

Глава 1

Фундаментальные принципы неравновесной термодинамики

В этой главе описывается, что понимается под *термодинамической системой* и формулируются основные принципы *неравновесной термодинамики*, необходимые для описания сложных систем. Последнее оказалось далеко не тривиальным делом, поскольку по оценке авторитетных знатоков неравновесной термодинамики (Maugin and Muschik, 1994, p. 219), до сих пор 'нет формального согласия по поводу того, как следует формулировать термодинамику неравновесия'. Подтверждение этой оценки может быть также найдено в других работах, например, можно прочитать в статье (Mesquita et al., 1999): '... термодинамика необратимых процессов еще не достигла феноменологической формулировки и методологии, которую можно считать удовлетворительной'. Далее, в этой главе представлена попытка последовательной формулировки принципов, в основу которой положено использование внутренних переменных для фиксации неравновесного состояния термодинамической системы. Это приводит к обоснованию и некоторому уточнению известных (см., например, Базаров, 1991) соотношений неравновесной термодинамики, что уже обсуждалось однажды (Pokrovskii, 2005). Заметим, что использование внутренних переменных есть универсальный метод рассмотрения неравновесных ситуаций, а не является какой-то особой "термодинамикой с внутренними переменными".

1.1 Состав термодинамической системы

Определить *термодинамическую систему* – это, прежде всего, определить некоторую часть вещества или материи, на которой сосредоточено наше внимание. Эта часть не должна быть слишком маленькой. Более того, при макроскопическом описании системы, мы предполагаем, что система состоит из многих составляющих.¹ Принимая предположение об атомарном строении вещества, мы можем сказать, что имеется много частиц (молекул) в термодинамической системе, что позволяет выделенной части материи принимать некоторую сложную организацию на макроуровне.

Термодинамическая система рассматривается как собрание молекул различных химических веществ, количество и некоторые характеристики которых предполагаются известными. Например, могут быть известны числа молекул (числа молей) различных веществ

$$N_1, N_2, \dots, N_K. \quad (1.1)$$

При эквивалентном описании задаются концентрации веществ

$$c_1 = \frac{N_1}{N}, c_2 = \frac{N_2}{N}, \dots, c_N = \frac{N_K}{N}, \quad N = \sum_{j=1}^K N_j,$$

где N - общее количество молекул в системе.

Всё внешнее по отношению к выделенной части материи называют *средой* или *окружающей средой* (термостат), так что можно определить некоторые *границы* термодинамической системы, которые могут быть, вообще говоря, топологически сложными. Границы фиксируются набором

¹Для иллюстрации можно рассмотреть некоторый объём воды. С древних времен известно (), что свойства воды не изменяются, если данный объём разделить на две части. Любой из этих двух объёмов может быть также разделен на две части, в то время как вода остается водой. Мы можем признать свойства воды в каждом разделении, но вопросе возникает: как долго можно продолжить процесс деления? Философы древней Греции верили, что деление не может длиться неопределенно долго. В конечном счете, мы можем добраться до неделимой частицы названной атомом (*ατομος* - не способным быть разрезанным, неделимым), до последней части объема, которая все ещё имеет свойства воды. Это древняя гипотеза об атомном строении материи. По истечении многих столетий мы знаем, например, что стакан воды содержит приблизительно $6 \cdot 10^{24}$ молекул воды H_2O и это количество (приблизительно 180 г) может быть разделен надвое 82 или, возможно, 83 раза, чтобы достигнуть предела деления.

переменных (в простейшем случае – это объём системы), и можно говорить об определённой термодинамической системе, если известен набор параметров, выделяющих систему из окружающей среды.

Итак, мы концентрируем свое внимание на собрании частиц, которые в своей совокупности рассматриваются как *термодинамическая система*. Предполагается, что в принципе возможно детальное микроскопическое описание объекта, как системы отдельных взаимодействующих частиц, движущихся в некотором силовом поле, хотя при формулировке макроскопических принципов нет необходимости конкретизировать микроскопическое описание.² Задачей термодинамики является создание методов описания поведения совокупности многих частиц с помощью переменных, которые обращаются к крупномасштабным (макроскопическим) свойствам системы.

1.1.1 *Изменение энергии при изменении состава*

Как система, внутренне подчиняющаяся законам классической или квантовой механики, термодинамическая система характеризуется некоторым значением *энергии* и это понятие остается важнейшим понятием при формулировке термодинамики, хотя термодинамическая система может и не иметь определенного значения энергии; только изолированная система является исключением. В общем случае, термодинамическая система является объектом различных влияний окружающей среды, что вызывает изменение самой термодинамической системы, причём значение *энергии* также, вообще говоря, меняется.

Химический состав системы может изменяться вследствие внутренних химических реакций или потоков веществ из окружающей среды. В любом случае эти изменения приводят к изменению энергии системы, что может быть записано, следуя Гиббсу (Gibbs, 1875) как

$$\Delta G = \sum_{j=1}^K \mu_j \Delta N_j, \quad (1.2)$$

где μ_j – изменение энергии рассматриваемой системы при добавлении одной молекулы вещества, отмеченного индексом j , – величина называемая *химическим потенциалом* вещества j в рассматриваемой термодинамической

²Микроскопическая спецификация системы доступна только в принципе, поскольку число частиц в системе является очень большим, и используется при введении статистического описания термодинамической системы. См., например, главу 11.

системе. Химические потенциалы введены уравнением (1.2) как интенсивные количества, так что они зависят от концентраций $c_j = N_j/N$, как от отношений экстенсивных величин

$$\mu_j = \mu_j(c_1, c_2, \dots, c_N). \quad (1.3)$$

Энергия, приобретаемая системой при добавлении вещества, зависит, очевидно, от условий, при которых процесс происходит, и потому химические потенциалы зависят также, кроме концентраций, от других характеристик термодинамической системы, которые будут обсуждаться в последующих разделах.

1.1.2 Эмпирическое условие равновесия

Рассмотрим систему, состоящую из двух смежных подсистем с различным содержанием веществ и находящуюся в таком состоянии продолжительное время. Если подсистемы разделены непроницаемой для веществ перегородкой, то никаких изменений в системе и подсистемах не наблюдается. При удалении перегородки может происходить изменение концентрации веществ в подсистемах, при этом, если составная система в целом изолирована, полная энергия системы и число частиц в ней не меняется, что означает, что для составной системы, как бы ни изменялись числа частиц в подсистемах, выполняется следующее отношение

$$\Delta G^{(1)} + \Delta G^{(2)} = \sum_{i=1}^N (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}) \Delta N_i^{(1)} = 0. \quad (1.4)$$

Записанное соотношение не может быть основанием для утверждения о равенстве химических потенциалов в подсистемах при равновесии, поскольку мы не знаем происходит ли изменение концентрации в подсистемах.

Тем не менее, согласно наблюдениям, если перегородка становится проницаемой для веществ, начинается процесс выравнивания состава до тех пор, пока концентрации веществ оказываются равными во всех точках системы – как говорят, система приходит к равновесию. Пока мы не сформулировали принципа, из которого бы следовало, что поток вещества направляется от системы с более высокой концентрацией к системе с более низкой концентрацией, мы принимаем это как эмпирический факт. Равенство концентраций – условие равновесия двух систем или частей единственной системы. При этом химические потенциалы в различных

частях системы также оказываются равными. Это – описание эмпирических фактов, которые не могут быть выведены из какого либо принципа, так что вышеупомянутое утверждение следует считать *принципом термодинамики*.³

1.1.3 Открытость и закрытость системы

Состояние термодинамической системы подвержено, вообще говоря, влиянию окружающей среды постольку, поскольку это допускают границы системы.

Систему называют *закрытой*, если границы непроницаемы для вещества: нет никаких потоков веществ в систему или из системы, и состав закрытой системы может только измениться из-за внутренних химических реакций. Если же состав неизменен, то во многих случаях нет никакой необходимости рассматривать числа частиц как специальные переменные.

В альтернативном случае границы системы могут быть проницаемыми для частиц веществ – в этом случае систему называют *открытой*. Состав открытой системы может изменяться не только вследствие химических реакций, но вследствие потоков веществ в систему или из системы, так что можно описывать рост или деградацию системы. Открытая система не имеет определенного количества молекул; концентрации веществ могут изменяться в определенных пределах, которые определены условиями существования термодинамической системы непосредственно. Что в этом случае позволяет нам утверждать, что мы рассматриваем одну и ту же систему? По-видимому, имеются некоторые дополнительные характеристики системы, которые должны сохраняться постоянными для того, чтобы можно было рассматривать меняющееся собрание молекул как последовательные изменения той же самой термодинамической системы. Введение понятия открытых систем позволяет рассматривать с термодинамической точки зрения изменяющиеся системы: биологические клетки, биологические организмы, искусственную окружающую среду и так далее.

³Заметим, что при ином изложении (см., например, Ландау и Лифшиц, 1976), равенство химических потенциалов в равновесии могло бы следовать из некоторых исходных предположений. "Трудности термодинамики связаны именно с тем, что каждый может подойти к задаче с того конца, с какого вздумает. Нужно только сесть и выбрать определённые переменные, а потом уж твёрдо стоять на своём, и всё станет легко и просто." (Фейнман и др., 1976, стр. 351)

1.1.4 *Потоки веществ*

Если концентрация некоторого вещества в среде отличается от концентрации вещества в открытой системе, то возникают процессы выравнивания концентрации. Возникает поток веществ через границу системы \mathbf{J}_c ; ситуацию улобно сводить к локальному рассмотрению: неравенство концентраций в близких точках системы приводит к потоку вещества от точки с более высоким значением к точке с меньшим значением концентрации, так что можно записать для потока вещества

$$\mathbf{J}_c = -D\nabla c, \quad D > 0, \quad (1.5)$$

где D коэффициент диффузии. Градиенты концентрации ∇c в различных точках представляют множество внутренних переменных, вводимых, чтобы характеризовать состояние системы.

