

И. Ф. Бахарева

**НЕЛИНЕЙНАЯ  
НЕРАВНОВЕСНАЯ  
ТЕРМОДИНАМИКА**

1976

И. Ф. Бахарева

НЕЛИНЕЙНАЯ  
НЕРАВНОВЕСНАЯ  
ТЕРМОДИНАМИКА

Под редакцией М. Ф. Бахаревой

ИЗДАТЕЛЬСТВО САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
1976

УДК 536.75

Б 30

Б 30     **Бахарева И. Ф.** Нелинейная неравновесная термодинамика. Изд-во Саратовского ун-та, 1976.

В книге дано изложение разработанного автором варианта нелинейной неравновесной термодинамики.

Основу изложения составляют предложенные автором механические аналоги неравновесной термодинамики, общий вариационный принцип для нестационарных неравновесных процессов различного тензорного свойства и новая стохастическая модель нелинейного процесса с дискретным изменением параметров в дискретные моменты времени.

Основные положения теории проиллюстрированы на задачах химической кинетики, а также на примерах теплопроводности, диффузии, вязкой жидкости.

Библиогр. — 120 наим.

2-3-5

ПЗ-75



**И. Ф. Бахарева (1928—1971)**

## Предисловие

---

Автор книги Ирина Федоровна Бахарева (1928—1971) — безвременно ушедший талантливый ученый и педагог, доцент кафедры химической физики Саратовского университета. Ею был составлен и в продолжение 12 лет читался курс лекций по термодинамике необратимых процессов. Выполнен ряд важных научных исследований в этой области.

Термодинамика необратимых процессов в традиционной форме применима в основном только к линейным процессам, протекающим, как правило, в окрестности термодинамического равновесия. В этой области скорость неравновесного процесса пропорциональна термодинамическим силам, выражение для которых строится с учетом членов второго порядка в разложении по термодинамическим параметрам отклонения  $\Delta S$  энтропии от равновесия. Закономерностям линейной неравновесной термодинамики во всей временной области подчиняются процессы переноса, а в химической кинетике — лишь мономолекулярные реакции, да и то только при достаточно больших давлениях или концентрациях. Реакции более высокого порядка описываются существенно нелинейным законом — законом действующих масс, который не может быть обоснован средствами линейной теории.

Проблема построения термодинамики нелинейных неравновесных процессов, столь часто встречающихся в физике и химии, является весьма актуальной. При этом, прежде всего, возникает вопрос о самом методе решения или подхода к решению этой проблемы. Существует, по крайней мере, несколько общих методов для описания нелинейных неравновесных процессов. Это, во-первых, метод локального потенциала, являющийся выражением универсального критерия эволюции Пригожина-Гландорфа. Метод применяется в основном для векторных процессов в окрестности стационарного состояния.

Весьма перспективным оказался метод неравновесного статистического оператора Д. Н. Зубарева, применимый для процессов различного тензорного свойства.

Автором книги разрабатывался другой подход к решению проблемы, основанный на механических аналогиях неравновесной термодинамики и на новой стохастической модели неравновесного процесса — со случайным дискретным изменением параметров в дискретные моменты времени.

Развитые И. Ф. Бахаревой механические аналогии неравновесной термодинамики позволили ей установить, что линейные феноменологические уравнения для скорости необратимого процесса имеют структуру уравнений Лагранжа для диссипативных систем с аналогом функции Лагранжа  $L = -\Delta S$ , термодинамический аналог кинетической энергии отсутствует в силу необратимости явлений. В настоящее время такая точка зрения является общепринятой. Ею было показано также, что лагранжев формализм применим для описания скалярных процессов в открытых системах. На этой основе И. Ф. Бахаревой был сформулирован общий вариационный принцип для нестационарных неравновесных процессов в соответствии с их диссипативной природой, справедливый и в нелинейной области.

В последние годы И. Ф. Бахаревой была предложена и развита новая стохастическая модель неравновесного процесса на основе теории дискретных цепей Маркова. С помощью этой модели были получены нелинейные динамические уравнения, описывающие, в частности, кинетику обратимых химических реакций во всей временной области процесса в полном соответствии с законом действующих масс, и, применительно к скалярным процессам, был разработан формализм нелинейной неравновесной термодинамики, не менее изящный и простой, чем формализм линейной неравновесной термодинамики.

Нам представляется, что опубликование в виде монографии этих работ И. Ф. Бахаревой, направленных на попытку создания единого макроскопического подхода к описанию линейных и нелинейных неравновесных процессов, в которых хорошо запечатлелась талантливость рано ушедшего от нас самобытного исследователя, будет способствовать дальнейшему развитию и применению общей теории неравновесных процессов.

Все основные результаты разрабатывавшейся И. Ф. Бахаревой теории изложены в данной монографии, которая, к сожалению, не была завершена самим автором. Потребовалась

большая редакторская работа, которая была выполнена кандидатом физико-математических наук М. Ф. Бахаревой. С целью дать краткий обзор сведений из теории дискретных цепей Маркова М. Ф. Бахаревой написан § 21.

Следует отметить, что содержание некоторых параграфов носит поисковый и даже, возможно, дискуссионный характер, а некоторые положения скорее интуитивны, чем строго обоснованы. Однако из-за оригинальности подхода и явного стремления автора к единой логической схеме развиваемого формализма мы сохранили в тексте эти параграфы, хотя отдельные из высказанных идей, возможно, и не получают дальнейшего развития, а другие могут быть развиты и более строго обоснованы.

Рукопись книги была прочитана проф. А. Д. Степуховичем, кандидатами физико-математических наук А. А. Бирюковым, А. Ф. Крыловым, а также В. П. Вешневым и З. М. Абахаевой. Все сделанные ими замечания учтены редактором книги. Большая работа по подготовке списка литературы и оформлению рукописи проведена З. М. Абахаевой. Следует отметить, что в список литературы включены только те работы, которые были опубликованы не позднее 1971 г. и непосредственно использовались автором, так что этот список не может претендовать на полноту.

Разумеется, книга не лишена недостатков, но в целом представляет несомненный интерес, является оригинальным монографическим исследованием и может быть полезной для всех специализирующихся в области неравновесной термодинамики. Книга явится наилучшей памятью о светлом образе незабвенной для нас И. Ф. Бахаревой.

*А. Д. Степухович, М. Ф. Бахарева*

## Введение

---

Прежде всего, о самой неравновесной термодинамике. Это сравнительно молодая наука, получившая особенно быстрое развитие за последние 20 лет. Как и многие другие отрасли знаний, неравновесная термодинамика интернациональна — ее фундамент возведен советскими, голландскими, бельгийскими, японскими физиками и исследователями других стран [1—37].

Методы неравновесной термодинамики охватывают самые различные области применения физики и химии. Обобщая некоторые динамические закономерности макромира, неравновесная термодинамика предлагает принципы общезначимого значения, позволяющие исследовать динамику широкого класса физических и химических процессов, происходящих с диссипацией энергии. Есть много общего между кинетикой химических реакций, например, и процессом электропроводности или диффузии. Эта общность выражается не только в общности динамических уравнений для этих процессов, но, что особенно важно, в общезначимых принципах, следствием которых является данный тип динамической закономерности.

Вообще говоря, науку, которая исследует поведение физических систем во времени, называют еще физической кинетикой, однако термин «неравновесная термодинамика» более распространен и считается в настоящее время общепринятым. Отчасти это связано с тем, что неравновесная термодинамика развивается на базе равновесной.

Построение полной динамической картины, способной в общих принципах и уравнениях охватить все разнообразие широкого класса процессов — процессов с диссипацией энергии, является задачей чрезвычайно сложной и не решенной полностью до настоящего времени.

Представим себе состояние термодинамического равновесия. Здесь самые различные системы подчиняются общим хорошо известным термодинамическим законам.

В области, близкой к состоянию равновесия, мы обнаруживаем еще достаточно много общего в динамическом поведении



различных систем. Здесь мощность необратимости описывается скоростью возрастания энтропии, а кинетические уравнения для различных процессов имеют линейную структуру.

Так, например, закон Фурье для теплопроводности выражает тот факт, что компоненты вектора потока тепла являются линейными функциями компонент градиента температуры. Закон Фика устанавливает линейную связь между диффузионным потоком вещества и градиентом концентрации. В случае перекрестных явлений, например, термодиффузии, диффузионный поток линейно зависит от градиента температуры и от градиента концентрации.

Аппарат классической неравновесной термодинамики применим в общем случае к линейным процессам, протекающим, как правило, в окрестности термодинамического равновесия.

Термодинамический процесс принято считать линейным, если

$$1) \quad \frac{dx_k}{dt} = \sum_m L_{km} X_m, \\ 2) \quad \{L_{km}\} = \text{const}, \quad 3) \quad L_{km} = L_{mk}. \quad (A)$$

Здесь  $x_1, x_2, \dots$  — набор термодинамических параметров, характеризующих степень отклонения системы от термодинамического равновесия,  $X_m = \partial(\Delta S) / \partial x_m$  — термодинамические силы ( $\Delta S$  — отклонение энтропии от равновесного значения),  $\{L_{km}\}$  — матрица феноменологических коэффициентов.

Решающую роль при выводе соотношений взаимности Онсагера ( $L_{km} = L_{mk}$ ) сыграл принцип микроскопической обратимости. Основу принципа микроскопической обратимости составляет условие инвариантности уравнений движения отдельных частиц, из которых состоит система, по отношению к изменению знака времени.

Важную роль играет принцип Кюри: потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны друг с другом (изотропные системы).

Столь общая аналитическая структура различных процессов по крайней мере одного тензорного свойства ориентирует на поиски механических аналогий неравновесной термодинамики. На этом пути нами было показано, что феноменологические уравнения (A) имеют структуру уравнений Лагранжа для диссипативных систем с аналогом функции Лагранжа —  $\Delta S$ . При этом термодинамический аналог кинетической энергии отсутствует, что физически соответствует полной безынерцион-

ности или, в термодинамической терминологии, полной необратимости рассматриваемых процессов [38].

Известно, какую большую роль сыграли неравновесные векторные процессы (для которых характерна зависимость термодинамических параметров не только от времени, но и от положения в пространстве) в развитии и конкретных приложениях термодинамики необратимых процессов. В ряде книг рассмотрены явления теплопроводности, электропроводности, диффузии, термодиффузии и показано, что параболические уравнения можно выразить в виде линейных соотношений между соответствующими потоками и термодинамическими силами. При этом для матрицы феноменологических коэффициентов выполняются соотношения взаимности.

При изучении неравновесных векторных процессов в качестве основы используется локальная формулировка законов сохранения, например, закона баланса для энтропии. Согласно локальной формулировке, законы сохранения, справедливые для макроскопических систем, остаются справедливыми и в применении к бесконечно малым частям этих систем.

При рассмотрении неравновесных векторных процессов в главе II используется отличная от общепринятой форма выражения для отклонения энтропии  $\Delta S$  (и соответственно для возникновения энтропии) в случае одновременного протекания нескольких различных процессов.

Принятая нами форма выражения величины  $\Delta S$  через экстенсивные параметры диктуется, во-первых, теми механическими аналогиями, о которых речь шла выше, с использованием известного в механике аппарата распространения методов Лагранжа на непрерывные среды; во-вторых, тем статистическим обоснованием, которое получено для данной формы  $\Delta S$ .

Одним из преимуществ использованного способа описания является следующее. В неравновесной термодинамике при выводе соотношений взаимности Онсагера требуется, чтобы потоки были производными по времени от переменных состояния. Однако это условие при обычном описании не выполняется ни в случае векторных потоков (поток тепла, поток массы в процессах диффузии), ни в случае тензорных потоков (вязкий тензор давлений).

Принятая нами форма для возникновения энтропии позволяет выбрать в качестве потоков производные по времени от параметров, что в свою очередь позволяет провести более строгое доказательство соотношений взаимности.

Априорная конструкция кинетических уравнений неравно-

весной термодинамики нарушается, если существует соответствующее им вариационное условие. Исторически первой попыткой вывода линейных феноменологических уравнений является вариационное условие Онсагера [12]. Хорошо известно также вариационное условие Дяргаматы [34].

Вариационное условие в обычной форме Гамильтона можно записать для диссипативных процессов, используя формальный метод зеркального отображения, суть которого состоит в том, что рассматриваемая подсистема дополняется ее зеркальным отображением с отрицательной диссипацией. Его применение к скалярным, в частности, процессам позволило не только вывести линейные соотношения между потоками и силами, но и получить ряд других следствий [38].

В связи с имеющимся в литературе разнообразием вариационных форм возникает вопрос, являются ли последние альтернативными или между ними существуют аналитические связи. Во всех рассмотренных случаях характерно стремление так или иначе записать вариационное условие в форме, которая обычно принята для консервативных систем. Очевидно, можно добиться большей результативности в следствиях, вытекающих из механических аналогий, если отказаться от этого требования и сформулировать вариационный принцип в соответствии с диссипативной природой неравновесных процессов.

Путем детальных аналогий термодинамического движения с механикой диссипативных систем нами сформулирован общий вариационный принцип, который допускает аналитические преобразования, приводящие его к другим вариационным формулировкам. Характер этих преобразований аналогичен классическому методу перехода от принципа Даламбера к принципу наименьшего принуждения Гаусса в механике (глава III).

Весьма важным является вопрос о статистическом обосновании неравновесной термодинамики. Известно, что линейная неравновесная термодинамика получила достаточно строгое статистическое обоснование путем применения теории флуктуаций. Было установлено, что спонтанное изменение с течением времени термодинамических параметров происходит по закону затухания флуктуаций.

С точки зрения теории вероятностей, неравновесный процесс укладывается в схему марковского процесса и может быть описан с применением теории случайных процессов (скалярные явления) и случайных полей (векторные и тензорные явления). Общепринято, что линейные неравновесные

процессы — гауссовы марковские процессы, то есть вероятность того, что система находится в окрестности некоторого неравновесного состояния (близкого к равновесию), имеет вид гауссовой функции распределения.

К линейному варианту теории в работах Мазура, Онсагера была применена теория марковских процессов с непрерывным множеством состояний. Были рассмотрены два варианта теории: применение уравнения Эйнштейна-Фоккера-Планка-Колмогорова (Э-Ф-П-К) и метод Ланжевена — метод стохастических дифференциальных уравнений.

Применение уравнения Э-Ф-П-К, во всяком случае для скалярных процессов, в линейном варианте не вызывает принципиальных затруднений, при этом выражение для первого момента, связанного с коэффициентом уравнения Э-Ф-П-К совпадает с макроскопическим уравнением движения.

Хорошо известно, что многие явления, происходящие с диссипацией энергии, могут быть описаны аппаратом линейной неравновесной термодинамики лишь приближенно. Так, например, химические реакции поддаются кинетическому описанию средствами теории линейных неравновесных процессов лишь в области, примакающей к равновесию, а описание явлений переноса требует идеализированного представления о постоянстве феноменологических коэффициентов.

В связи с этим все ведущие школы по термодинамике как у нас, так и за рубежом, в качестве основной задачи рассматривают проблему построения общей теории нелинейных процессов.

Термодинамическое исследование нелинейных векторных процессов наиболее полно проведено в случае стационарных состояний методом локального потенциала, являющегося выражением общего критерия эволюции Пригожина и Гландорфа.

Вариационный принцип Циглера позволяет описать нелинейные явления механики сплошной среды.

Среди множества задач нелинейной неравновесной термодинамики в качестве основной нами выбрана следующая: построить систему динамических уравнений для макропараметров, справедливую во всей кинетической области процесса.

С нелинейной формой кинетической закономерности мы непосредственно сталкиваемся при изучении химических реакций. По своей динамической природе элементарный акт химического превращения нелинеен, поскольку он представляет собой сложный процесс взаимодействия частиц (атомов, радикалов, молекул). Если есть взаимодействие по крайней мере

двух частиц, процесс становится нелинейным. Линейным уравнениям удовлетворяют лишь моно-реакции — очень частный, узкий класс химического процесса. Бимолекулярные реакции и реакции более высокого порядка описываются феноменологическими нелинейными кинетическими уравнениями.

Замечательно, что линейная кинетическая закономерность является следствием нелинейной. Так, нами при исследовании решений нелинейных уравнений химической кинетики с применением рядов Ляпунова показано, что кинетическая нелинейность вырождается, снимается по мере приближения к состоянию, близкому к равновесному. И чем дальше от равновесия, тем значительнее нелинейность [39].

Система кинетических уравнений химии составляется путем применения эмпирического закона, который был сформулирован более 100 лет назад (1867 г.), — закона действующих масс. Однако его обоснование для широкого класса химических реакций было получено сравнительно недавно двумя различными способами — методом неравновесного статистического оператора Зубарева [26, 27] и методом теории дискретных цепей Маркова [40—45].

Метод Д. Н. Зубарева, являющийся обобщением метода статистических ансамблей Гиббса, применим для неравновесных процессов различного тензорного свойства [22—27].

В главах IV, V изложен вариант нелинейной неравновесной термодинамики, развитый в работах [40—45] на базе стохастической модели неравновесного процесса с использованием теории дискретных цепей Маркова. В основу модели положена идея Мазура о том, что макропараметры системы изменяются стохастически, случайно. Мы внесли в эту модель существенное дополнение, полагая, что макропараметры изменяются стохастически и дискретно в дискретные моменты времени. Это привело к применению иного подхода, чем в случае линейных процессов, а именно — применению математического аппарата дискретных цепей Маркова.

На этой основе сформулирована система кинетических уравнений для нелинейных процессов в виде экспоненциальной зависимости между производными от параметров и линейными термодинамическими силами. Уравнения получены для многих переменных. Переход от одного переменного к нескольким не является формальным, так как включает в себя известные трудности в стохастическом толковании процессов наложения.

На примере обратимых и циклических реакций в много-

компонентной смеси идеальных газов показано, что полученные уравнения описывают всю кинетическую область, включая ее нелинейную и линейную части, в полном соответствии с законом действия масс.

Как известно, стохастическая интерпретация уравнений линейной неравновесной термодинамики, данная Онсагером и Махлупом, привела к статистическому обоснованию выражения для энтропии и вариационного принципа Онсагера.

В главе V использована аналогичная логическая схема для статистического обоснования выражения для отклонения энтропии и вариационного принципа для нелинейных процессов на базе модели дискретного изменения макропараметров. Применение предельных теорем теории дискретных цепей Маркова позволило построить выражение для плотности вероятности перехода за любой конечный интервал времени, удовлетворяющее уравнению Э-Ф-П-К.

Известно, что применение уравнения Э-Ф-П-К к нелинейным процессам вызывает трудность, связанную с тем, что  $A(\langle x \rangle) \neq \langle A(x) \rangle$ , где  $\langle x \rangle$  — среднее значение макроскопического параметра,  $A$  — коэффициент уравнения Э-Ф-П-К.

При тех ограничениях, при которых различие между  $A(\langle x \rangle)$  и  $\langle A(x) \rangle$  становится исчезающе малым, зависимость  $A(\langle x \rangle) = \langle A(x) \rangle$  совпадает с нелинейными макроскопическими динамическими уравнениями. В результате можно сформулировать вариационный принцип для нелинейных процессов, являющийся обобщением общего вариационного принципа, в котором функция Лагранжа  $L = -\Delta S_{\text{н}}$  стремится к величине  $\Delta S$  при малых отклонениях от равновесия. При этом величина  $\Delta S_{\text{н}}$  для адиабатически изолированной системы с  $r$  реакциями произвольного порядка удовлетворяет уравнению, которое в линейной области процесса переходит в уравнение Гиббса.

Выражая нелинейные термодинамические силы  $X_i^{\text{н}}$  в виде  $X_i^{\text{н}} = \partial(\Delta S_{\text{н}}) / \partial x_i$  можно представить нелинейные кинетические уравнения в виде:  $\dot{x}_i = \sum_k L_{ik} X_k^{\text{н}}$ , где  $[L_{ik}]$  — матрица феноменологических коэффициентов, входящих в линейные уравнения Онсагера ( $A$ ). На этом пути удастся построить весь формализм нелинейной неравновесной термодинамики в виде, аналогичном линейному случаю. При этом рассмотрение ограничено такими скалярными процессами, для которых функция диссипации сохраняет вид билинейного произведения потоков и в нелинейной области.

