{steady state}}{=} \langle \alpha_i(t + \tau) \alpha_j(t) \rangle, \\ \langle \beta_i(t) \beta_j(t + \tau) \rangle &\stackrel{t \rightarrow -t}{=} \langle \beta_i(t) \beta_j(t - \tau) \rangle \stackrel{\text{steady state}}{=} \langle \beta_i(t + \tau) \beta_j(t) \rangle, \\ \langle \alpha_i(t) \beta_j(t + \tau) \rangle &\stackrel{t \rightarrow -t}{=} - \langle \alpha_i(t) \beta_j(t - \tau) \rangle \stackrel{\text{steady state}}{=} - \langle \alpha_i(t + \tau) \beta_j(t) \rangle, \end{aligned} \quad (3.8)$$

де $\langle \dots \rangle$ позначає усереднення по часу:

$$\langle f(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt. \quad (3.9)$$

Вираз (3.9) означає однакову ймовірність подій, одна з яких полягає у флуктуації i -го параметра в момент часу t та j -го параметра в момент часу $t + \tau$, інша – тих же

флуктуаціях, однак обернених в часі, тобто принцип детальної рівноваги. Віднявши від кожного рівняння в (3.9) $\langle \alpha_i(t) \alpha_j(t) \rangle$, $\langle \beta_i(t) \beta_j(t) \rangle$ та $\langle \alpha_i(t) \beta_j(t) \rangle$ відповідно, поділивши на $\pm \tau$ та спрямувавши $\tau \rightarrow 0$ ¹, отримаємо відповідні рівності

$$\begin{aligned}\langle \alpha_i(t) \dot{\alpha}_j(t) \rangle &= \langle \alpha_j(t) \dot{\alpha}_i(t) \rangle, \\ \langle \beta_i(t) \dot{\beta}_j(t) \rangle &= \langle \beta_j(t) \dot{\beta}_i(t) \rangle, \\ \langle \alpha_i(t) \dot{\beta}_j(t) \rangle &= -\langle \alpha_j(t) \dot{\beta}_i(t) \rangle.\end{aligned}\tag{3.10}$$

Переписані через узагальнені сили та потоки, (3.11) означають рівність між кореляцією i -ї сили й j -го потоку та кореляцією j -ї сили й i -го потоку. Враховуючи флуктуаційну інтерпретацію потоків та сил, матимемо

$$\dot{\alpha}_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad \dot{\beta}_i = \sum_k L_{ik} X_k, \tag{3.11}$$

тому для визначення (3.11) потрібно отримати значення $\langle \alpha_i X_k \rangle$ та $\langle \beta_i X_k \rangle$. Для цього, опираючись на ергодичну гіпотезу, усереднення виконаємо по мікроскопічному ансамблю, використовуючи формулу Ейнштейна для розподілу ймовірностей флуктуацій [4,5]:

$$P(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = Z^{-1} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right), \tag{3.12}$$

де $Z = \sqrt{\frac{\det g \det h}{(2\pi k)^{n+m}}}$ – нормуючий множник. Тоді можна показати, що

$$\langle \alpha_i X_k \rangle = -k \delta_{ik}, \quad \langle \beta_i X_k \rangle = -k \delta_{ik}, \tag{3.13}$$

де k – стала Больцмана, δ_{ik} – символ Кронекера. В результаті підстановки (3.12) в (3.11) з використанням (3.14) отримаємо співвідношення взаємності (3.8).

Як наслідок оборотності рівнянь мікроскопіки, вкажемо також симетрію кінетичних коефіцієнтів відносно аксіальних векторів [6]:

$$L_{ij}(-\vec{B}, -\vec{\omega}) = \varepsilon_i \varepsilon_j L_{ij}(\vec{B}, \vec{\omega}), \tag{3.14}$$

де в якості аксіальних приведених вектори індукції магнітного поля та кутової швидкості. Справа в тому, що задані вектори входять у мікроскопічні рівняння

¹ Інтервал τ не може бути як завгодно малим та має значно перевищувати характерний час молекулярних зіткнень, і при цьому бути значно меншим характерного часу релаксації всієї системи..

руху у вигляді векторного добутку $[\dot{\vec{r}} \times \vec{B}]$ (сила Лоренца) та $[\dot{\vec{r}} \times \vec{\omega}]$ (сила Коріоліса), які для інваріантності відносно $t \rightarrow -t$ вимагають також зміни знаку даних векторів.

3) ще одне обмеження пов'язане з симетрією середовища нерівноважної системи. В анізотропних системах кількість коефіцієнтів в лінійних рівняннях зменшується так, що не всі декартові компоненти узагальнених потоків залежать від всіх компонент узагальнених сил. Щодо ізотропного середовища дане твердження називається принципом Кюрі, та полягає в наступному: декартові компоненти термодинамічних сил різного тензорного рангу (скаляри, вектори, тензори) перетворюються при поворотах та інверсії координат так, що зберігається зв'язок лише між потоками та силами однакового тензорного порядку. Іншими словами, в ізотропних системах явища, що описуються термодинамічними силами та потоками різного тензорного рангу, не впливають одне на одного.

Перед тим, як визначити потоки та сили різної тензорної розмірності у виразі для локального виробництва ентропії (2.17) потрібно відділити окремо скалярну частину. Для цього розділимо тензори $\hat{\Pi}$ та $\text{Grad } \vec{v}$ на дві частини, одна з яких має нульовий трейс:

$$\hat{\Pi} = \pi \hat{U} + \hat{\Pi}^0, \quad (3.15)$$

$$\text{Grad } \vec{v} = \frac{1}{3}(\text{div } \vec{v})\hat{U} + \text{Grad}^0 \vec{v}, \quad (3.16)$$

де індекс 0 позначає нульовий трейс, $\pi = \text{tr} \hat{\Pi}/3$. Крім того, виділивши у $\text{Grad}^0 \vec{v}$ симетричну та антисиметричну частини $\text{Grad}^0 \vec{v} = (\text{Grad}^0 \vec{v})^s + (\text{Grad}^0 \vec{v})^a$, де

$$(\text{Grad}^0 \vec{v})_{ij}^s = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \text{div } \vec{v}, \quad (3.17)$$

$$(\text{Grad}^0 \vec{v})_{ij}^a = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right), \quad (3.18)$$

в результаті отримаємо вираз для вироблення ентропії з розділеними внесками від процесів різної тензорної розмірності:

$$\begin{aligned} \sigma(\vec{r}, t) = \vec{J}'_q \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{n-1} \vec{J}_k [\vec{\nabla}(\mu_k - \mu_n)_T - \vec{F}_k + \vec{F}_n] - \\ - \frac{1}{T} \hat{\Pi}^0 : (\text{Grad}^0 \vec{v})^s - \frac{1}{T} \pi \text{div} \vec{v} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j J_j \geq 0, \end{aligned} \quad (3.19)$$

де сумування у другому доданку проводиться по $n - 1$ незалежних потоків частинок, оскільки $\sum_{k=1}^n \vec{J}_k = 0$ (див. розділ 2), а потік тепла перевизначено як:

$$\vec{J}'_q = \vec{J}_q - \sum_{k=1}^n h_k \vec{J}_k, \quad T d \left(\frac{\mu_k}{T} \right) = (d\mu_k)_T - \frac{h_k}{T} dT, \quad (3.20)$$

де h_k – питома ентальпія. Враховуючи принцип Кюрі, для термодинамічних сил та потоків в ізотропному середовищі з (3.20) можемо записати наступні лінійні співвідношення Онзагера:

$$\begin{aligned} \vec{J}'_q = L_{qq} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^{n-1} L_{qk} \frac{\vec{\nabla}(\mu_k - \mu_n)_T - \vec{F}_k + \vec{F}_n}{T}, \\ \vec{J}_i = L_{iq} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \frac{\vec{\nabla}(\mu_k - \mu_n)_T - \vec{F}_k + \vec{F}_n}{T}, \quad i = \overline{1, n}, \\ \hat{\Pi}^0_{ij} = -\frac{L}{T} (\text{Grad}^0 \vec{v})^s_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3, \\ \pi = -l_{vv} \frac{\text{div} \vec{v}}{T} - \sum_{m=1}^r l_{vm} \frac{A_m}{T}, \\ J_j = -l_{jv} \frac{\text{div} \vec{v}}{T} - \sum_{m=1}^r l_{jm} \frac{A_m}{T}, \quad j = \overline{1, r}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Перші два рівняння описують векторні процеси теплопровідності, дифузії та перехресні явища типу термодифузії, а відповідні кінетичні коефіцієнти пов'язують відповідні компоненти векторів потоків та градієнтів. У третьому рівнянні вказаний зв'язок між компонентами тензорів узагальненої сили (градієнтів швидкості) та потоку (тензора в'язких напружень) для ізотропного середовища (тому константа одна). Два останні рівняння описують скалярні процеси, а саме об'ємну в'язкість та

хімічні реакції. Враховуючи співвідношення взаємності (3.8), для кінетичних коефіцієнтів можемо записати наступні умови симетрії:

$$L_{qi} = L_{iq}, \quad L_{ik} = L_{ki}, \quad l_{vj} = -l_{jv}, \quad l_{jm} = l_{mj}. \quad (3.22)$$

де третя умова містить знак «-», оскільки одна узагальнена термодинамічна сила залежить від швидкості, тобто непарна відносно інверсії часу, інша – хімічна спорідненість, тому парна відносно інверсії. Також зауважимо, що для анізотропних середовищ (наприклад, кристалів різної просторової симетрії) тензори кінетичних коефіцієнтів задовольняють умовам [16]:

$$\begin{aligned} \hat{L}_{qq}(\vec{B}) &= \hat{L}_{qq}^T(-\vec{B}), \\ \hat{L}_{qi}(\vec{B}) &= \hat{L}_{iq}^T(-\vec{B}), \\ \hat{L}_{ik}(\vec{B}) &= \hat{L}_{ki}^T(-\vec{B}), i, k = \overline{1, n-1}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

За відсутності магнітного поля дані тензори є симетричними відносно перестановки індексів. Таким чином, співвідношення Онзагера описують теплопровідні та дифузійні властивості анізотропних середовищ.

У зв'язку з принципом Кюрі загальний вираз для локального виробництва ентропії складається з окремих фізично незалежних та математично непов'язаних між собою доданків $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2$, де σ_0 – внесок від скалярних процесів (останні два доданки у (3.22)), σ_1 – внесок від векторних процесів (перші два доданки у (3.22)), σ_2 – внесок від тензорних процесів. Додатна визначеність виразу для σ вимагає виконання більш строгої умови: $\sigma_i \geq 0$, де $i = 0, 1, 2$ – тензорна розмірність процесів, що входять у відповідне σ_i .

При підстановці матеріальних рівнянь (3.22) в рівняння балансу речовини (2.7) ($n - 1$ незалежних параметрів c_k ¹), імпульсу (2.9) (3 компоненти швидкості \vec{v}), внутрішньої енергії (2.14) (1 параметр – температура T) з врахуванням рівняння збереження маси для ρ отримаємо $n + 4$ рівнянь, з яких можна визначити внутрішню енергію u , тиск p та хімічні потенціали μ_k . Для однокомпонентної

¹ $c_k = \rho_k / \rho$, тому $\sum_{k=1}^n c_k = 1$.