1.2 **Температура и теплообмен**

1.2.1 *Температура*

Каждой термодинамической системе, которая является телом состоящим из многих 'частиц', может быть приписано значение некоторой величины, называемой температурой – понятие, которое в отличие от понятия энергии отсутствует в механике. Температура является интенсивной характеристикой большого собрания частиц. Это означает, что температура, например, некоторого объема жидкости не является суммой температур частей, на которые может быть поделен изучаемый объем. Рассмотрение идеализированных ситуаций равновесия демонстрирует, что для всех тел может быть введена (см., например, Леонтович, 1983, часть 1, §7) универсальная температура T с абсолютной термодинамической шкалой температуры (см., например, Леонтович, 1983, часть 1, §19). Абсолютная температура T всегда положительна и имеет постоянное начало отсчета.

Аргументы, привлекаемые для обсуждения понятия температуры в равновесных ситуациях, не применимы для открытых систем или закрытых систем в неустановившихся ситуациях. В этих случаях ситуация оказывается более сложной, система может не иметь единого значения температуры: она может меняться от точки к точке или же быть различной для различных подсистем. Однако, понятие температуры по-прежнему оказывается фундаментальным:

вводится понятие локальной температуры,⁴ если необходимо описать изменение температуры от точки к точке, или же вводятся температуры различных элементов тела или степеней свободы (например, температура фононов может отличаться от температуры электронов в твердом теле). Понятно, что в этих случаях, кроме некоторого характерного значения температуры T , система характеризуется дополнительными величинами, например, градиентами температуры ∇T , или разностью температур двух подсистем (например, разностью температур электронов и фононов) $T(a) - T(b)$.

При формулировке термодинамической теории сложных систем необходимо постулировать существование температуры в системе понятий и аксиом термодинамики и рассматривать эту величину как эмпирическую интенсивную характеристику (переменную) состояния термодинамической системы в целом. Температура обычно измеряется в градусах но по своему соотношению с другими физическими величинами – это энергия. Чтобы опустить коэффициент перехода от градусов к энергии, удобно полагать, что температура измеряется в энергетических единицах, как это было предложено Ландау и Лифшицем (1976, стр. 52) и использовано здесь при написании всех формул.

1.2.2 Нулевой принцип термодинамики

Энергию, передаваемую от одной системы к другой исключительно из-за температурного различия между двумя системами называют *теплом*, которое может быть идентифицировано только при пересечении границы системы, и поэтому – это форма переноса энергии. Как соглашение знака, количество тепла, полученное системой считают положительным, в то время как количество тепла, отданное системой, есть отрицательная величина. Если границы замкнутой системы не позволяют обмен теплом между системой и средой, закрытую систему называют *изолированной*.

Как в разделе 1.1.2, можно рассмотреть две системы с различными температурами, T_1 и T_2 , которые объединены в составную изолированную систему. Полная энергия составной системы постоянна, так что в любом случае поток тепла от системы 1 в 2 равен оттоку тепла от системы 2 в систему 1

$$Q_{12} = -Q_{21}$$

⁴Под этим понимается температура материальной точки – малого объема системы (точка с макроскопической точки зрения), который, однако, содержит много частиц (термодинамическая система).

Как эмпирический факт принимается, что поток тепла направляется от системы с более высокой температурой к системе с более низкой температурой. Результатом процесса переноса тепла являются изменения значений температур каждой из подсистем, так что единственное значение температуры устанавливается, в конце концов, в объединенной системе. Равенство температур – условие теплового равновесия двух систем или частей единственной системы. Это – описание эмпирических фактов, которые не могут быть выведены из кого либо принципа, так что вышеупомянутое утверждение известно как *нулевой принцип термодинамики*.⁵ Сам принцип эквивалентен постулированию существования температуры как характеристики макроскопических тел. Действительно, если тепло приходит от тела А к телу В, то $T_A > T_B$ и все макроскопические тела можно упорядочить согласно их температуре.

1.2.3 Поток тепла

Неравенство температур в различных точках вызывает поток тепла от точки с более высоким значением к точке с более низким значением температуры, так что можно записать локальные соотношения для потока тепла, например, в самой простой форме

$$\mathbf{J}_T = -\lambda \nabla T, \quad \lambda > 0 \quad (1.6)$$

1.3 Работа и энергия

Существенные изменения термодинамической системы связаны с изменением энергии системы. Если система изолирована, то, как следствие законов механики, уменьшение энергии равно *работе* системы, причём энергия является потенциальной функцией переменных описывающих состояние системы. В случаях, когда система не изолирована и допускает обмен теплом и веществом с окружением, соотношение между изменением энергии и работой оказывается более сложным и является объектом специального

⁵Заметим, что можно бы придумать некоторый принцип, из которого следовало бы равенство температур в равновесии. Так, Ландау и Лифшиц (1976, стр. 50 - 52) постулировали существование энтропии с определёнными свойствами, откуда может быть выведен нулевой принцип термодинамики. В нашем изложении существование температуры и условия переноса тепла являются первоначальными утверждениями. См. также замечание в примечании 3 на стр.5.

изучения. Учёт роли теплового взаимодействия и был основной трудностью, разрешение которой привело к современной формулировке термодинамики. В любом случае мы должны определить переменные, определяющие состояние системы. Кроме состава и температуры, макросостояние термодинамической системы фиксируется некоторыми макроскопическими переменными, набор которых устанавливается опытным путем.

1.3.1 Номенклатура переменных

Опыт изучения термодинамических систем показывает, что при неизменных внешних условиях термодинамическая система стремится к уникальному устойчивому макросостоянию, которое называется *равновесным состоянием*. Ситуация равновесия является определенной идеализацией действительности, подобной идеализированному движению тела с постоянной скоростью в механике, и в этом смысле, это – естественное состояние термодинамической системы. По определению, равновесное состояние характеризуется только температурой T и *определяющими переменными* x_1, x_2, \dots, x_n . Указанные переменные выделяют термодинамическую систему, определяют её границы.

Кроме определяющих переменных, для описания неравновесных состояний необходимы дополнительные переменные. Наряду с градиентами температуры ∇T и разностью температур подсистем $T(a) - T(b)$, примерами величин, характеризующими отклонение системы от равновесия, могут также быть градиенты концентраций ∇c_i , $i = 1, 2, \dots, K$ и локальные отклонения концентраций от равновесных значений $\Delta c_i = c_i - c_i^0$, $i = 1, 2, \dots, K$. Этими примерами не исчерпывается перечень параметров, описывающих отличные от равновесного состояния системы: в произвольном случае система в *неравновесном состоянии* характеризуется неопределённым количеством величин ξ_1, ξ_2, \dots , называемыми *внутренними переменными* и описывающими отклонение системы от равновесия. Набор внутренних переменных определяется конкретной ситуацией.⁶ В равновесной ситуации нет никаких внутренних переменных или, иначе, мы можем рассматривать, значения внутренних

⁶Быть может первым, кто использовал внутренние переменные для последовательной формулировки термодинамики, был Леонтович (1983). The first Russian edition of 'Introduction to Thermodynamics', based on his prewar- and war-time lectures, has appeared, as a separate book, in 1950. Систематическое развитие теории представлено в работе (Maugin and Muschik, 1994), где авторы интерпретируют термодинамику с внутренними переменными, как классическую термодинамику необратимых процессов с дополнительными переменными состояния и соответствующей аксиомой локального равновесия. Существует альтернативный

переменных, каков бы набор их ни был, в равновесии равны нулям.⁷ Стремление неравновесной термодинамической системы к равновесному состоянию означает стремление всех внутренних переменных к нулевым значениям.

Термодинамическая система не имеет предопределённого набора внутренних параметров; они возникают при воздействии на систему, и потому можно также отметить, что внутренние переменные в системе представляют исчезающую память о прошлых взаимодействиях системы с окружающей средой.⁸ Внутренние переменные характеризуют локальные неоднородности системы и потому могут быть также названы структурными переменными.

вариант теории, в которой не внутренние переменные, а потоки используются для описания неравновесного состояния. Такое описание, называемое "расширенной необратимой термодинамикой" (Jou et al, 2001) оказывается эквивалентным описанию с помощью внутренних переменных в стационарных случаях, поскольку в этих случаях существует алгебраическое соответствие между потоками и внутренними переменными. В общем случае такого соответствия не существует и описания оказываются не эквивалентными. Использование потоков в качестве характеристик состояния не может быть убедительно обосновано, и вариант с использованием внутренних переменных остаётся предпочтительным.

⁷Мы не включаем здесь в рассмотрение флуктуации в термодинамической системе (локальные отклонения плотности, температуры, концентрации веществ и прочих величин от равновесных нулевых значений), которые можно трактовать как огромное количество отличных от нуля неконтролируемых внутренних переменных. Вероятность отклонения флуктуаций от нулевого значения определяются простейшей формулой

$$w(\xi_1, \xi_2, \dots) = C \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i,j} S_{ij} \xi_i \xi_j \right),$$

где C постоянная нормировки. Утверждается, что соотношение для вероятности отклонения внутренних переменных от нулевых значений может быть записано как

$$w(\xi_1, \xi_2, \dots) = C \exp [\Delta S(\xi_1, \xi_2, \dots)],$$

где ΔS – разница между значениями энтропии в неравновесном и равновесном состояниях, так что матрица S_{ij} совпадает с матрицей в соотношении (1.33).

⁸Воздействие окружающей среды можно рассматривать как поток сообщений от анонимного внешнего источника к системе. Следуя Бриллюэну (Brillouin, 1956), утверждают, что существует соотношение между получаемой информацией, которую несут сообщения, и энтропией системы: количество информации равно уменьшению энтропии системы. Раздел 2.3 в главе 2 содержит обсуждение соотношения между информацией и энтропией.