# Г Л А В А I

## Основные положения и механические аналогии неравновесной термодинамики

---

### § 1. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Логически допустимо представить изменение энергии системы за время  $dt$  в виде суммы двух членов

$$dE = d_e E + d_i E, \quad (1.1)$$

где индекс «e» указывает на изменение  $E$  за счет взаимодействия с внешней средой, а  $i$  — то же за счет процессов внутри системы.

Для изолированных систем

$$d_e E = 0. \quad (1.2)$$

Здесь и далее имеется в виду общепринятая классификация термодинамических систем на изолированные, закрытые и открытые. А именно: изолированные системы — не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни массой; закрытые системы обмениваются энергией, но не массой; открытые системы обмениваются и энергией и массой [2].

Если система не изолирована, то (1.2) не выполняется, и  $d_e E$  подчиняется уравнению первого начала термодинамики:

$$d_e E = dQ - dW, \quad (1.3)$$

где  $dQ$  — теплота, полученная системой извне,  $dW$  — элементарная работа, совершаемая над системой внешними телами и внешними полями.

Для газа или жидкости, находящихся в сосуде объема  $V$ , в отсутствие внешних полей

$$dW = pdV, \quad (1.4)$$

где  $pdV$  — есть механическая работа, произведенная на гра-

ницах системы, при этом действующая на границу сила сводится к нормальному давлению.

При наличии в системе неравновесных процессов энергия не изменяется

$$d_1 E = 0, \quad (1.5)$$

и закон сохранения энергии для закрытых систем имеет тот же вид, что и в равновесной термодинамике:

$$dE = d_e E; \quad d_1 E = 0. \quad (1.6)$$

Вместе с тем, условие (1.5) имеет более глубокий смысл. Если обратимые процессы не сопровождаются изменением формы движения, то противоположная ситуация оказывается наиболее типичной для необратимых явлений, в особенности для изотермических систем. Например, в процессах теплопередачи (неизотермическая система) происходит перераспределение энергии внутри системы. Необратимость процесса в конечном счете определяется степенью превращения энергии (чаще всего в теплоту) или степенью перераспределения энергии внутри системы.

Таким образом, хотя значение внутренней энергии при неравновесных преобразованиях в системе остается неизменным, меняется соотношение либо между количественными мерами различных форм движения, либо между энергиями отдельных подсистем.

В качестве примера рассмотрим изолированную термически неоднородную систему, состоящую из двух подсистем с температурами  $T_I$  и  $T_{II}$  соответственно. Тогда

$$d_e E = 0, \quad d_1 E = dU = dU_I + dU_{II}, \quad (1.7)$$

где  $U$  — внутренняя энергия. Пренебрегая работой расширения, в соответствии с первым началом термодинамики, получаем

$$dU_I = -dQ, \quad dU_{II} = dQ, \quad dU = 0. \quad (1.8)$$

Согласно первому началу термодинамики изменение энергии произвольного объема  $V$  полностью определяется потоком энергии извне, то есть через поверхность системы  $\vec{\Gamma}$ . Это условие можно выразить в форме, которая особенно полезна при наличии так называемых неравновесных векторных процессов, протекающих в системах, свойства которых являются непрерывными функциями пространственных координат и времени [3]:



$$\frac{d}{dt} \int_V \rho e dV = \int_V \frac{\partial \rho e}{\partial t} dV = - \int_{\Gamma} \vec{J}_e d\vec{\Gamma}. \quad (1.9)$$

Здесь  $e$  — полная энергия на единицу массы (удельная энергия),  $\rho$  — плотность вещества,  $\vec{J}_e$  — поток энергии на единицу поверхности в единицу времени (полный поток энергии). Используя теорему Гаусса, получаем локальную форму закона сохранения энергии.

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{J}_e. \quad (1.10)$$

Полная удельная энергия  $e$  выражается в виде суммы

$$e = \frac{1}{2} \vec{v}^2 + \psi + u, \quad (1.11)$$

где  $\vec{v}^2/2$  — удельная кинетическая,  $\psi$  — удельная потенциальная,  $u$  — удельная внутренняя энергии.

В свою очередь полный поток энергии, согласно [3, глава II] может быть представлен в виде:

$$\vec{J}_e = \rho e \vec{v} + \vec{P} \vec{v} + \sum_k \psi_k \vec{J}_k + \vec{J}_q, \quad (1.12)$$

$\rho e \vec{v}$  — конвективный член;  $\vec{P} \vec{v}$  — поток энергии, обусловленный механической работой;  $\sum_k \psi_k \vec{J}_k$  — поток потенциальной энергии, возникающий вследствие диффузии различных компонентов;  $\vec{J}_q$  — поток тепла;  $\vec{v}$  — скорость центра масс;  $\psi_k$  — потенциал силы, действующий на  $k$ -тый компонент ( $\rho \psi = \sum_k \rho_k \psi_k$  — плотность потенциальной энергии);  $\vec{J}_k = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v})$  — «диффузионный поток»  $k$ -го вещества, определяемый относительно движения центра масс.

## § 2. ВОЗРАСТАНИЕ ЭНТРОПИИ

Согласно второму началу термодинамики для всякой макроскопической системы можно ввести функцию состояния  $S$  — энтропию системы, которая обладает следующими свойствами.

Энтропия системы является экстенсивной величиной. Если система состоит из нескольких частей, то полная энтропия системы равна сумме энтропий каждой части.

Принимая во внимание аддитивность энтропии, ее изменение  $dS$  можно представить в виде суммы двух членов

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (2.1)$$

где  $d_e S$  — поток энтропии за счет взаимодействия с окружающей средой,  $d_i S$  — изменение энтропии, возникающее внутри самой системы.

Как известно, величина  $dS$  подчиняется второму началу термодинамики, которое для закрытых систем имеет вид:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (2.2)$$

где  $dQ$  — теплота, поступающая в систему извне,  $T$  — абсолютная температура, при которой эта теплота воспринимается системой. Из (2.2) следует, что при наличии необратимых преобразований внутри системы изменение энтропии  $dS$  не исчерпывается членом  $dQ/T$ . Объединяя (2.2) и (2.1), можно записать

$$dS = \frac{dQ}{T} + d_i S; \quad (2.3)$$

$$d_e S = \frac{dQ}{T} = \frac{dE + dW}{T}. \quad (2.4)$$

В случае адиабатической изоляции, когда  $dQ=0$ ,  $d_e S=0$ , второе начало термодинамики (2.2) записывается в форме:

$$dS \geq 0 \quad (2.5)$$

или

$$d_i S \geq 0. \quad (2.6)$$

Обратимые процессы внутри системы происходят без изменений энтропии ( $d_i S=0$ ), необратимые преобразования сопровождаются возрастанием энтропии ( $d_i S>0$ ).

Если тепловая изоляция отсутствует, то выражение (2.6) сохраняет свою силу, а величина  $d_e S=dQ/T$  может быть либо больше, либо меньше нуля в зависимости от характера взаимодействия с внешней средой (знака  $dQ$ ), так что знак  $dS$  оказывается неопределенным.

Интегрируя (2.6) в пределах от произвольного начального состояния системы до предельного — равновесного, получаем

$$\Delta_i S = S - S^0 < 0, \quad (2.7)$$

$S^0$  — энтропия в равновесии,  $S$  — энтропия неравновесного состояния.

В изолированной и закрытой системе неравновесный про-

процесс происходит таким образом, что  $\lim_{t \rightarrow \infty} S = S^0$ . Процессам такого рода будет уделено достаточно много места в последующих главах (процессы релаксации). Для того, чтобы система была способной к релаксационным процессам, необходимо выполнение условия (2.7) в некоторый произвольный начальный момент времени. Физически это обеспечивается разностью уровней какого-либо термодинамического свойства: разностью температур различных подсистем, разностью химических потенциалов отдельных компонент и т. п.

Если система не изолирована, то неравновесный процесс возможен и в условиях, когда  $\Delta_i S = \text{const}$ , причем значение const определяется условиями на границе системы. Процессы такого типа называются стационарными.

Важной проблемой термодинамики необратимых процессов является вычисление энтропии неравновесных состояний, точнее  $d_i S$  или  $\Delta_i S$ , для областей, удаленных от равновесия.

Пусть  $\epsilon^0_1, \epsilon^0_2, \dots, \epsilon^0_n$  — набор параметров, определяющих состояние равновесной термодинамической системы в условиях адиабатической изоляции.

Исследование неравновесных состояний для скалярных процессов основано на допущении, что последние характеризуются тем же набором параметров  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$  (то есть энтропия для состояний, удаленных от равновесия, зависит от тех же параметров), что и равновесия, и не зависят явно от времени. В дальнейшем будем рассматривать системы, для которых это предположение остается в силе независимо от степени отклонения от равновесия. Итак,

$$S = S(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n);$$

$$\lim_{\epsilon_i \rightarrow \epsilon_i^0} S(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n) = S^0(\epsilon_1^0, \epsilon_2^0, \dots, \epsilon_n^0).$$

В соответствии со вторым началом термодинамики для любых  $\epsilon_i$  выполнено условие:

$$\Delta S = S(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n) - S^0(\epsilon_1^0, \epsilon_2^0, \dots, \epsilon_n^0) < 0.$$

Для дальнейшего удобно ввести параметры

$$x_i = \epsilon_i - \epsilon_i^0, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (2.8)$$

При малых  $x_i$  величину  $\Delta S$  можно разложить в ряд Тейлора. В традиционном приближении неравновесной термодинамики ограничиваются членами второго порядка малости:

$$\Delta S \approx -\frac{1}{2} \sum_{i, k} g_{ik} x_i x_k. \quad (2.9)$$

Здесь  $g_{ik} = -(\partial^2 S / \partial x_i \partial x_k)_{x_i=0}$ , так что  $\sum g_{ik} x_i x_k$  — положительно определенная квадратичная форма, причем  $g_{ik} = g_{ki}$ .

Поскольку (2.9) справедливо в окрестности равновесия, то коэффициенты  $g_{ik}$  можно вычислить с помощью уравнения равновесной термодинамики для энтропии — уравнения Гиббса.

### § 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИЛЫ

Величина  $\Delta S(x_1, x_2, \dots, x_n)$  выступает в роли потенциала системы и термодинамические силы определяются аналогично силам упругости в механике [1, 3, 38].

$$X_k = \frac{\partial \Delta S}{\partial x_k}, \quad (k=1, 2, \dots, n). \quad (3.1)$$

Если иметь в виду аналогию с механикой, то можно утверждать, что термодинамические силы имеют характер сил упругости в том смысле, что присущи самой системе, а не приложены извне.

Индекс  $i$  в  $\Delta S$  и далее будем опускать, считая, что система адиабатически изолирована.

Для части кинетической области, примыкающей к равновесию, как следует из (3.1) и (2.9), термодинамические силы линейно зависят от параметров системы  $x_i$ , а именно

$$X_k = -\sum_{i=1}^n g_{ik} x_i. \quad (3.2)$$

Здесь  $g_{ik}$  — коэффициенты при членах второго порядка малости в разложении энтропии  $\Delta S$  в ряд (2.9).

В общем случае на основании (3.1) можно лишь утверждать, что

$$X_k = X_k(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (k=1, 2, \dots, n), \quad (3.3)$$

то есть термодинамические силы являются некоторыми, возможно, нелинейными функциями параметров  $x_i$ .

Выражения (3.1) определяют термодинамические силы, стремящиеся восстановить равновесие в случае адиабатической изоляции системы. В роли потенциала термодинамиче-

ских сил могут выступать различные характеристические термодинамические функции в зависимости от условий взаимодействия с внешней средой.

Так, если поддерживаются постоянными все внешние параметры и температура, то необратимые процессы внутри системы сопровождаются убылью свободной энергии  $F$ :

$$\Delta F = F(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n) - F(\epsilon_1^0, \epsilon_2^0, \dots, \epsilon_n^0) > 0.$$

Величину  $\Delta F$  можно разложить в ряд Тейлора для малых  $x_i$  так же, как и (2.9).

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^n g'_{ik} x_i x_k.$$

Здесь коэффициенты  $g'_{ik}$  выражены через вторые производные от свободной энергии по  $x$ , взятые в равновесии. Термодинамические силы  $X_k$  определяются соотношениями

$$X_k = - \frac{\partial(\Delta F)}{\partial x_k}, \quad (k=1, 2, \dots, n).$$

Если в процессе взаимодействия с внешней средой сохраняются постоянными внутренние параметры и температура, то

$$X_k = - \frac{\partial(\Delta Z)}{\partial x_k},$$

где  $Z$  — термодинамический потенциал, при этом

$$\Delta Z = Z(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n) - Z(\epsilon_1^0, \epsilon_2^0, \dots, \epsilon_n^0) > 0.$$

Очевидно, что во всех рассмотренных случаях в состоянии равновесия, когда  $x_k = 0$  ( $k=1, 2, \dots, n$ ), все термодинамические силы  $X_k$  исчезают.

#### § 4. ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ

Мощность неравновесного процесса характеризуется величиной

$$\sigma = \frac{d\Delta S}{dt}, \quad (4.1)$$

называемой производством энтропии, или возникновением энтропии.

Используя (3.1) и (4.1), нетрудно показать, что величина  $\sigma$  выражается в виде суммы произведений сопряженных потоков  $J_k = dx_k/dt$  и сил  $X_k$ :

$$\sigma = \sum_k \frac{\partial \Delta S}{\partial x_k} \frac{dx_k}{dt} = \sum_k X_k J_k \equiv \sigma(XJ). \quad (4.2)$$

Понятие производства энтропии и выражение (4.2) играют важную роль в неравновесной термодинамике.

Для области, близкой к равновесию, потоки и силы связаны линейными соотношениями, так что:

$$J(XJ) = \sigma(XX). \quad (4.3)$$

При этом нахождение  $\sigma$  для вычисления термодинамических сил с помощью (4.3) часто оказывается более предпочтительным, чем непосредственное использование (3.1) или (3.2).

Важно подчеркнуть, что, в отличие от (4.3), выражение (4.2) остается справедливым при любой степени неравновесности системы.

Если в системе поддерживаются постоянными внешние параметры и температура, то мощность неравновесного процесса характеризуется скоростью убывания свободной энергии  $d(\Delta F)/dt$ . Можно пользоваться величиной  $d(\Delta Z)/dt$ , если остаются постоянными внутренние параметры и температура. Вместе с тем величины  $d(\Delta F)/dt$  и  $d(\Delta Z)/dt$  связаны с производством энтропии простыми соотношениями. Действительно, объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики имеет вид:

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^n Y_i dy_i, \quad (4.4)$$

$Y_i$  — внутренние,  $y_i$  — внешние параметры системы. Вычитая из обеих частей равенства (4.4) величину  $d(TS)$  и учитывая (2.1), получаем следующее соотношение для изменения свободной энергии  $F = U - TS$ :

$$dF = d_e F - Td_i S,$$

так что

$$d_i F = -Td_i S,$$

и, следовательно,

$$\frac{d(\Delta F)}{dt} = -T\sigma. \quad (4.5)$$

Нетрудно показать, что скорость убыли термодинамического потенциала также определяется выражением

$$\frac{d(\Delta Z)}{dt} = -T\sigma. \quad (4.6)$$

При не слишком больших отклонениях от равновесия про-

изводство энтропии можно вычислить, используя уравнение Гиббса:

$$T \frac{dS}{dt} = \frac{dU}{dt} + p \frac{dV}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dm_k}{dt}, \quad (4.7)$$

где  $p$  — равновесное давление,  $U$  — полная внутренняя энергия,  $\mu_k$  — химический потенциал  $k$ -го компонента,  $m_k$  — масса  $k$ -го компонента ( $\sum m_k = m$ ),  $S$  — полная энтропия,  $V$  — объем системы.

Для адиабатически изолированной системы уравнение (4.7) принимает вид:

$$\sigma = - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dm_k}{dt}. \quad (4.8)$$

В качестве примера рассмотрим систему, в которой протекает  $r$  химических реакций произвольного порядка между  $n$  компонентами

$$dm_k = \sum_{j=1}^r d_j m_k, \quad d_j m_k = \nu_{kj} J_j dt, \quad (4.9)$$

где  $\nu_{kj}$  — стехиометрический коэффициент  $k$ -того компонента, вступающего в  $j$ -тую реакцию,  $J_j$  — скорость  $j$ -той реакции.

Сродство  $j$ -той реакции  $A_j$  определяется выражением:

$$A_j = - \sum_{k=1}^n \nu_{kj} \mu_k. \quad (4.10)$$

Подставляя (4.9) и (4.10) в (4.8), получаем:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j. \quad (4.11)$$

Таким образом, в качестве термодинамических сил выступает химическое сродство  $A_j = X_j$ , а в качестве потоков  $J_j$  — скорость  $j$ -той реакции.

В скалярных процессах параметры зависят только от времени (это системы с идеальным перемешиванием), в векторных процессах существенным оказывается распределение концентраций, температур, например, по пространству (объему).

Для векторных процессов величина  $\sigma$  в сущности также вычисляется на основе уравнения Гиббса, при этом используется гипотеза о локальном равновесии.

При вычислении  $\sigma$  используется уравнение баланса энтропии

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \vec{J}_s + \sigma, \quad \sigma \geq 0, \quad (4.12)$$

где  $\sigma$  — производство энтропии на единицу объема,  $\vec{J}_s$  — поток энтропии на единицу поверхности в единицу времени,  $s$  — энтропия на единицу массы,  $\rho$  — плотность вещества.

Строго говоря, уравнение Гиббса, а, следовательно, и уравнение (4.12), справедливы для макросистем. Гипотеза о локальном равновесии допускает, что эти уравнения справедливы и в применении к бесконечно малым частям системы. Речь идет о физически бесконечно малых частях системы, больших по сравнению с междумолекулярными расстояниями. Таким образом, допускается, что применительно к таким малым частям системы можно говорить о таких существенно макроскопических понятиях, как энтропия, производство энтропии и т. д.

Если  $\sigma$  — локальное производство энтропии, производство энтропии в физически бесконечно малой части системы, то производство энтропии для всей системы выражается интегралом:

$$P = \int_V \sigma dV.$$

## § 5. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ И СООТНОШЕНИЯ ВЗАИМНОСТИ ОНСАГЕРА

Основной задачей неравновесной термодинамики, рассматриваемой в кинетическом аспекте, является формулировка системы динамических уравнений, решение которой позволяет найти зависимость:

$$x_i = x_i(t), \quad (i=1, 2, \dots, n).$$

Из опыта известно, что для большого класса систем скорость  $dx_i/dt$  изменения параметра  $x_i$  в каждый момент времени является функцией от значений  $x_1, x_2, \dots, x_n$  в этот же момент времени:

$$\frac{dx_i}{dt} = \varphi_i(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (5.1)$$

Конкретизировать явный вид функции  $\varphi_i$  применительно к различным физическим системам и является задачей неравновесной термодинамики.



Для состояний системы, близких к равновесию, когда  $x_i$  малы, можно разложить (5.1) в ряд по степеням  $x_i$  и ограничиться лишь членами первого порядка, т. е.:

$$\frac{dx_i}{dt} = \left( \frac{dx_i}{dt} \right)_{x_i=0} + \sum_{k=1}^n \lambda_{ik} x_k, \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (5.2)$$

Здесь  $\lambda_{ik}$  — постоянные феноменологические коэффициенты.

Для закрытых систем величина  $(dx_i/dt)_{x_i=0} = 0$  и уравнения (5.2) принимают вид:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{k=0}^n \lambda_{ik} x_k. \quad (5.3)$$

Из опыта известно также, что для широкого класса необратимых явлений необратимые потоки  $J_i = dx_i/dt$  являются линейными функциями термодинамических сил. Так, например, закон Фурье для теплопроводности выражает тот факт, что компоненты вектора потока тепла являются линейными функциями компонента градиента температуры, а закон Фика устанавливает линейную связь между диффузионным потоком вещества и градиентом концентрации.

В случае перекрестных явлений, например, термодиффузии, диффузионный поток линейно зависит и от градиента температуры, и от градиента концентрации.

Итак, если ограничиться линейной зависимостью между потоками и силами, то в самом общем случае можно записать:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad (i=1, 2, \dots, n), \quad (5.4)$$

где

$$X_k = \frac{\partial(\Delta S)}{\partial x_k}, \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (5.5)$$

— термодинамические силы,  $L_{ik}$  — феноменологические или кинетические коэффициенты,  $J_i = dx_i/dt$ .

Соотношения (5.4) называют феноменологическими уравнениями.