ізотропної рідини за відсутності зовнішніх сил отримаємо відомі рівняння балансу маси, рівняння Нав'є-Стокса та рівняння теплопровідності¹:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \vec{v}, \quad (3.24)$$

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\vec{\nabla} p + \eta \Delta \vec{v} + \left(\frac{1}{3} \eta + \zeta \right) \vec{\nabla} \operatorname{div} \vec{v}, \quad (3.25)$$

$$\rho \frac{du}{dt} = \kappa \Delta T - p \operatorname{div} \vec{v} + 2\eta (\operatorname{Grad}^0 \vec{v})^s : (\operatorname{Grad}^0 \vec{v})^s + \zeta (\operatorname{div} \vec{v})^2. \quad (3.26)$$

Тут $\kappa = L_{qq}/T^2$, $\eta = L/2T$ та $\zeta = l_{vv}/T$ позначають коефіцієнт теплопровідності, зсувну та об'ємну в'язкості, відповідно. Для повного описання стану однокомпонентної ізотропної рідини дані рівняння потрібно доповнити рівняннями стану $p = p(\rho, T)$, $u = u(\rho, T)$. В умовах термоізоляції у гідродинаміці залежністю тиску від температури можна знехтувати, і тоді можна окремо розглядати рівняння (3.25) та (3.26) з умовою $p(\rho)$. За умов відсутності гідродинамічного руху середовища $\vec{v} = \vec{0}$, згадавши, що $c_v = (\partial u / \partial T)_v$, в (3.27) отримаємо відоме з курсу математичної рівняння теплопровідності:

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta T, \quad (3.27)$$

де c_v – теплоємність одиниці маси речовини.

Таким чином, феноменологічна теорія лінійної нерівноважної термодинаміки на основі густин термодинамічних змінних, лінійного зв'язку між узагальненими силами та потоками, співвідношень Онзагера для кінетичних коефіцієнтів пропонує узагальнений погляд на всі нерівноважні процеси у середовищі, враховуючи тепло- та електропровідність, дифузію, в'язкі процеси, а також ряд перехресних процесів.

Запитання та завдання:

1. На основі яких припущень базується теорія Онзагера? Що таке прямі та перехресні нерівноважні процеси?

¹ Порівняти з рівняннями гідродинаміки в теорії суцільного середовища в рамках курсу «Класична механіка».

2. Які обмеження накладаються на кінетичні коефіцієнти та з чим вони пов'язані?
3. Що таке принцип детальної рівноваги?
4. Пояснити походження формули (3.13).
5. Довести формулу (3.14) та отримати співвідношення взаємності Онзагера-Казиміра.
6. Що таке принцип Кюрі? Які його наслідки?
7. Отримати рівняння (3.25) та (3.26).
8. В чому полягає феноменологічність теорії Онзагера?

4. Стаціонарні стани

Стаціонарний стан системи, як рівноважної, так і нерівноважної, визначається як стан, при якому параметри системи не залежать від часу. Наше завдання – у припущенні про постійність значень кінетичних коефіцієнтів (наближення лінійної теорії) показати спрямування нерівноважної системи до стаціонарного стану з мінімальним виробництвом ентропії (екстремальний принцип лінійної нерівноважної термодинаміки) та стійкість даного стану по відношенню до збурень, що являє собою узагальнення принципу Ле-Шательє-Брауна для рівноважних систем.

Перші ідеї, пов'язані з описом стаціонарного стану нерівноважної системи (відкритої або закритої) були запропоновані Релеєм у другій половині XIX ст. у вигляді принципу найменшої дисипації енергії. Онзагер запропонував розглянути виробництво ентропії (швидкість приросту) як термодинамічний потенціал. Загальне формулювання принципу мінімуму виробництва ентропії для відкритих нерівноважних систем довів та продемонстрував на прикладах різних систем Пригожин (1947 р.). Принцип Онзагера-Пригожина стверджує, що загальне значення виробництва ентропії у нерівноважній системі в лінійному режимі з фіксованими межовими умовами монотонно спадає з часом та досягає свого мінімуму у стаціонарному стані [4-6]:

$$\frac{d\sigma_{tot}}{dt} \leq 0, \quad \sigma_{tot} = \frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma(\vec{r}, t) dV \Downarrow \rightarrow min. \quad (4.1)$$

Для лінійних нерівноважних систем стаціонарний стан єдиний, оскільки рівняння динаміки системи лінійні. Підкреслимо, що теорема вимагає виконання декількох умов: лінійності співвідношень Онзагера, сталості кінетичних коефіцієнтів, фіксованості зовнішніх умов та незначного відхилення системи від стану термодинамічної рівноваги. Як наслідок (2.18), стаціонарність стану вимагає сталості у часі всіх термодинамічних потоків та сил. При цьому, ентропія у стаціонарному стані залишається сталою, тому вся ентропія, вироблена в системі,

скидається у зовнішнє середовище (негентропія). Особливістю стаціонарного стану є його стійкість по відношенню до флуктуацій, іншими словами незначні відхилення (система слабконерівноважна) термодинамічних сил та потоків від своїх значень у стаціонарному стані не здатні вивести систему з даного стану і з часом затухатимуть. Теоретично нерівноважна система може знаходитись у стаціонарному стані нескінченно довго, тому може використовуватись як стабільне робоче тіло в різних областях хімічних, біологічних чи нанотехнологій. Твердження про стійкість доведено Пригожином на основі теорії стійкості Ляпунова (методом функції Ляпунова). Продемонструємо виконання принципу мінімуму виробництва ентропії на ряді прикладів за умов механічної рівноваги [6].

1. *Теплопровідність*. Розглянемо однокомпонентне ізотропне середовище за відсутності потоків речовини, в якому відбувається лише один необоротний процес – теплопровідність. Тепловим розширенням нехтуватимемо. Локальне виробництво ентропії в такому випадку має простий вигляд:

$$\sigma = \vec{J}_q \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right). \quad (4.2)$$

Враховуючи лінійне співвідношення Онзагера

$$\vec{J}_q = L_{qq} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right), \quad (4.3)$$

загальне виробництво ентропії

$$\sigma_{tot}[T(\vec{r}, t)] = \int_V L_{qq} \left[\vec{\nabla} \left(\frac{1}{T(\vec{r}, t)} \right) \right]^2 dV \geq 0 \quad (4.4)$$

є функціоналом поля температури. Зазначимо, що з порівняння з законом Фур'є константний кінетичний коефіцієнт пов'язаний з коефіцієнтом теплопровідності через середню температуру системи $L_{qq} = \kappa T^2 \approx \kappa T_{av}^2 \geq 0$, оскільки безпосередньо температура є функцією координати. Вимога мінімуму¹ виразу (4.4) означає рівність нулю варіації функціонала за температурою:

$$\sigma_{tot} \rightarrow \min \Rightarrow (\delta \sigma_{tot})_{\delta T} = 0. \quad (4.5)$$

¹ Саме мінімум, оскільки функціонал додатно визначений.

Виконавши варіювання отримаємо наступний вираз:

$$(\delta\sigma_{tot})_{\delta T} = 2L_{qq} \left[\oint_{\Omega} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \delta \left(\frac{1}{T} \right) d\vec{\Omega} - \int_V \operatorname{div} \left[\vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \right] \delta \left(\frac{1}{T} \right) dV \right] = 0. \quad (4.6)$$

Оскільки варіація $\delta(1/T)$ на поверхні системи дорівнює нулю (температура на стінках неоднакова, але фіксована), а у об'ємі може приймати довільні значення, то останній вираз може дорівнювати нулю лише за умови $\operatorname{div} \vec{J}_q = 0$. З рівняння балансу енергії (2.11) за відсутності зовнішніх полів та дифузійних потоків можемо записати

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} \equiv \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_q = 0. \quad (4.7)$$

Отже, у стані з мінімумом виробництва ентропії температура не залежить явно від часу, тобто стан за визначенням є стаціонарним. Враховуючи співвідношення (4.3) та вимогу константності кінетичного коефіцієнта L_{qq} умова (4.7) дозволяє також встановити розподіл температури в стаціонарному стані:

$$\operatorname{div} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \approx T_{av}^{-2} \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta T = 0. \quad (4.8)$$

При цьому градієнти температури вважаються малими, тому, зокрема в 1-D випадку (стержень) стаціонарний розподіл температури матиме лінійний вигляд $T(x) = ax + b$, де невідомі коефіцієнти визначатимуться межевими умовами на кінцях стержня.

Покажемо стійкість стаціонарного стану в даному випадку. Для цього потрібно довести, що з часом виробництво ентропії лише спадає:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{tot}}{dt} &= 2 \int_V L_{qq} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \vec{\nabla} \left(\frac{\partial 1}{\partial t T} \right) dV = 2 \oint_{\Omega} \left(\frac{\partial 1}{\partial t T} \right) \vec{J}_q d\vec{\Omega} - 2 \int_V \left(\frac{\partial 1}{\partial t T} \right) \operatorname{div} \vec{J}_q dV \\ &= -2 \int_V \left(\frac{\partial 1}{\partial t T} \right) \operatorname{div} \vec{J}_q dV = -2 \int_V \rho \frac{c_v}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 dV \leq 0. \end{aligned}$$

2. Теплопровідність, дифузія, хімічні реакції та відповідні перехресні ефекти.

Розглянемо ізотропну n -компонентну хімічну суміш за відсутності в'язкості (у стані механічної рівноваги $\vec{v} = \vec{0}$) та зовнішніх полів. Перед тим як аналізувати локальне

виробництво ентропії запишемо рівняння балансу речовини, імпульсу та енергії:

$$\rho \frac{\partial c_k}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_k + \sum_{j=1}^r \tilde{v}_{k,j} J_j, \quad k = \overline{1, n}, \quad (4.9)$$

$$0 = \vec{\nabla} p, \quad (4.10)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_q. \quad (4.11)$$

Локальне виробництво ентропії в даному випадку має наступний вигляд (див. (3.20)):

$$\sigma(\vec{r}, t) = \vec{J}_q \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^{n-1} \vec{J}_k \vec{\nabla} \left(\frac{\mu_k - \mu_n}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j J_j \geq 0, \quad (4.12)$$

де врахована умова $\sum_{k=1}^n \vec{J}_k = \vec{0}$. Враховуючи лінійні співвідношення Онзагера (3.22) та симетрію кінетичних коефіцієнтів (3.23) запишемо загальне виробництво ентропії:

$$\begin{aligned} \sigma_{tot}[T(\vec{r}, t), \mu_k(\vec{r}, t)] = \int_V \left[L_{qq} \left(\vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \right)^2 - \sum_{k=1}^{n-1} (L_{kq} + L_{qk}) \vec{\nabla} \left(\frac{\mu_k - \mu_n}{T} \right) \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \right. \\ \left. + \sum_{i,k=1}^{n-1} L_{ik} \vec{\nabla} \left(\frac{\mu_i - \mu_n}{T} \right) \vec{\nabla} \left(\frac{\mu_k - \mu_n}{T} \right) + \sum_{j,m=1}^r l_{jm} \frac{A_j}{T} \frac{A_m}{T} \right] dV, \end{aligned} \quad (4.13)$$

де, враховуючи визначення спорідненості хімічної реакції через хімічні потенціали $A_j = \sum_{k=1}^n \mu_k \tilde{v}_{k,j}$ та постійність кінетичних коефіцієнтів, можемо стверджувати, що σ_{tot} є функціоналом хімічних потенціалів та температури, або, що більш зручно, є функціоналом $f_1(\vec{r}, t) = 1/T$, $f_2(\vec{r}, t) = (\mu_k - \mu_n)/T = \Delta\mu_k/T$. Умовою мінімуму функціонала є рівність варіацій нулю:

$$\begin{cases} (\delta\sigma_{tot})_{\delta f_1} = 0 \\ (\delta\sigma_{tot})_{\delta f_2} = 0, \end{cases} \quad (4.14)$$

що з врахуванням співвідношень Онзагера дають рівності

$$\operatorname{div} \vec{J}_q = 0, \quad \operatorname{div} \vec{J}_k - \sum_{j=1}^r \tilde{v}_{k,j} J_j = 0, \quad k = \overline{1, n}. \quad (4.15)$$