1.3.2 Работа через определяющие переменные

Выражение для работы при изменении определяющих переменных x_1, x_2, \dots, x_n , которые можно рассматривать как границы между рассматриваемой системой и окружающей средой, следует записать следующим образом

$$\Delta A = \sum_{i=1}^n X_i \Delta x_i \quad (1.7)$$

где X_i , $i = 1, 2, \dots, n$ - термодинамические силы, которые зависят от переменных состояния. Символ A используется, чтобы представить работу, сделанную системой. Как соглашение знака, это количество считают положительным, в то время как работу, сделанную над системой считают отрицательной. Количество ΔA обозначает малую долю работы.

Заметим, что в самом простом случае, набор определяющих переменных сводится к единственной переменной – объему V , содержащему определенное количество вещества в газовой или жидкой фазе. В этом случае работа системы представляется в форме

$$\Delta A = p \Delta V$$

где p - внутреннее давление в системе.

1.3.3 Работа при деструктурировании системы

При изменении определяющих переменных состояние системы меняется, но изменение может происходить неконтролируемым образом. При движении, например, одной из границ объема возмущается, прежде всего, слой вещества близкий к границе; могут возникнуть неоднородности плотности. При теплопередаче количество тепла ΔQ , которое получено системой через её поверхность, первоначально не распределено однородно в системе, температуры оказываются различными в различных точках системы.

Изменение внутренних параметров также связано с работой, выполненной системой или над системой. Работа термодинамической системы, связанная с изменением внутренних переменных, может быть записана по аналогии с выражением (1.7), так что общая работа системы представляется в виде

$$\Delta A = \sum_{i=1}^n X_i \Delta x_i + \sum_i \Xi_i \Delta \xi_i \quad (1.8)$$

где X_i , $i = 1, 2, \dots, n$ и Ξ_i , $i = 1, 2, \dots$ - термодинамические силы, возникающие при изменении соответствующей переменной и зависящие, вообще говоря, от всех переменных состояния.

1.3.4 Второй принцип термодинамики

Работу по изменению внутренних переменных следует рассматривать как существенный элемент описания. Внутренние переменные могут быть возбуждены при внешних воздействиях, но система не может выполнить никакой положительной работы через внутренние переменные, что означает

$$\sum_i \Xi_i \Delta \xi_i \leq 0 \quad (1.9)$$

Этим утверждением вводится невозможность обращения эволюции термодинамической системы во времени. Утверждение можно рассматривать как формулировку *второго принципа термодинамики*, которая совершенно эквивалентна известной формулировке принципа в терминах энтропии (см. раздел 1.6.3).

1.3.5 Закон преобразования и сохранения энергии

Тепло, поступающее в термодинамическую систему, и работа, производимая системой, являются характеристиками *процесса* перехода системы от одного состояния к другому,⁹ сопровождающегося изменением температуры T и термодинамических переменных x_1, x_2, \dots, x_n ; ξ_1, ξ_2, \dots . Одновременно изменяется энергия, как характеристика термодинамической системы, и для того, чтобы определить эту величину как функцию состояния, то есть функцию перечисленных выше переменных, следует рассмотреть баланс изменения энергии при изменении термодинамических переменных состояния.

⁹Если процесс перехода термодинамической системы от одного макросостояния к другому происходит таким медленным способом, что все характерные времена процессов $t \gg \tau_i$, определяющие переменные фактически имеют равновесные значения, а внутренние переменные – нулевые значения, и процесс называется *обратимым*. В противном случае, некоторые из времен релаксации оказываются большими чем характерное время процесса, который, в этом случае, называют *необратимым*. В этом случае некоторые из внутренних переменных оказываются возбужденными и должны быть включены в описание неявно или явно. Далее мы рассматриваем, вообще говоря, неравновесные состояния и необратимые процессы, что специально нигде не оговаривается.

Изменение энергии системы связано с взаимодействием между системой и окружением. Поступающая энергия, которая является суммой определённых ранее трёх слагаемых $\Delta Q - \Delta A + \Delta G$ – суммой тепла, входящего в систему, работы над системой и энергии, полученной системой вследствие изменения химического состава вещества¹⁰, обеспечивает увеличение внутренней энергии ΔE и работу по структуризации системы

$$\Delta Q - \Delta A + \Delta G = \Delta E + \sum_i \Xi_i \Delta \xi_i$$

С использованием определений (1.2) и (1.8), закон сохранения энергии записываем в форме

$$\Delta E = \Delta Q - \sum_{i=1}^n X_i \Delta x_i - \sum_i \Xi_i \Delta \xi_i + \sum_{j=1}^N \mu_j \Delta N_j \quad (1.10)$$

Эта форма *первого принципа термодинамики* принимает во внимание наличие внутренних переменных и процессов с ними связанных и определяет внутреннюю термодинамическую энергию E . Альтернативная форма закона сохранения

$$\Delta U = \Delta Q - \sum_{i=1}^n X_i \Delta x_i + \sum_{j=1}^N \mu_j \Delta N_j \quad (1.11)$$

определяет полную энергию системы U , которая включает потенциальную энергию, связанную с внутренними переменными. Очевидно, что изменения двух величин связаны соотношением

$$\Delta U = \Delta E + \sum_i \Xi_i \Delta \xi_i, \quad (1.12)$$

а сами величины совпадают в равновесной термодинамике, где предполагается, что процессы происходят настолько медленно, что процессами структуризации

¹⁰То, что энергия является мерой эквивалентности различных макроскопических явлений, было установлено экспериментально. Паровые двигатели Newcomen (с 1712) и Ватта (с 1774) продемонстрировали, что тепло выполняет механическую работу. С другой стороны, работа производит тепло. Исторически самый важный эксперимент, иллюстрирующий преобразование работы в тепло был выполнен в Мюнхене графом Rumford (1798): он заставил воду кипеть, когда рассверливался ствол орудия. Известные эксперименты Джоуля (1843) приводили к выводу, что тепло и работа являются эквивалентными в некотором смысле. Механическая работа и тепло взаимозаменяемы, то есть, тепло может быть преобразована в механическую работу как в паровом двигателе, или механическая работа может быть преобразована в тепло, что происходит, например, при сверлении ствола пушки.

можно пренебречь. При описании необратимых процессов, когда наличие внутренних процессов является существенным и, в ряде случаев, определяющим саму суть термодинамической системы, мы должны различать полную энергию системы U и внутреннюю энергию системы E .¹¹ Учет процессов перераспределения энергии вследствие изменения внутренних переменных позволяет определить термодинамическую внутреннюю энергию в форме полностью деградированной энергии.

Закон сохранения энергии в форме соотношения (1.10) или (1.11) записан для общего случая, когда есть обмены веществом и энергией в форме тепла между системой и средой, то есть, для открытых систем. Форма записи (1.10), в отличие от соотношения (1.11), включает явное описание возможного перехода потенциальной энергии внутренних переменных во внутреннюю энергию системы. Для системы с постоянным составом – закрытой системы, когда нет ни химических реакции в системе, ни потоков веществ в систему или из системы, последнее слагаемое в (1.10) исчезает. В случае изолированной системы, когда нет ни работы, ни потоков тепла и веществ, внутренняя тепловая энергия изменяется только вследствие изменений внутренних переменных

$$\Delta E = - \sum_i \Xi_i \Delta \xi_i.$$

Изменение внутренней энергии изолированной системы, в силу уравнений (1.9) и (1.12), всегда неотрицательно

$$\Delta E \geq 0.$$

Это количество энергии переходит в тепловую форму при релаксации возбужденных внутренних переменных, которые можно рассматривать как память о прошлых внешних влияниях. Заметим, что полная энергия U изолированной системы, которая является суммой термодинамической внутренней тепловой энергии E и потенциальной энергии возбужденных

¹¹В классической термодинамике и в теориях, которые не используют внутренние переменные для описания неравновесного состояния системы (Groot and Mazur, 1962; Prigogene, 1961), нет выбора, и полная энергия называется внутренней энергией. Однако и в теориях, использующих внутренние переменные (Maugin and Muschik, 1994), сохраняется определение внутренней энергии, как полной энергии, включающей потенциальную энергию внутренних переменных, что, на наш взгляд, затрудняет определить должным образом роль внутренних переменных при описании неравновесных процессов.

внутренних переменных, не изменяется, конечно, в соответствии с законом сохранения энергии. Естественно, что, если внутренние переменные учитываются, процессы перераспределения энергии, вследствие работы по структуризации и деструктуризации, должны быть также приняты во внимание.

В качестве примера укажем, что потенциал возбуждения возникает в случае, когда составляются вместе две равновесные системы с различными значениями температур. Полная энергия объединенной системы не изменяется в течение процесса, однако значение внутренней энергии системы при переходе к равновесному состоянию может только увеличиться

$$E_1(T_1) + E_2(T_2) \leq E_{1+2}(T),$$

где значение T может быть вычислено из условия сохранения полной энергии.

1.4 Характеристические функции

Работу, совершаемую термодинамической системой, удобно связать с изменением значения характеристической, или потенциальной функции системы. Существуют различные способы введения термодинамических характеристических функций. При аксиоматическом подходе удобно начать с постулирования существования свободной энергии как функции температуры, но здесь мы предпочитаем начать рассмотрение с определения внутренней энергии.