В области, близкой к равновесию, когда энтропия выражается в виде (2.9), а термодинамические силы, в согласии с (5.5) и (3.2), линейно зависят от координат, феноменологические уравнения принимают вид:

$$\frac{dx_i}{dt} = - \sum_{k,m} L_{ik} g_{km} x_m, \quad (i=1, 2, \dots, n), \quad (5.6)$$

где  $g_{km}$  — коэффициенты при членах второго порядка малости в разложении энтропии в ряд (2.9).

Как и следовало ожидать, вблизи равновесия, когда параметры малы, уравнения (5.6) не отличаются от (5.3).

Коэффициенты  $L_{ik}$  уравнений (5.4) удовлетворяют соотношениям взаимности Онсагера [12, 13]

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (5.7)$$

Решающую роль при выводе соотношений взаимности сыграл принцип микроскопической обратимости. Основу принципа микроскопической обратимости составляет условие инвариантности уравнений движения отдельных частиц, из которых состоит система, по отношению к изменению знака времени. При этом делается важное допущение относительно затухания флуктуаций величины  $x_i$ : принимается, что затухание этих флуктуаций в среднем происходит по линейным макроскопическим законам.

Мы не приводим доказательства соотношений взаимности (5.7), так как оно имеется в ряде книг [1, 3]. Отметим лишь, что случайное изменение параметров  $x_i(t)$  во времени описывается с помощью теории случайных гауссовых марковских процессов.

При доказательстве симметрии матрицы  $L_{ik}$  важным моментом является предположение о линейной связи между потоками и силами. В дальнейшем (глава IV) мы рассмотрим, как видоизменяется это свойство для нелинейных скалярных процессов.

Потоки и термодинамические силы могут обладать различными тензорными свойствами: некоторые являются скалярами, некоторые — векторами или тензорами второго ранга. Это означает, что при преобразованиях вращения и отражения декартовы компоненты этих величин преобразуются различным образом. В силу свойств симметрии системы компоненты потоков могут зависеть не от всех компонентов термодинамических сил. При описании такого рода сложных процессов используется принцип Кюри. Для изотропной системы (т. е. системы, свойства которой в равновесном состоянии одинаковы во всех направлениях) принцип Кюри формулируется следующим образом: потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны друг с другом. Доказательство этого утверждения приведено, например, у С. де Гроота и П. Мазура [3, гл. VI].

## § 6. МЕХАНИЧЕСКИЕ АНАЛОГИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Система динамических уравнений (5.4) применима для широкого класса физических и химических явлений. Столь общая аналитическая структура различных процессов, по крайней мере одного тензорного свойства, ориентирует на поиски механических аналогий основных положений неравновесной термодинамики.

Рассмотрим сначала механическую систему, на которую, помимо потенциальных, действуют диссипативные силы [46].

Пусть  $q_i (i=1, 2, \dots, n)$  — обобщенные координаты,  $Q_i$  — диссипативные силы,  $-\partial U/\partial q_i$  — потенциальные силы.

Уравнения Лагранжа имеют вид:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = Q_i \quad (6.1)$$

или, что то же самое,

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = Q_i - \frac{\partial U}{\partial q_i}. \quad (6.2)$$

Здесь  $L = 1/2 \sum_{i,k} a_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k - U(q_1, \dots, q_n)$  — функция Лагранжа,

$T = 1/2 \sum_{i,k} a_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k$  — кинетическая энергия,  $U(q_1, \dots, q_n)$  — потенциальная энергия.

Рассмотрим, как изменяется полная энергия  $E = T + U$  со временем. С этой целью рассмотрим величину

$$\frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n \frac{dT}{d\dot{q}_i} \dot{q}_i - \sum_{i=1}^n \dot{q}_i \frac{d}{dt} \frac{dT}{d\dot{q}_i}. \quad (6.3)$$

Применяя теорему Эйлера об однородных функциях

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i = 2T$$

и используя (6.2), перепишем (6.3) в виде:

$$\frac{dT}{dt} = 2 \frac{dT}{dt} - \sum_{i=1}^n \left( Q_i - \frac{\partial U}{\partial q_i} \right) \dot{q}_i. \quad (6.4)$$

Отсюда, как легко видно, следует, что

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^n Q_i \dot{q}_i, \quad (6.5)$$

т. е. производная по времени от энергии равна мощности дис-

сипативных сил. При этом знак  $dE/dt$  определяется по смыслу: при диссипативных процессах энергия рассеивается, так что  $dE/dt \leq 0$ .

Прибегнем теперь к механическим аналогиям неравновесной термодинамики [38].

Рассмотрим сначала адиабатически изолированную закрытую систему. Пусть  $x_1, x_2, \dots, x_n$  — набор термодинамических параметров, характеризующих степень отклонения системы от состояния равновесия. Линейные кинетические уравнения, описывающие спонтанное восстановление равновесия, записываются в двух эквивалентных формах (5.4) или (5.6). Покажем, что эти уравнения имеют лагранжеву структуру.

Как уже отмечалось в § 3, роль потенциала системы играет отклонение энтропии  $\Delta S$ . При этом термодинамический аналог кинетической энергии  $T = \frac{1}{2} \sum_{i,k} a_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k$  отсутствует, а

именно  $a_{ik} \rightarrow 0$  ( $i, k = 1, 2, \dots, n$ ), что физически соответствует полной безынерционности или в термодинамической терминологии — полной необратимости рассматриваемых явлений.

Все изложенное выше позволяет установить следующее соответствие между механическими и термодинамическими величинами (как было показано в [38]).

Механика	Термодинамика
$q_i, \dot{q}_i$	$x_i, \dot{x}_i$
$T$	0
$U$	$\Delta S$
$E$	$\Delta S$
$L$	$\Delta S$

Принимая во внимание (6.5) и (6.6), находим для производства энтропии выражение

$$\sigma = \sum_{i=1}^n Q_i \dot{x}_i \geq 0. \quad (6.7)$$

Таким образом, производство энтропии определяется мощностью диссипативных сил.

В общем случае

$$Q_i = Q_i(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (6.8)$$

Сравнение (4.2) и (6.7) позволяет записать систему кинетических уравнений в виде

$$Q_i(\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dots, \dot{x}_n) = X_i(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (6.9)$$

или, в самом общем случае, в виде [47]

$$\dot{x}_i = \dot{x}_i(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

Важным частным случаем (6.8) в неравновесной термодинамике является линейная зависимость диссипативных сил от скоростей  $dx_k/dt$ , а именно

$$Q_i = \sum_{k=1}^n b_{ik} \dot{x}_k, \quad (6.10)$$

где матрица коэффициентов симметрична, т. е.

$$b_{ik} = b_{ki} \quad (6.11)$$

Как нетрудно показать, уравнения (6.9) при условиях (6.10) и (6.11) приводят к системе кинетических уравнений:  $\dot{x}_i = \sum_k L_{ik} X_k$ , если  $b_{ik}$  — матрица, обратная матрице  $L_{ik}$  ( $b_{ik} = L_{ik}^{-1}$ ), для которой так же, как и для  $b_{ik}$ , выполнены соотношения взаимности.

Таким образом, из механических аналогий неравновесной термодинамики следует, что кинетические уравнения (5.4) имеют лагранжеву структуру.

По аналогии с механикой можно ввести диссипативную функцию или функцию диссипации.

Рассмотрим квадратичную форму

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n b_{ik} \dot{x}_i \dot{x}_k, \quad b_{ik} = L_{ik}^{-1}. \quad (6.12)$$

Легко видеть, что термодинамические диссипативные силы  $Q_i$  получаются из (6.12) с помощью формул

$$Q_i = \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{x}_i}, \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (6.13)$$

Функция  $\Phi$  аналогична функции Релея в механике и так же, как в механике, называется функцией диссипации.

Принимая во внимание (6.7), находим соотношение

$$\sigma = 2\Phi, \quad (6.14)$$

которое раскрывает физический смысл квадратичной формы  $\Phi$ : удвоенная функция диссипации равна скорости возрастания энтропии.

Линейный вариант неравновесной термодинамики построен на основе функции диссипации, имеющей вид (6.12).

Действительно, (6.9) при условии (6.13), (3.2) приводит к линейным кинетическим уравнениям в координатном представлении (5.6):

$$\frac{\partial x_k}{dt} = - \sum_{i,m=1}^n L_{ik} g_{im} x_m, \quad (k=1, 2, \dots, n).$$

Существуют нелинейные процессы, для которых функция диссипации сохраняет вид (6.12). Для таких систем кинетические уравнения в «силовом представлении» (5.4) сохраняют свою форму вместе с соотношениями взаимности  $L_{ik} = L_{ki}$ . Однако уравнения (5.6) уже не могут быть использованы, так как соответствующие уравнения в «координатном представлении» оказываются нелинейными (§ 20) [48].

Для диссипативных систем можно построить вариационный принцип в обычной форме Гамильтона [38]

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L^* dt = 0 \quad (6.15)$$

методом зеркального отображения [49]. С этой целью одновременно с заданной системой рассмотрим ее зеркальное отображение — систему с убывающей энтропией. Естественно, (6.15) не содержит в себе принципа наименьшего рассеяния энергии, в отличие от вариационного условия, сформулированного в работе [34].

Уравнения Онсагера можно получить из (6.15) при помощи функции Лагранжа, построенной чисто формально

$$L^* = \frac{1}{2} \sum_{i,k} L_{ik}^{-1} (\dot{x}_i^* x_k - x_i^* \dot{x}_k) - \sum_{i,k} g_{ik} x_i^* x_k. \quad (6.16)$$

Здесь  $x_i^*$ ,  $\dot{x}_i^*$  — параметры состояния и их производные по времени, относящиеся к отображенной подсистеме. Отбрасывая теперь не имеющие смысла уравнения последней, для рассматриваемой подсистемы получим уравнения Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L^*}{\partial \dot{x}_i^*} - \frac{\partial L^*}{\partial x_i^*} = 0, \quad (i=1, 2, \dots, n), \quad (6.17)$$

приводящие к системе уравнений (5.4).

Рассмотрим теперь скалярные процессы в открытых системах. Кинетические уравнения принято записывать в форме [2, 3].

$$\dot{x}_m = \sum_k L_{mk} X_k^i + \dot{x}_m^e, \quad (m=1, 2, \dots, n). \quad (6.18)$$

Здесь  $\dot{x}_m^e$  — скорость изменения  $m$ -го параметра за счет взаимодействия с внешней средой, а  $X_k^i$  — «внутренние» термоди-

намические силы, определяемые соотношениями (3.1) с учетом того, что  $\Delta_i S$  — изменение энтропии, происходящее за счет внутренних необратимых преобразований.

Очевидно, открытая система аналогична механической, на которую действует внешнее поле, и функция Лагранжа может быть выражена в виде

$$L = - (\Delta_i S + \Delta_e S), \quad (6.19)$$

где  $\Delta_e S$  — отклонение энтропии от своего равновесного значения за счет взаимодействия с внешней средой.

Записывая кинетические уравнения в лагранжевой форме

$$-\frac{\partial L}{\partial x_k} = \frac{\partial \Phi}{\partial x_k}, \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (6.20)$$

и определяя внешние термодинамические силы  $X_k^e$  как

$$X_k^e = \frac{\partial(\Delta_e S)}{\partial x_k}, \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (6.21)$$

получим систему (6.18) в форме

$$\dot{x}_k = \sum_m L_{km} X_m', \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (6.22)$$

где

$$X_m' = X_m^j + X_m^e \quad (6.23)$$

и по-прежнему  $L_{km} = L_{mk}$ .

Таким образом, и для открытых систем форма уравнений (5.4) сохраняется, при этом не нарушаются соотношения взаимности.

Этот же результат можно получить, формулируя канонические уравнения Гамильтона с учетом действия внешних сил. Используя (6.16), получим обычным способом обобщенные импульсы подсистем

$$p_i = -\frac{1}{2} \sum_k L_{ik}^{-1} x_k^{\ddot{}}, \quad p_i^* = \frac{1}{2} \sum_k L_{ik}^{-1} x_k, \\ (i = 1, 2, \dots, n);$$

гамильтониан полной системы запишем в форме

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} x_i^* x_k + 2 \sum_{i,k,l,m} g_{ik} L_{kl} L_{lm} p_l^* p_m.$$

Тогда канонические уравнения Гамильтона для реальной подсистемы имеют вид:

$$X_m^e = \dot{p}_m^* + \frac{\partial H}{\partial x_m^*}, \quad (m = 1, 2, \dots, n). \quad (6.24)$$

Легко заметить, что (6.24) приводят к (6.22), а в случае закрытой системы ( $X_k^e=0$ ,  $k=1, 2, \dots, n$ ) — к уравнениям (5.4).

## § 7. СТАЦИОНАРНЫЕ НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Наиболее общим свойством диссипативных систем является возрастание энтропии. В процессе эволюции системы к своему предельному состоянию — равновесию энтропия возрастает. Равновесного состояния достигает изолированная система, причем это состояние устойчиво. Помимо равновесных состояний исследователей интересуют устойчивые неравновесные состояния, которые могут быть достигнуты специальными условиями на границе системы. Это стационарные состояния. Например, вдоль границы поддерживается заданное распределение температуры. Устойчивые неравновесные, стационарные состояния возможны, очевидно, при нарушении изоляции системы, т. е. в неизолированных системах.

Итак, если изолированная система, выведенная из состояния равновесия и предоставленная самой себе, стремится к некоторому предельному состоянию — равновесию, то для неизолированных систем предельным состоянием является стационарное состояние.

Исследование всех особенностей стационарного состояния, тем более с позиции общезначимого принципа, представляется чрезвычайно важным. В химической технологии чаще всего процессы протекают в стационарных условиях. Это связано с тем, что стационарный процесс энергетически более выгоден. В химической технологии, в производственных условиях вообще чаще всего тот или иной процесс (например, химический) происходит в неизолированных условиях. Это дает возможность, в частности, управлять процессом в нужном направлении. И так как стационарный процесс энергетически более выгоден, то в условиях производства процесс происходит именно таким образом.

Со стационарными процессами мы встречаемся и в биологии. Неотъемлемым свойством живых организмов, лежащим в основе их жизнедеятельности, является постоянный обмен веществом и энергией с окружающей средой (типичный пример открытой системы). Более того, в процессе жизнедеятельности организм в целом или его отдельные части находятся в стационарном состоянии и в процессе перехода из одного стационарного состояния в другое. Стационарное состояние для



скалярных процессов характеризуется условием:  $x_k = 0$ , то есть  $x_k = \text{const}$ , в отличие от равновесного состояния, в котором  $x_k = 0$ .

Для векторных процессов, характеризующихся параметрами  $\psi_k = \psi_k(x, y, z, t)$ , в стационарном состоянии  $\psi_k = \psi_k(x, y, z)$  (а в равновесии  $\psi_k = \text{const}$ ). Итак, в стационарном состоянии параметры перестают зависеть от времени, однако в системе продолжает происходить неравновесный процесс.

Рассмотрим некоторые особенности стационарного состояния для скалярных процессов в случае, когда внешние силы явно от времени не зависят [38].

Представим  $\Delta_e S$  в виде ряда

$$\Delta_e S \approx \sum_k a_k x_k + \frac{1}{2} \sum_i p_{ik} x_i \cdot x_k, \quad (7.1)$$

а уравнения (6.22) с учетом (6.21) и (7.1) выразим в координатном представлении

$$\dot{x}_k = - \sum_{i,l} L_{ik} g'_{il} x_i + \sum_i L_{ik} a_i, \quad (k=1, 2, \dots, n). \quad (7.2)$$

Здесь

$$g'_{il} = g_{il} - p_{il}, \quad (i, l=1, 2, \dots, n). \quad (7.3)$$

Легко обнаружить, что в линейном случае при условии

$$a_i \neq 0, \quad (i=1, 2, \dots, l; l \leq n) \quad (7.4)$$

в отличие от нелинейных систем, возможно единственное стационарное состояние  $x_k^s$  ( $k=1, 2, \dots, n$ ), определяемое алгебраическими уравнениями [38, 50].

$$\sum_{i,l} L_{ik} g'_{il} x_i^s = \sum_i L_{ik} a_i, \quad (k=1, 2, \dots, n). \quad (7.5)$$

При условиях

$$\begin{aligned} a_i &= 0, \quad (i=1, 2, \dots, n), \\ g'_{il} &\neq 0, \quad (i, l=1, 2, \dots, m; m \leq n) \end{aligned} \quad (7.6)$$

возможны два случая: детерминант, составленный из коэффициентов, либо равен нулю, и тогда (7.5) допускает бесчисленное множество решений — стационарных состояний, либо детерминант отличен от нуля. В этом случае возможно единственное нулевое решение

$$x_k^s = 0, \quad (k=1, 2, \dots, m; m \leq n). \quad (7.7)$$

Покажем, что нулевое стационарное состояние (7.7) при ука-

занных выше условиях, термодинамически недостижимо. Переходя к новым переменным

$$y_k = x_k - x_k^s, \quad (k = 1, 2, \dots, n); \quad (7.8)$$

получим выражение для энтропии стационарного состояния  $(\Delta S)^s = (\Delta_e S + \Delta_i S)^s$  в виде квадратичной формы

$$(\Delta S)^s = \frac{1}{2} \sum_{i, k} g_{ik}' x_i^s x_k^s.$$

При условии (7.7)  $(\Delta S)^s = 0$ , что физически невозможно, если выполняется (7.6). Таким образом в случае, когда детерминант системы (7.5) при условии (7.6) отличен от нуля, стационарное состояние в системе недостижимо.

Покажем теперь, что стационарное состояние линейной системы при условии (7.4) асимптотически устойчиво по Ляпунову.

Принимая во внимание инвариантность уравнений Лагранжа (6.20) по отношению к преобразованию переменных (7.8), получим кинетические уравнения в виде

$$\dot{y}_k = - \sum_{i, e} L_{ik} g_{ii}' y_i, \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (7.9)$$

Переходя к нормальным координатам путем линейного неособенного преобразования

$$y_i = \sum_j m_{ij} \theta_j, \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

и снова учитывая инвариантность уравнений Лагранжа, получим (7.9) в форме

$$\dot{\theta}_j = - \lambda_j \theta_j, \quad (j = 1, 2, \dots, n). \quad (7.10)$$

Легко заметить, что все  $\lambda_j$  действительны, поскольку они входят в выражение

$$\Delta S = - \frac{1}{2} \sum_j \lambda_j \theta_j^2 + (\Delta S)^s.$$

Общее решение системы (7.9) с учетом (7.10) можно представить как

$$y_i = \sum_j m_{ij} C_j \exp(-\lambda_j t), \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

где  $C_j$  — произвольные постоянные. Так как стационарное состояние устойчиво [2], то из последнего выражения необходимо следует, что оно устойчиво асимптотически.

Возникает вопрос: существует ли какая-либо функция тер-

модинамических параметров, которая, подобно энтропии, отражает поведение системы в окрестности устойчивого предельного неравновесного состояния, а в самом стационарном состоянии принимает экстремальное значение.

Ответ на этот вопрос дает принцип минимального возникновения энтропии, согласно которому в роли такой функции для линейных процессов выступает производство энтропии  $\sigma$ . По мере приближения системы к стационарному состоянию при заданных постоянных условиях на границе, производство энтропии уменьшается и принимает минимальное значение  $\sigma_{\min}$  в стационарном состоянии.

Этот принцип впервые был сформулирован Пригожиным в виде следующей теоремы [2, с. 90]. Если система, характеризующаяся независимыми параметрами, поддерживается в состоянии с постоянными значениями сил  $X_1, X_2, \dots, X_n$  ( $\kappa \leq n$ ) и минимальным возникновением энтропии  $\sigma$ , то потоки  $J_j$  с номерами  $j = \kappa + 1, \kappa + 2, \dots, n$  исчезают.

Принцип минимального производства энтропии можно сформулировать также следующим образом. Если 1) между потоками и термодинамическими силами существует линейная зависимость  $J_j = \sum_k L_{jk} X_k$ , 2) феноменологические коэффициенты  $L_{jk}$  — постоянны, 3) выполнены соотношения взаимности  $L_{jk} = L_{kj}$  и внешние условия постоянны, то в стационарном состоянии среднее значение производства энтропий за конечный фиксированный интервал времени  $T = t_2 - t_1$  минимально, то есть

$$\delta(T^{-1} \int_{t_1}^{t_2} \sigma dt) = 0. \quad (7.11)$$

Для векторных процессов, согласно такому же принципу, в стационарном состоянии полное производство энтропии  $P = \int \sigma dV$  минимально, то есть  $dP \leq 0$  или

$$\delta \int \sigma dV = 0. \quad (7.12)$$

Покажем, что принцип минимального производства энтропии (7.11) совместим с условиями стационарного состояния.