Підставивши отримані умови мінімуму виробництва ентропії (4.15) в (4.9)-(4.11) отримаємо умови стаціонарного стану системи:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = 0, k = \overline{1, n}, \quad \frac{\partial u}{\partial t} = 0.^1 \quad (4.16)$$

Для доведення стійкості стаціонарного стану знову ж потрібно скористатись лінійними співвідношеннями Онзагера, незалежністю від часу межових умов системи, та записати загальне виробництво ентропії:

$$\frac{d\sigma_{tot}}{dt} = -2 \int_V \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) \operatorname{div} \vec{J}_q - \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{\Delta\mu_k}{T} \right) \left(\operatorname{div} \vec{J}_k - \sum_{j=1}^r \tilde{v}_{k,j} J_j \right) \right] dV. \quad (4.17)$$

Оскільки питома ентальпія $h = u + pv$, то враховуючи (4.11) та незалежність тиску від часу можемо переписати (4.17) у наступному вигляді:

$$\frac{d\sigma_{tot}}{dt} = -2 \int_V \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) \rho \frac{\partial h}{\partial t} - \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{\Delta\mu_k}{T} \right) \rho \frac{\partial c_k}{\partial t} \right] dV. \quad (4.18)$$

Питома ентальпія є функцією температури T та концентрацій $c_k, k = \overline{1, n-1}$. Тому

$$\frac{\partial h}{\partial t} = c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_{k=1}^{n-1} \Delta h_k \frac{\partial c_k}{\partial t}, \quad (4.19)$$

де $c_p = (\partial h / \partial t)_{p, c_k} > 0$ – питома ізобарична теплоємність, $\Delta h_k = h_k - h_n = (\partial h / \partial c_k)_{p, c_{l \neq k}}$ – парціальна питома ентальпія. Враховуючи, що

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\Delta\mu_k}{T} = -\frac{\Delta h_k}{T^2} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{T} \sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \Delta\mu_k}{\partial c_l} \frac{\partial c_l}{\partial t}, \quad (4.20)$$

загалом для виробництва ентропії отримаємо

$$\frac{d\sigma_{tot}}{dt} = -2 \int_V \frac{\rho}{T} \left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 + \sum_{l,k=1}^{n-1} \frac{\partial \Delta\mu_k}{\partial c_l} \frac{\partial c_l}{\partial t} \frac{\partial c_k}{\partial t} \right] dV. \quad (4.21)$$

Оскільки $\Delta\mu_k = (\partial g / \partial c_k)_{p, T}$, де $g = g(c_k, p, T)$ – питомий потенціал Гіббса, що у локальній рівновазі приймає мінімальне значення, то другий доданок у

¹ В загальному питомий об'єм $\rho = v^{-1}$ також потрібно розглядати як незалежну змінну.

інтегралі (4.21) є другим диференціалом і тому є невід'ємним ¹:

$$\sum_{l,k=1}^{n-1} \frac{\partial \Delta \mu_k}{\partial c_l} \frac{\partial c_l}{\partial t} \frac{\partial c_k}{\partial t} \geq 0. \quad (4.22)$$

Тому вираз (4.21) є недодатним $d\sigma_{tot}/dt \leq 0$, отже стаціонарний стан є стійким. Зазначимо, що умова стійкості стаціонарного стану досягається при менш строгих вимогах до лінійності співвідношень Онзагера та сталості кінетичних коефіцієнтів.

3. *В'язка ізотермічна рідина.* Розглянемо ізотропну однокомпонентну нестискувану ($\text{div } \vec{v} = 0$) рідину з в'язкістю як єдиним суттєвим дисипативним ефектом за відсутності зовнішнього тиску (механічна рівновага) та зовнішніх сил. З врахуванням співвідношення Онзагера для тензорного процесу в'язкості, повне виробництво ентропії в такому випадку матиме наступний вигляд:

$$\sigma_{tot} = \frac{L}{T^2} \int_V \text{Grad } \vec{v} : \text{Grad } \vec{v} dV \geq 0^2. \quad (4.23)$$

В результаті варіювання (4.23) по $\delta \vec{v}$ при фіксованих значеннях швидкості на межах отримаємо рівняння:

$$\text{Div} (\text{Grad } \vec{v}) = 0, \quad (4.24)$$

підставивши яке в рівняння руху (2.9) отримаємо умову стаціонарності течії

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\text{Div } \hat{P} = \vec{0}, \quad (4.25)$$

що відповідає умові механічної рівноваги. Даний стан системи з мінімальним виробництвом ентропії (або мінімальною дисипацією енергії) є стійким:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V \sigma(\vec{r}, t) dV &= \frac{2L}{T^2} \int_V \text{Grad } \vec{v} : \text{Grad } \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} dV = - \frac{2L}{T^2} \int_V \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \text{Div} (\text{Grad } \vec{v}) dV = \\ &= - \frac{2\rho}{T^2} \int_V \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right)^2 dV \leq 0, \end{aligned} \quad (4.26)$$

оскільки в процесі еволюції системи дисипація енергії зменшується доки система

¹ Детальніше виведення даної умови див. у [6].

² Для зручності подальшого варіювання нульовий доданок ($\sim \text{div } \vec{v}$) від об'ємної в'язкості включено у вираз для виробництва ентропії.

не досягне стаціонарного стану, що відповідає знаку рівності в (4.26).

Якщо у системі наявний градієнт тиску $\vec{\nabla}p \neq \vec{0}$, тоді порушується умова механічної рівноваги і в системі виникатиме в'язка течія. Профіль швидкості гідродинамічного руху середовища в такому випадку отримати виключно з мінімізації функціоналу (4.23) неможливо, оскільки він враховує лише дисипативні процеси. В процесі гідродинамічної течії за умов нестискуваності середовища має виконуватись закон збереження маси. Це гратиме роль додаткової умови, яку потрібно враховувати при варіюванні функціоналу виробництва ентропії в рамках так званої ізопериметричної задачі варіаційного числення. При цьому можна показати, що розподіл швидкості потоку відповідає стаціонарному потоку (див. завдання 4).

На прикладі дискретних систем в загальному проаналізуємо принцип мінімуму виробництва ентропії та сформулюємо узагальнений принцип Ле-Шательє-Брауна для нерівноважних систем [17]. Для цього розглянемо нерівноважну систему, що складається з окремих однорідних підсистем в стані рівноваги, які можуть контактувати енергією та речовиною між собою та з оточуючим середовищем. Нехай у такій системі можливі n узагальнених термодинамічних потоків та сил. Нашим завданням є визначення необхідних умов стаціонарності стану такої системи з міркувань мінімуму виробництва ентропії. В загальному у якомусь стаціонарному стані такої системи l потоків та відповідних їм термодинамічних сил є сталими (зафіксованими) $J_i^0 = const, X_i^0 = const, i = \overline{1, l}$ на межах системи, сталість яких підтримується штучно (термостат та ін.). Інші потоки та сили можуть флуктувати, тому варіювання можна здійснювати лише по ним. Тоді виробництво ентропії $\sigma_{tot} = \sum_{i,k=1}^n L_{ik} X_i X_k$ прийматиме мінімальне значення за необхідної умови

$$\frac{\partial \sigma_{tot}}{\partial X_i} = 0, \quad i = \overline{l+1, n}, \quad (4.27)$$

звідки з врахуванням лінійності зв'язку сил та потоків отримаємо

$$J_i = 0, \quad i = \overline{l+1, n}. \quad (4.28)$$

Таким чином, умови лінійної теорії Онзагера задають стаціонарний стан, оскільки загалом всі сили та потоки набувають незалежних від часу значень. Приведений вище опис відповідає стаціонарному стану l -го порядку [6], в якому зникають термодинамічні потоки, що відповідають силам не зафіксованим штучно. В рамках даної класифікації стаціонарних станів можливі декілька варіантів: $l = n$ відповідає штучно створеному стаціонарному стану; $0 < l < n$ – власне, стаціонарний стан, що виникає в процесі еволюції системи; $l = 0$ – ні одна сила не фіксована, але умова мінімальності виробництва ентропії виконується, тому з (4.28) слідує зникнення всіх потоків, що відповідає рівноважному стану з $S = S_{max}, \sigma_{tot} = 0$.

Встановимо умову стабільності стаціонарного стану. Для цього запишемо вираз для виробництва ентропії при збурених термодинамічних силах $X_i = X_i^0 + \delta X_i$, $i = \overline{l+1, n}$:

$$\sigma_{tot} = \sum_{i,k=1}^n L_{ik} X_i^0 X_k^0 + \sum_{i,k=l+1}^n L_{ik} \delta X_i \delta X_k = \sigma_{tot,min} + \delta \sigma_{tot}, \quad (4.29)$$

де перший доданок відповідає мінімальному значенню виробництва ентропії, другий – додатно визначена величина збурення (оскільки квадратична форма є додатно визначеною)

$$\delta \sigma_{tot} = \sum_{i=l+1}^n \delta X_i \delta J_i \geq 0. \quad (4.30)$$

Таким чином, збурення термодинамічних сил викликає появу відповідних їм потоків, що повертатимуть ($\partial \sigma_{tot} / \partial t \leq 0$) систему у стаціонарний стан. Тобто, стаціонарний стан є аттрактором для всіх близьких станів, і система не може самовільно покинути його через флуктуації. Дане твердження є узагальненням принципу Ле-Шательє-Брауна для термодинамічно рівноважних станів.

З наближенням до стаціонарного стану приріст ентропії складається з внесків від зміни термодинамічних сил та окремо від зміни потоків:

$$\frac{d\sigma_{tot}}{dt} = \frac{d_X\sigma_{tot}}{dt} + \frac{d_J\sigma_{tot}}{dt} \leq 0. \quad (4.31)$$

Легко показати, що за умов лінійний співвідношень Онзагера

$$d_X\sigma_{tot} \equiv \sum_{i=1}^n J_i dX_i = \sum_{i=1}^n X_i dJ_i \equiv d_J\sigma_{tot}, \quad (4.32)$$

тому можемо уточнити умову стійкості стаціонарного стану

$$\frac{d_X\sigma_{tot}}{dt} \leq 0, \frac{d_J\sigma_{tot}}{dt} \leq 0. \quad (4.33)$$

Аналогічне твердження виконуватиметься і для неперервних систем, але для локальних густин виробництва ентропії виконано

$$\frac{\partial_X\sigma}{\partial t} = \frac{\partial_J\sigma}{\partial t}. \quad (4.34)$$

У випадку, коли припущення лінійної теорії Онзагера не виконуються (зокрема, у нелінійному режимі нерівноважності системи), стверджувати (4.33) в загальному не можна, однак все ще виконуватиметься умова від'ємності виробництва ентропії (Гленсдорф, Пригожин), обумовленого швидкістю зміни лише термодинамічних сил

$$\frac{d_X\sigma_{tot}}{dt} \leq 0. \quad (4.35)$$

Даний вираз у зв'язку з його узагальнюючим значенням називається універсальним критерієм еволюції Гленсдорфа-Пригожина [6]. Це означає, що не завжди стаціонарний стан відповідатиме мінімуму виробництва ентропії. Приведений тут без загального доведення, продемонструємо (4.35) на прикладі теплопровідності в ізотропному середовищі:

$$\begin{aligned} \frac{d_X\sigma_{tot}}{dt} &= \int_V \vec{J}_q \frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \right) dV = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{T} \right) \vec{J}_q d\vec{\Omega} - \int_V \operatorname{div} \vec{J}_q \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{T} \right) dV = \\ &= \left| \begin{array}{c} \text{температура не залежить} \\ \text{від часу на межах} \end{array} \right| = - \int_V \frac{\rho c_v}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 dV \leq 0. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Таким чином, для виконання мінімальності виробництва ентропії замість умови сталості кінетичних коефіцієнтів можна більш загально вимагати $d_J\sigma_{tot}/dt \leq 0$,

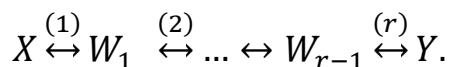
разом з (4.35) даватиме (4.1). Дана умова може означати зменшення виробництва ентропії з часом і для систем з нелінійними залежностями між потоками та силами, що є типовим для хімічних реакцій.