1.4.1 Внутренняя энергия

Закон превращения и сохранения энергии, представленный соотношением (1.10), определяет изменение внутренней энергии E термодинамической системы как следствие внешних и внутренних влияний, но это соотношение не определяет энергию как функцию состояния. Трудность в том, что теплота, поступающая в систему, ΔQ в записанном уравнении, не является дифференциалом какой либо характеристики системы. Во времена становления науки о теплоте предполагалось, что поток тепла является потоком особой субстанции – флогистона, который содержится в термодинамической системе, может втекать в него и вытекать. Однако выяснилось, что тепло Q не может быть аргументом функции состояния, эта величина не является характеристикой системы, это не энергия, содержащаяся в системе и не свойство системы. Флогистона не обнаружили, а проблема, как хорошо

известно, была решена, введением такой переменной, названной энтропией S , что полный дифференциал внутренней энергии может быть записан при обратимом процессе как

$$dE = T dS - \sum_{i=1}^n X_i dx_i. \quad (1.13)$$

Термодинамические силы в этом соотношении определены как частные производные внутренней энергии

$$X_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i}, \quad \text{at } S = \text{const.}$$

При обобщении соотношения (1.13) нам следует задуматься об интерпретации внутренней энергии и энтропии для неравновесных состояний. В любом случае должны выполняться балансовые соотношения (1.10) и (1.11), определяющие внутреннюю и полную энергию системы. Напомним, что при обратимых процессах нет никаких различий между полной энергией системы U и внутренней тепловой энергией E , но обобщение может быть выполнено различным образом. Будучи заинтересованными в явном присутствии внутренних переменных в описании, мы обращаемся к соотношению (1.10). Поскольку внутренняя энергия E не зависит от внутренних переменных, то для необратимых процессов остаётся справедливым соотношение (1.13), а энтропия S определяется соотношением

$$T dS = \Delta Q - \sum_i \Xi_i \Delta \xi_i + \sum_{j=1}^K \mu_j \Delta N_j. \quad (1.14)$$

Это фундаментальное уравнение обобщает определение энтропии в общем случае и демонстрирует, что разнообразные воздействия на систему приводят к изменению одной универсальной величины – энтропии.¹² Напомним, что ΔQ и ΔN_j представляет потоки тепла и веществ через границы системы, $\Delta \xi_i$ – изменение внутренней переменной.

При обратимых процессах слагаемое с внутренними переменными в уравнениях (1.14) исчезает, так что соотношения (1.13) и (1.14) представляют стандартное определение изменений энергии и энтропии термодинамической

¹²Заметим, что уравнение (1.14) представляет обобщение уравнения для изменения энтропии, записанного Пригожиным (Prigogine, 1961, уравнение 3.52) для систем с химическими реакциями. См также Kondepudi, Prigogine (1999).

системы. Явное использование внутренних переменных позволяет приблизиться к более последовательному описанию необратимых процессов. Одно из преимуществ определения (1.14) – возможность явного включения внутренних переменных в структуру неравновесной термодинамики, таким образом, включая наше знание о внутренних процессах в макроскопическое описание. Набор внутренних переменных и выбор приближения является определенным для каждой физической ситуации.

Заметим, что указанное определение энтропии соответствует традиционному пониманию энтропии. Действительно, из соотношения (1.14) следует, что для необратимых процессов увеличение энтропии системы больше, чем энтропия, притекающая в систему с теплом и веществом

$$T dS \geq \Delta Q + \sum_{j=1}^K \mu_j \Delta N_j.$$

Для того чтобы компенсировать недостаток, было изобретено внутреннее производство энтропии, представленное в соотношении (1.14) средним слагаемым справа.

Полный дифференциал термодинамической внутренней энергии системы, как для обратимых, так и для необратимых процессов, может быть написан в форме (1.13), так что термодинамическую внутреннюю энергию системы в любом случае следует рассматривать как функцию энтропии S и определяющих переменных

$$E = E(S, x_1, x_2, \dots, x_n).$$

По определению, термодинамическая внутренняя энергия системы не зависит от внутренних переменных явным образом.

1.4.2 Энтропия

Новая переменная – энтропия S введена для того, чтобы определить внутреннюю энергию как функцию состояния. Рассматривая энергию системы как функцию энтропии и макроскопических переменных, мы обеспечиваем макроскопическое описание термодинамической системы. Полное производство энтропии в системе dS , определённое формулой (1.14), разбивается, по Пригожину (Prigogine, 1961), на два компонента

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (1.15)$$

Изменение энтропии, вызванное потоками

Составляющая $d_e S$ изменения энтропии системы связана с потоками тепла и веществ через границы в систему или из системы

$$d_e S = \frac{1}{T} \left(\Delta Q + \sum_{j=1}^N \mu_j \Delta N_j \right) \quad (1.16)$$

где N_j – число молекул вещества j в системе, μ_j – химический потенциал. Количество $d_e S$ может быть и положительным (прирост тепла и химической энергии веществ в системе) и отрицательным (поток тепла и/или энергии веществ из системы). Для *изолированной* системы, когда нет ни потоков тепла, ни потоков веществ между системой и средой, $d_e S = 0$.

Потоки тепла и веществ в систему или из системы появляются при отсутствии равновесия между системой и окружением. В качестве характерных величин фиксируются реальные потоки тепла и/или веществ через границы системы. Конкретный вид потоков в термодинамическую систему определяется рассматриваемой задачей, но, в любом случае, можно определить эмпирически набор потоков J_1, J_2, \dots, J_r , которые предполагаются заданными.

Выражение (1.16) для изменения энтропии системы, вызванного внешними потоками удобно использовать в стандартной форме

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r K_j J_j, \quad (1.17)$$

где величины K_j является характеристикой системы, то есть функциями температуры, определяющих переменных, а также внутренних переменных. Величина (1.17) может быть как положительной, так и отрицательной.

Производство энтропии

Часть изменения энтропии системы $d_i S$ связана с изменениями внутренних переменных в пределах системы

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_j \Xi_j \Delta \xi_j, \quad d_i S \geq 0. \quad (1.18)$$

При процессе перехода от одного макроскопического состояния к другому некоторые внутренние переменные, которые заранее не определены и число которых неизвестно, оказываются возбуждёнными и затем релаксируют

по внутренним законам. В силу уравнения (1.9), величина $d_i S$ может только быть неотрицательной, и это утверждение является *стандартным выражением второго закона термодинамики*. В обратимых процессах, когда процесс происходит таким медленным способом (характерное время процесса $t \gg \tau_i$), что все внутренние переменные фактически имеют их равновесные значения, внутреннее производство энтропии равно нулю, $d_i S = 0$.

Из выражения (1.18) следует выражение для *производства энтропии*

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_j \Xi_j \frac{d\xi_j}{dt}, \quad \frac{d_i S}{dt} \geq 0, \quad (1.19)$$

которое связано с изменением внутренних переменных. Энтропия возрастает при релаксации внутренних переменных в системе, так что производство энтропии является признаком наличия внутренних переменных, то есть признаком внутренней сложности архитектуры системы.

Энтропия как функция внутренних переменных

Термодинамические системы в неравновесном состоянии характеризуются набором внутренних переменных, которые в своей совокупности описывают структуру системы. При определении энтропии можно рассмотреть случай, когда система не совершает работы, и внешние потоки отсутствуют, так что изменение энтропии связано с изменениями внутренних переменных и, согласно записанным выше соотношениям, может быть выражена как

$$dS = -\frac{1}{T} \sum_j \Xi_j d\xi_j \geq 0. \quad (1.20)$$

В силу определения полного дифференциала энтропии (1.14), выражение для термодинамических сил определяется в виде

$$\Xi_j = -T \frac{\partial S}{\partial \xi_j}$$

и, таким образом, правая часть выражения (1.20) представляет полный дифференциал энтропии как функции внутренних переменных.

Чтобы определить энтропию как функцию внутренних переменных, можно рассмотреть процесс изменения системы от неравновесного состояния с фиксированными значениями переменных $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s$ к равновесному

состоянию. Если энтропия S , как мы убедились, является функцией состояния, результат не зависит от пути перехода, и мы можем найти разницу между значениями энтропии в равновесном и неравновесном состояниях. Результат может быть символически записан как

$$S(T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) - S(T, \mathbf{x}, 0) = -\frac{1}{T} \int_0^{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s} \sum_j \Xi_j d\xi_j \leq 0. \quad (1.21)$$

Соотношение (1.21) можно рассматривать как определение энтропии неравновесного состояния термодинамической системы. Это определение применимо к любым системам, в том числе и к открытым системам в ситуациях, далеких от равновесия. Можно предположить, что термодинамические силы Ξ_j , известны как функции внутренних переменных $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s$, так что существование энтропии как функции внутренних переменных связано с возможностью вычисления выражения (1.21). Хорошо известно (), что только при определённом выборе функций $\Xi_j(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s)$ возможно определение функции $S(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s)$, однако в силу определения термодинамических сил такая операция всегда возможна.

Можно видеть, что значение энтропии системы в неравновесном состоянии всегда меньше чем значение энтропии той же самой системы в равновесном состоянии, при предположение, что значения температуры и определяющих переменных являются теми же самыми. Примеры вычисления энтропии для некоторых простейших сложных систем рассмотрены в разделе 1.6.7 этой главы.

1.4.3 Химический потенциал

Внутренняя энергия и свободная энергия являются экстенсивными функциями, то есть зависят от размера системы, и потому, можно полагать, зависят от числа частиц. В традиционном изложении (см., например, Ландау и Лифшиц, 1976, § 24), следуя Гиббсу (Gibbs, 1875), явная зависимость термодинамических функций от числа частиц постулируется, так что, например, дифференциал внутренней энергии записывается в виде

$$dE = T dS - \sum_{i=1}^n X_i dx_i + \sum_{j=1}^K \mu_j dN_j. \quad (1.22)$$

Легко видеть, что это соотношение совместимо с балансовым соотношением (1.10) в случае, если дифференциал энтропии определён как

$$T dS = \Delta Q - \sum_i \Xi_i \Delta \xi_i. \quad (1.23)$$

Это означает, что, принимая определение (1.22), одновременно принимаем определение энтропии в записанном выше виде, что, впрочем, не приводит к каким либо недоразумениям при рассмотрении систем в равновесных состояниях.

Чтобы иметь возможность рассматривать более общие ситуации, например, открытые системы, определения внутренней энергии и энтропии следует принять в виде (1.13) и (1.14). В этом случае внутренняя энергия не зависит от числа частиц явно, но оказывается неявной функцией, так что химический потенциал может быть представлен как полная производная внутренней энергии по числу частиц

$$\mu_j = \frac{dE}{dN_j} = \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial N_j} = T \frac{\partial S}{\partial N_j}. \quad (1.24)$$

Частная производная внутренней энергии по энтропии определена по формуле (1.13).