Пусть  $x_\kappa$  — набор экстенсивных параметров, причем  $\dot{x}_\kappa = \dot{x}_\kappa^i + \dot{x}_\kappa^e$ . Например, в случае химической реакции в открытой системе  $\dot{x}_\kappa^i$  — скорость изменения концентрации  $\kappa$ -того компонента за счет химической реакции,  $\dot{x}_\kappa^e$  — поток массы  $\kappa$  компонента извне, который, к примеру, в биологических системах чаще всего осуществляется за счет диффузии.

Используя линейную зависимость между потоками и силами, представим производство энтропии в виде билинейной функции потоков:

$$\sigma = \sum_k J_k X_k = \sum_{j,k} L_{jk}^{-1} \dot{x}_k^j \dot{x}_j^k. \quad (7.13)$$

Рассматривая выражение (7.11) как вариационное условие, запишем решение этой вариационной задачи в виде уравнения Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \sigma}{\partial \dot{x}_k^i} - \frac{\partial \sigma}{\partial x_k^i} = 0. \quad (7.14)$$

Величина  $\partial \sigma / \partial x_k^i = 0$ , в силу определения (7.13), так что уравнение (7.14) принимает вид:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \sigma}{\partial \dot{x}_k^i} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \dot{x}_k^i} = C_k', \quad (k=1, 2, \dots, n). \quad (7.15)$$

Дифференцируя (7.13) по  $\dot{x}_k^i$  и используя (7.15), получаем систему уравнений:

$$\sum_j L_{jk}^{-1} \dot{x}_j^k = C_k', \quad (k=1, 2, \dots, n),$$

решением которой является

$$\dot{x}_k^i = \sum_m L_{km} C_m'. \quad (7.16)$$

Используя условие постоянства коэффициентов  $L_{km}$ , из (7.16) получаем

$$J_k^i \equiv \dot{x}_k^i = c_k. \quad (7.17)$$

В стационарном состоянии  $\dot{x}_k \equiv J_k^i + J_k^e = 0$  и значения внутренних потоков  $J_k^i$ , которые в соответствии с (7.17) становятся постоянными, определяются внешними условиями, то есть  $J_k^i = -J_k^e = \text{const}$ . Другими словами, значения постоянных  $c_k$  определяются внешними условиями, то есть  $c_k = -J_k^e$ .

Таким образом, стационарное состояние совместимо с условиями минимального производства энтропии.

Так как в стационарном состоянии  $c_k = -J_k^e$  и одновременно  $c_k = J_k^i$ , то, если благодаря внешним силам только некоторые силы  $X_1, X_2, \dots, X_p$  ( $p \leq n$ ) поддерживаются постоянными, потоки  $J_k^i$  ( $k = p+1, p+2, \dots, n$ ) исчезают, поскольку при этом  $c_k = J_k^i = 0$ . Причем такое состояние соответствует минимуму  $\sigma$ .

Для векторных процессов, рассматривая (7.12) как вари-

ционную задачу, можно показать, что стационарное состояние характеризуется минимальным производством энтропии. Такое рассмотрение на примере теплопроводности приведено, например, в книге [3, глава V].

Для нелинейных процессов, когда нарушено одно из условий выполнимости (7.11), Пригожин и Глансдорф сформулировали следующий общий принцип [16, 17], который называют общим критерием эволюции.

Если граничные условия, наложенные на систему, независимы от времени, то во всей области применимости термодинамики необратимых процессов величина  $d_x\sigma \leq 0$ . Величина  $d_x\sigma$  определяется следующим образом. Пусть производство энтропии выражено в виде суммы произведений сопряженных потоков и сил  $\sigma = \sum_k J_k X_k$ . Разобьем изменение прироста энтропии  $d\sigma$  (за время  $dt$ ) на две части — одну, связанную с изменением обобщенных сил, и другую, связанную с изменением потоков:

$$d\sigma = d_x\sigma + d_j\sigma = \sum_k J_k dX_k + \sum_k X_k dJ_k. \quad (7.18)$$

Нетрудно показать, что для линейных процессов  $d_x\sigma = d_j\sigma$ , так что

$$d\sigma = 2d_j\sigma = 2d_x\sigma. \quad (7.19)$$

Для более общих процессов, когда не делается никаких допущений ни о связи между потоками и силами, ни о матрице феноменологических коэффициентов, равенство (7.19) не выполняется. Вместе с тем, как можно показать на ряде примеров, выполняется сформулированный выше принцип Пригожина-Глансдорфа.

Аналогично для векторных процессов изменение во времени обобщенных сил системы, подверженной стационарным возмущениям (граничные условия постоянны), происходит таким образом, что производство энтропии уменьшается [16]:

$$d_x P = \int \sum_k J_k dX_k dV \leq 0,$$

где  $P = \int \sigma dV$  — полное производство энтропии.

Или, так как стационарное состояние устойчиво,

$$\frac{\partial_x P}{\partial t} = \int \sum_k J_k \frac{\partial X_k}{\partial t} dV \leq 0, \quad (7.20)$$

где знак равенства относится к стационарному состоянию.

Пригожиным и Глансдорфом проиллюстрирована правиль-

ность этих соотношений в общем случае открытой системы, в которой происходят процессы термодиффузии и химических реакций в  $n$ -компонентной системе.

При формулировке условия (7.20) было допущено, что гипотеза о локальном равновесии сохраняет свою силу, а любое из условий выполнимости (7.11) может быть нарушено.

Известно, что в общем случае  $d_x\sigma$  — частный дифференциал, то есть форма Пфаффа  $\sum_k \dot{x}_k dX_k$  не является полным дифференциалом.

В связи с исследованием стационарного состояния возникает естественная задача отыскания тех случаев или условий, при которых  $d_x\sigma$  приобретает свойства полного дифференциала, т. е. когда либо  $d_x\sigma = dD$ , либо  $\lambda d_x\sigma = dD$ , где  $D = D(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_n)$  — потенциал скоростей.

Если существует потенциал скоростей  $D$ , то стационарное состояние нелинейной системы совместимо с его экстремумом (например, минимумом).

Такого рода исследование было проведено Пригожиным и Болеску применительно к различным типам химических реакций в открытых системах [20, 21, 2]. В результате было установлено, что для систем, характеризующихся более чем двумя независимыми переменными, приращение  $d_x\sigma$  в общем случае не имеет интегрирующего множителя, и лишь в специальных случаях существует потенциал скоростей [2, с. 111].

При рассмотрении нелинейных векторных процессов, например, теплопроводности в случае, когда коэффициент теплопроводности зависит от температуры, используется метод локального потенциала.

Метод локального потенциала предложен Пригожиным, Гландорфом и Хейсом [19].

Локальным потенциалом называют производство энтропии, в котором истинные феноменологические коэффициенты  $L_{ij}$  заменены их значениями  $L_{ij}^0$  в стационарном состоянии:

$$F = \int dV \sum_{i,j} L_{ij}^0 X_i X_j. \quad (7.21)$$

Согласно [19], скорость изменения локального потенциала вблизи стационарного состояния подчиняется общему условию, аналогичному (7.20), а именно:

$$\frac{dF}{dt} = \int dV \sum_{i,j} L_{ij}^0 \dot{X}_i X_j \leq 0. \quad (7.22)$$

Таким образом, при постоянных условиях на границе ло-

кальный потенциал может только уменьшаться со временем и принимает минимальное значение в предельном — стационарном состоянии.

## § 8. ЛИНЕАРИЗАЦИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Кинетическая задача для сложных химических реакций формулируется на основе эмпирического закона действующих масс в виде системы нелинейных уравнений, точное интегрирование которой в аналитической форме невозможно, за исключением некоторых специальных случаев.

Существует целый ряд приближенных способов для обработки нелинейных уравнений химической кинетики, которым большое внимание уделялось, например, в работах [51—61]. Идея многих из этих способов сводится к линеаризации нелинейных кинетических уравнений, которая может быть проведена на принципиально различных основаниях в зависимости от типа рассматриваемых задач, определяемых взаимоотношением между константами скоростей элементарных стадий химического процесса. Так, метод квазистационарных концентраций позволяет во многих случаях свести уравнения для изменения исходных продуктов к линейной форме. При анализе обратимых реакций второго порядка и построении соответствующих аналитических решений наиболее эффективным оказался метод последовательной линеаризации [39, 56, 59, 61]. Остановимся подробнее на этом методе.

Рассмотрим систему кинетических уравнений в общем случае, когда между  $n$ -компонентами, представляющими собой смесь идеальных газов, протекает  $r$  обратимых реакций различного порядка. В соответствии с законом действующих масс скорость  $j$ -той реакции  $\bar{J}_j$  зависит от молярных концентраций  $c_i$  реагентов ( $c_i = n_i/V$ ;  $n_i = m_i/M_i$  — число молей,  $M_i$  — молярная масса) так:

$$\bar{J}_j = \frac{1}{\nu_{kj}} \cdot \frac{d_j c_k}{dt} = k_j \prod_{m=1}^p \bar{c}_m^{\nu_{mj}} - k_j' \prod_{i=p+1}^n c_i^{\nu_{ij}}, \quad (8.1)$$

где  $k_j$  и  $k_j'$  — константы скорости  $j$ -той реакции, соответственно, в прямом и в обратном направлениях,  $\nu_{mj}$  — стехиометрический коэффициент  $m$ -того компонента, вступающего в  $j$ -тую реакцию, причем  $\nu_{mj} < 0$  для  $m \leq p$  и  $\nu_{mj} > 0$  для  $m > p$ .

Принимая во внимание, что любой  $k$ -тый компонент может участвовать в нескольких реакциях, максимальное число которых равно  $r$ , и используя (8.1), получаем следующую систему кинетических уравнений:

$$\frac{dc_k}{dt} = \sum_{j=1}^r \nu_{kj} \left[ k_j \prod_{m=1}^p \bar{c}_m^{\nu_{mj}} - k_j' \prod_{l=p+1}^n c_l^{\nu_{lj}} \right], \quad (k=1, 2, \dots, n). \quad (8.2)$$

Если  $k$ -тый компонент не участвует в  $j$ -той реакции, то следует положить  $\nu_{kj}=0$ . Уравнение (8.2) удобно выразить в новых переменных

$$x_k = c_k - c_k^0, \quad (8.3)$$

а именно:

$$\frac{dx_k}{dt} = \sum_{j=1}^r \nu_{kj} \left[ k_j \prod_{m=1}^p (x_m + c_m^0)^{-\nu_{mj}} - k_j' \prod_{i=p+1}^n (x_i + c_i^0)^{\nu_{ij}} \right], \quad (8.4)$$

где  $k=1, 2, \dots, n$  и где  $c_k^0$  — равновесная концентрация  $k$ -го компонента.

Используя применительно к правой части (8.4) формулу бинома Ньютона и перемножая полученные ряды, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{dx_k}{dt} = & \sum_{j=1}^r \nu_{kj} \bar{W}_j^0 \left[ \sum_{i=1}^n \nu_{ij} \frac{x_1}{c_i^0} + \sum_{i=1}^n \frac{\nu_{ij}(\nu_{ij}-1)}{2} \cdot \left( \frac{x_1}{c_i^0} \right)^2 + \right. \\ & + \sum_{l=2}^n \nu_{lj} \frac{x_1}{c_l^0} \nu_{lj} \frac{x_1}{c_l^0} + \sum_{l=3}^n \nu_{2lj} \nu_{lj} \frac{x_2 x_1}{c_l^0 c_l^0} + \dots + \\ & \left. + \sum_{l=n-1}^n \nu_{n-2, j} \nu_{n-1, j} \frac{x_{n-2}}{c_{n-2}^0} \cdot \frac{x_{n-1}}{c_{n-1}^0} + \nu_{n-1, j} \nu_{nj} \frac{x_{n-1}}{c_{n-1}^0} \cdot \frac{x_n}{c_n^0} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Здесь  $\bar{W}_j^0$  — равновесная скорость  $j$ -ой реакции в одном направлении

$$\bar{W}_j^0 = k_j \prod_{l=1}^p (c_l^0)^{\nu_{lj}} = k_j' \prod_{i=p+1}^n (c_i^0)^{\nu_{ij}}. \quad (8.6)$$



Уравнения (8.5) при  $k=1, 2, \dots, n$  составляют систему обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dx_k}{dt} = \sum_{i=1}^n p_{ik} x_i + \sum_{m=2}^{\infty} Y_k^{(m)}(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (8.7)$$

где, в нашем случае,

$$p_{ik} = \sum_{j=1}^r v_{ij} \widetilde{W}_j^0 v_{jk} (c_i^0)^{-1}. \quad (8.8)$$

и где  $Y_k^{(m)}(x_1, \dots, x_n)$  — однородные функции измерения  $m$ , определяемые формулами

$$Y_k^{(m)} = \sum P_k^{(m_1, \dots, m_n)} x_1^{m_1} x_2^{m_2} \dots x_n^{m_n}. \quad (8.9)$$

Здесь сумма распространена на всевозможные неотрицательные числа, удовлетворяющие условию

$$m_1 + m_2 + \dots + m_n = m, \quad m = 2, 3, \dots, n; \quad (8.10)$$

а  $P_k^{(m_1, \dots, m_n)}$  — не зависящие от времени величины, выраженные комбинацией  $v_{kj}$ .

Для малых значений  $x_i$ , пренебрегая в (8.5) членами второго и более высокого порядка относительно  $x_i$ , получаем систему линейных уравнений

$$\frac{dx_k}{dt} = \sum_{i=1}^n p_{ik} x_i, \quad (k=1, 2, \dots, n). \quad (8.11)$$

Нетрудно показать, что система (8.11) в точности совпадает с уравнениями кинетики химических реакций, формулируемыми методами термодинамики необратимых процессов. Действительно, уравнения (5.4) для скорости необратимого процесса применительно к  $r$  непериодическим реакциям между  $n$ -компонентами имеют вид [1—4]:

$$\bar{J}_j = \bar{L}_{jj} A_j \quad (j=1, 2, \dots, r), \quad (8.12)$$

где в качестве термодинамической силы выступает химическое сродство  $A_j$ .

Воспользуемся известным выражением для химического потенциала [13, с. 206] на моль  $k$ -го компонента

$$\mu_k = RT \ln \frac{c_k}{c_k^0} + \mu_k^0 \approx RT \frac{c_k - c_k^0}{c_k^0} + \mu_k^0. \quad (8.13)$$

С учетом (8.13) выражение (8.12) принимает вид:

$$\bar{J}_j = RT \bar{L}_{jj} \sum_{k=1}^n \nu_{kj} x_k (c_k^0)^{-1}, \quad (j=1, 2, \dots, r), \quad (8.14)$$

где использовано (8.3).

Суммируя обе части этого равенства по всем  $j$ , находим

$$\frac{dx_k}{dt} = RT \sum_{j=1}^r \sum_{m=1}^n \nu_{kj} \bar{L}_{jj} \nu_{mj} \frac{x_m}{c_m^0}, \quad (k=1, 2, \dots, n). \quad (8.15)$$

При условии

$$\bar{L}_{jj} = \bar{W}_j^s (RT)^{-1} \quad (8.16)$$

уравнения (8.15) не отличаются от (8.11) со значениями (8.8) для коэффициентов  $p_{kj}$ .

Итак, нелинейность кинетической закономерности (8.5) снимается в окрестности термодинамического равновесия, имеющего место при  $x_k=0$  ( $k=1, 2, \dots, n$ ). Для реакций любого порядка выше первого линейная форма кинетической закономерности, строго говоря, справедлива в ограниченной части кинетической области, примыкающей к  $t \rightarrow \infty$ . Для последовательности же из  $n$  мономолекулярных превращений, когда стехиометрические коэффициенты  $\nu_{lj} = -1$  ( $l=1, 2, \dots, n-1$ ) и  $\nu_{jl} = 0$  ( $j \neq l$ ), полное совпадение (8.7) и (8.15) для всех  $0 \leq t \leq \infty$  является очевидным.

В связи с этим возникает вопрос об условиях, при которых оказывается возможным с известной степенью точности распространение линейного закона (8.15) на всю кинетическую область реакции. Решение этого вопроса, основанное на сравнительной оценке точного и приближенного решения системы (8.7), приведено в работе [39]. Как показано в [39], общее решение системы уравнений (8.7) может быть представлено рядами Ляпунова

$$x_k = \sum M_k (m_1, m_2, \dots, m_n) \alpha_1^{m_1} \alpha_2^{m_2} \dots \alpha_n^{m_n} \exp\left(-\sum_{i=1}^n m_i \lambda_i t\right), \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (8.17)$$

где

$M_k(m_1, m_2, \dots, m_n)$  — некоторые константы, не зависящие от произвольных постоянных  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ ; суммирование в рядах распространяется на все целые неотрицательные числа  $m_1, \dots, m_n$ , подчиненные условию  $m_1 + m_2 + \dots + m_n > 0$ ;  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  — характеристические числа системы первого приближения

(8.11), причем  $\lambda_i > 0$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ). Из данного рассмотрения в частности, следует, что нулевое решение ( $x_k=0, k=1, 2, \dots, n$ ) точной системы (8.7) является асимптотически устойчивым по Ляпунову, а состояние термодинамического равновесия — асимптотически устойчивой точкой покоя. В силу этого свойства оказывается, что чем меньше начальное возмущение ( $x_i = (x_i)_0$  при  $t=0$ ), тем точнее первое приближение для всех  $t > 0$ . В случае больших начальных возмущений линейные уравнения могут дать лишь качественное описание истинного поведения системы. Для количественного анализа в этом случае необходимо прибегнуть ко второму приближению или провести линеаризацию для ограниченной кинетической области.

На основании расчетов для целого ряда конкретных химических реакций, результаты которых приведены в работах [39, 57, 61], можно утверждать следующее. Линейная система уравнений неравновесной термодинамики обеспечивает достаточную количественную точность расчетов, начиная с моментов времени, соответствующих 30—40% превращения исходных веществ.

В заключение рассмотрим вопрос о термодинамически эквивалентных схемах химических реакций.

Используя (5.4), запишем производство энтропии (4.2) в виде:

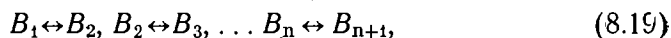
$$\sigma = \mathbf{X}^T \mathbf{L} \mathbf{X}, \quad (8.18)$$

где  $\mathbf{X}^T$  — транспонированная матрица термодинамических сил.

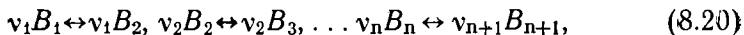
Известно, что (8.18) допускает бесчисленное множество линейных преобразований  $\mathbf{X} = \mathbf{Q} \mathbf{X}'$ , сохраняя свое численное значение  $\sigma = (\mathbf{X}^T)' \mathbf{L}' \mathbf{X}'$  и симметрию матрицы  $\mathbf{L}' = \mathbf{Q}^T \mathbf{L} \mathbf{Q}$ . При этом уравнение для преобразованных потоков  $\mathbf{J}'$  принимает вид  $\mathbf{J}' = \mathbf{L}' \mathbf{X}'$ , то есть сохраняет форму (5.4). Примеры линейных преобразований термодинамических сил и потоков рассматривались в [1—3].

Однако в случае химических реакций неперiodического типа, как показано в работе [60], условия инвариантности  $\sigma$  по отношению к линейным преобразованиям средств реакций  $\mathbf{A}' = \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{A}$  не являются достаточными для термодинамической эквивалентности соответствующих химических механизмов. Это связано с тем, что, в отличие от других неравновесных процессов, в силу известного принципа независимости течения химических реакций, матрица феноменологических коэффициентов  $\mathbf{L}$ , кроме симметрии должна обладать более сильным свойством диагональности. Линейные же преобразования ви-

да  $A=QA'$  в общем случае нарушают свойство диагональности  $L$ . В работе [60] показано, что преобразованная матрица  $L'=Q^tLQ$  остается диагональной только тогда, когда в каждой строке и в каждом столбце матрицы  $Q$  содержится только по одному элементу, отличному от нуля. При этом предполагается, что ранги матриц  $L$  и  $Q$  одинаковы. Отсюда следует, что в случае  $n$  мономолекулярных превращений термодинамически эквивалентными оказываются последовательность реакций



и множество механизмов:



где  $\nu_1, \nu_2, \dots \nu_n$  — произвольные числа, из которых по крайней мере одно отлично от единицы.