Серед екстремальних принципів для нерівноважних систем в нелінійному режимі можна відзначити принцип Циглера, який дозволяє встановлювати зв'язок між потоками і силами, включаючи нелінійний зв'язок, коли виробництво ентропії виражається через потоки поліномом ступеня вище другого. Згідно з цим принципом, система, під впливом заданих термодинамічних сил, прагне до свого кінцевого стану найкоротшим можливим шляхом з максимальним утворенням ентропії при наближенні до стаціонарного стану. У випадку квадратичної функції принцип Циглера зводиться до принципу Онсагера - мінімального розсіювання енергії. Ця тенденція далеко від рівноваги може призводити до того, що при реалізації нестійкості встановлюється режим з максимальним виробництвом ентропії.

Запитання та завдання

1. Сформулювати принцип Онсагера-Пригожина. Які вимоги для його виконання накладаються на систему?

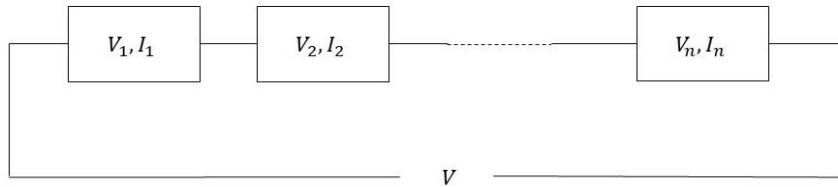
2. *Послідовні хімічні реакції.* Розглянути відкриту систему, в якій відбувається r хімічних реакцій нехтуючи присутністю інших нерівноважних необоротних процесів за умов швидкого перемішування так, що умовно одразу встановлюється однорідний розподіл компонент реакції у системі:



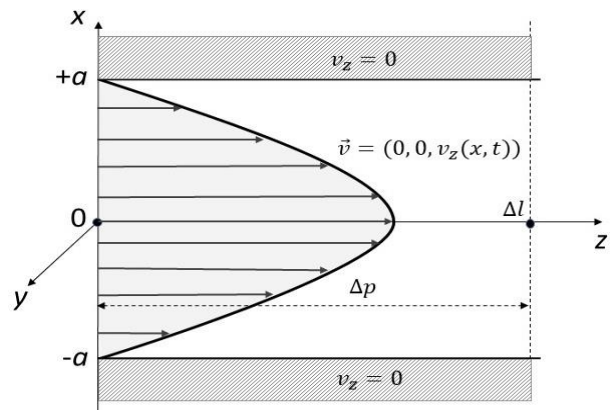
Постійний підтік компонент X та Y в систему забезпечує сталість відповідних хімічних потенціалів μ_X та μ_Y даних речовин. Таким чином, сумарна хімічна спорідненість такого ланцюжка реакції залишається сталим. Показати, що виробництво ентропії в такій системі набуватиме мінімального значення у стаціонарному стані, що характеризуватиметься рівністю швидкостей усіх хімічних

реакцій: $J_1 = J_2 = \dots = J_r$.

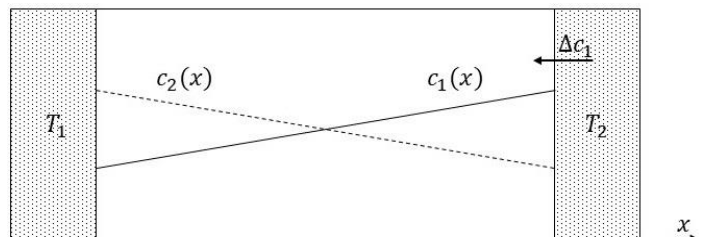
3. *Електричне коло.* Розглянути електричне коло з послідовним з'єднанням провідників з падінням напруги та струмом $V_i, I_i, i = \overline{1, n}$ на кожному з них та сумарною напругою V на всьому відрізку. Показати, що в стаціонарному стані вироблення ентропії набуває мінімального значення, що відповідає рівності струмів $I_1 = I_2 = \dots = I_n$ на всіх провідниках (закон послідовного з'єднання провідників).



4. *В'язка течія.* Розглянути ізотермічну ізотропну нестискувану рідину між двома паралельними пластинами з ідеальним зчепленням з їх поверхнями. Під дією постійного градієнта тиску виникатиме гідродинамічний потік, профіль швидкості якого потрібно встановити (див. рис.). Іншими необоротними процесами в системі знехтувати. Показати, що отриманий розподіл швидкостей відповідає стаціонарному стану системи.



5. *Термодифузія у двокомпонентній суміші.* Продемонструвати виконання узагальненого принципу Ле-Шательє-Брауна на прикладі двокомпонентної системи з лінійним розподілом концентрації у одновимірному сосуді та фіксованою різницею температур на обмежуючих поверхнях (див. рис.). Показати виникнення термодифузійного потоку при збуренні концентрації однієї з компонент суміші біля поверхні, що повертатиме систему у стаціонарний стан.



6. Сформулювати універсальний критерій еволюції Гленсдорфа-Пригожина. В чому полягає його універсальність?

5. Приклади застосування теорії

В даному розділі розглянемо приклади використання лінійної теорії Онзагера для описання нерівноважних необоротних процесів у неперервних та дискретних системах [6,16,18]. Спочатку коротко приведемо прямі ефекти, що пов'язують відповідні сили та потоки. Теплопровідність, що описується законом Фур'є:

$$\vec{J}_q = -\hat{\kappa} \vec{\nabla} T, \quad (5.1)$$

де $\hat{\kappa} = \hat{L}_{qq}/T^2$ – в загальному тензор теплопровідності, що визначається через тензор кінетичних коефіцієнтів. Як наслідок властивостей кінетичних коефіцієнтів, сформульованих у розділі 3, компоненти тензора теплопровідності є симетричними відносно перестановки індексів: $\kappa_{ij} = \kappa_{ji}$. Справедливість даного співвідношення було підтверджено експериментально для кристалів, де одних лиш властивостей просторової симетрії недостатньо для пояснення симетричності тензора. Крім того, за наявності магнітного поля (або іншого поля сил, що описуються аксіальним вектором): $\kappa_{ij}(\vec{B}) = \kappa_{ji}(-\vec{B})$. Ненульові недіагональні компоненти тензора теплопровідності проявляються у виникненні градієнта температури в напрямку, перпендикулярному до напрямку створеного в рамках експерименту градієнта (ефект Рігі-Ледюка) – аналогу ефекту Холла для провідника в магнітному полі.

Розглянемо також нерівноважний процес ізотермічної дифузії в двокомпонентній нереагуючій суміші за умов механічної рівноваги системи, нехтуючи в'язкістю речовини. Відповідно виразу (3.20), локальне виробництво ентропії матиме вигляд¹:

$$\sigma(\vec{r}, t) = -\frac{1}{T} \vec{J}_1 \vec{\nabla} (\mu_1 - \mu_2)_T, \quad (5.2)$$

де \vec{J}_1 – дифузійний потік маси першої компоненти. Хімічний потенціал в загальному є функцією тиску, концентрацій та температури $\mu_i = \mu_i(p, c_i, T)$ та для бінарної суміші ідеальних газів [6] має наступний вигляд:

¹ Сума дифузійних потоків рівна нулю, тому незалежними є завжди $n-1$ потоків для n -компонентної суміші.

$$\mu_i(p, T, c_i) = \mu_{i,0}(p, T) + \frac{RT}{M_i} \ln \left[p \frac{c_i/M_i}{c_1/M_1 + c_2/M_2} \right], i = 1, 2. \quad (5.3)$$

Тут $M_i, i = 1, 2$ – молярні маси відповідних компонент суміші. Враховуючи рівняння стану ідеального газу $pM_i v_i = RT$, рівність $c_1 + c_2 = 1$ та рівність Дюгема-Гіббса у випадку ізотермічно-ізобаричної системи:

$$c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 = 0, \quad (5.4)$$

а також залежність хімічного потенціалу за ізотермічно-ізобаричних умов лише від концентрації компонент суміші, для градієнта хімічного потенціалу в (5.2) як для узагальненої термодинамічної сили отримаємо:

$$\vec{X}_M = -\vec{\nabla}(\mu_1 - \mu_2) = -\frac{RT}{c_1 c_2 [c_2 M_1 + c_1 M_2]} \vec{\nabla} c_1. \quad (5.5)$$

Лінійність зв'язку між дифузійним потоком та термодинамічною силою (5.5) $\vec{J}_1 = L\vec{X}_M$ переходить у вже відомий закон Фіка для опису явища дифузії:

$$\vec{J}_1 = -D_{12} \rho \vec{\nabla} c_1, \quad (5.6)$$

де коефіцієнт D_{12} дифузії пропорційний кінетичному коефіцієнту Онзагера L .

Важливим прикладом є також дифузія багатокомпонентної суміші в полі зовнішніх об'ємних сил, що відповідним чином змінюють протікання явища дифузії. В такому випадку з (3.20) для двокомпонентної суміші при ізотермічних умовах $\mu_i = \mu(p, c_i)$ оперуватимемо єдиною узагальненою термодинамічною силою:

$$\vec{X}_M = \vec{F}_1 - \vec{F}_2 - \left(\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial p} \right)_{T, c_1} \vec{\nabla} p - \left(\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial c_1} \right)_{T, p} \vec{\nabla} c_1. \quad (5.7)$$

Відповідний незалежний потік однієї з двох компонент буде пов'язаним з (5.7) лінійним співвідношенням Онзагера:

$$\vec{J}_1 = -\vec{J}_2 = L\vec{X}_M, \quad (5.8)$$

а виробництво ентропії

$$\sigma = \frac{1}{T} \vec{X}_M \vec{J}_1, \quad (5.9)$$

де кінетичний коефіцієнт L має більш складну інтерпретацію, ніж у (5.6), та може

бути визначеним лише в рамках статистичної теорії. В якості поля зовнішніх сил, що діють на i -ту компоненту, розглядатимемо гравітаційне поле $\vec{F}_i = \vec{g}$ або силу інерції при обертанні системи $\vec{F}_i = \vec{\omega}^2 \vec{r} + 2[\vec{v}_i \times \vec{\omega}]$ ¹. Зазначимо, що явний вклад даних сил у вираз для виробництва ентропії (5.9) рівний нулю. Однак, це не означає, що ми отримуємо те саме значення для інтенсивності джерела ентропії, що і за відсутності зовнішніх сил². За умов механічної рівноваги вплив зовнішніх сил неявно врахований у 3-му доданку в (5.7), що виникає за рахунок наявності поля об'ємних сил у порівнянні з попереднім випадком.

Враховуючи (5.3) та (5.4), рівняння стану ідеального газу та наслідок з локального співвідношення Дюгема-Гіббса $(\partial \mu_i / \partial p)_{T, c_1} = v_i$, загалом отримаємо вираз для потоку однієї з компонент суміші:

$$\vec{J}_1 = -L \left[\frac{RT(M_2 - M_1)}{pM_1M_2} \vec{\nabla} p + \frac{RT}{c_1c_2[c_2M_1 + c_1M_2]} \vec{\nabla} c_1 \right]. \quad (5.10)$$

У стаціонарному стані потік компонент відсутній, тому з (5.10) можемо отримати зв'язок між розподілом тиску та концентрації у системі:

$$\nabla c_1 = (M_1 - M_2) \left(\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2} \right) \frac{c_1c_2}{p} \vec{\nabla} p. \quad (5.11)$$

Видно, що для компоненти з більшою молярною масою градієнти тиску та концентрації співнапрямлені, тобто її частинки накопичуватимуться в області більшого тиску.