1.4.4 Свободная энергия

Полная энергия системы, определённая соотношением (1.12), может играть роль некоторой потенциальной функции по отношению к внутренним переменным в ситуациях, когда энтропия системы поддерживается постоянной (в адиабатических процессах). При этом дифференциал полной энергии системы записывается в виде

$$dU = T dS - \sum_{i=1}^n X_i dx_i + \sum \Xi_i d\xi_i. \quad (1.25)$$

Потенциальная функция может быть введена также для изотермических процессов. Напомним, что температура, в отличие от теплоты, является свойством или параметром состояния, что позволяет ввести температуру T в качестве аргумента некоторой характеристической функции состояния. Для этого мы обращаемся к дифференциалу полной энергии системы и к правой стороне этого соотношения добавим выражение

$$S dT - S dT.$$

Комбинируя слагаемые, находим дифференциал новой потенциальной функции $F = U - TS$, называемой свободной энергией,

$$dF = -S dT - \sum_{i=1}^n X_i dx_i + \sum_i \Xi_i d\xi_i. \quad (1.26)$$

Термодинамические силы в этом соотношении определены как частные производные свободной энергии

$$X_i = -\frac{\partial F}{\partial x_i}, \quad \Xi_i = \frac{\partial F}{\partial \xi_i}, \quad \text{at } T = \text{const}. \quad (1.27)$$

Заметим, что термодинамические силы X_i и Ξ_i в соотношениях (1.25) и (1.26) не обязательно тождественны.

Выполненная операция – преобразование Лежандра – определяет *свободную энергию* системы, как функцию температуры, определяющих и внутренних переменных

$$F = F(T, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots)$$

Частная производная свободной энергии по температуре оказывается энтропией

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad (1.28)$$

и потому энтропия является, также как и свободная энергия, функцией температуры, определяющих и внутренних переменных.

Заметим, что можно бы провести наши рассуждения более последовательным образом и начать наши рассуждения с постулирования существования свободной энергии, как функции температуры, что является хорошо известным результатом, как в равновесной, так и в неравновесной термодинамике. Утверждение о существовании функции температуры удобно было бы выбрать в качестве постулата в наших рассуждениях, и затем перейти к определению остальных характеристических величин.¹³

¹³В связи с этим напомним ещё раз слова Фейнмана: "Трудности термодинамики связаны именно с тем, что каждый может подойти к задаче с того конца, с какого вздумает. Нужно только сесть и выбрать определенные переменные, а потом уж твёрдо стоять на своём, и всё станет легко и просто." (Фейнман и др., 1976, стр. 351)

1.4.5 Особенности термодинамических функций

С точки зрения механики макроскопические особенности поведения системы многих частиц, рассмотренные в разделах 1.1.2 и 1.2.2, представляют до сих пор загадку (Prigogene, 1980). Во всяком случае, поведение термодинамической системы не сводится к каким-либо принципам механики. Действительно, в примерах составной изолированной системы происходит выравнивание системы по концентрации и температуре при постоянной энергии системы, что означает, что полная энергия не является функцией контролирующей полностью макродинамику, В силу соотношения (1.21) контролирующей функцией, описывающую стремление термодинамической системы к равновесному состоянию, является энтропия.

В неравновесном состоянии значения некоторых из внутренних переменных $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s$ отличны от нуля и термодинамические характеристики системы являются также функциями внутренних переменных, так что можно записать для внутренней энергии, свободной энергии и энтропии

$$\begin{aligned} E(S, \mathbf{x}) &= E(S, x_1, x_2, \dots, x_n), \\ U(S, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) &= U(S, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s), \\ F(T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) &= F(T, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s), \\ S(T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) &= S(T, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s). \end{aligned}$$

В силу способа введения, эти функции и температура, независимо от наличия или отсутствия внутренних переменных, связаны универсальными соотношениями

$$F = U - TS, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad T = \frac{\partial E}{\partial S} = \frac{\partial U}{\partial S}. \quad (1.29)$$

В силу соотношения (1.21), значение энтропии системы в точке равновесия имеет максимум. Из этого факта и из определения характеристических функций системы следует, что в точке равновесия внутренняя энергия также максимальна, а полная и свободная энергия минимальна, по отношению к внутренним переменным.

В ситуациях близких к равновесию, значения внутренних переменных являются малыми, так что термодинамические функции могут быть представлены в виде разложения в ряд. Для энтропии в простейшем приближении

$$S = S_0 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} S_{ij} \xi_i \xi_j + \dots, \quad S_{ij} = - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_{T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}=0} \quad (1.30)$$

Разложение естественно не содержит членов первого порядка. В силу уравнения (1.21), значение энтропии системы в неравновесном состоянии полагается меньшим, чем значение энтропии той же самой системы в равновесном состоянии, так что матрица \mathbf{S} является неотрицательно определенной. Компоненты матрицы \mathbf{S} являются функциями температуры и определяющих переменных.

Соотношения (1.14) и (1.30) позволяют нам записать выражение для термодинамической силы около равновесного состояния. Можно видеть, что, в линейном приближении, термодинамические силы связаны линейно с внутренними переменными

$$\Xi_j = -T \frac{\partial S}{\partial \xi_j} = T S_{jk} \xi_k + \dots \quad (1.31)$$

Напомним, что в состоянии равновесия мы считаем равновесные значения внутренних переменных нулевыми, и термодинамические силы Ξ_j исчезают в равновесных ситуациях.

1.5 Динамика внутренних переменных

Очевидно, чтобы продвинуться далее, наши рассуждения должны быть дополнены уравнениями для изменения внутренних переменных. Изменение определяющих переменных и/или изменение температуры и концентрации веществ в окружающей среде выводит систему, вообще говоря, из равновесной ситуации, и для описания новой, неравновесной ситуации возникает необходимость во введении некоторых заметных¹⁴ макроскопических внутренних переменных $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s$. В качестве примера мы можем вообразить ситуацию, когда, например, температура окружения повышается, и тепло начинает проникать в термодинамическую систему. Возникают градиенты температуры, то есть в нашей интерпретации внутренние переменные. Одновременно появляются внутренние процессы: система стремится к равновесию, то есть к уменьшению значений внутренних переменных, и состояние системы определяется игрой между внешними влияниями и внутренними процессами.

¹⁴Каждая внутренняя переменная может быть представлена как сумма регулярной (некоторой средней) и случайной составляющих. Здесь рассматриваются только регулярные составляющие переменных. Обсуждение случайных составляющих, также как и флуктуаций термодинамических переменных опущено.

1.5.1 Предпочтительные состояния

Предполагаем, что внешние воздействия определены потоками тепла и веществ в систему J_1, J_2, \dots, J_s , которые заданы как функции времени. Внешние воздействия определяют текущее *предпочтительное состояние*; потоки тепла и веществ в систему определяют текущие *предпочтительные значения внутренних переменных* $\xi_1^\circ, \xi_2^\circ, \dots$ в каждый момент времени. Мы рассматриваем эти величины как переменные и предполагаем, что предпочтительное состояние определено таким способом, что $\xi_l^\circ \neq 0$ при $l = 1, 2, \dots, s$ и $\xi_l^\circ = 0$ при $l = s + 1, s + 2, \dots$, что означает, что число отличных от нуля предпочтительных переменных равно числу потоков. Скорость изменения предпочтительных переменных определена, очевидно, потоками и их производными. Трудно, возможно, невозможно сформулировать общий закон изменения предпочтительных переменных, но для случая, когда потоки постоянны, можно принять линейное выражение

$$\frac{d\xi_i^\circ}{dt} = B_{ij}J_j, \quad i = 1, 2, \dots, s. \quad (1.32)$$

Форма матрицы B_{ij} , определена выбором потоков относительно выбора внутренних переменных. При условии, что число потоков соответствует числу внутренних переменных, матрицу B_{ij} можно считать квадратной. Матрица имеет только числовые компоненты, когда 'правильный' выбор потоков в виде $J_j \sim \xi_j/\tau_j$, где τ_j - время расслабления, был сделан. Выбор внутренних переменных и потоков сводит матрицу B_{ij} к единичной матрице, что мы принимаем далее.

Заметим, что отличные от нуля предпочтительные переменные можно назвать *переменными сложности* или *переменными порядка*, и система, рассматривается как *сложная система*. Число переменных сложности может быть больше чем число потоков, но удобно считать эти числа равными.

1.5.2 Эволюционное уравнение

Действительные значения всех внутренних переменных ξ_1, ξ_2, \dots отличаются от предпочтительных значений. Отклонения внутренних переменных от их текущих предпочтительных ценностей $\xi_i - \xi_i^\circ$, ($i = 1, 2, \dots, s$) определяет изменение внутренних переменных к предпочтительным значениям. Изменение внутренних переменных ξ_1, ξ_2, \dots определяется внутренними законами движения частиц термодинамической системы, так что уравнение для

изменения внутренних переменных может быть записано в общей форме

$$\frac{d(\xi_i - \xi_i^\circ)}{dt} = -R_{ij}(T, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots; \xi_1^\circ, \xi_2^\circ, \dots) (\xi_j - \xi_j^\circ),$$

$$i = 1, 2, \dots \quad (1.33)$$

Это уравнение описывает релаксацию внутренних переменных к предпочтительным значениям $\xi_1^\circ, \xi_2^\circ, \dots, \xi_s^\circ$, которые рассматриваются как переменные и, в свою очередь, определяются историей приложения потоков. Знак минус введён для того, чтобы в ситуациях близких к равновесным (при $\xi_i^\circ = 0, i = 1, 2, \dots, s$) можно было рассматривать матрицу R_{ij} положительно определённой. Во многих случаях матрица R_{ij} действительно является положительно определённой (см. примеры в разделе 1.7.6), но при рассмотрении термодинамических систем с химическими реакциями и биологическими популяциями встречаются примеры (см. разделы 3.3.1 и 5.2.2), когда матрица R_{ij} не является положительно определённой.¹⁵

В ситуациях, когда потоки отсутствуют, уравнение (1.33) сводится к релаксационному уравнению

$$\frac{d\xi_i}{dt} = -R_{ij}(T, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s) \xi_j, \quad i = 1, 2, \dots, s.$$

Заметим, что в общем случае внутренние переменные зависят от пространственных координат $\xi_i = \xi_i(t, x, y, z)$, так что уравнения для изменения внутренних переменных должны содержать также члены (опущенные здесь) для описания процессов диффузии внутренних переменных.