Когда хотя бы одно из  $\nu_i$  отлично от единицы, кинетические уравнения становятся нелинейными. Термодинамическая эквивалентность (8.19) и (8.20), строго говоря, имеет место лишь в окрестности термодинамического равновесия.

Таким образом, термодинамическая эквивалентность сводится к кинетической неразличимости реакций разного порядка в окрестности термодинамического равновесия.

## § 9. СТОХАСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ЛИНЕЙНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Будем рассматривать термодинамические системы, отклонение которых от состояния равновесия однозначно определяется набором экстенсивных макроскопических переменных  $x_1, x_2, \dots x_n$ . Экстенсивные параметры  $x_1, x_2, \dots x_n$  являются алгебраическими суммами случайных микроскопических переменных и поэтому сами являются случайными величинами. Последнее означает, что изменение во времени величин  $x_1, x_2, \dots x_n$  нужно рассматривать как стохастический процесс. При этом наблюдаемые на опыте закономерности выполняют для их средних значений [3, 14].

Онсагер и Махлуп [14, 15] предложили учитывать случайный характер термодинамических переменных  $x_1$  путем добав-

ления в линейные феноменологические уравнения некоторой случайной силы  $\varepsilon_i$ , а именно:

$$\sum_{j=1}^n (L_{ij}^{-1} \dot{x}_j + g_{ij} x_j) = \varepsilon_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (9.1)$$

Здесь  $[L_{ij}^{-1}]$  — матрица, обратная матрице феноменологических коэффициентов,  $g_{ij}$  — коэффициенты в разложении отклонения энтропии

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} x_i x_k.$$

Уравнения со случайными силами типа (9.1) носят название уравнений Ланжевена. Ланжевен применял такого рода уравнения для описания скорости движения броуновской частицы [63].

Задавая конкретный вид и свойства случайных сил  $\varepsilon_i$ , можно построить плотность вероятности перехода системы из состояния  $x_1', x_2', \dots, x_n'$  в состояние  $x_1'', x_2'', \dots, x_n''$  за определенный интервал времени  $t$ .

Обычно делается предположение о дельта-коррелированности случайной силы, то есть о выполнении следующих соотношений [3, с. 115].

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_i \rangle &= 0; \\ \langle \varepsilon_{i_1}(t_1) \varepsilon_{i_2}(t_2) \rangle &= 2Q_{i_1, i_2} \delta(t_1 - t_2), \quad (i_1, i_2 = 1, 2, \dots, n); \quad (9.2) \\ \langle \varepsilon_{i_1}(t_1) \varepsilon_{i_2}(t_2) \dots \varepsilon_{i_{2s-1}}(t_{2s-1}) \rangle &= 0, \quad (i_1, i_2, \dots, i_{2s-1} = 1, 2, \dots, n); \\ \langle \varepsilon_{i_1}(t_1) \varepsilon_{i_2}(t_2) \dots \varepsilon_{i_{2s}}(t_{2s}) \rangle &= \sum \langle \varepsilon_{i_p}(t_p) \varepsilon_{i_q}(t_q) \rangle \langle \varepsilon_{i_n}(t_n) \varepsilon_{i_v}(t_v) \rangle, \end{aligned}$$

где сумма должна быть взята по всем возможным способам выбора пар из  $2S$  временных точек  $t_1, t_2, \dots, t_{2s}$ .

Смысл допущения (9.2) можно пояснить на примере движения броуновской частицы в вязкой жидкости, реакция которой учитывается в виде стокового трения, т. е. силой  $F_c = -hv$ , где  $v$  — скорость частицы,  $h$  — коэффициент трения. Известно, что линейное выражение  $F_c = -hv$  для силы трения представляет собой лишь первое приближение, пригодное только для малых ускорений  $dv/dt$ . В общем случае те возмущения (вязкие волны), которые создаются в жидкости движением частицы, оказывают влияние на испытываемую ею силу. В результате в какой-либо момент времени сила  $F_c$  зависит не только от скорости  $v$  в этот же момент, а от всего ее предшествовавшего движения (вязкое гидродинамическое последствие). При учете вязкого гидродинамического последствия

становится невозможным предположение (9.2) о дельта-коррелированности случайной силы [64]. Таким образом, соотношения (9.2) справедливы только при учете реакции среды стоковского типа, что в термодинамическом аспекте соответствует линейным необратимым процессам.

Как отметил С. М. Рытов, рассматриваемый метод стохастических дифференциальных уравнений сам по себе не требует предположений (9.2). Но если ограничиваться марковскими процессами, для которых распределение вероятности значений величин  $x_i$  в моменты  $t_i$  не зависит от всего предшествующего поведения параметров (реакция стоковского типа), то предположения (9.2) становятся необходимыми. Предположение о дельта-коррелированности случайных сил (9.2) приводит к полной эквивалентности метода стохастических дифференциальных уравнений методу уравнения Фоккера-Планка для вероятности перехода. Доказательство этого утверждения приведено в ряде книг, например, в [3, 64].

Как можно показать, при условиях (9.2) плотность вероятности перехода для случая одного переменного  $x$  имеет вид:

$$f(x, t/x_0, t-\tau) = [2\pi D(\tau)]^{-1/2} \exp \{-[x - \langle x(\tau) \rangle]^2 \times \\ \times [2D(\tau)]^{-1}\}, \quad (9.3)$$

где среднее  $\langle x \rangle$  выражается обычным динамическим законом изменения скорости

$$\langle x \rangle = x_0 \exp(-\gamma\tau), \quad \gamma = gL, \quad (9.4)$$

а «дисперсия»

$$D(\tau) = kg^{-1}[1 - \exp(-2\gamma\tau)], \quad (9.5)$$

$k$  — постоянная Больцмана.

Для времени  $t$ , значительно превышающего время релаксации  $\gamma^{-1}$ , условная вероятность (9.3) принимает вид максвелловского распределения величины  $x$ .

Таковую же вероятность перехода дают уравнения Фоккера-Планка.

Для малых  $\tau$ , разлагая (9.3) в ряд и ограничиваясь линейным по  $\tau$  членом, с использованием (9.4) и (9.5) получаем

$$f(x, t/x_0, t-\tau) = (4\pi kL)^{-1/2} \tau^{-1/2} \times \\ \times \exp[-(4kL\tau)^{-1}(\Delta x + \gamma x_0\tau)^2], \quad (9.6)$$

где  $\Delta x = x - x_0$ .

Если известна плотность вероятности перехода  $f(x_{i+1},$

$t_{i+1}/x_i, t_i$ ) за малый интервал времени  $\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$ , то можно построить плотность вероятности перехода  $f(x_n, t_n/x_0, t_0)$  за любой конечный интервал времени  $t_n - t_0$ . Построение сводится к многократному интегрированию в функциональном пространстве по правилу:

$$f(x_n, t_n/x_0, t_0) = \int \dots \int f(x_n, t_n/x_{n-1}, t_{n-1}) \dots \dots f(x_2, t_2/x_1, t_1) f(x_1, t_1/x_0, t_0) dx_{n-1} dx_{n-2} \dots dx_1. \quad (9.7)$$

Согласно (9.6), (9.7), вероятность перехода за конечный промежуток времени  $t_n - t_0$ , для процессов рассматриваемого типа принимает вид:

$$f(x_n, t_n/x_0, t_0) = \int \dots \int \exp \left\{ - \sum_{l=1}^n (4kL\tau)^{-1} \times \right. \\ \left. \times (\Delta x - \gamma x \tau)^2 \right\}_l \prod_{l=1}^{n-1} A_1 dx_l, \quad (9.8)$$

где  $A_1$  — постоянная нормировки.

С математической точки зрения, как показал Фалков [65], способ построения вероятности перехода (9.8) эквивалентен способу построения волновой функции гармонического осциллятора в квантовой механике при фейнмановском подходе [66].

Онсагер и Махлуп в работе [14] используют выражение (9.8) для стохастической интерпретации нелинейной неравновесной термодинамики. С этой целью результат интегрирования в (9.8) они представляют в виде:

$$f(x_n, t_n/x_0, t_0) = C \exp \left[ -(4k)^{-1} \times \right. \\ \left. \times \left( \int_{t_0}^{t_n} L^{-1} (\dot{x} + \gamma x)^2 dt \right)_{\min} \right], \quad (9.9)$$

где интеграл  $\left[ \int_{t_0}^{t_n} L^{-1} (\dot{x} + \gamma x)^2 dt \right]_{\min}$  вычисляется вдоль траек-

тории, которая делает его величину минимальной.

Наибольшее значение плотности вероятности (9.9) получается при условии:

$$\dot{x} = -\gamma x, \quad \gamma = gL, \quad (9.10)$$

которое и представляет собой динамическое уравнение линейной неравновесной термодинамики для случая одного переменного.

При  $t_n \rightarrow \infty$  плотность вероятности (9.9) после интегрирования принимает вид:

$$f(x) = C \exp [-(2k)^{-1} g x^2]$$

или, что то же самое:

$$f(x) = C \exp [\Delta S k^{-1}], \quad (9.11)$$

где  $\Delta S = -1/2 g x^2$  — отклонение энтропии.

Как легко видно, выражение, стоящее под знаком интеграла в правой части (9.9), можно представить в виде:

$$L^{-1}(\dot{x} + \gamma x)^2 = 2\Phi + 2\varphi - 2\sigma, \quad (9.12)$$

где  $\Phi = (2L)^{-1} \dot{x}^2$  — функция диссипации,  $\sigma = -g x \dot{x}$  — производство энтропии,  $\varphi = 1/2 L g^2 x^2$  — функция диссипации в координатном представлении.

Таким образом, согласно (9.9) и (9.12)

$$f = C \exp \left\{ -(4k)^{-1} \left[ \int_{t_0}^{t_n} (2\Phi + 2\varphi - 2\sigma) dt \right]_{\min} \right\}. \quad (9.13)$$

Авторы работы [14] используют выражение (9.13) для стохастического вывода принципа наименьшей диссипации. С этой целью выражение (9.13) записывается за малый интервал времени  $\Delta t$  в виде:

$$f = C \exp [-4k^{-1} (2\Phi + 2\varphi - 2\sigma) \Delta t]. \quad (9.14)$$

Отыскивая наиболее вероятный поток  $\dot{x}$ , авторы получают из (9.14) вариационное условие:

$$\delta(\Phi - \sigma) = 0, \quad (9.15)$$

где варьирование производится по значению  $\dot{x}$ .

Следствием этого вариационного условия является динамическое уравнение (9.10).

Все результаты этого параграфа нетрудно обобщить на случай многих переменных.



**Теория неравновесных векторных процессов**

---

**§ 10. ЭНТРОПИЯ В ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ВЕКТОРНЫХ ПРОЦЕССОВ**

В отличие от скалярных процессов, для векторных явлений характерна зависимость параметров не только от времени, но и от положения в пространстве  $\vec{r}$ .

В традиционном приближении линейной неравновесной термодинамики отклонение энтропии от своего равновесного значения разлагается в ряд с точностью до членов второго порядка (2.9):  $\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} x_i x_k$ . Эта формула применима к скалярным процессам, для которых параметры состояния  $x_i = x_i(t)$ . Возникает вопрос об аналоге такого выражения для  $\Delta S$  в теории неравновесных векторных процессов, для которых параметры состояния  $\psi_i = \psi_i(t, \vec{r})$ .

Применительно к процессу теплопроводности в изотропном твердом теле величина  $\Delta S$  с точностью до членов второго порядка соответствующих параметров была получена де Гроотом [1, стр. 62]. Приведем вывод этого выражения для случая теплопроводности в одномерном стержне конечной длины. При этом расширением пренебрегаем.

Допустим, что в состоянии термодинамического равновесия температура стержня  $T_0(x, y, z)$ . Разделим стержень на несколько частей, имеющих длины  $l_j$  и температуры  $T_1 = T_0 + \Delta T_1$ . Изменение энтропии  $\Delta S$  записывается в виде:

$$\Delta S = \sum_j l_j \int_{T_0}^{T_j} c T^{-1} dT. \quad (10.1)$$

Здесь  $c$  — удельная теплоемкость единицы длины. Разлагая

$T^{-1}$  в ряд Тейлора в окрестности  $T_0$  и ограничиваясь первыми двумя членами, получаем

$$\Delta S = cT_0^{-1} \sum_j l_j \int_{T_0}^{T_j} dT - cT_0^{-2} \sum_j l_j \int_{T_0}^{T_j} (T - T_0) dT. \quad (10.2)$$

Для адиабатически изолированной и закрытой системы первое слагаемое в правой части равенства (10.2) исчезает в силу сохранения внутренней энергии  $U$  системы  $c \sum l_j T_j - cT_0 l = U - U_0 = 0$ .

Таким образом, выражение (10.2) принимает вид искомой квадратичной формы

$$\Delta S = -\frac{c}{2T_0^2} \sum_j l_j (\Delta T_j)^2, \quad \Delta T_j = T_j - T_0 \quad (10.3)$$

или, что то же самое,

$$\Delta S = -\frac{1}{cT_0^2} \sum_j (\Delta U_j)^2 l_j^{-1}, \quad \Delta U_j = U_j - U_0. \quad (10.4)$$

Обобщением (10.3) на трехмерный случай является [1, с. 63]:

$$\Delta S \approx -\frac{c}{2T_0^2} \sum_j V_j (\Delta T_j)^2, \quad (10.5)$$

где  $V_j$  — элемент объема.

Аналогичное выражение дано в интегральной форме в работе [9, с. 3]. Формулы (10.3) — (10.5) неудобны для практического применения. Кроме этого, такое рассмотрение не учитывает взаимодействие между отдельными ячейками — элементами длины  $l_j$ , между тем как изменение температуры в одной из них, например, в первой, влечет за собой изменение температуры во второй, изменение состояния второй ячейки приводит к изменению  $T_3$  и т. д. Не исключена возможность, что та степень идеализации физической картины процесса, при которой значение температуры  $T_j$  элемента объема  $V_j$  не оказывает влияния на температуру в соседних элементах объема, несет в себе неполную информацию об энтропии системы.

В связи с этим возникает задача построения такой формы энтропии, которая учитывает взаимодействие между элементами объема [68].

При построении формулы для  $\Delta S$  средствами макроскопической теории существенными оказываются механические аналогии неравновесной термодинамики, рассмотренные в § 6.

Расценивая отклонение энтропии (2.9) как аналог потен-

циала упругих сил, можно воспользоваться аппаратом, разработанным, например, Личем [69] для распространения методов Лагранжа на непрерывные среды. Это тем более целесообразно, что энтропия связана с функцией Лагранжа  $L$  соотношением:  $L = -\Delta S$ .

Вывод выражения для  $\Delta S$  проведем на том же примере теплопроводности в однородном одномерном стержне. Будем рассматривать стержень как предельный случай цепи взаимодействующих материальных точек. Пусть все частицы имеют одну и ту же массу  $m$ , расположены на расстоянии  $l$  одна от другой, и связаны между собой «силами упругости» с одинаковым «коэффициентом упругости»  $g$ . Подобно потенциалу упругих сил [69, с. 118] полную энтропию стержня  $\Delta S$  можно представить в виде

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_i g(T_{i+1} - T_i)^2. \quad (10.6)$$

Формула (10.6) принципиально отличается от (10.5): величина  $T_{i+1} - T_i = \Delta T_{i+1} - \Delta T_i$ , где  $\Delta T_i = T_i - T_0$  характеризует разность температур соседних элементов стержня, тем самым учитывается взаимодействие между отдельными ячейками.

От этой системы отдельных ячеек можно перейти к непрерывной системе точек путем соответствия:

$$l \rightarrow dx, \quad \sum_i ( ) \rightarrow \int ( ) dx, \quad \frac{T_{i+1} - T_i}{l} \rightarrow \frac{dT}{dx}, \quad gl \rightarrow q. \quad (10.7)$$

Здесь введен аналог «модуля Юнга»  $q$  [69, с. 118].

Проделав в соответствии с (10.7) все необходимые преобразования, получаем вместо (10.6):

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \int q \left( \frac{dT}{dx} \right)^2 dx. \quad (10.8)$$

Из соображений размерности следует, что

$$q = \frac{c l_0^2}{T_0^2} = \rho g^v, \quad g^v = \frac{c_v}{T_0^2} l_0^2, \quad c = \rho c_v. \quad (10.9)$$

где  $l_0^2 = f$  — множитель размерности площади,  $c_v$  — теплоемкость единицы массы. Полное отклонение энтропии  $\Delta S = \int \rho s dx$  с использованием (10.8), (10.9) принимает вид:

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \int \rho g^v \left( \frac{dT}{dx} \right)^2 dx. \quad (10.10)$$

Обобщением (10.10) на трехмерный случай является

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \int \rho g^{\nu} (\text{grad } T)^2 dV, \quad (10.11)$$

при этом  $g^{\nu}$  остается прежним.

Обобщая (10.11) на случай нескольких неравновесных векторных процессов, получаем

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \int \sum_{i,k}^n \rho g_{ik}^{\nu} (\text{grad } \psi_i) (\text{grad } \psi_k) dV, \quad (10.12)$$

где  $\psi_i$  — набор параметров системы.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что формула (10.12) для энтропии, так же как и (2.9) и (10.4), получена для адиабатически изолированной и закрытой системы; члены первого порядка в разложении  $\Delta S$  во всех этих формулах исчезают именно за счет сохранения внутренней энергии (адиабатическая изоляция в задаче о теплопроводности) или за счет сохранения массы всего объема (закрытая система в задаче о диффузии многокомпонентной системы).

В дальнейшем будем также использовать следующую, эквивалентную (10.12) запись:

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \int g^{\nu\rho} : (\nabla\vec{\psi})(\nabla\vec{\psi}) dV, \quad (10.13)$$

$$\vec{\psi} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix},$$

где  $g^{\nu}$  — тензор второго ранга.

## § 11. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ЭНТРОПИИ

Вычислим производную от энтропии по времени, т. е. величину

$$\frac{d\Delta S}{dt} = \int \frac{\partial \rho s}{\partial t} dV = \int \sigma dV.$$

Дифференцируя (10.13), получаем:

$$\frac{d\Delta S}{dt} = - \int \rho \sum_{i,k} g_{ik}^{\nu} \nabla \psi_i \nabla \dot{\psi}_k dV, \quad \dot{\psi}_k \equiv \frac{\partial \psi_k}{\partial t}. \quad (11.1)$$

Это выражение с учетом равенства

$$\nabla (\nabla \psi_i \dot{\psi}_k) = \nabla \psi_i \nabla \dot{\psi}_k + \Delta \psi_i \cdot \dot{\psi}_k$$

и теоремы Гаусса преобразуется к виду:

$$\int \sigma dV = \oint_{\Gamma} \sigma_{\Gamma} d\Gamma + \int \sigma_v dV = P_{\Gamma} + P_v, \quad (11.2)$$

где

$$P_{\Gamma} = \oint_{\Gamma} \sigma_{\Gamma} d\Gamma = - \oint_{\Gamma} \rho \sum_{i,k} g_{ik}^v \left( \nabla \psi_i \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \right)_n d\Gamma, \quad (11.3)$$

$$P_v = \int \sigma_v dV = \int \rho \sum_{i,k} g_{ik}^v \nabla^2 \psi_i \frac{\partial \psi_k}{\partial t} dV. \quad (11.4)$$

В адиабатически изолированных и закрытых системах поверхностное возникновение энтропии равно нулю ( $P_{\Gamma} = 0$ ), так что величина  $P_v$ , определяемая равенством (11.4), совпадает с производством энтропии, т. е.

$$\frac{d_1 S}{dt} = \int \sigma dV = P = P_v. \quad (11.5)$$

При этом выражении (11.1) также совпадает с производством энтропии  $d_1 S/dt$ , хотя в общем случае это не так.

Если условия изоляции нарушены, то следует иметь в виду возможность разделения  $P$  на объемную и поверхностную части.