Рівняння (5.11) дозволяє визначити розподіл концентрацій компонент у стаціонарному стані за відомого розподілу тиску у системі. Зокрема, за умов механічної рівноваги системи у замкнутому посуді при її обертальному русі (седиментація дисперсної суміші у центрифугі) градієнт тиску з (2.8)

$$\vec{\nabla} p = \sum_{i=1}^2 \rho_i \vec{F}_i = \rho (\vec{\omega}^2 \vec{r} + 2[\vec{v} \times \vec{\omega}]) = \rho \vec{\omega}^2 \vec{r}. \quad (5.12)$$

¹ Типово, в процесі седиментації кутове прискорення центрифуги з сумішшю на декілька порядків перевищує прискорення Коріоліса, тому останнім за таких умов нехтують.

² Як наслідок, можливий хибний висновок про однакове протікання дифузії на Місяці та на Землі.

Далі розглянемо декілька класів перехресних необоротних процесів та їх застосування на практиці.

1. *Термодифузійні явища.* В даному розділі розглянемо ефекти Людвіга-Соре (або просто Соре, або термодифузія) та Дюфура (або дифузійним термoeфектом). Ефект Соре полягає у встановленні градієнтів концентрації компонент бінарної суміші за наявності постійного потоку тепла (викликаного прикладеним градієнтом температури) у початково однорідній за концентрацією системі. Ефект Дюфура, відповідно, є оберненим та полягає у виникненні градієнта температури (і, як наслідок, перенесення тепла) у такій системі за рахунок градієнта концентрації компонент суміші.

Таким чином, розглянемо неперервну бінарну суміш з неоднорідною концентрацією компонент та ненульовим градієнтом температури при ізобаричних умовах. Частинки суміші є незарядженими. В такій системі співвідношення Онзагера для потоку тепла та дифузійного потоку однієї з компонент (потік іншої не є незалежною величиною) з врахуванням (3.20) та (5.4) матимуть наступний вигляд:

$$\begin{aligned}\vec{J}_q &= -L_{qq} \frac{\vec{\nabla}T}{T^2} - L_{q1}\mu_{11} \frac{\vec{\nabla}c_1}{Tc_2}, \\ \vec{J}_1 &= -L_{1q} \frac{\vec{\nabla}T}{T^2} - L_{11}\mu_{11} \frac{\vec{\nabla}c_1}{Tc_2},\end{aligned}\tag{5.13}$$

де позначено $\mu_{11} = \partial\mu_1/\partial c_1$. Відповідно до властивостей кінетичних коефіцієнтів, описаних в розділі 3, $L_{1q} = L_{q1}$, $L_{11} \geq 0$, $L_{qq} \geq 0$ та $\det\hat{L} = L_{qq}L_{11} - L_{1q}L_{q1} \geq 0$. Для суміші газів в рамках моделі ідеального газу залежність $\mu_1(c_1)$ має вигляд (5.3). Тоді, ввівши коефіцієнти теплопровідності $\kappa = L_{qq}/T^2$, дифузії $D_{12} = L_{11}\mu_{11}/(\rho c_2 T)$, термодифузії $D_T = L_{1q}/(\rho c_1 c_2 T^2)$ та Дюфура $D_d = L_{q1}/(\rho c_1 c_2 T^2) = D_T$, отримаємо обмеження $\kappa \geq 0$, $D_{12} \geq 0$ та для коефіцієнта термодифузії

$$(D_T)^2 \leq \frac{\kappa D_{12}(c_1 M_2 + c_2 M_1)}{RT^2 \rho c_1 c_2}.\tag{5.14}$$

Під дією постійного градієнта температури виникатиме термодифузійний потік компонент початково однорідної суміші, що з переходом системи у стаціонарний стан врівноважується концентраційним потоком компонент з встановленням неоднорідного розподілу останніх у системі. Тобто, в стаціонарному стані $\vec{J}_1 = -\vec{J}_2 = \vec{0}$ (потік, спряжений до змінної сили, зникає), а тому такий стан, виходячи з (5.13), можна характеризувати коефіцієнтом Соре

$$s_T = \frac{D_T}{D_{12}} = -\frac{\vec{\nabla}c_1}{c_1 c_2 \vec{\nabla}T}, \quad (5.15)$$

що є відношенням градієнта концентрації однієї з компонент до градієнта температури в системі¹ та має невелике додатне значення $10^{-3} \div 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ для слабких розчинів та газів. Для системи двох газів, що знаходяться між стінками з

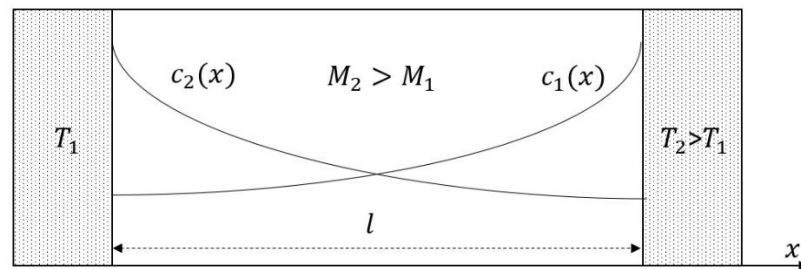


Рис. 5.1. Схематичне зображення розподілу компонент у бінарній системі в процесі термодифузії ($M_{1,2}$ – молярні маси компонент, $T_{1,2}$ – фіксовані температури на межах, $l \sim l_{fpl}$)

різною фіксованою температурою (рис. 5.1) компонента з порівняно меншою молярною масою матиме тенденцію збиратись біля гарячішої стінки, оскільки її частинки матимуть більшу швидкість та «виштовхуватимуть» більш масивну компоненту (наприклад, термодифузія тютюнового диму від електронагрівача). Тому дане явище також називають термофорезом. При цьому, характерний розмір системи не має суттєво перевищувати середню довжину вільного пробігу частинок

¹ Градієнти температури та концентрації при цьому вважаємо малими так, щоб у визначенні коефіцієнтів з задовільною точністю можна було оперувати середніми значеннями даних величин у системі.

суміші. Для конвективного підсилення «розділюючого» ефекту при термодифузії систему розміщують вертикально у полі сили тяжіння так, щоб верхня стінка була гарячішою (термогравітаційна колонка Клаузіуса-Діккеля). Термофорез використовують в комерційних фільтрах, у виробництві оптичного волокна при вакуумному осадженні. Це універсальний підхід для маніпулювання окремими біологічними макромолекулами, такими як ДНК геномної довжини та ВІЛ у мікро- та наноканалах за допомогою індукованого світлом локального нагрівання. Термофорез є одним із методів, який використовується для розділення різних полімерних частинок у фракціонуванні польового потоку.

2. *Термoeлектричні явища.* В даному розділі розглядатимуться вже відомі із загального курсу фізики ефекти Пельтьє та Зеебека в системах з одночасною дією електричного поля $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$ (градієнта електричного потенціалу) та градієнта температури. Відповідно, у такій системі наявними будуть електричний струм I (потік частинок) та потік тепла \vec{J}_q . Ефект Зеебека полягає у виникненні ЕРС між двома контактами двох різних металів (наприклад, термопара Al та Cu на рис. 5.2a) при різних температурах. З точки зору електронної теорії виникнення різниці потенціалів на контакті двох металів пов'язане з різницею хімічних потенціалів електронів провідності цих металів, що визначаються температурою контакту та значенням рівня Фермі $\mu(T, \varepsilon_F)$. В ефекті Пельтьє (рис. 5.2б) два контакти знаходяться при однакових постійних температурах в той час як через систему протікає струм. Це викликатиме постійний потік тепла, а постійність температури підтримується за рахунок відтоку тепла від одного з контактів.

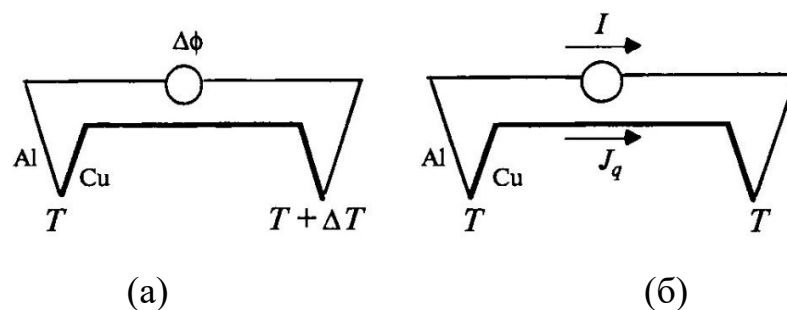


Рис. 5.2. Схематичне зображення ефектів Зеебека (а) та Пельтьє (б)

Запишемо локальне виробництво ентропії для провідника за наявності необоротних процесів тепло- та електропровідності (див. (3.20)):

$$\sigma = \vec{J}_q \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\vec{J}_e \vec{E}}{T}, \quad (5.16)$$

де \vec{J}_e – густина електричного струму. Розглянемо простий випадок одновимірної термопари довжини l за різниці температур $\Delta T \ll T$ (рис. 5.2а), при якому потоки також одновимірні, $T = T(x)$ та $\varphi = \varphi(x)$. Тоді співвідношення Онзагера матимуть наступний вигляд:

$$\begin{aligned} J_q &= -\frac{L_{qq}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{L_{qe}}{T} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \\ J_e &= -\frac{L_{ee}}{T} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{L_{qe}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x}, \end{aligned} \quad (5.17)$$

проінтегрувавши які по координаті при невеликих градієнтах температури отримаємо

$$\begin{aligned} J_q l &= -\frac{L_{qq}}{T^2} \Delta T - \frac{L_{qe}}{T} \Delta \varphi, \\ J_e l &= -\frac{L_{eq}}{T^2} \Delta T - \frac{L_{ee}}{T} \Delta \varphi, \end{aligned} \quad (5.18)$$

де кінетичні коефіцієнти $L_{eq} = L_{qe}$ відповідають ефектам Зеєбека та Пельтьє. Коефіцієнт L_{qq} описує прямий ефект теплопровідності та визначений у попередньому пункті (для цього потрібно покласти $\Delta \varphi = 0$). При $\Delta T = 0$ з 2-го рівняння в (5.18) отримаємо зв'язок коефіцієнта L_{ee} з опором R : $L_{ee} = Tl/R$.

При фіксованій одній термодинамічній силі $\Delta T = \text{const}$ спряжений з $\Delta \varphi$ потік $J_e = 0$ (стаціонарний стан 1-го порядку, див. розділ 4). Тоді з 2-го рівняння в (5.18) отримаємо вимірювану термоелектричну потужність [В/К] в ефекті Зеєбека

$$-\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta T} \right)_{J_e=0} = \frac{L_{eq}}{L_{ee} T}. \quad (5.19)$$

Типовими значеннями даної потужності для часто використовуваних термопар є $\pm(1 \div 100)$ мкВ/К.