1.6 Установившиеся неравновесные состояния

На опыте мы наблюдаем термодинамические системы не только в состояниях близких к равновесию, но и в устойчивых неравновесных состояниях

¹⁵Напомним, что внутренние переменные $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s$ могут быть представлены в виде суммы регулярной (средней) и случайной составляющих, и соответственно, уравнения эволюции внутренних переменных должны быть записаны как стохастические уравнения со случайной силой. Уравнения (1.32) определяют только регулярную составляющую. Обсуждение случайных составляющих, также как и флуктуаций термодинамических переменных опущено. Для знакомства с математическим аппаратом стохастической нелинейной неравновесной термодинамики можно обратиться к монографии Стратоновича (1985).

далёких от равновесия. Примером такой системы является организм животного, который некоторое время находится в одном из установившихся состояний, но, в конце концов, возвращается к равновесию. Существование неравновесных установившихся состояний связано с наличием постоянных потоков вещества и энергии через границы системы, что делает систему открытой. Наблюдение показывает, что при постоянных потоках система стремится к установлению стационарного состояния. Неравновесные стационарные состояния термодинамической системы представляют особый интерес, и потому замечательно, что эти состояния, также как и равновесные состояния, допускают общее рассмотрение.

Мы предполагаем, что некоторые внутренние переменные заметны и играют отличительную роль в описании системы. Такие переменные можно назвать *переменными сложности* или *переменными порядка*, а систему рассматривать как *сложную систему*. Сложная система – это термодинамическая система в неравновесном состоянии, система возвращается, в конечном счете, к равновесному состоянию, если потоки, поддерживающие неравновесное состояние, исчезают.

1.6.1 Динамика внутренних переменных

На основании соотношений (1.33) и с учётом уравнения (1.32), в котором матрицу B_{ij} считаем единичной матрицей, мы можем записать уравнения для динамики внутренних переменных около избранной стационарной точки

$$\frac{d\xi_i}{dt} = J_i - R_{il} (\xi_l - \xi_l^\circ) - \frac{\partial R_{ik}}{\partial \xi_l} (\xi_k - \xi_k^\circ) (\xi_l - \xi_l^\circ) + \dots, \quad i = 1, 2, \dots, s. \quad (1.34)$$

где матрица R_{il} и её производные определены в рассматриваемой стационарной точке $\xi_1^\circ, \xi_2^\circ, \dots, \xi_s^\circ$.

В стационарном процессе значения внутренних переменных постоянны, однако это достигается балансом процессов релаксации и постоянным непрерывным возбуждением внутренних переменных внешними потоками. Рассматривая процессы релаксации и возбуждения в стационарной ситуации независимыми, вместо уравнения (1.34) записываем два уравнения в простейшем приближении

$$\frac{d\xi_i}{dt} = -R_{ij} \xi_j, \quad J_i = -R_{ij} \xi_j^\circ, \quad i = 1, 2, \dots, s. \quad (1.35)$$

Матрица R_{jk} зависит от стационарных значений внутренних переменных ξ_j° ($j = 1, 2, \dots$). Заметим, что вторые уравнения из набора (1.35) задаются как эмпирические соотношения, примерами которых являются соотношения (1.5) и (1.6), справедливые, конечно, только для установившегося случая в линейной аппроксимации.

При некоторых разумных предположениях о свойствах матрицы R_{jk} из второго из уравнений (1.35) следует, что в *установившихся макросостояниях* системы стационарные значения переменных порядка определяется температурой, определяющими переменными и внешними потоками

$$\xi_j^{(k)} = \xi_j^{(k)}(T, x_1, x_2, \dots, x_n; J_1, J_2, \dots, J_r), \quad j = 1, 2, \dots, s, \quad k = 1, 2, \dots, m.$$

Предполагая, что возможно несколько решений уравнений (1.35), мы снабжаем решение индексом установившегося состояния $k = 1, \dots, m$. Число стационарных состояний m зависит от числа потоков r . При $r > 0$, могут существовать некоторые стационарные точки, отличные от равновесной точки. Число 0 резервировано для обозначения *равновесного макросостояния* системы.

1.6.2 Энтропия около стационарного состояния

Чтобы оценить поведение термодинамической системы около стационарной точки, определим зависимость энтропии от внутренних переменных, из набора которых выделены, в рассматриваемом случае, внутренние переменные, фиксирующие стационарное состояние системы (переменные сложности). Разложение энтропии около стационарной точки начинаются с линейного члена по переменным порядка

$$\begin{aligned} S(\boldsymbol{\xi}) &= S(\boldsymbol{\xi}^\circ) - \sum_{j=1}^s S_j (\xi_j - \xi_j^\circ) - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} S_{ij} (\xi_i - \xi_i^\circ) (\xi_j - \xi_j^\circ) + \dots \\ S_j &= - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_j} \right)_{T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}^\circ}, \quad j = 1, 2, \dots, s, \\ S_{ij} &= - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_{T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}^\circ} \quad i, j = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (1.36)$$

В разложении также учтено, что, кроме выделенных внутренних переменных существует множество внутренних переменных, которые описывают отклонение системы от стационарного состояния и которым присвоены номера $s +$

1, $s+2, \dots$ Матрицы S_j и S_{lk} вычисляется не в равновесной, как в выражении (1.30), а в стационарной точке и зависит только от набора фиксированных внутренних переменных.

Соотношение (1.36) позволяет нам записать выражение для термодинамических сил в точке около стационарного состояния. В линейном приближении термодинамические силы содержат постоянное слагаемое

$$\Xi_j(\boldsymbol{\xi}) = -T \frac{\partial S}{\partial \xi_j} = \Xi_j(\boldsymbol{\xi}^\circ) + T S_{jl} (\xi_l - \xi_l^\circ) + \dots, \quad j = 1, 2, \dots, s. \quad (1.37)$$

Как функция переменных сложности, энтропия не имеет особенностей, которые бы позволяли как-то характеризовать стационарные состояния. Если выделенные переменные (переменные сложности) фиксированы, энтропия системы является функцией всех остальных возможных внутренних переменных, и разложение (1.36) сводится к виду

$$S(\boldsymbol{\xi}) = S(\boldsymbol{\xi}^\circ) - \frac{1}{2} \sum_{i,j=s+1}^{\infty} S_{ij} \xi_i \xi_j + \dots,$$

$$S_{ij} = - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_{T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}^\circ} \quad i, j = s+1, s+2, \dots \quad (1.38)$$

Известно, что стационарные состояния термодинамической системы, близкие к равновесному состоянию, оказываются устойчивыми, что позволяет утверждать, что зависящая от набора фиксированных внутренних переменных матрица $S_{lk}(\xi_1^\circ, \xi_2^\circ, \dots, \xi_s^\circ)$ в выражении (1.38) является положительно определённой. Можно также утверждать, что энтропия, как функция внутренних переменных в фиксированном стационарном состоянии имеет максимум по отношению ко всем внутренним переменным, кроме тех, что определяют стационарное состояние. В далёкой от равновесия стационарной точке свойства матрицы S_{lk} остаются неопределёнными.

1.6.3 Производство энтропии

В стационарном неравновесном состоянии значения температуры и всех определяющих переменных термодинамической системы постоянны. Значения термодинамических функций системы, в том числе энтропии, также постоянны, однако при этом наблюдается производство энтропии внутри системы и соответственный отток энтропии из системы так что производство

энтропии внутри системы компенсируется уменьшением энтропии в системе из-за обмена вещества и тепла между системой и окружением

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt}. \quad (1.39)$$

На основе определения функции производства энтропии (1.24), соотношения (1.34) и (1.37) позволяет записать разложение величины около стационарной точки

$$\begin{aligned} \frac{d_i S}{dt} = & -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^s \Xi_j J_j + \frac{1}{T} \sum_{j,l=1}^s (-T S_{jl} J_j + \Xi_j R_{jl}) (\xi_l - \xi_l^\circ) \\ & + \sum_{j,k,l=1}^s \left(S_{jk} R_{jl} + \Xi_j \frac{\partial R_{jk}}{\partial \xi_l} \right) (\xi_k - \xi_k^\circ) (\xi_l - \xi_l^\circ) \\ & + \sum_{j,k,l=s+1}^{\infty} S_{jk} R_{jl} \xi_k \xi_l + \dots \end{aligned} \quad (1.40)$$

Значения всех величин определены в рассматриваемой стационарной точке $\xi_1^\circ, \xi_2^\circ, \dots, \xi_s^\circ$.

В стационарной точке, при $\xi_j \approx \xi_j^\circ$, выражение для производства энтропии можно записать в виде

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{j,k=1}^s \Xi_j R_{jk} \xi_k = -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^r \Xi_j J_j. \quad (1.41)$$

Обратим внимание, что это выражение представляет производство энтропии в стандартной форме как сумму произведений потоков и термодинамических сил, что рассматривается как одно из основных утверждений неравновесной термодинамики (Prigogene, 1961). Отметим, что такое представление возможно только для установившихся ситуаций и при малых отклонениях от равновесных состояний. Знак минус в выражении (1.41) связан с тем, что знаки потоков всегда противоположны знакам внутренних переменных.