Итак, несмотря на то, что равенство (11.5) выполняется не во всех случаях, представление  $dS/dt$  в виде двух слагаемых не является формальным: одно из них характеризует взаимодействие с окружающей средой через поверхность, другое — определяет интенсивность необратимого процесса в объеме [68].

Рассмотрим вновь задачу о теплопроводности в изотропном твердом теле. В § 10 было показано, что выражение для энтропии в этом случае имеет вид (10.11).

Дифференцируя (10.11) по времени, получаем

$$\frac{dS}{dt} = \int \sigma dV = - \int \rho g^v \nabla T \frac{\partial \nabla T}{\partial t} dV. \quad (11.6)$$

Применяя к (11.6) преобразования, аналогичные использованным при выводе выражения (11.2), представим (11.6) в виде:

$$\frac{dS}{dt} = - \oint_{\Gamma} g^v \rho \left( \nabla T \frac{\partial T}{\partial t} \right)_n d\Gamma + \int g^v \rho \Delta T \frac{\partial T}{\partial t} dV. \quad (11.7)$$

Поверхностное возникновение энтропии обращается в нуль не только в условиях адиабатической изоляции, но и при постоянстве внешних (граничных) условий. В связи с этим рассмотрим стационарное состояние. В стационарном состоянии в

соответствии с физическими требованиями выполняются условия

$$T = T_n(x, y, z) \quad \text{на } \Gamma; \quad \partial T / \partial t = 0.$$

При этом оба интеграла в правой части равенства (11.7) обращаются в нуль, так что  $(dS/dt)_{\text{стац.}} = 0$ .

Независимо от граничных условий, из выражения для  $P_v$ , которое, согласно (11.5), (11.7) имеет вид

$$P_v = \int \sigma_v dV = \int \rho g^v \Delta T \frac{\partial T}{\partial t} dV, \quad (11.8)$$

можно получить уравнение теплопроводности (см. § 12). Исключение представляет случай, когда возможно лучеиспускание в окружающую среду. При этом поверхностный интеграл в (11.7) связан с интенсивностью лучеиспускания. Учитывая это, можно получить обобщенное уравнение теплопроводности.

Полное изменение энтропии (11.7) можно выразить через изменение внутренней энергии следующим образом. Воспользуемся локальным законом сохранения внутренней энергии [3, с. 52]

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\text{div } \vec{J}_q, \quad (11.9)$$

где

$$\vec{J}_q = L_{qq} \text{grad } \frac{1}{T}, \quad (11.10)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = c_v \frac{\partial T}{\partial t}, \quad c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)_v. \quad (11.11)$$

Здесь  $\vec{J}_q$  — тепловой поток,  $L_{qq}$  — феноменологический коэффициент.

Если подставить (11.10) и (11.11) в (11.9) и учесть, что

$$\text{grad } \frac{1}{T} \approx -\frac{1}{T_0^2} \text{grad } T, \quad (11.12)$$

где  $T_0$  — равновесная температура, то легко получить уравнение теплопроводности с коэффициентом  $\lambda$ , не зависящим от  $T$ :

$$\rho c_v \partial T / \partial t = \lambda \Delta T, \quad \lambda = L_{qq} T_0^{-2}. \quad (11.13)$$

Используя (11.10) — (11.13) и явное выражение (10.9) для множителя  $g_v$ , преобразуем (11.7) к виду

$$\frac{dS}{dt} = \oint \rho^2 L_0^2 L_{qq}^{-1} \left( J_q \frac{\partial u}{\partial t} \right)_n d\Gamma + \int \rho^2 L_0^2 L_{qq}^{-1} \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 dV. \quad (11.14)$$

Отсюда следует, что в адиабатически изолированных системах

$$P_v = \int \rho^2 l_0^2 L_{qq}^{-1} \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 dV = \int \rho^2 l_0^2 L_{qq}^{-1} c_v^2 \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 dV. \quad (11.15)$$

## § 12. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИЛЫ И ПОТОКИ В ТЕОРИИ НЕОБРАТИМЫХ ВЕКТОРНЫХ ПРОЦЕССОВ

Обычно в теории необратимых векторных процессов при рассмотрении теплопроводности в качестве потока вводят тепловой поток  $\vec{J}_q$ , удовлетворяющий закону сохранения энергии (11.9). При этом локальное производство энтропии выражается формулой [3, с. 52]:

$$\sigma = \vec{J}_q \text{grad } \frac{1}{T}. \quad (12.1)$$

Линейное феноменологическое уравнение (11.10) может быть записано в виде

$$\vec{J}_q = L_{qq} \vec{X}_q, \quad (12.2)$$

где

$$\vec{X}_q = \text{grad } \frac{1}{T} \approx \frac{1}{T_0^2} \text{grad } T \quad (12.3)$$

— термодинамическая сила.

Потоки и силы могут быть выбраны иначе [70—73].

Рассмотрим выражение (11.1) для производства энтропии в общем случае, когда состояние системы характеризуется вектором  $\vec{\psi}$  с компонентами  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ . В соответствии с (11.1) локальное производство энтропии имеет вид

$$\sigma = -\rho g^v : (\nabla \vec{\psi})(\nabla \vec{\psi}). \quad (12.4)$$

Термодинамические силы  $\vec{X}^v$  определим так:

$$\vec{X}^v = -\rho g^v \nabla \vec{\psi}. \quad (12.5)$$

В § 14 будет дано статистическое обоснование такому выбору  $\vec{X}^v$ .

Выражение (12.4) может быть записано в обычной форме

$$\sigma = \vec{J}^v \vec{X}^v, \quad (12.6)$$

если в качестве потоков  $\vec{J}^v$  рассматривать

$$\vec{J}^v = \nabla \vec{\psi}. \quad (12.7)$$

Допустим, что эти потоки являются линейными функциями сил

$$\vec{J}^v = \vec{L}^v \vec{X}^v, \quad (12.8)$$

где  $\vec{L}^v = [L^v_{kq}]_{n^n}$  — матрица постоянных коэффициентов.

Если воспользоваться теперь общим законом сохранения вида

$$\alpha_k \frac{\partial \psi_k}{\partial t} = -\text{div} J_k, \quad (12.9)$$

то нетрудно получить уравнение параболического типа для вектора  $\vec{\psi}$ . Действительно, подставляя (12.8) под знак div в (12.9) и используя (12.5), получаем:

$$\frac{\partial \vec{\psi}}{\partial t} = \nabla (D \nabla \vec{\psi}), \quad D = \alpha^{-1} \vec{L}^v g^v \rho. \quad (12.10)$$

Выражение (12.10) для  $D$  можно использовать для определения тензора  $L^v$ :

$$L^v = \alpha \vec{D} (g^v \rho)^{-1}, \quad (12.11)$$

где  $\alpha$  — диагональный тензор второго ранга с компонентами  $\alpha_{\kappa\kappa} \equiv \alpha_\kappa$  ( $\kappa = 1, 2, \dots, n$ ).

Проведем сравнение обоих способов выбора потоков и сил на примере теплопроводности в однокомпонентной изотропной системе, характеризующейся единственным параметром  $\psi \equiv T$ .

При  $\psi = T$  величина  $X^v$  в соответствии с (12.5) и с учетом явного выражения (10.9) для  $g^v$  принимает вид:

$$X^v = \frac{\rho c_v l_0^2}{T_0^2} \text{grad } T,$$

то есть отличается лишь постоянным множителем от (12.3):

$$X^v = \rho c_v l_0^2 X_q. \quad (12.12)$$

Приравнивая выражения (12.1), (12.6) для производства энтропии, записанные с учетом линейных соотношений (12.2), (12.8).

$$\sigma = L_{qq} X_q X_q = L_{qq}^v X_q^v X_q^v,$$

получаем

$$L_{qq}^v = \frac{L_{qq}}{(c_v l_0^2 \rho)^2}. \quad (12.13)$$

Здесь  $L^v_{qq}$  — единственный элемент, в который вырождается матрица  $L^v$  при  $\psi = T$ .



Если приравнять коэффициенты параболических уравнений (12.10) и (11.13) и использовать (10.9) и (12.13), то легко получить явный вид параметра  $\alpha$  уравнения (12.9) при  $\psi_k = T$  и  $J_k = J^v$ , а именно

$$\alpha = \frac{1}{l_0^2}. \quad (12.14)$$

Аналогично в более общем случае, например, при учете теплопроводности, диффузии и перекрестных эффектов, можно установить простую связь между величинами  $L_{kq}^v$  и феноменологическими коэффициентами  $L_{kq}$  в классической теории необратимых векторных процессов [3, с. 39]. При этом можно утверждать, что

$$L_{kq}^v = L_{qk}^v, \quad (k, q = 1, 2, \dots, n), \quad (12.15)$$

поскольку для  $L_{kq}$  выполнены соотношения взаимности [3, с. 78].

Доказательство соотношений взаимности для векторных процессов проводилось в целом ряде работ [3, 72, 74—80].

Как впервые отметил Казимир, предложенное Онсагером доказательство справедливо лишь для скалярных процессов [72]. Дело в том, что при выводе соотношений взаимности Онсагера требовалось, чтобы потоки были производными по времени от переменных состояния. Однако это условие не выполняется ни в случае векторных потоков (поток тепла, поток массы в процессах диффузии), ни в случае тензорных потоков (вязкий тензор давлений), которые обычно выбираются в неравновесной термодинамике. В дальнейшем эта трудность была устранена путем введения законов сохранения типа (11.9), (12.9), устанавливающих связь между феноменологическими потоками  $\vec{J}_i$  и производными по времени от переменных  $\psi_i$ . Введение вспомогательных линейных уравнений [72; 8, с. 178].

$$\vec{\psi}(\vec{r}) = \int k(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\psi}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (12.16)$$

дало возможность применить первоначальную теорию Онсагера и доказать, что  $k(\vec{r}, \vec{r}') = k(\vec{r}', \vec{r})$ . Для различных конкретных случаев может быть установлена связь между фиктивными коэффициентами  $k(\vec{r}, \vec{r}')$  и истинными феноменологическими коэффициентами  $L_{kq}$ , и тем самым доказано, что  $L_{kq} = L_{qk}$ .

Покажем, что выражение (11.1) для производства энтропии допускает такой выбор потоков  $\vec{J}$  и сил  $\vec{Y}$ , который позво-

ляет, как и в скалярных процессах, выразить  $\vec{J}$  в виде производных по времени от параметров  $\vec{\psi}$ , характеризующих необратимый векторный процесс. Это, в свою очередь, позволяет провести доказательство соотношений взаимности, не прибегая к формальной процедуре (12.16) [73].

Рассмотрим адиабатически изолированную закрытую систему. Согласно (11.1), (11.4), (11.5) полное производство  $P_v$  и плотность  $\sigma$  возникновения энтропии могут быть записаны так:

$$P_v = \int \sigma dV = \int \rho g^v : \Delta \vec{\psi} \cdot \dot{\vec{\psi}} dV. \quad (12.17)$$

$$\sigma = \rho g^v : \Delta \vec{\psi} \cdot \dot{\vec{\psi}}. \quad (12.18)$$

Потоки  $\vec{J}$  выберем в виде производных по времени от  $\vec{\psi}$

$$\vec{J} = \partial \vec{\psi} / \partial t. \quad (12.19)$$

Тогда, учитывая, что  $\sigma = \vec{J} \vec{Y}$ , из (12.18) получаем термодинамические силы

$$\vec{Y} = -\rho g^v \Delta \vec{\psi}, \quad (12.20)$$

где  $\Delta$  — оператор Лапласа.

Допустим, что эти потоки и силы связаны линейной зависимостью

$$\vec{J} = \vec{l} \vec{Y}, \quad (12.21)$$

где  $\vec{l} = [l_{\kappa q}]_n^n$  — матрица коэффициентов связи.

Подставляя (12.19), (12.20) в линейные уравнения (12.21), сразу получаем параболическое уравнение

$$\frac{\partial \vec{\psi}}{\partial t} = D \Delta \vec{\psi}, \quad D = \vec{l} g^v \rho. \quad (12.22)$$

Если в уравнениях (12.10) (при  $D = \text{const}$ ) и (12.22) вектор  $\vec{\psi}$  выбран одинаково, то, приравнявая коэффициенты  $D$ , найдем

$$\vec{l} = \alpha^{-1} \vec{L}^v. \quad (12.23)$$

Например, в случае теплопроводности, когда  $\psi = T$ , из (12.23), (12.13), (12.14) следует, что

$$l_{qq} = \frac{L_{qq}}{\rho^2 c_v^2 l_0^2}. \quad (12.24)$$

Аналогично, в более общем случае можно показать, что величины  $l_{\kappa q}$  и  $L_{\kappa q}$  отличаются только постоянными множителями,

поэтому  $l_{kq} = l_{qk}$ . Доказательство соотношений взаимности  $l_{kq} = l_{qk}$  ( $k, q = 1, 2, \dots, n$ ) можно провести так же, как и в случае скалярных процессов, не прибегая к связи  $l_{kq}$  и  $L_{kq}$ , поскольку потоки в уравнениях (12.21) являются производными по времени от переменных состояния.

### § 13. ФУНКЦИЯ ДИССИПАЦИИ

Для практических применений, а также для дальнейшего распространения формализма неравновесной термодинамики на векторные процессы удобно ввести в рассмотрение функцию диссипации неравновесного векторного процесса [70, 71]. Такую функцию  $\Phi$  нетрудно построить аналогично случаю скалярных процессов (6.12), если воспользоваться такими определениями потоков и сил, в которых потоки выражаются в виде производных по времени от самих термодинамических параметров (12.19), а именно

$$\Phi = \int R dV = \frac{1}{2} \int \sum_{k,q} l_{kq}^{-1} \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \cdot \frac{\partial \psi_q}{\partial t} dV, \quad (13.1)$$

где  $[l_{kq}]^{-1}$  — матрица, обратная матрице  $[l_{kq}]$ , связывающей потоки  $J_k = \partial \psi / \partial t$  и силы (12.21),  $R$  — плотность диссипативной функции.

Чтобы выразить функцию диссипации через другие потоки, например, через  $J^v$ , определяемые формулой (12.7), умножим и разделим подынтегральное выражение (13.1) под знаком суммы на одну и ту же величину  $L^v_{kq} \alpha_k \alpha_q$ . Используя при этом (12.23), получаем вместо (13.1) следующее выражение:

$$\Phi = \int R dV = \frac{1}{2} \int \sum_{k,q} (L^v_{kq})^{-1} \alpha_k \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \cdot \frac{\partial \psi_q}{\partial t} dV. \quad (13.2)$$

В работах [70, 71] была предложена следующая конструкция функции диссипации, учитывающая законы сохранения типа (12.9):

$$\Phi = \int R dV = \frac{1}{2} \int \sum_{k,q} f L^v_{kq} \alpha_k \alpha_q \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \cdot \frac{\partial \psi_q}{\partial t} dV. \quad (13.3)$$

Здесь  $[L_{kq}]$  — матрица феноменологических коэффициентов, связывающая потоки  $J_k$  и силы, выбираемые в обычной теории векторных процессов [3, с. 39],  $f$  — множитель размерности площади. На примере теплопроводности, когда неравновесный процесс характеризуется единственным параметром  $\psi = T$ ,

нетрудно показать, используя (12.13), (12.14), (12.24) и полагая  $f = l_0^2$ , что все определения (13.1)–(13.3) эквивалентны и приводят к следующему выражению для функции диссипации

$$\Phi = \int R dV = \frac{1}{2} \int l_0^2 L_{qq}^{-1} \rho^2 c_v^2 \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 dV. \quad (13.4)$$

Используя параболическое уравнение вида (12.22) и выражение (11.4) для объемного производства энтропии  $P_v$ , можно показать, что в общем случае величины  $\Phi$  и  $P_v$  связаны простым соотношением [70]:

$$\Phi = \frac{P_v}{2} = \frac{1}{2} \int \sigma_v dV. \quad (13.5)$$

В справедливости этого нетрудно убедиться на примере теплопроводности, сравнивая (13.4) и (11.15).

Если ввести плотности диссипативных сил

$$Q_k = \frac{\partial R}{\partial \dot{\psi}_k}, \quad (13.6)$$

то объемное производство энтропии оказывается равным мощности диссипативных сил

$$P_v = \int \sum_k Q_k \dot{\psi}_k dV.$$

Аналогичное выражение (6.7) справедливо для скалярных процессов.

Для выяснения физического смысла  $Q_k$  вернемся к примеру о теплопроводности. Из (13.4) следует, что плотность диссипативной функции  $R$  является билинейной функцией от  $\partial T / \partial t$ , так что

$$Q_q = \frac{\partial R}{\partial \dot{T}} = l_0^2 L_{qq}^{-1} c_v^2 \rho^2 \frac{\partial T}{\partial t} = l_0^2 \rho^2 L_{qq}^{-1} \frac{\partial u}{\partial t}.$$

Таким образом, диссипативная сила пропорциональна локальному изменению внутренней энергии. Так как энергия адиабатически изолированной системы с неизменным объемом есть величина постоянная, то

$$\int Q_q dV = 0.$$

Введение функции рассеяния  $\Phi$  позволяет описать кинетику неравновесных векторных процессов уравнениями Эйлера-Лагранжа с учетом диссипативных сил [70, 71]:

$$-\frac{\partial \bar{L}}{\partial \psi_k} + \frac{d}{dt} \frac{\partial \bar{L}}{\partial \dot{\psi}_k} + \sum_{p=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_p} \frac{\partial \bar{L}}{\partial \dot{\psi}_{kp}} = Q_k, \quad (13.7)$$

Здесь  $\tilde{L}$  — плотность функции Лагранжа,  $x_r$  — декартовы координаты,  $\psi_{kr} = \partial\psi_k/\partial x_r$ .

Если исходить из аналогии с механикой диссипативных систем, то плотность функции Лагранжа для непрерывных сред следует представить той частью, которая выступает в роли потенциала, а именно  $\tilde{L} = -\rho\Delta s$ . Так же как в случае скалярных процессов отсутствие аналога кинетической энергии в неравновесных векторных процессах связано с их полной безынерционностью, или в термодинамической терминологии, с их необратимостью.

К обсуждению этих вопросов мы вернемся в главе III, где будет дан вывод уравнения (13.7) на основе вариационного принципа для векторных процессов.

#### § 14. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ВЕКТОРНЫХ ПРОЦЕССОВ

Известно, какую большую роль сыграла теория флуктуаций и, в частности, теория гауссовых случайных процессов при статистическом обосновании неравновесной термодинамики. Теория случайных процессов, как известно, применима к функциям вида  $\psi(t)$ , т. е. к описанию систем, параметры которых зависят только от времени.

Для статистического описания неравновесных векторных процессов, когда параметры состояния зависят не только от времени, но и от пространства, представляется целесообразным использовать случайные функции  $\psi(\vec{r}, t)$  четырех переменных [71, 81—87].

Теорию случайных функций более чем одной переменной называют теорией случайных полей. Основы этой теории были заложены Колмогоровым, Обуховым, Ягломом [84—87]. В дальнейшем она нашла широкое применение в целом ряде областей физики, например, в теории турбулентности, в статистической радиофизике [64].

Покажем, что с помощью теории случайных полей можно дать статистическое обоснование выражения (10.14) для энтропии, выражения (12.5) для термодинамической силы векторного процесса, а также для общего закона сохранения (12.9), [71, 83].

Рассмотрим адиабатически изолированную систему, состояние которой характеризуется набором  $n$  скалярных независимых переменных  $\psi_1, \dots, \psi_n$  или вектором  $\vec{\psi}$  с компонен-

тами  $\psi_1, \dots, \psi_n$ , зависящими от времени  $t$  и от положения  $\vec{r}_0$  точки в пространстве:

$$\vec{\psi} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix}, \quad \psi_i = \psi_i(\vec{r}_0, t), \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (14.1)$$

Величины  $\psi_i$  зависят от микроскопического состояния системы и флуктуируют не только во времени, но и в пространстве. Таким образом, (14.1) представляет собой  $n$ -мерное скалярное случайное поле.