В ефекті Пельтьє фіксованими є обидві термодинамічні сили $\Delta T = 0$ та $\Delta\varphi = \text{const}$ (стаціонарний стан 2-го порядку), в зв'язку з чим ненульовими потоками є як J_e , так і J_q . Відношення останніх визначає вимірювану на експерименті теплоту Пельтьє [Вт/А], що виділяється при проходженні струму через термопару:

$$\Pi = \left(\frac{J_q}{J_e} \right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{qe}}{L_{ee}}. \quad (5.20)$$

Як наслідок співвідношення взаємності Онзагера отримаємо співвідношення Томсона:

$$-\left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} \right)_{J_e=0} = \frac{\Pi}{T}, \quad (5.21)$$

що було підтверджено в багатьох експериментах для різних пар металів. Потужність теплового потоку, що виводиться з системи в ефекті Пельтьє, є незначним, тому знаходить своє застосування в процесах локального заохолодження невеликих об'єктів в біології та медицині (один з контактів знаходиться в кюветі з охолоджуваним матеріалом та забирає тепло із зразка). Типовим застосування ефекту Зеебека є термометри на основі термопар.

Далі розглянемо перехресні ефекти у дискретних системах, що представлятимуть собою дві підсистеми різних фаз, що контактують між собою через пористу стінку, мембрану або мікрокапіляр, характерні розміри яких менші довжини вільного пробігу частинок речовини. При цьому, термодинамічні параметри підсистем є однорідними й визначеними у кожній з них та змінюються стрибкоподібно у місці контакту (див. розділ 2).

3. Термомеханічний та механокалоричний ефекти. Термомеханічний ефект полягає у виникненні різниці тисків у розділених проникною (через капіляри або пори) перегородкою підсистемах, що підтримуються при фіксованій різниці температур. Завдяки еффузії (нев'язкий молекулярний потік) речовини крізь пори або капіляр, характерні розміри каналів яких суттєво менший довжини вільного пробігу частинок, між підсистемами відбувається обмін речовиною та енергією, однак термодинамічна рівновага не встановлюється. До термомеханічних ефектів

відносять термоосмос (рідинна система, розділена мембраною), ефект Кнудсена (розріджений газ, розділений капіляром), фонтанування (витікання надтекучого гелію-II) тощо. Механокалоричний ефект, навпаки, полягає у перенесенні тепла між підсистемами за однакової температури при наявності різниці тисків.

Розглянемо гомогенну однокомпонентну систему, розділену капіляром або пористою перегородкою (див. рис. 2.1) на дві підсистеми при фіксованій невеликій різниці температур $\Delta T \ll T$, де T – середня температура у підсистемах. Загальне виробництво ентропії в такій системі відповідно до (2.20) та (2.21) має наступний вигляд:

$$\sigma_{tot} = -J_q \frac{\Delta T}{T^2} - J_m \frac{v \Delta p}{T}, \quad (5.22)$$

де J_q та J_m – потоки тепла та речовини для однієї з підсистем, що пов'язані з термодинамічними силами лінійними співвідношеннями:

$$\begin{aligned} J_q &= -\frac{L_{qq}}{T^2} \Delta T - L_{qm} \frac{v}{T} \Delta p, \\ J_m &= -\frac{L_{mq}}{T^2} \Delta T - L_{mm} \frac{v}{T} \Delta p, \end{aligned} \quad (5.23)$$

де $L_{qm} = L_{mq}$. Фіксація однієї з термодинамічних сил означає встановлення з часом стаціонарного стану першого порядку у системі, для якого спряжений до нефіксованої сили потік зникає: $J_m = 0$. Як наслідок, у підсистемах встановлюється так звана термомолекулярна різниця тисків (термоосмос), що пов'язана з різницею температур наступним співвідношенням:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_{J_m=0} = -\frac{L_{mq}}{L_{mm} v T} = -\frac{q^*}{v T}, \quad (5.24)$$

де $q^* = (v J_q / J_m)_{\Delta T=0}$ описує механокалоричний ефект при $\Delta T = 0$. Відповідно властивостей кінетичних коефіцієнтів $L_{mm} > 0$, тому знак співвідношення (5.24) залежить від знаку L_{mq} . Зокрема, для системи розрідженого газу (газ Кнудсена) $L_{mq} < 0$, а механокалоричний ефект відповідно до кінетичної теорії [18]

$$q^* = -\frac{1}{2} \frac{RT}{M}. \quad (5.25)$$

Тоді з (5.24), враховуючи рівняння ідеального газу $p/T = R/(vM)$, отримаємо наступне співвідношення між тиском та температурою:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta T}{2T}. \quad (5.26)$$

У (5.26) в якості температури візьмемо температуру в одній із підсистем: $T = T_1$, тоді $T + \Delta T = T_2$. Аналогічно, $p = p_1$ та $p + \Delta p = p_2$. Оскільки $\Delta T \ll T$, то

$$1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \approx \sqrt{1 + \frac{\Delta T}{2T}}, \quad (5.27)$$

звідки отримаємо співвідношення Кнудсена:

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}. \quad (5.28)$$

Ефект Кнудсена проявляється у так званому «диханні ґрунту», має ряд практичних застосувань, зокрема у датчиках низького тиску.

Термоосмотичний ефект проявляється також у системі надтекучого гелію-II при температурі нижчій λ -точки ($T \approx 2.19$ К) фазового переходу 2-го роду. В експерименті один із посудів представлений вертикальною колбою, в яку при нагріванні світловим опроміненням із зовнішнього резервуару втікатиме лише надтекуча нев'язка (а тому безентропійна) компонента рідкого гелію крізь пористу перегородку. Як наслідок, тиск у колбі піднімається і гелій фонтануватиме через отвір. При цьому, завдяки зменшенню маси речовини при незмінності ентропії температура в резервуарі знижуватиметься. Ефект використовується для перекачки та отримання наднизьких температур надтекучого гелію.

4. Електрокінетичні явища. В даному розділі розглянемо явища, аналогічні попередньому випадку дискретної системи (електроліт) з різницею тисків Δp в підсистемах, однак з перепадом не температури, а електричного потенціалу $\Delta \varphi$ як рушійної сили еффузії речовини крізь перегородку або капіляр. В такому випадку розглядатимуться потоки речовини (ламінарна течія) J_m та заряду (струм) J_e ,

пов'язані з узагальненими силами наступними співвідношеннями Онзагера:

$$\begin{aligned} J_m &= -L_{mm} \frac{\Delta p}{T} - L_{me} \frac{\Delta \varphi}{T}, \\ J_e &= -L_{em} \frac{\Delta p}{T} - L_{ee} \frac{\Delta \varphi}{T}. \end{aligned} \quad (5.29)$$

При фіксованій різниці тисків $\Delta p \neq 0$ у стаціонарному стані 1-го порядку виникатиме різниця потенціалів (потенціал течії) у системі при нульовому струмі. В стаціонарному стані 2-го порядку з фіксованими $\Delta \varphi \neq 0$ та $\Delta p = 0$ матимемо потік речовини, або явище електроосмосу. Як наслідок, отримаємо співвідношення Саксена, що пов'язує потенціал течії та електроосмотичний потік

$$\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta p} \right)_{J_e=0} = - \left(\frac{J_m}{J_e} \right)_{\Delta p=0}. \quad (5.30)$$

Аналогічним чином, при фіксованій різниці потенціалів у стаціонарному стані 1-го порядку у системі зникає потік речовини $J_m = 0$ при ненульовому електроосмотичному тиску $\Delta p \neq 0$. В стаціонарному стані з фіксованими $\Delta p \neq 0$ та $\Delta \varphi = 0$ матимемо струм течії $J_e \neq 0$. Співвідношення, що пов'язує механоелектричний струм та електроосмотичний тиск:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta \varphi} \right)_{J_m=0} = - \left(\frac{J_e}{J_m} \right)_{\Delta \varphi=0}. \quad (5.31 \text{Увага! Не указана последовательность.})$$

Крім вище згаданих явищ, до електрокінетичних відносять електрофорез – рух заряджених дисперсних частинок у розчині під дією однорідного електростатичного поля, та обернений до нього – потенціал седиментації (ефект Дорна) – виникнення різниці потенціалів при осіданні частинок дисперсної фази у нерухомому розчині. Електрофорез, зокрема, використовується як метод розділення великих органічних молекул (зокрема, біологічних), де використовується різниця електрофоретичних швидкостей їхнього руху в нерухомій рідкій фазі.

Запитання та завдання

1. Показати виконання закону в'язкості (тертя) Ньютона для ламінарної плоскої течії нестискуваної ізотермічної рідини як наслідку лінійних співвідношень Онзагера для в'язкого середовища за відсутності інших необоротних процесів.
2. Записати вираз для виробництва ентропії у системі з електропровідністю, де частинки мають заряд z в одиницях заряду електрона. Показати виконання закону Ома як наслідок лінійних співвідношень Онзагера. У випадку анізотропного середовища записати властивості компонент тензора провідності. Якщо система ізотропна за відсутності магнітного поля $\vec{B} \parallel Oz$, який вигляд матиме тензор напруженості? Які його компоненти відповідають ефекту Холла?
3. Встановити стаціонарний профіль концентрації бінарної суміші газів у вузькій пробірці довжиною $l \gg d$ (одновимірний випадок) за нормальних умов при обертанні з кутовою швидкістю ω у площині, перпендикулярній осі обертання, що проходить через один з кінців пробірки. Концентрацію однієї з компонент вважати набагато меншою іншої $c_1 \ll c_2$.
4. За відомої додатної термоелектричної потужності термопари з поперечним перерізом провідника S при температурі $T > T_0 = 273 \text{ K}$ визначити час, за який відбудеться повне зоморожування краплі води маси m .
5. Встановити механокалоричний ефект ідеального газу $q^* = u^* - h$ (див. (5.24)), де u^* – енергія перенесення однієї молекули через капіляр в ефекті Кнудсена, $h = 5kT/(2m)$ – ентальпія ідеального газу на одиницю маси, де T, m – температура та молекулярна маса газу. *Вказівка: використовуючи розподіл Максвелла, обчислити середню кінетичну енергію переносу молекули на одиницю маси.
6. Наведіть приклади перехресних необоротних процесів у неперервних та дискретних нерівноважних системах та їх практичне застосування.

6. Локально-нерівноважні моделі нерівноважних процесів

В рамках феноменологічної теорії нерівноважних відкритих систем наближення локальної термодинамічної рівноваги означає встановлення рівноваги у елементах маси системи практично миттєво, або, іншими словами, при перевищенні характерним часом перебігу нерівноважного процесу характерного часу релаксації цих елементів $\Delta t \gg \tau_{loc}$. Це означає нескінченність швидкості поширення збурення. Дане наближення суттєво обмежує область застосовності класичної нерівноважної теорії. Тим не менше, для більшості фізичних систем вказане наближення дає задовільний результат, однак з фізичної точки зору не є виправданим [19].

Крім наближення локальної термодинамічної рівноваги, у попередніх розділах ми використовували принцип локальності, справедливого якщо характерний макромасштаб нерівноважного процесу значно перевищує характерний масштаб рівноважних мікроструктур системи $L \gg l$. Це дозволило записати рівняння для локальних значень термодинамічних параметрів системи з інтегральних співвідношень балансу. Локальність отриманих рівнянь проявляється у незалежності їх форми від характерних масштабів системи, а тому означає їх виконання для кожної частини системи. Як наслідок, зокрема, рівняння теплопровідності (або дифузії) є рівняннями параболічного типу:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta T + W(\vec{r}, t), \quad (6.1)$$

де a – коефіцієнт температуропровідності, W – джерела тепла. Стан локальної термодинамічної рівноваги, в свою чергу, проявляється у відсутності у формі рівнянь характерних часових масштабів релаксації системи.