На основании определения (1.22) в силу второго соотношения из (1.35), можно записать

$$\sum_{j,k=1}^s \Xi_j R_{jk} \xi_k = \sum_{j=1}^s K_j J_j, \quad (1.42)$$

откуда следует при сравнении с уравнением (1.41), что величина K_j в стационарном случае совпадает с термодинамической силой

$$K_i = \Xi_i, \quad i = 1, 2, \dots, s.$$

1.6.4 О критерии устойчивости стационарных состояний

Выражение для производства энтропии (1.40) демонстрирует, что по отношению к выделенным внутренним переменным не существует каких-либо особенностей функции в стационарной точке. Однако если стационарная точка фиксирована ($\xi_l = \xi_l^\circ$, $l = 1, 2, \dots, s$), некоторые слагаемые в выражении (1.40) исчезают, и производство энтропии определяется членами разложения второго порядка по всем внутренним переменным, исключая выделенные переменные.

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^s \Xi_j J_j + \sum_{j,k,l=s+1}^{\infty} S_{jk} R_{jl} \xi_k \xi_l + \dots$$

В равновесной точке слагаемое второго порядка является положительно-определённой квадратичной формой, поскольку содержит произведение двух положительно-определённых матриц R_{jk} и S_{lk} , так что производство энтропии имеет минимум в этой точке. В силу непрерывности компонент матриц R_{jk} и S_{lk} , как функций фиксированных внутренних переменных, ситуация сохраняется и для стационарных точек вблизи равновесного состояния, что подтверждает справедливость принципа минимума производства энтропии Пригожина для равновесной точки и её окрестностей. В силу факта стабильности рассматриваемого стационарного состояния, подтверждается утверждение о том, что производство энтропии может рассматриваться в качестве характеристической функции для стационарных состояний, причем устойчивость связана с минимумом производства энтропии. В точках далёких от равновесной точки поведение системы определяется свойствами матриц R_{jk} и S_{lk} , которые не обязательно являются положительно определёнными в произвольной точке. Более того, утверждается, что устойчивость стационарных состояний характеризуется максимумом производства энтропии (Kleidon, 2009).

1.6.5 Соотношение между потоками и термодинамическими силами

Теперь мы можем использовать выражение (1.31) для термодинамической силы и записать соотношение (1.41) в другом виде как

$$\frac{1}{T} \sum_{j,k=1}^s \Xi_j R_{jk} \xi_k = - \sum_{j,k=1}^s S_{jk} \xi_k J_j.$$

В силу предполагаемой произвольности и независимости внутренних переменных из записанного соотношения следует соотношение между потоками и термодинамическими силами

$$\frac{1}{T} \sum_{j=1}^s \Xi_j R_{jk} = - \sum_{j=1}^s S_{jk} J_j. \quad (1.43)$$

или

$$J_i = -L_{ik} \Xi_k, \quad L_{ik} = \frac{1}{T} R_{il} S_{lk}^{-1} \quad (1.44)$$

При рассмотрении линейного приближения матрицы R_{jk} и S_{lk} являются постоянными, но при рассмотрении более общего случая их следует считать функциями внутренних переменных. В силу определения матрица L является положительно-определённой.

Соотношения между потоками и термодинамическими силами в линейной аппроксимации являются фундаментальными соотношениями неравновесной термодинамике (Prigogine, 1961; Де Гроот и Мазур, 1964; Ландау и Лифшиц, 1976). Мы продемонстрировали, что эти соотношения являются следствием основных принципов термодинамики и верны при выполнении двух условий: во-первых, малости отклонений от равновесного состояния и, во-вторых, стационарности процесса.

Заметим, что дополнительно утверждается, что матрица L является симметричной или антисимметричной

$$L_{ij} = \pm L_{ji} \quad (1.45)$$

Из представления (1.44) матрицы L это утверждение, на которое обычно ссылаются как на *принцип Онзагера*, неочевидно. Для доказательства обращаются к другим принципам и некоторым предположениям, рассмотренным далее в следующем разделе.

1.6.6 Симметрия кинетических коэффициентов

Ландау и Лифшиц (1976, стр.398) приводят доказательство симметрии кинетических коэффициентов основанное на свойстве инвариантности корреляций флуктуаций различных величин относительно обращения времени, что справедливо для равновесных ситуаций. Интересуясь стационарными состояниями, можно рассмотреть флуктуации внутренних переменных

относительно их стационарных значений и предположить, что временные корреляции флуктуационных отклонений внутренних переменных также инвариантны относительно обращения времени. Иначе говоря, для корреляций различных величин можно записать соотношение

$$\langle (\xi_i - \xi_i^\circ)_t (\xi_k - \xi_k^\circ)_0 \rangle = \pm \langle (\xi_k - \xi_k^\circ)_t (\xi_i - \xi_i^\circ)_0 \rangle. \quad (1.46)$$

Знак минус возникает в случае, если сама внутренняя переменная меняет знак при обращении времени.

Далее мы можем воспользоваться уравнением эволюции (1.33), которое, с использованием выражения для термодинамической силы (1.37) и определения матрицы кинетических коэффициентов (1.44), может быть представлено в виде

$$\frac{d(\xi_i - \xi_i^\circ)}{dt} = -L_{il} (\Xi_l(\boldsymbol{\xi}) - \Xi_l(\boldsymbol{\xi}^\circ)). \quad (1.47)$$

Это уравнение позволяет, после дифференцирования соотношения (1.46), записать

$$L_{il} \langle (\Xi_l(\boldsymbol{\xi}) - \Xi_l(\boldsymbol{\xi}^\circ)) (\xi_k - \xi_k^\circ)_0 \rangle = \pm L_{kl} \langle (\Xi_l(\boldsymbol{\xi}) - \Xi_l(\boldsymbol{\xi}^\circ)) (\xi_i - \xi_i^\circ)_0 \rangle. \quad (1.48)$$

В силу предполагаемой независимости отклонений различных переменных от стационарных значений, из записанного выше уравнения следует искомое соотношение (1.45).

Распространение принципа инвариантности корреляций относительно обращения времени на стационарные ситуации позволяет обосновать принцип симметрии кинетических коэффициентов. Утверждение (1.45) оказывается справедливым эмпирически для стационарных случаев и принимается как феноменологическое дополнение к теории.

1.6.7 Простейшие примеры стационарных ситуаций вблизи равновесия

Для иллюстрации, рассмотрим некоторые простые системы в ситуациях, когда нет никакой работы, производимой системами. В случае слабых потоков и, соответственно, малых значениях внутренних переменных мы можем разложить правую часть уравнений (1.35) в ряд по малым величинам, что в линейном приближении определяет

$$\frac{d\xi_i}{dt} = -R_{ij} \xi_j, \quad J_i = -R_{ij} \xi_j^\circ, \quad i = 1, 2, \dots, s. \quad (1.49)$$

Матрица R_{ij} зависит от температуры T и определяющих переменных x_1, x_2, \dots, x_n . Для анализа эмпирической ситуации должны быть заданы уравнения движения в форме второго уравнения из (1.49), при этом определяется набор внутренних переменных. В рассматриваемом линейном приближении скорость изменения внутренних переменных зависит только от отклонения значений внутренних переменных от равновесных значений, вызванных внешними потоками. В силу того, что система в любом случае стремится к равновесному состоянию, матрица R_{ij} должна быть положительно-определенной, то есть иметь положительные собственные значения.¹⁶

Далее мы непосредственно используем условие стационарности (1.39) и выражения для производства и потока энтропии (1.21) и (1.24), соответственно. Упомянутые выше формулы позволяют определить термодинамические силы, если ситуация задана и набор внутренних переменных известен, и вычислить по соотношению (1.26) энтропию системы.

Поток тепла

Рассмотрим некоторое вещество в малом объеме $\Delta x \Delta y \Delta z$ как термодинамическую систему с температурным градиентом $\nabla_x T$ и с потоком тепла J вдоль оси x

$$J = \frac{1}{\Delta y \Delta z} \frac{\Delta Q}{\Delta t}, \quad \nabla_x T = \frac{\Delta T}{\Delta x}.$$

Поток и градиент всегда связаны друг с другом локально в рассматриваемой точке системы. В самом простом случае имеем соотношение

$$J = -\lambda \nabla_x T, \tag{1.50}$$

Мы считаем градиент температуры $\nabla_x T$ внутренней переменной. В этом случае, средние скорости теплового движения молекул в различных слоях различны, и это может быть зарегистрировано другим способом.

¹⁶Можно вообразить, что такая комбинация (преобразование) переменных может быть выбрана, что уравнение динамики (1.49) для этих переменных приобретает форму уравнения релаксации

$$\frac{d\xi_i}{dt} = -\frac{1}{\tau_i} \xi_i, \quad i = 1, 2, \dots, s$$

где $\tau_i = \tau_i(T, x_1, x_2, \dots, x_n)$ – время релаксации соответствующих переменных. Изменяясь по внутренним законам движения, возбуждённые внутренние переменные стремятся к их уникальному значению равновесия, так что система стремится к ее равновесному состоянию.

Без внешних влияний градиент температуры всегда стремится уменьшиться, и изменения градиента, если вышеупомянутое уравнение справедливо, определяется уравнением

$$\frac{\partial \nabla T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \nabla T}{\partial x \partial x},$$

которое может быть переписано как

$$\frac{d \nabla T(x)}{dt} = -\lambda (\nabla T(x - \Delta x) - 2 \nabla T(x) + \nabla T(x + \Delta x)).$$

Это означает, что релаксация температурного градиента в одном месте зависит от релаксации температурного градиента в других точках системы. Однако в этом случае могут быть введены нормальные моды, которые релаксируют независимо друг от друга. Мы упрощаем ситуацию и рассматриваем уравнение релаксации для градиента температуры в форме

$$\frac{d \nabla_x T}{dt} = -\frac{1}{\tau} \nabla_x T, \quad (1.51)$$

где $\tau \sim \lambda^{-1}$ – время релаксации температурного градиента.