Пространственное изменение  $\vec{\psi}$  в фиксированный момент времени  $t_0$  характеризуется величиной приращения случайного поля.

$$\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_0) = \vec{\psi}(\vec{r}_0) - \vec{\psi}(\vec{r}_0 + \vec{r}). \quad (14.2)$$

Допустим, что  $\vec{\psi}$  является локально-однородным случайным полем. Это означает, что среднее значение разности (14.2)

$$\langle \Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_0) \rangle = \langle \vec{\psi}(\vec{r}_0) - \vec{\psi}(\vec{r}_0 + \vec{r}) \rangle = \vec{m}(\vec{r}) \quad (14.3)$$

и матрица структурных функций, то есть среднее от произведения флуктуаций вектора  $\vec{\psi}$

$$\vec{D}(\vec{r}) = \langle \Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_0) \Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_0) \rangle \quad (14.4)$$

зависят только от смещения  $\vec{r}$  и не зависят от положения точки в пространстве  $\vec{r}_0$  [64, 84, 85].

Здесь

$$\vec{m}(\vec{r}) = (m_1(\vec{r}), \dots, m_n(\vec{r})), \quad (14.5)$$

$$m_i(\vec{r}) = \langle \vec{\psi}_i(\vec{r}_0) - \vec{\psi}_i(\vec{r}_0 + \vec{r}) \rangle = \langle \Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}_i(\vec{r}_0) \rangle,$$

а матрица

$$\vec{D}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} D_{11} & \dots & D_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ D_{n1} & & D_{nn} \end{pmatrix} = [D_{ij}]_n^n \quad (14.6)$$

имеет компоненты

$$D_{ij}(\vec{r}) = \langle \Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}_i(\vec{r}_0) \cdot \Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}_j(\vec{r}_0) \rangle. \quad (14.7)$$

Рассмотрим совокупность  $N$  точек  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$  и введем многоточечную функцию распределения

$$f\{\Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}(\vec{r}_1), \dots, \Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}(\vec{r}_N)\}$$

с условием нормировки

$$\int f\{\Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}(\vec{r}_1), \dots, \Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}(\vec{r}_N)\} \times \\ \times \prod_{v=1}^N d[\Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}(\vec{r}_v)] = 1. \quad (14.8)$$

Величина  $\int d[\Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}(\vec{r}_v)]$  определяет вероятность того, что приращение случайного поля в точке  $\vec{r}$  лежит в интервале

$$\{\Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}(\vec{r}_v), \Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}(\vec{r}_v) + d[\Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}(\vec{r}_v)]\}.$$

Интегрирование в (14.8) ведется по всем возможным значениям приращения в каждой из  $N$  точек.

Распределение вероятностей для самих значений  $\vec{\psi}(\vec{r})$  в теории локально-однородных полей вообще не рассматривается и даже может считаться несуществующим.

Допустим, что макроскопические величины  $\Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}$  являются суммами большого числа независимых случайных изменений микроскопических переменных, например, числа частиц. Это во всяком случае верно для экстенсивных параметров (энергии, массы и т. д.). Тогда, используя центральную предельную теорему теории вероятностей и учитывая лишь одноточечные моменты второго порядка, приходим к следующему виду гауссовой функции распределения  $f$  величин

$$\Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}(\vec{r}_1), \dots, \Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}(\vec{r}_N) \quad [83, 86, 87]:$$

$$f = C(\vec{r}) \exp\left\{-\frac{1}{2k} \sum_{v=1}^N \vec{D}^{-1}(\vec{r}) : [\Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}(\vec{r}_v) - \vec{m}(\vec{r})][\Delta_{\vec{r}}^{\rightarrow}\vec{\psi}(\vec{r}_v) - \vec{m}(\vec{r})]\right\}, \quad (14.9)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $\vec{m}(\vec{r})$  — среднее значение приращений (14.5), знак  $:$  имеет тот же смысл, что в формуле (10.14). Существование матрицы  $\vec{D}^{-1}(\vec{r})$ , обратной матрице

(14.6), обеспечивается линейной независимостью переменных  $\psi_1, \dots, \psi_n$ .

Очевидно, что существенное влияние на развитие необратимого процесса в точке  $r$ , оказывают только близлежащие точки. Поэтому при построении функции распределения учтены только одноточечные моменты второго порядка, тем более что для локально-однородных случайных полей, как можно показать, общий второй момент приращений

$$\vec{D}(\vec{x}, \vec{r}) = \langle \Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v) \Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v + \vec{x}) \rangle$$

при предельном переходе  $\vec{x} \rightarrow 0$  стремится к  $\vec{D}(\vec{r})$ , а диадное произведение

$$[\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v) - \vec{m}(\vec{r})] [\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v + \vec{x}) - \vec{m}(\vec{r})]$$

при  $\vec{x} \rightarrow 0$  стремится к

$$[\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v) - \vec{m}(\vec{r})] [\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v) - \vec{m}(\vec{r})].$$

Из условия нормировки (14.8) с использованием (14.9) находим

$$C(\vec{r}) = [(2\pi N)^n |\vec{D}(\vec{r})|]^{-N/2}, \quad (14.10)$$

где  $|\vec{D}(\vec{r})|$  — определитель матрицы  $\vec{D}(\vec{r})$ .

Разложив матрицу структурных функций в ряд Тейлора в окрестности  $\vec{r}=0$ , ограничимся членами второго порядка малости по  $\vec{r}$ :

$$\vec{D}(\vec{r}) = \vec{D}(0) + \vec{D}'(0)\vec{r} + \frac{1}{2!} \vec{D}''(0)\vec{r}\vec{r} + \dots \quad (14.11)$$

В силу определения (14.4) имеем

$$\vec{D}(0) = \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \vec{D}(\vec{r}) = \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \langle \Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v) \Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v) \rangle = 0. \quad (14.12)$$

Что касается величины  $\vec{D}'(0)$ , то она также равна нулю. Действительно, из известного соотношения

$$\vec{D}(\vec{r}) = 2[\vec{B}(0) - \vec{B}(\vec{r})],$$

где



$$\vec{B}(\vec{r}) = \langle \vec{\psi}(\vec{r}_v) \vec{\psi}(\vec{r}_v + \vec{r}) \rangle$$

матрица корреляционных функций, получаем

$$\vec{D}'(0) = \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \vec{D}'(\vec{r}) = -2 \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \vec{B}'(\vec{r}) = 0, \quad (14.13)$$

так как  $\vec{B}(\vec{r})$  имеет экстремум при  $\vec{r} = 0$ .

Подстановка (14.11) в (14.10) с использованием (14.12) дает:

$$C(\vec{r}) \approx \left[ (2\pi N)^n \frac{1}{2} |\vec{D}''(0)| |\vec{r}\vec{r}| \right]^{-N/2}. \quad (14.14)$$

Подставляя (14.14) и (14.11) в (14.9), учитывая, что  $\vec{D}(0) = \vec{D}'(0) = 0$ , и переходя в выражении для  $f$  к пределу при  $\vec{r} \rightarrow 0$ , находим

$$\begin{aligned} & \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} f \cdot \prod_{v=1}^N d[\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v)] = \\ & \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \left[ (2\pi N)^n \frac{|\vec{D}''(0)|}{2} \right]^{-N/2} \times \\ & \exp \left\{ -\frac{1}{2k} \sum_{v=1}^N 2 [\vec{D}''(0)]^{-1} : \left[ \frac{\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v)}{\vec{r}} - \frac{\vec{m}(\vec{r})}{\vec{r}} \right] \times \right. \\ & \left. \times \left[ \frac{\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v)}{\vec{r}} - \frac{\vec{m}(\vec{r})}{\vec{r}} \right] \prod_{v=1}^N d \left[ \frac{\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v)}{\vec{r}} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (14.15)$$

Как известно, для локально-однородных полей  $\vec{m}(\vec{r}) = \vec{m}_0 \vec{r}$ , где  $\vec{m}_0$  — матрица постоянных чисел. Из заданного случайного поля всегда можно вычесть постоянную величину, а вместо разностей, входящих под знак суммы в (14.15), рассматривать лишь величины  $\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v) / \vec{r}_v$ . Учитывая это и считая, что предел каждого сомножителя в (14.15) существует, причем

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \frac{\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v)}{\vec{r}} = \text{grad} : \vec{\psi}(\vec{r}_v) \equiv \nabla \vec{\psi}(\vec{r}_v), \quad (14.16)$$

находим, что (14.15) принимает вид:

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} f(\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_1), \dots, \Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_N)) \prod_{v=1}^N d[\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v)] = \\ = \left[ \frac{\rho |\vec{g}^v|}{(2\pi N)^n} \right]^{N/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2k} \sum_{v=1}^N \vec{g}^v \rho : [\nabla \vec{\psi}(\vec{r}_v)] \times \right. \\ \left. \times [\nabla \vec{\psi}(\vec{r}_v)] \right\} \prod_{v=1}^N a[\nabla \vec{\psi}(\vec{r}_v)], \end{aligned} \quad (14.17)$$

где обозначено

$$\vec{\rho} \vec{g}^v = 2[\vec{D}''(0)]^{-1}. \quad (14.18)$$

Левую часть равенства (14.17) можно преобразовать следующим образом

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} f(\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_1), \dots, \Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_N)) \vec{r}^N \prod_{v=1}^N d \left[ \frac{\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v)}{\vec{r}} \right] = \\ = f(\nabla \vec{\psi}(\vec{r}_1), \dots, \nabla \vec{\psi}(\vec{r}_N)) \prod_{v=1}^N d[\nabla \vec{\psi}(\vec{r}_v)], \end{aligned}$$

если осуществить переход от переменных  $\Delta_{\vec{r}} \vec{\psi}(\vec{r}_v)$  к новым переменным (14.16) по известному в теории вероятностей правилу.

Таким образом, для необратимых векторных процессов при сделанных выше допущениях функция распределения имеет вид:

$$f\{\nabla\vec{\psi}(\vec{r}_1), \dots, \nabla\vec{\psi}(\vec{r}_N)\} = \left[\frac{\rho|\vec{g}^v|}{(2\pi N)^n}\right]^{N/2} \times \quad (14.19)$$

$$\times \exp\left\{-\frac{1}{2k} \sum_{v=1}^N \vec{g}^v \rho : [\nabla\vec{\psi}(\vec{r}_v)] [\nabla\vec{\psi}(\vec{r}_v)]\right\}.$$

Примем для одноточечной функции распределения

$$f\{\nabla\vec{\psi}(\vec{r}_0)\} = \left[\frac{\rho|\vec{g}^v|}{2\pi}\right]^{1/2} \exp\left\{-\frac{1}{2k} \sum_{v=1}^N \vec{g}^v \rho : [\nabla\vec{\psi}(\vec{r}_0)] [\nabla\vec{\psi}(\vec{r}_0)]\right\}, \quad (14.20)$$

справедливость постулата Больцмана:

$$f\{\nabla\vec{\psi}(\vec{r}_0)\} = a \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right). \quad (14.21)$$

Используя свойство аддитивности энтропии и переходя в (14.19) от совокупности точек к интегралу по объему, занимаемому системой, получаем для полного приращения энтропии системы  $\Delta S = \int \rho \Delta S dv$  найденное ранее выражение (10.13).

Определим векторные термодинамические силы  $\vec{X}^v$  с помощью функции распределения  $f$  так, как это делается для скалярных процессов [3, с. 88]:

$$\vec{X}^v = k \frac{\partial \ln f}{\partial \nabla \psi}. \quad (14.22)$$

Дифференцируя (14.20), получаем в соответствии с (14.22), что

$$\vec{X}^v = -\rho \vec{g}^v \nabla \vec{\psi}.$$

Это выражение в точности совпадает с введенными ранее силами (12.5).

Подсчитывая среднее значение диадного произведения  $\langle \Delta \vec{\psi} \cdot \vec{X}^v \rangle$ , нетрудно получить значение дисперсии гауссова распределения

$$\langle \nabla \vec{\psi} \nabla \vec{\psi} \rangle = k [\vec{g}^v \rho]^{-1}. \quad (14.23)$$

В заключение остановимся на одном важном свойстве самого случайного поля  $\vec{\psi}(\vec{r}, t)$ . Допустим, что изотропное слу-

чайное поле  $\vec{\psi}(\vec{r}, t)$  является полем марковского типа. Согласно [81], выборочные функции такого поля в произвольный момент времени удовлетворяют уравнению

$$\operatorname{div} \Delta \vec{\psi} + \vec{\alpha} \vec{\psi} = 0, \quad (14.24)$$

где  $\vec{\alpha}$  — диагональный тензор второго порядка с положительными постоянными элементами.

Предполагая, что (14.24) остается справедливым в течение интервала времени  $\tau \ll \tau_0$  ( $\tau_0$  — время релаксации), продифференцируем (14.24) по времени. В результате получаем

$$\vec{\alpha} \frac{\partial \vec{\psi}}{\partial t} = -\operatorname{div} \nabla \vec{\psi},$$

или, с использованием выражения (12.7) для потока

$$\vec{\alpha}' \frac{\partial \vec{\psi}}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}^v, \quad \vec{\alpha}' = \rho \alpha, \quad (14.25)$$

что в точности совпадает с (12.9).

Таким образом, закон сохранения (12.9) является следствием марковости случайного поля  $\vec{\psi}(\vec{r}, t)$  по пространственным координатам. На этом основании можно также утверждать, что параболическое уравнение (12.10), как следует из его вывода в § 12, является следствием, во-первых, марковости случайного поля  $\vec{\psi}(\vec{r}, t)$  по  $\vec{r}$  и, во-вторых, линейного соотношения (12.8) между потоками и силами [73].

# Г Л А В А III

## Вариационные принципы неравновесной термодинамики

---

### § 15. ОБЩИЙ ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП

Априорная конструкция кинетических уравнений неравновесной термодинамики нарушается, если существует соответствующее им вариационное условие. Формулировка последнего вызвала, однако, значительные трудности в связи с диссипативной природой исследуемых явлений.

Согласно (5.4), (12.2), линейные феноменологические уравнения, как для скалярных, так и для векторных процессов, в самом общем случае имеют вид

$$\vec{J}_q = \sum_k L_{kq} \vec{X}_k. \quad (15.1)$$

В случае векторных процессов  $\vec{J}_q$  определяет поток тепла (11.10), диффузионный поток и т. д. [3, с. 39].

Исторически первой попыткой вывода уравнений (15.1) является вариационное условие Онсагера (9.15). Перепишем это условие в виде:

$$\delta [\sigma(JX) - \Phi(JJ)]_X = 0. \quad (15.2)$$

Здесь производство энтропии  $\sigma(JX)$  определяется формулой (4.2), а диссипативная функция  $\Phi(JJ)$  — формулой (6.12). Выражение (15.2) сохраняет свою силу в пространстве потоков  $[J]_X$ . В пространстве сил  $[X]_J$  применительно ко всему объему системы условие (15.2) принимает вид

$$\delta \int [\sigma(JX) - \tilde{\Phi}(XX)]_J dV = 0, \quad (15.3)$$

где диссипативная функция выражена теперь так:

$$\tilde{\Phi} = \frac{\sigma}{2} = \frac{1}{2} \sum_{i,k}^N L_{ik} X_i X_k. \quad (15.4)$$

Выражение (15.3) известно как вариационное условие Дярматы [34]. Как (15.2), так и (15.3) содержат в себя уравнения (15.1) и в этом отношении фактически равнозначны. Однако, согласно [34], условие (15.3) оказывается более перспективным для вывода параболических уравнений (12.10). Следствием (15.3) являются уравнения Эйлера-Лагранжа

$$\frac{\partial \bar{K}}{\partial \psi_j} - \sum_{p=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_p} \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \psi_{jp}} = 0, \quad (j=1, 2, \dots, n) \quad (15.5)$$

с плотностью функции Лагранжа

$$\tilde{L} = \rho \dot{s} - \tilde{\Phi}(X, X). \quad (15.6)$$

В работе [34] на примере теплопроводности в твердом теле и в работе [88] на примере процессов неизотермического переноса показано, что уравнения (15.5) эквивалентны уравнениям переноса.

Во всех рассмотренных случаях варьируется либо величина  $(\sigma - \Phi)_x$ , либо  $(\sigma - \tilde{\Phi})_j$ . Столь искусственная конструкция последних связана с использованием потенциального характера функций  $\Phi$  и  $\tilde{\Phi}$  соответственно в пространстве потоков  $[J]_x$  и сил  $[X]_j$ . Фиксация параметров  $J$  в (15.3) исключает интегрирование по времени, что не только диссонирует с динамической природой рассматриваемых явлений, но и делает сходство (15.3) с принципом Гамильтона весьма поверхностным. Нетрудно обнаружить, что аналог плотности канонического импульса отсутствует

$$P_j = \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \dot{\psi}_j} \rightarrow 0 \quad (j=1, 2, \dots, n), \quad (15.7)$$

и, следовательно, условие сохранения плотности функции Гамильтона  $H$  не выполняется:

$$H = \sum_{i=1}^n P_i \dot{\psi}_i - \tilde{L} \neq \text{const}. \quad (15.8)$$

Последнее значительно ограничивает возможности поисков дальнейших следствий лагранжева формализма.

Вариационное условие в обычной форме Гамильтона можно записать для диссипативных процессов, используя формальный метод зеркального отображения. Его применение к скалярным, в частности, процессам позволило не только вывести

уже известные уравнения (5.6), но и, распространив лагранжев и гамильтонов формализм дальше, получить важные следствия (см. § 6).

Во всех рассмотренных случаях характерно стремление так или иначе записать вариационное условие в форме, которая обычно принята для консервативных систем. Очевидно, можно добиться большей результативности в следствиях, вытекающих из механических аналогий, если отказаться от этого требования и сформулировать вариационный принцип в соответствии с диссипативной природой неравновесных процессов.

Ограничимся пока рассмотрением скалярных явлений. Можно утверждать, что (15.1) и (5.6) являются следствием вариационного условия

$$\int_{t_0}^t [\delta L + \sum_{i=1}^n Q_i \delta x_i] dt = 0, \quad (15.9)$$

$$\delta W = \sum_{i=1}^n Q_i \delta x_i. \quad (15.10)$$

Здесь  $\delta W$  — виртуальная работа диссипативных сил  $Q_i = \partial\Phi/\partial x_i$ ,  $L = -\Delta S$  — функция Лагранжа.

Выражение (15.9) приводит к уравнениям

$$Q_i = \partial(\Delta S)/\partial x_i. \quad (15.11)$$

и, следовательно, (15.1) и (5.6) имеют лагранжеву структуру с учетом диссипативных сил. Первый порядок дифференциальных уравнений обусловлен безынерционностью неравновесных процессов.

Заметим, что (15.9) содержит в себе и те нелинейные случаи, для описания которых достаточно диссипативной функции рассматриваемого вида и учета в разложении  $\Delta S$  членов порядка выше второго (см., например, [48]).

В предельном случае стационарного состояния (15.9) приводит к принципу минимального возникновения энтропии Пригожина. Действительно, в стационарном состоянии  $\Delta S = \text{const}$  и (15.9) принимает вид

$$\int_{t_0}^t \sum_{i=1}^n Q_i \delta x_i dt = 0. \quad (15.12)$$

В силу произвольности  $\delta x_i$  получаем систему уравнений  $Q_i = 0$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ), эквивалентную условию Пригожина  $\delta\Phi = 0$ . Используя общий метод [49, 69], позволяющий перефр-

ти от системы  $n$  фазовых точек к описанию непрерывной среды, запишем вариационное условие (15.9) применительно к векторным процессам

$$\int_V \int_t^t [\delta \tilde{L} + \sum_{i=1}^n Q_i \delta \phi_i] dV dt = 0. \quad (15.13)$$

Для непрерывной среды плотность диссипативных сил  $Q_i$  определяется равенством (13.6), а величина  $L = -\Delta S$  — интегралом (10.13).

Следствием (15.13) являются уравнения Эйлера-Лагранжа (13.7). Последние, в свою очередь, сводятся к (12.10). Таким образом, уравнения переноса имеют структуру уравнений Эйлера-Лагранжа с учетом диссипативных сил. Тем самым устраняется известная трудность в макроскопическом описании перехода от уравнений переноса (общих законов сохранения) к уравнениям Эйлера-Лагранжа [89].

Вариационное условие в форме (15.9), (15.13) было получено в работе [90]. В дальнейшем выражения (15.9), (15.13) будем называть общим вариационным принципом, соответственно, для скалярных и векторных процессов. В выражениях (15.9) и (15.13) единицы выбраны таким образом, что величина  $\Delta S$  имеет размерность работы диссипативных сил.