В термінах характерних швидкостей процесів наближення локальної рівноваги та принцип просторової локальності в системі виправдані, якщо

швидкість зміни її макропараметрів¹ $v_{ext} = L/\Delta t$, викликаній зовнішнім впливом, суттєво менша швидкості релаксації $v_{loc} = l/\tau_{loc}$ системи до локальної рівноваги: $v_{ext} \ll v_{loc}$. v_{loc} є швидкістю поширення збурення в системі та не залежить від зовнішніх умов. Для теплової або дифузійної хвилі – це середня швидкість молекул $v_{loc} = 3D/l = 3a/l$, де D – коефіцієнт дифузії. Однак, як зазначалось у розділі 1, в певних випадках² дифузія та теплопровідність у системі можуть мати суттєво різні часові масштаби, тому швидкості поширення відповідних збурень v_D та v_T відрізнятимуться, і, як наслідок, наближення локальної рівноваги застосовне лише до певного нерівноважного процесу. Якщо $v_{ext} \sim v_{loc}$, нехтувати скінченністю часу перенесення тепла або речовини між точками системи неможна, й для описання нерівноважного процесу потрібно користуватись якоюсь локально-нерівноважною моделлю [20].

Однією з найбільш послідовних та детально розроблених моделей є так звана розширена нерівноважна термодинаміка (РНТ) [8,9], в рамках якої врахована нелокальність процесів переносу. Математично, в РНТ крім класичних термодинамічних змінних аргументами густини ентропії виступають узагальнені потоки, зокрема, потоки тепла \vec{J}_q , речовини \vec{J}_m , тензор в'язких напружень $\hat{\Pi}$:

$$s = s\left(u(\vec{r}, t), v(\vec{r}, t), c(\vec{r}, t), \vec{J}_q(\vec{r}, t), \vec{J}_m(\vec{r}, t), \hat{\Pi}(\vec{r}, t)\right), \quad (6.2)$$

що виправдано з фізичної точки зору, оскільки в такому випадку система є більш впорядкованою (є виділені напрямки), а тому ентропія матиме дещо менше значення в порівнянні з випадком залежності (6.2) без потоків. В загальному для потоків не виконуються закони збереження, їх величини швидкозмінні, тому характерні часи релаксації значно менші, ніж для класичних змінних. Як наслідок (6.2), узагальнені потоки в розкладі (3.3) залежатимуть також від часових похідних узагальнених сил та, власне, потоків у нестационарному стані:

¹ Наприклад, швидкість руху ізотерм в системі при зміні положення зовнішніх джерел тепла.

² Розплав металів, капілярно-пористі середовища, полімери ($v_T \gg v_D$).

$$J_k = \sum_i L_{ki}^{(0)} X_i + \sum_i L_{ki}^{(1)} \frac{\partial X_i}{\partial t} + \sum_i L_{ki}^{(2)} \frac{\partial J_i}{\partial t}, \quad (6.3)$$

де $L_{ki}^{(\alpha)}$, $\alpha = 0, 1, 2$ – сталі кінетичні коефіцієнти, що не залежать від потоків та сил. Оскільки потоки є швидкозмінними величинами, в (6.3) можемо знехтувати часовою похідною сил, що в рамках РНТ приводить до рівнянь релаксаційного типу для потоків (рівняння Максвелла-Катанео):

$$\vec{J}_q + \tilde{\tau}_T \frac{\partial \vec{J}_q}{\partial t} = -\kappa \vec{\nabla} T, \quad (6.4)$$

$$\vec{J}_m + \tilde{\tau}_D \frac{\partial \vec{J}_m}{\partial t} = -D \vec{\nabla} c, \quad (6.5)$$

$$\pi + \tilde{\tau}_0 \frac{\partial \pi}{\partial t} = -\zeta \operatorname{div} \vec{v}, \quad (6.6)$$

$$\hat{\Pi}^0 + \tilde{\tau}_{2p} \frac{\partial \hat{\Pi}^0}{\partial t} = -2\eta (\operatorname{Grad}^0 \vec{v})^s, \quad (6.7)$$

де $\tilde{\tau}_T, \tilde{\tau}_D, \tilde{\tau}_0, \tilde{\tau}_{2p}$ – характерні часи релаксації відповідних потоків. Як бачимо, тепер потоки не визначаються через сили простим лінійним співвідношенням, а є розв’язками еволюційних рівнянь. Зокрема, за відсутності градієнта температури в (6.4) потік тепла експоненційно затухатиме з часом: $\vec{J}_q = \vec{J}_{q,0} \exp(-t/\tilde{\tau}_T)$. Рівняння (6.4) можна наближено переписати у вигляді $\vec{J}_q(t + \tilde{\tau}_T) = -\kappa \vec{\nabla} T$, що описує інертність системи по відношенню до температурного збурення, що дозволяє розуміти час $\tilde{\tau}_T$ як величину порядку часу зіткнення між двома послідовними молекулярними зіткненнями¹. В (6.4)-(6.7) невраховані просторово-нелокальні та перехресні ефекти, що описують багатостадійний перехід в стан локальної рівноваги з різними часами релаксації.

Для більш детального аналізу еволюційних рівнянь та їх наслідків розглянемо простий випадок – лише процес теплопровідності, що описується модифікованим законом Фур’є (6.4). З тверджень та співвідношень (6.2)-(6.4) слідує, що локально-

¹ Для газоподібного азоту $\sim 10^{-9}$ с, заліза – $\sim 10^{-11}$ с.

нерівноважна ентропія має значення

$$s = s_{eq} - \frac{\tilde{\tau}_T}{2\kappa\rho T^2} \vec{J}_q^2, \quad (6.8)$$

де s_{eq} – локально-рівноважна ентропія. В зв'язку з цим локально-нерівноважна температура буде нижчою від рівноважного значення $T^{-1} = (\partial s_{eq}/\partial u)_v$. На практиці ця різниця несуттєва, але взагалі кажучи саме локально-нерівноважна температура $\theta^{-1} = (\partial s/\partial u)_{v, \vec{J}_q}$ має бути в (6.4), що може суттєво змінити конфігурацію стаціонарного стану системи в (6.4) при заміні $T \rightarrow \theta \Rightarrow \vec{J}_q = -\kappa \vec{\nabla} \theta$.

Скориставшись рівнянням балансу внутрішньої енергії:

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_q + W(\vec{r}, t), \quad (6.9)$$

з (6.4) отримаємо рівняння теплопровідності:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \tilde{\tau}_T \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = a \Delta T + \frac{a}{\kappa} W + \frac{\tilde{\tau}_T a}{\kappa} \frac{\partial W}{\partial t}. \quad (6.10)$$

Дане рівняння тепер є диференціальним рівнянням гіперболічного типу, що має два сімейства характеристик $\vec{r} \pm \vec{v}_T t = \text{const}$, де $|\vec{v}_T| = \sqrt{a/\tilde{\tau}_T}$. Це означає, що температурні збурення тепер поширюють у середовищі зі скінченною швидкістю v_T у вигляді хвиль¹. Це відповідає принципу причинності та знаходить підтвердження в експерименті: хвильові властивості теплопередачі при низьких температурах, відбивання та проходження теплових хвиль від теплоізоляційної поверхні, інтерференція теплових хвиль. На відміну від параболічного рівняння теплопровідності, в якому теплове збурення поширюється миттєво на $x \rightarrow +\infty$, в даному випадку збурення рухається фронтом [19]. Врахування нелокальних ефектів відбувається при додаванні у (6.4) потоків вищих порядків (градієнтів тензорів вищих порядків) з характерними просторовими масштабами l' (відстань кореляції), наприклад, $l'^2 \vec{\nabla}^2 \vec{J}_q$. Тоді за відсутності внутрішніх джерел $W = 0$ рівняння теплопровідності знову буде параболічного типу:

¹ Для газоподібного азоту $v_T \simeq 150$ м/с, заліза – $v_T \simeq 1500$ м/с (порядку швидкості звуку у даних середовищах).

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \tilde{\tau}_T \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = a\Delta T + l'^2 \frac{\partial \Delta T}{\partial t}, \quad (6.11)$$

профіль розв'язку якого матиме згладжений вигляд з товщиною фронту $\sim \sqrt{t}$.

Якщо врахувати скінченність часу релаксації потоку вищого порядку $\tilde{\tau}'_T \ll \tilde{\tau}_T$, рівняння (6.4) за відсутності джерел модифікується додатково:

$$\vec{J}_q + (\tilde{\tau}_T + \tilde{\tau}'_T) \frac{\partial \vec{J}_q}{\partial t} + \tilde{\tau}_T \tilde{\tau}'_T \frac{\partial^2 \vec{J}_q}{\partial t^2} = -\kappa \vec{\nabla} T + l'^2 \vec{\nabla}^2 \vec{J}_q - \tilde{\tau}'_T \kappa \frac{\partial \vec{\nabla} T}{\partial t}, \quad (6.12)$$

що переходить до гіперболічного типу з швидкістю поширення фронту:

$$v'_T = \left(\frac{a}{\tilde{\tau}_T} + \frac{l'^2}{\tilde{\tau}_T \tilde{\tau}'_T} \right)^{\frac{1}{2}} > v_T. \quad (6.13)$$

Порядки потоків можуть зростати та при скінченних часах релаксації кожного швидкість температурного фронту асимптотично прямуватиме до скінченної величини.

Ще однією локально-нерівноважною, однак простою та широко застосовною, є двотемпературна модель (2Т-модель) [21]. Системи, для яких застосовна дана модель, складається з двох взаємодіючих підсистем, характерний час обміну енергією між якими значно перевищує характерний час релаксації підсистем до стану локальної рівноваги. Тому, кожна підсистема характеризується власною температурою, просторово-часова еволюція яких з врахуванням слабоінтенсивного процесу взаємодії є задачею 2Т-моделі. Прикладами таких негомогенних систем є: 1) теплопровідність в металах з електронами та граткою як взаємодіючими підсистемами; 2) електрони та іони при теплопровідності в плазмі; 3) обмін енергією між ступенями вільності молекулярного газу; 4) теплообмін між газоподібною та твердою фазами в капілярно-пористих структурах та ін.

Найпростішим випадком є дві підсистеми в стані локальної термодинамічної рівноваги, між якими рівновага відсутня. Тоді еволюцію систем можна описати простими рівняннями параболічного типу, як у класичному локально-рівноважному випадку, однак з доданками, що описуватимуть їх взаємодію

(коефіцієнти на одиницю об'єму):

$$\begin{aligned} c_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} &= \kappa_1 \Delta T + g(T_2 - T_1) + W_1, \\ c_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} &= \kappa_2 \Delta T - g(T_2 - T_1) + W_2, \end{aligned} \quad (6.14)$$

де g – коефіцієнт теплообміну. В результаті нескладних перетворень можемо розділити температури підсистем та записати рівняння окремо для кожної з них:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_i}{\partial t} + \tau_1 \frac{\partial^2 T_i}{\partial t^2} - l_a^2 \frac{\partial}{\partial t} \Delta T_i &= a^* \Delta T_i - a_g l_g^2 \Delta \Delta T_i + \\ &+ \frac{W_1 + W_2}{c_1 + c_2} + \frac{\tau_1}{c_i} \frac{\partial W_i}{\partial t} - \frac{l_g^4}{c_i h_i^2} \Delta W_i, \quad i = 1, 2, \end{aligned} \quad (6.15)$$

де введено параметри $\tau_1 = c_1 c_2 / g(c_1 + c_2)$, $h_i^2 = \tau_1 a_i$, $a_i = \kappa_i / c_i$, $l_a^2 = h_1^2 + h_2^2$, $l_g^2 = h_1 h_2$, $a^* = (\kappa_1 + \kappa_2) / (c_1 + c_2)$, $a_g = l_g^2 / \tau_1$. Температурні рівняння в приведеному в (6.15) найзагальнішому формулюванні містять характерний часовий масштаб τ_1 релаксації температурної різниці між підсистемами та просторові масштаби l_a, l_g , визначені через характерні глибини h_1, h_2 прогріву підсистем за час τ_1 . Відповідні доданки мають бути враховані, якщо дані масштаби порівняні з характерними просторово-часовими масштабами L та Δt процесу теплопередачі. При цьому, як і у випадку нехтування нелокальністю, отримуватимуться рівняння параболічного типу з нескінченною швидкістю поширення теплового збурення. Однак, якщо характерна швидкість поширення збурення $v_T \sim l / \tau_{loc}$ порівняна з характерною швидкістю процесу (руху теплового джерела, рух ізотерм тощо), динаміка теплопереносу описуватиметься рівнянням гіперболічного типу:

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} + \tau_1 \frac{\partial^2 T_i}{\partial t^2} = a^* \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} + \frac{W_1 + W_2}{c_1 + c_2} + \tau_1 \frac{\partial W_i}{\partial t} \frac{1}{c_i}. \quad (6.16)$$

Тут відсутні доданки, що описують просторову нелокальність, часовий параметр τ_1 характеризує інерційність системи по відношенню до теплового збурення, що поширюватиметься в такому випадку зі скінченною швидкістю

$$v_{T,1} = \left(\frac{a^*}{\tau_1} \right)^{1/2} = \left[\frac{(\kappa_1 + \kappa_2)g}{c_1 c_2} \right]^{1/2}. \quad (6.17)$$

Практично важливим є випадок, коли теплопровідністю та виділенням теплової енергії в одній з підсистем можна знехтувати ($\kappa_1 = 0$, $W_1 = 0$). Тоді, в одновимірному випадку рівняння теплопровідності (6.15) матимуть наступний вигляд:

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} + \tau_1 \frac{\partial^2 T_i}{\partial t^2} - l^2 \frac{\partial^3 T_i}{\partial t \partial x^2} \Delta = a^* \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} + \frac{W}{c_1 + c_2} + \delta_{i2} \frac{\tau_1}{c_i} \frac{\partial W}{\partial t}, \quad i = 1, 2. \quad (6.18)$$

Потік тепла при цьому задовольнятиме нелокальне рівняння:

$$\vec{J}_q + \tau_1 \frac{\partial \vec{J}_q}{\partial t} = -\kappa \frac{\partial \bar{T}}{\partial x} - l^2 \frac{\partial^2 \vec{J}_q}{\partial x^2}, \quad (6.19)$$

де $\bar{T} = (c_1 T_1 + c_2 T_2)/(c_1 + c_2)$ – середня температура, що разом із рівнянням теплового балансу, записаного для середньої температури, даватимуть рівняння, аналогічне (6.18). Рівняння (6.19), як видно, співпадає з (6.11) отриманим в РНТ-моделі з (6.4) при врахуванні просторової нелокальності, що демонструє якісну схожість між моделями.

Розглянемо також випадок, коли одна з підсистем набагато швидше переходить в стан локальної термодинамічної рівноваги. Тобто лише одна з двох підсистем знаходиться в стані локальної термодинамічної рівноваги, в той час як інша переходить в нього за характерний час релаксації τ_2 . Тоді система рівнянь (6.14) матиме наступний, узагальнений у порівнянні з (6.14), вигляд ($W_i = 0$):

$$c_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = g(T_2 - T_1), \quad (6.20)$$

$$c_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} + \tau_2 c_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial t^2} = \kappa \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + g(T_1 - T_2), \quad (6.21)$$

Виключивши з системи рівнянь (6.20), (6.21) температури першої, а потім другої підсистеми, отримаємо рівняння для кожної температури окремо:

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} + \tau_1 \left(1 + \frac{\tau_2 g}{c_2}\right) \frac{\partial^2 T_i}{\partial t^2} + \tau_1 \tau_2 \frac{\partial^3 T_i}{\partial t^3} = a^* \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} + l^2 \frac{\partial^3 T_i}{\partial t \partial x^2}, \quad i = 1, 2. \quad (6.22)$$

Дане рівняння гіперболічного типу описує поширення теплового збурення з скінченною швидкістю $v_{T,2} = (a_2/\tau_2)^{1/2}$ та містить два часових τ_1, τ_2 та один

просторовий l параметри локальності, співвідношення між якими та макропараметрами $L, \Delta t$ процесу теплопереносу визначатиме особливості перебігу процесу та тип рівняння, що його описуватиме. Зокрема: 1) при $L \gg l, \Delta t \gg \tau_1$

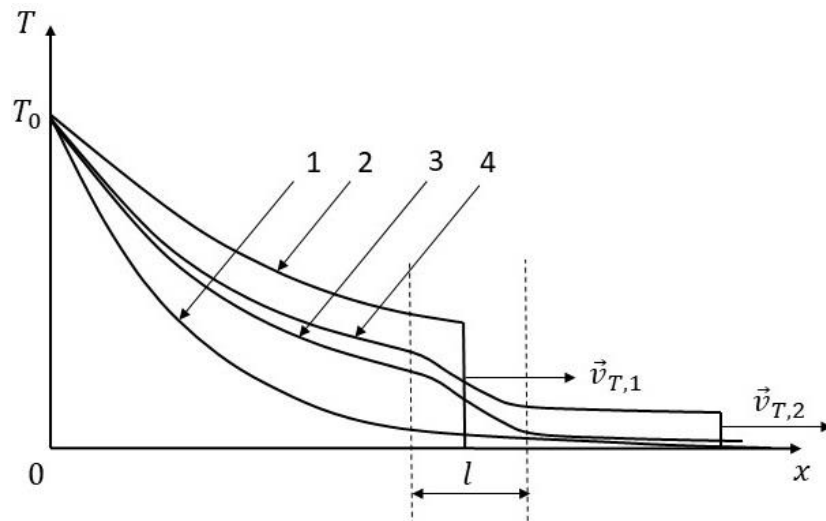


Рис. 6.1. Вигляди температурного фронту в 2Т-моделі в різних наближеннях: 1) локально-рівноважне; 2) локально-нерівноважне з часовою нелокальністю; 3) локально-нерівноважне з просторово-часовою нелокальністю в одній з підсистем; 4) локально-нерівноважне з просторово-часовою нелокальністю у всій системі

маємо випадок локально-рівноважних підсистем з миттєвим поширення теплового збурення в системі; 2) при $L \gg l, \Delta t \sim \tau_1$ маємо рівняння гіперболічного типу з скінченною швидкістю $v_{T,1} = (a^*/\tau_1)^{1/2}$ поширення різкого температурного фронту; 3) при $L \sim l, \Delta t \sim \tau_1$ рівняння (6.22) переходить в (6.18) параболічного типу з нескінченною швидкістю поширення збурення, при чому згладжена область фронту поширюється з тією ж швидкістю $v_{T,1}$; 4) врахування всіх просторово-часових параметрів нелокальності в (6.22) породжує ще один фронт, що поширюється з більшою швидкістю $v_{T,2}$ та описує релаксацію підсистеми 2 до локальної рівноваги, в той час як $v_{T,1} < v_{T,2}$ описує релаксацію температурної різниці між підсистемами (див. рис. 6.1). Прикладом останнього випадку є поширення теплової хвилі з швидкістю близькою до швидкості Фермі в металі

внаслідок опромінення його поверхні надкороткими лазерними імпульсами.

Зазначимо, що характерні просторово-часові масштаби процесів переносу залежать як від внутрішніх характеристик системи, так і від межових та початкових умов. Характерні часи релаксації та просторові масштаби нелокальності ж є виключно внутрішніми характеристиками системи. Врахування тих чи інших параметрів нелокальності визначається постановкою задачі та ступенем відхилення досліджуваної системи від стану локальної рівноваги. Приведені тут моделі не вичерпують всі можливі наближення, однак демонструють вплив локально-нерівноважних ефектів на перебіг нерівноважних процесів, зокрема, при поширенні надшвидких хвиль в активних середовищах (хвилі горіння, плавлення, переключення надпровідник-метал тощо).

Запитання та завдання

1. В яких випадках наближення локальної термодинамічної рівноваги незастосовне? Які фізичні протиріччя воно викликає?
2. Приведіть основні положення моделі розширеної нерівноважної термодинаміки. Опишіть рівняння Макселла-Катанео в порівнянні з класичними рівняннями нерівноважних процесів в локально-рівноважному наближенні, та їх наслідки.
3. Отримати рівняння (6.10) та вказати, якими будуть його розв'язки. Яким буде відповідний процес поширення теплового збурення? Як на цей процес впливає врахування параметрів просторової нелокальності в (6.11)? Які експериментальні підтвердження РНТ-моделі?
4. Поясніть основні положення двотемпературної моделі. Наведіть приклади подібних фізичних систем. Які відмінності отриманих рівнянь теплопровідності у 2Т-моделі від класичного випадку?
Описати 2Т-модель у випадку локальної нерівноважності однієї з підсистем. Як впливатимуть параметри просторово-часової нелокальності на характер процесу теплопровідності у 2Т-системах? Привести експериментальний приклад.

Список використаної літератури

1. Федорченко, А. М. Теоретична фізика. Т. 2. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика. К.: Вища школа.-1993.-415 с (1993).
2. Гаврюшенко Д.А., Булавін Л.А., Сисоєв В.М. Термодинаміка. Навч. посібник для студентів фізичного факультету. – К.: ВЦ “Київський університет”, 2004. –150 с.
3. Landau, Lev Davidovich, and Evgenii Mikhailovich Lifshitz. Statistical Physics: Volume 5. Vol. 5. Elsevier, 2013.
4. Kondepudi, Dilip, and Ilya Prigogine. Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures. John Wiley & Sons, 2014.
5. Prigogine, Ilya (1961). Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes (Second ed.). New York.
6. De Groot, Sybren Ruurds, and Peter Mazur. Non-equilibrium Thermodynamics: By SR de Groot and P. Mazur. North-Holland Publishing Company, 1963.
7. Булавін, Л. А., Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сисоєв. Нерівноважна термодинаміка. Навч. посібник для студентів фізичного факультету КНУ ім. Тараса Шевченка, 2014. –30 с.
8. Ruggeri, T. "Extended thermodynamics." Springer Tracts in Nat. Phil 37 (1993).
9. Jou D, Casas-Vázquez J, Lebon G (2010), Extended Irreversible Thermodynamics, 4th edition.
10. Ebeling, V. (1979) The Formation of Structures during Irreversible Processes. Mir, Moscow.
11. Klimontovich, Yu L. Statistical theory of open systems: Volume 1: A unified approach to kinetic description of processes in active systems. Vol. 67. Springer Science & Business Media, 2012.
12. Сугаков В. Й. Основи синергетики. - Київ: Обереги, 2001. - 287 с.
13. Ivanova, V. S., Balankin, A. S., Bunin, I. Z., & Oksogoev, A. A. (1994). Synergetics and fractals in materials science.

14. Onsager, L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes. I. Physical review, 37(4), 405.
15. Casimir, H. B. G. (1945). On Onsager's principle of microscopic reversibility. Reviews of Modern Physics, 17(2-3), 343.
16. Miller, Donald G. (1960). Thermodynamics of Irreversible Processes. The Experimental Verification of the Onsager Reciprocal Relations. Chemical Reviews. American Chemical Society (ACS). 60 (1): 15–37.
17. Gyarmati, I. (1970). Non-equilibrium thermodynamics (Vol. 184). Berlin: Springer.
18. Haase, R. (1990) Thermodynamics of Irreversible Processes, Dover, 1990.
19. Cattaneo, C. R. (1958). "Sur une forme de l'équation de la chaleur éliminant le paradoxe d'une propagation instantanée". Comptes Rendus. 247 (4): 431.
20. Sobolev S L "Local non-equilibrium transport models" Phys. Usp. 40 1043–1053 (1997).
21. Nettleton R E, Sobolev S L J. Non-Equilib. Thermodyn. 20, 205(1995); 20, 297 (1995); 21, 1 (1996).