Мы рассматриваем установившуюся ситуацию, и поток тепла, согласно уравнению (1.21), определяет поток энтропии

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{\Delta x} \left(\frac{J}{T} - \frac{J}{T + \Delta T} \right) \approx \frac{J}{T^2} \nabla_x T \quad (1.52)$$

Термодинамическое состояние рассматриваемого объема не изменяется в установившейся ситуации. Учитывая условие стационарности (1.39) и соотношение (1.50), записываем внутреннее производство энтропии

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt} = \frac{\lambda}{T^2} (\nabla_x T)^2. \quad (1.53)$$

Можно видеть, что градиент температуры $\nabla_x T$ есть источник постоянного внутреннего производства энтропии, которое, согласно уравнениям (1.24) и (1.51), может быть также представлено как

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \frac{1}{\tau} \Xi \xi, \quad \xi = \nabla_x T, \quad (1.54)$$

где τ - время релаксации внутренней переменной, которая является температурным градиентом в этом случае. Теперь мы можем сравнить отношение (1.53) и (1.54), чтобы определить термодинамическую силу

$$\Xi = \frac{\lambda\tau}{T} \xi, \quad \xi = \nabla_x T.$$

В конечном счете, формула (1.26) даёт нам известный (Jou et al, 2001) результат для энтропии системы

$$S - S_0 = -\frac{1}{T} \int_0^{\nabla_x T} \Xi d\xi = -\frac{\lambda\tau}{2T^2} (\nabla_x T)^2. \quad (1.55)$$

Диффузия

Подобным же образом, можно рассмотреть ситуацию в малом объеме $\Delta x \Delta y \Delta z$ при постоянном потоке вещества

$$J = \frac{1}{\Delta y \Delta z} \frac{\Delta m}{\Delta t} = -D \nabla_x c \quad (1.56)$$

проходящего вдоль оси x вследствие градиента концентрации

$$\nabla_x c = \frac{\Delta c}{\Delta x}.$$

Система характеризуется химическим потенциалом, который зависит от концентрации вещества

$$\mu = \mu(c), \quad \frac{\partial \mu}{\partial c} \geq 0.$$

Согласно формуле (1.21), поток вещества сопровождается потоком энтропии

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{J}{T} \frac{\mu(c + \Delta c) - \mu(c)}{\Delta x} = \frac{J}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \nabla_x c = -\frac{1}{\kappa T} (D \nabla_x c)^2, \quad D = \kappa \frac{\partial \mu}{\partial c}, \quad (1.57)$$

который, в установившейся ситуации, компенсируется внутренним производством энтропии

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{\kappa T} (D \nabla_x c)^2. \quad (1.58)$$

Можно видеть, что постоянное внутреннее производство энтропии связано с градиентом концентрации $\nabla_x c$. Дальнейшие рассуждения весьма подобны рассуждениям в предыдущем разделе, так что можно определить термодинамическую силу

$$\Xi = \frac{\tau}{\kappa} D^2 \xi, \quad \xi = \nabla_x c,$$

и получить известное (Jou et al, 2001) выражение для энтропия системы

$$S - S_0 = -\frac{\tau}{2\kappa T} (D \nabla_x c)^2. \quad (1.59)$$

Заметим, что полученные результаты соответствуют наблюдениям в случае, если

$$\frac{\partial \mu}{\partial c} \geq 0.$$

Перекрестные эффекты

При одновременном существовании тепловых и диффузионных потоков J_T и J_C (соответственно, градиентов температуры $\xi_T = \nabla_x T$ и концентрации $\xi_C = \nabla_x c$) наблюдаются перекрестные эффекты (Ландау и Лифшиц, 1986, стр. 323). Изменение градиента температуры, например, связано как с релаксацией градиента температуры, так и с релаксацией градиента концентрации. В стационарном случае, в соответствии с уравнением (1.49), записываем локальное соотношение, связывающее потоки и градиенты в рассматриваемой точке системы

$$\begin{aligned} J_T &= -R_{TT} \xi_T - R_{TC} \xi_C, \\ J_C &= -R_{CT} \xi_T - R_{CC} \xi_C. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Потоки тепла и вещества, согласно уравнению (1.21), определяют поток энтропии

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{J_T}{T^2} \xi_T + \frac{J_C}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \xi_C. \quad (1.61)$$

Внутреннее производство энтропии, согласно уравнениям (1.39) и (1.60), может быть представлено как

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} [(R_{TT} \xi_T + R_{TC} \xi_C) \Xi_T + (R_{CT} \xi_T + R_{CC} \xi_C) \Xi_C]. \quad (1.62)$$

Записанные соотношения определяют соотношение между потоками и термодинамическими силами для стационарного случая

$$\begin{aligned} J_T &= -T (R_{TT} \Xi_T + R_{CT} \Xi_C), \\ J_C &= - \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)^{-1} (R_{TC} \Xi_T + R_{CC} \Xi_C). \end{aligned} \quad (1.63)$$

Теперь мы можем разрешить уравнения (1.63) относительно термодинамических сил и вычислить, согласно выражению (1.26), энтропию системы по формуле

$$S - S_0 = -\frac{1}{T} \int_0^{\nabla_x T} \int_0^{\nabla_x c} (\Xi_T d\xi_T + \Xi_C d\xi_C). \quad (1.64)$$

При этом обнаруживается, что условием интегрирования приведенного выражения оказывается простое равенство

$$\frac{1}{T} R_{TC} = \frac{\partial \mu}{\partial c} R_{CT} \quad (1.65)$$

При выполнении этого соотношения энтропия как функция внутренних переменных существует и имеет вид

$$S - S_0 = -\frac{1}{2T} \left(\frac{1}{T} (\nabla_x T)^2 + \frac{\partial \mu}{\partial c} (\nabla_x c)^2 \right). \quad (1.66)$$

Замечательно, что при выполнении условия (1.65) выполняется соотношение Онзагера, то есть демонстрируется, что недиагональные компоненты матрицы в уравнениях (1.63) оказываются равными друг другу.

1.7 Литература

Базаров И.П., *Термодинамика*, (Главная редакция физико-математической литературы, Москва 1991).

Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М., *Статистическая физика, часть 1, изд. 3*, (Наука, Главная редакция физико-математической литературы, Москва, 1976). Перевод: Landau L.D. and Lifshitz E.M., *Statistical Physics, 2nd ed.*, (Pergamon, Oxford, 1969).

- Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М., *Гидродинамика, изд. 3*, (Наука, Главная редакция физико-математической литературы, Москва, 1986). Перевод: Landau L.D. and E.M. Lifshitz. *Fluid Mechanics*, 2nd ed. Pergamon, Oxford (1987).
- Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. Наука: Главная редакция физико-математической литературы: Москва, 1983.
- Стратонович Р.Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. Наука: Главная редакция физико-математической литературы: Москва, 1985.
- Leon Brillouin, *Science and information theory*. Academic Press Inc. Publishers, New York 1956. Л. Бриллюэн, *Наука и теория информации*. Перевод с английского А. А. Харкевича. Государственное Издательство Физико-Математической Литературы, Москва, 1960
- Gibbs J.W., On the equilibrium of heterogeneous substances. *Trans. Connecticut Acad. Arts and Sciences*, Vol. III, 1875-1878, pp. 108-248; pp. 343-524. Abstract: *American Journ. Sci.*, 3d ser., Vol. XVI, pp. 441-458. Gibbs J.W., *Collected works*, (Longman Green, New York, London, Toronto, 1st edition, 1928, Reprinted 1931), *Equilibrium of non-homogenous substances, 1895-1898*. Перевод: Гиббс Дж. В., *Термодинамические работы*, (Гостехиздат, М.-Л., 1950).
- de Groot S.R. and P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*. Amsterdam: NorthHolland, 1962. Перевод: Де Гроот С.Р. и П. Мазур. *Неравновесная термодинамика*. Мир: Москва. 1964.
- Feynman, Richard P. (1970), *The Feynman lectures on physics: The definitive and extended edition, 3 volumes (2nd ed.)*, Addison Wesley (published 2005, originally published as separate volumes in 1964 and 1966), ISBN 0-8053-9045-6 . Includes Feynman's *Tips on Physics* (with Michael Gottlieb and Ralph Leighton), which includes four previously unreleased lectures on problem solving, exercises by Robert Leighton and Rochus Vogt, and a historical essay by Matthew Sands. Перевод: Фейнман Р., Р. Лейтон и М. Сэндс. *Фейнмановские лекции по физике, т. 3-4*. Мир: Москва, 1976.

- Jou, D., Casas-Vázquez, J., Lebon, G., *Extended irreversible thermodynamics, third edition*, (Springer Verlag, Berlin, 2001). Перевод: Жоу Д., Касас-Баскес Х., Лебон Дж. Расширенная необратимая термодинамика. - Москва-Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика"; Институт компьютерных исследований, 2006. - 528 с.
- Kleidon, A., Nonequilibrium thermodynamics and maximum entropy production in the Earth system. Applications and implications, *Naturwissenschaften*, 96 (2009), 653-677.
- Kondepudi D., Prigogine I. Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structures, John Wiley & Sons, Chichester, 1999. Перевод: Пригожин И. Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. Мир, Москва, 2002. – 461 с.
- Maugin G.A. and Muschik W., Thermodynamics with internal variables. Part I. General concepts, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **19**, 217 - 249 (1994).
- Maugin G.A. and Muschik W. Thermodynamics with internal variables. Part II. Application. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 19, 250 - 289 (1994).
- Mesquita, M.V., Vasconcellos, A.R., Luzzi, R., Irreversible processes in the context of a non-equilibrium statistical ensemble formalism, *Physica Scripta*, 59 (1999), 257 - 265.
- Pokrovskii V.N., Extended thermodynamics in a discrete-system approach. *Eur. J. Phys.* **26**, 769-781 (2005).
- I. Prigogine. Introduction to thermodynamics of irreversible processes. Second revised edition. Interscience publishers, a division of John Wiley and Sons, New York and London, 1961. Перевод: Пригожин И., *Введение в термодинамику необратимых процессов*, (НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", Ижевск, 2001).