Рассмотрим в качестве примера теплопроводность, диффузию и перекрестные эффекты. Пусть в термически неоднородной системе содержится  $n$  компонент. Параметрами системы являются  $\psi_i \equiv c_i$ ,  $i=1, 2, \dots, n$  ( $c_i$  — концентрация  $i$ -го компонента),  $\psi_{n+1} = \psi_q \equiv T$  — абсолютная температура. Используя законы сохранения

$$\rho \frac{\partial c_k}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_k \quad (k=1, 2, \dots, n); \quad \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_q,$$

функцию диссипации (13.3) можно представить в виде [90]:

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} \int \sum_{i,k} \rho^2 L_{ik}^{-1} f \frac{\partial c_i}{\partial t} \cdot \frac{\partial c_k}{\partial t} dV + \int \rho^2 \sum_{k=1}^n L_{qk}^{-1} f c_v \frac{\partial c_k}{\partial t} \frac{\partial T}{\partial t} dV + \\ & + \frac{1}{2} \int \rho^2 c_v^2 L_{qq}^{-1} f \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 dV. \end{aligned}$$

В этом случае матрица  $g_{kq}^V$  (см. (10, 12)) диагональна:



$$g_k^v = \left( \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_k} \right)_0 f; \quad g_q^v = \frac{c_v f}{T_0^2}, \quad f = l_0^2, \quad (15.14)$$

где  $\mu_k$  — химический потенциал  $k$ -го компонента [90].

Используя (10.12), (15.14), нетрудно построить функцию Лагранжа  $L = -\Delta S$  для данного примера. Из физических соображений следует, что уравнения Эйлера-Лагранжа (13.7), с учетом (13.6) в рассматриваемом случае принимают вид:

$$\sum_{p=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_p} \frac{\partial \tilde{L}}{\partial (\partial \psi_k / \partial x_p)} = \frac{\partial R}{\partial \psi_k}. \quad (15.15)$$

$$(k = 1, 2, \dots, n).$$

Записывая (15.15) в явном виде, получаем известные уравнения неизотермического переноса [1, с. 83].

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \sum_{k=1}^n L_{kq} \Delta \frac{\mu_k}{T} - L_{qq} \Delta \frac{1}{T};$$

$$\rho \frac{\partial c_l}{\partial t} = \sum_{k=1}^n L_{kl} \Delta \frac{\mu_k}{T} - L_{lq} \Delta \frac{1}{T}.$$

## § 16. О ВАРИАЦИОННЫХ ПРИНЦИПАХ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В связи с имеющимся в литературе по неравновесной термодинамике разнообразием вариационных форм [14, 34, 90—94] возникает вопрос, являются ли последние альтернативными или между ними существуют аналитические связи.

Ниже покажем, что вариационное условие (15.9), полученное путем детальных аналогий термодинамического движения с механикой диссипативных систем, является достаточно общим и допускает аналитические преобразования, приводящие его к другим вариационным формулировкам. Характер этих преобразований аналогичен классическому методу перехода от принципа Даламбера к принципу наименьшего принуждения Гаусса в механике [95].

Будем исходить из вариационного условия (15.9), которое в дифференциальной форме имеет вид:

$$-\delta(\Delta S) + \sum_i Q_i \delta x_i = 0. \quad (16.1)$$

Принимая во внимание, что

$$\delta(\Delta S) = \sum_i X_i \delta x_i, \quad (16.2)$$

выражение (16.1) можно привести к следующей форме:

$$\sum_i \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} - X_i \right) \delta x_i = 0, \quad (16.3)$$

где  $\Phi$  — диссипативная функция (6.12).

Вариационный принцип Био имеет вид: [91]

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} - \lambda X_i \right) \delta x_i = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (16.4)$$

Этот принцип Био называют принципом минимальной скорости порождения энтропии: истинные скорости  $\dot{x}_i$  минимизируют производство энтропии при условии, что заданы термодинамические силы и мощность их подвода  $\sum_i X_i \dot{x}_i$ . Таким образом, варьируется величина  $2\Phi(\dot{x}, \dot{x})$ , тогда как величина  $\sum X_i \dot{x}_i$  остается постоянной, но

$$2\Phi = \sum_i X_i \dot{x}_i, \quad (16.5)$$

в связи с чем принцип Био представляется весьма формальным. Что касается применения (16.4) к конкретным задачам, то, как было отмечено в [96], для случая  $n > 1$  возникают такие трудности, что принцип Био теряет свою привлекательность. Этого не наблюдалось при использовании вариационного условия (16.3), которое с одинаковым успехом применялось для любых  $n$  при рассмотрении скалярных и векторных процессов [90].

Вариационное условие (16.3) имеет природу принципа Даламбера и, следовательно, не связано с понятием экстремальности. Известно, что Гаусс предложил замечательную интерпретацию принципа Даламбера, вводя в последний понятие минимальности (принцип наименьшего принуждения). Используя эту идею, преобразуем (16.3), [94].

Пусть в некоторый момент времени  $t$  задано состояние системы  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Состояние системы в момент  $t + \tau$  можно определить рядами Тейлора

$$x_i(t + \tau) = x_i(t) + \dot{x}_i \tau + \dots \quad (16.6)$$

Так как  $x_i$  заданы в начальный момент времени  $t$ , то вариация первого члена в (16.6) исчезает и

$$\delta x_i(t + \tau) \approx \delta \dot{x}_i \tau. \quad (16.7)$$

В выражении (16.3) в качестве  $\delta x_i$  можно взять любые виртуальные изменения параметра, совместные со связями, в том числе и (16.7), отнесенные к моменту времени  $t + \tau$ .

Запишем условие (16.3) применительно к моменту  $t + \tau$ , учтем при этом, что  $Q_k = \partial \Phi / \partial \dot{x}_k$  и разделим обе части равенства (16.3) на  $\tau$ :

$$\sum_i (Q_i - X_i) \delta \dot{x}_i = 0. \quad (16.8)$$

Хотя преобразования, ведущие от принципа Даламбера к принципу Гаусса, не закончены, рассмотрим подробнее (16.8). Нетрудно проследить, что (16.8) есть не что иное, как вариационный принцип Онсагера (9.15). Действительно, учитывая, что  $Q_i = \sum_k L^{-1}_{ik} \dot{x}_k$  и что

$$\sum_i X_i \delta \dot{x}_i = \delta \sigma_x(\dot{X} \dot{x}); \quad \sum_k L_{ik}^{-1} \dot{x}_k \delta \dot{x}_k = \delta \Phi(\dot{x} \dot{x}), \quad (16.9)$$

сразу получаем:

$$\delta [\sigma(\dot{x} \dot{X}) - \Phi(\dot{x} \dot{x})]_x = 0. \quad (16.10)$$

В вариационном условии Онсагера (16.10) силы не варьируются. Линейные уравнения термодинамики вместе с соотношениями взаимности эквивалентны экстремальному принципу (16.10), которое Онсагер назвал принципом наименьшей диссипации энергии. Как было замечено Циглером [35], наименование принципа не отвечает его реальному содержанию.

Преобразуя (16.8), можно пойти дальше и получить вариационное условие (16.3) в форме, аналогичной принципу наименьших принуждений. Так как термодинамические силы  $X_i$  считаются заданными и не могут варьироваться, можно  $\delta \dot{x}_i$  представить в виде

$$\delta \dot{x}_i = \delta \left[ \sum_k L_{ik} (Q_k - X_k) \right]_{X_k} = 0,$$

и (16.8) переписать следующим образом:

$$\sum_i (Q_i - X_i) \delta \left[ \sum_k L_{ik} (Q_k - X_k) \right]_{X_k} = 0,$$

откуда следует, что

$$\delta \left[ \sum_{i,k} \frac{1}{2} L_{ik} (Q_i - X_i) (Q_k - X_k) \right]_{X_k} = 0. \quad (16.11)$$

Переходя к нормальным координатам  $\theta_j$  путем линейного неособенного преобразования  $x_j = \sum_i m_{ij} \theta_j$ , находим

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_j (\dot{\theta}_j)^2; \quad \Delta S = -\frac{1}{2} \sum_j \nu_j \theta_j^2; \quad (16.12)$$

и, следовательно, (16.11) сводится к выражению

$$\delta \left[ \sum_j \frac{1}{2} (Q_j^* - X_j^*)^2 \right]_{X_j} = 0. \quad (16.13)$$

Здесь диссипативные  $Q_j^*$  и термодинамические силы  $X_j^*$  выражены с помощью (16.12). Следуя Гауссу, величину

$$Z = \frac{1}{2} \sum_j (Q_j^* - X_j^*)^2 \quad (16.14)$$

можно назвать «мерой принуждения» и сформулировать (16.13) как принцип наименьшего принуждения. Иначе, термодинамическое движение, осуществляющееся в действительности, таково, что величина  $Z$  принимает наименьшее возможное значение из всех значений, совместных с данными связями.

Если все  $x_i$  независимы, то  $Z$  достигает своего абсолютно-го минимума, равного нулю. В этом случае сразу получаем  $Q_j^* = X_j^*$  ( $j=1, 2, \dots, n$ ), что сводится к линейным соотношениям термодинамики:  $\theta_j = \nu_j \theta_j$ .

Так же, как и принцип Био, вариационное условие (16.3) допускает возможность обращения. Покажем это. Выразим диссипативную функцию в виде билинейной формы термодинамических сил  $\Phi(X, X) = \frac{1}{2} \sum_{ik} L_{ik} X_i X_k$ . Тогда диссипативные силы выражаются так:  $Q_i = \sum_k L_{ik} X_k$ , а работа диссипативных

$$\text{сил} \quad \delta W = \sum_i Q_i \delta x_i = \sum_{i,k} L_{ik}^{-1} \frac{\partial \Phi}{\partial X_i} \delta x_i.$$

Подставляя это в (16.1) и учитывая (16.2), получаем выражение

$$\sum_{i,k} L_{ik}^{-1} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial X_i} - \dot{x}_i \right) \delta x_i = 0, \quad (16.15)$$

которое имеет структуру принципа Даламбера. Перейдем теперь от (16.15) к форме Гаусса. Проведем те же рассуждения, которые привели нас к формуле (16.7). Однако теперь необходимо преобразовать последнее в соответствии с исходным обращением формул. Тогда как  $x_i$  удовлетворяют линейным уравнениям  $x_i = \sum_k L_{ik} X_k$ , то обращенная формула (16.7) имеет вид:

$$\delta \dot{x}_i(t + \tau) \approx \delta \dot{x}_i \tau = \sum_k L_{ik} \delta X_k \tau.$$

Далее везде будут варьироваться силы  $X_k$ , а не потоки  $J_j \equiv \dot{x}_j$ . Записывая (16.15) применительно к моменту времени  $t + \tau$  и деля это выражение на  $\tau$ , получаем:

$$\sum_i (Q_i' - J_i) \delta X_i = 0. \quad (16.16)$$

Нетрудно заметить, что

$$\sum_i Q_i' \delta X_i = \delta \Phi(X, X), \quad \sum_i J_i \delta X_i = \delta_{J\sigma}(J, X) \quad (16.17)$$

и, следовательно, (16.16) есть не что иное, как дифференциальная форма принципа Дярматы (15.3):

$$\delta [\sigma(J, X) - \Phi(X, X)]_J = 0. \quad (16.18)$$

Так как потоки не варьируются, то (16.18) сразу сводится к форме Гаусса:

$$\delta \sum_{i,k} \frac{1}{2} L_{ik}^{-1} (Q_i - J_i)^2 = 0. \quad (16.19)$$

В качестве «меры принуждения» (16.14)  $Z'$  выступает величина

$$Z' = \frac{1}{2} \sum_{i,k} L_{ik}^{-1} (Q_i - J_i)^2.$$

Следует заметить, что, несмотря на внешнее сходство, коэффициенты сопротивления  $L^{-1}_{ik}$  не играют роли масс в неравновесной термодинамике. В последней вообще не обнару-

живается термодинамический аналог массы. Это связано с полной безынерционностью рассматриваемых явлений.

Вернемся теперь к принципу Био (16.4). Просуммировав обе части равенства по всем  $i$ , получаем

$$\sum_i \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{x}_i} - \lambda X_i \right) \delta x_i = 0.$$

Проделав преобразования, которые привели выражение (16.3) к принципу Онсагера (16.10), находим

$$\delta [\lambda \varepsilon(\dot{x}X) - \Phi(\dot{x}\dot{x})]_x = 0. \quad (16.20)$$

Нетрудно показать, что (16.20) эквивалентно принципу максимальной скорости работы диссипации, введенного Циглером [35, с. 59; 92]. Этот принцип формулируется следующим образом. Ищутся скорости, которые при заданных термодинамических силах  $X_k$  и при дополнительном условии  $F(\dot{x}) = 2\Phi(\dot{x}\dot{x}) - \sigma(\dot{x}X) = 0$  делают максимальным производство энтропии  $\sigma(\dot{x}X)$ . Решение получается из соотношения

$$\delta [\varepsilon(\dot{x}X) - \mu F(\dot{x})]_x = 0. \quad (16.21)$$

Это соотношение сводится к (16.20), если  $\lambda = (\mu + 1)/2\mu$ .

Несмотря на принципиальную эквивалентность вариационных условий (16.4), (16.10) и (16.21), которая была отмечена в работах [35, 94], принцип Циглера отличается большей физической наглядностью. Кроме того, он легко применим к нелинейным процессам, что отчетливо проиллюстрировано в [35] на примере многих задач механики сплошных сред. Однако возможности принципа Циглера в случае нелинейности вне области механики сплошных сред недостаточно исследованы.

Из всего вышеизложенного следует, что все рассмотренные вариационные формулировки принципиально эквивалентны. Их основу составляет даламберова структура (16.3), полученная путем аналогии неравновесных процессов с динамикой диссипативных систем. Вместе с тем форма представления вариационного принципа термодинамики оказывается чрезвычайно существенной при решении конкретных задач.

## § 17. ПРИМЕНЕНИЕ ОБЩЕГО ВАРИАЦИОННОГО ПРИНЦИПА К ДВИЖЕНИЮ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

В этом параграфе мы распространим общее вариационное условие (15.13) и весь формализм, являющийся его следстви-

ем, на тензорные процессы второго порядка, рассмотрев в качестве примера движение вязкой жидкости. Таким образом, мы покажем, что уравнение Навье-Стокса может быть получено как следствие вариационного условия неравновесной термодинамики [97].

В § 10 было показано, что для векторных процессов отклонение энтропии от равновесия можно выразить в форме (10.13), где  $\vec{\psi}$  — тензор первого ранга (вектор).

Если применить аналогичную форму записи в случае тензорных процессов, то для энтропии неравновесной системы получим выражение

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \int \rho g^t : (\text{Grad } \vec{\psi})^2 dV. \quad (17.1)$$

Нетрудно показать, что при этом соотношение  $L = -\Delta S$  сохраняет свою силу. Действительно, рассмотрим уравнение Эйлера-Лагранжа с учетом сил диссипации (13.7).

Умножая обе части уравнения на  $\dot{\psi}_r$  и суммируя от 1 до  $n$ , полную производную по времени от плотности функции Лагранжа можно представить в виде

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{L}}{dt} = & -\frac{\partial \tilde{L}}{\partial t} - \sum_r \frac{d}{dt} \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \dot{\psi}_r} \dot{\psi}_r - \sum_r Q_r \dot{\psi}_r - \\ & - \sum_{r,p} \left( \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \dot{\psi}_{rp}} \dot{\psi}_{rp} + \frac{\partial}{\partial x_p} \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \dot{\psi}_{rp}} \dot{\psi}_r \right). \end{aligned} \quad (17.2)$$

Пришима во внимание (17.1), замечаем, что

$$\frac{\partial \tilde{L}}{\partial \dot{\psi}_r} = 0, \quad \frac{\partial \tilde{L}}{\partial t} = 0, \quad \sum_r \frac{d}{dt} \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \dot{\psi}_r} \dot{\psi}_r = 0. \quad (17.3)$$

и интегрируя (17.2) по объему, находим

$$\int_V \frac{d\tilde{L}}{dt} dV = - \int_V \sum_r Q_r \dot{\psi}_r dV. \quad (17.4)$$

Итак, полная производная по времени от лагранжиана системы определяется мощностью диссипативных сил и, следовательно,

$$\frac{d\tilde{L}}{dt} = - \frac{d\Delta S}{dt}. \quad (17.5)$$

В качестве параметров рассматриваемой нами системы естественно выбрать компоненты  $v_\alpha$  ( $\alpha=1, 2, 3$ ) скорости  $\vec{v}$ .

В дальнейших преобразованиях мы учтем, что

$$\text{Grad } \vec{v} = \frac{1}{3} (\text{div } \vec{v}) I + \overset{\circ}{\text{Grad}} \vec{v}, \quad (17.6)$$

$$\text{div } \vec{v} = \text{Grad } \vec{v} : I = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\alpha},$$

где  $\text{div } \vec{v}$  — след  $\text{Grad } \vec{v}$ ,  $I$  — единичная матрица с элементами  $\delta_{\alpha\beta}$  ( $\delta_{\alpha\beta} = 1$ , если  $\alpha = \beta$ , и  $\delta_{\alpha\beta} = 0$ , если  $\alpha \neq \beta$ ),  $\overset{\circ}{\text{Grad}} \vec{v}$  обладает нулевым следом [3, с. 37, 38].

Сформулируем теперь выражение для диссипативной функции. Допустим, что скорость изменения термодинамического параметра  $\psi_1$  связана с дивергенцией тензорного свойства соотношением, аналогичным закону сохранения (12.9), а именно:

$$\dot{\psi}_1 = - \text{Div } \Pi, \quad (17.7)$$

где  $\Pi$  — тензор вязких давлений.

С использованием (17.7) можно записать функцию диссипации в виде, аналогичном виду функции рассеяния (13.3) для векторных процессов:

$$\Phi = \int R dV = \frac{1}{2} \int B^t : f \text{Div } \Pi \text{Div } \Pi dV. \quad (17.8)$$

Как и в случае векторных процессов, подобная конструкция функции рассеяния содержит в себе общие законы сохранения.

Воспользуемся законом сохранения импульса

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = - \text{Div} (\delta_{ij} p + \Pi + \rho v_i v_j), \quad (17.9)$$

где  $p$  — скалярная гидростатическая часть полного тензора давлений.

Используя соотношение  $\rho \frac{da}{dt} = \frac{\partial a \rho}{\partial t} + \text{div } a \rho \vec{v}$ , можно пред-  
ставить (17.9) в виде:



$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} + \text{grad } p = - \text{Div } \Pi. \quad (17.10)$$

Подставляя (17.10) в (17.8), находим

$$\Phi = \frac{1}{2} \int B^t : f \left( \rho \frac{d\vec{v}}{dt} + \text{grad } p \right)^2 dV. \quad (17.11)$$

Нетрудно заметить, что выражение  $(\rho d\vec{v}/dt + \text{grad } p)$ , стоящее под знаком интеграла, определяет собой изменение скорости под действием лишь необратимой силы.

Учитывая, что  $L = -\Delta S$ , а  $Q_i = \partial\Phi/\partial\dot{\psi}_i$  и используя выражения (17.1) и (17.11), получаем из уравнений Эйлера-Лагранжа (17.2) уравнение Навье-Стокса:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \eta \Delta \vec{v} + \frac{1}{3} \eta \text{grad div } \vec{v} - \text{grad } p. \quad (17.12)$$

При этом коэффициент вязкости  $\eta$  непосредственно связан с коэффициентами в выражениях (17.1), (17.11) для  $\Delta S$  и  $\Phi$ .

## § 18. ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭНТРОПИИ В СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ

Стационарные состояния линейных систем, в которых протекают неравновесные векторные процессы, могут быть охарактеризованы условием максимума полной энтропии [68, 98]:

$$\delta \int \rho s dV = 0. \quad (18.1)$$

Здесь  $\rho$  — плотность,  $s$  — удельная полная энтропия,  $V$  — объем системы.

Принцип максимума полной энтропии является следствием общего вариационного условия (15.13).

Действительно, в стационарном состоянии в соответствии с физическими требованиями диссипативные силы исчезают, т. е.  $(Q_i)_{\text{стац}} = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), так что (15.13) сводится к (18.1).

Рассмотрим некоторые конкретные примеры и покажем, что условие (18.1) действительно описывает стационарные неравновесные процессы.

### *1. Теплопроводность в изотропном твердом теле*

Подставляя выражение (10.11) величины  $\Delta S = \int \rho s dV$  в (18.1), получаем функционал

$$\delta I = \delta \int \rho g^V (\text{grad } T)^2 dV.$$

При граничном условии  $T = T^\circ(x, y, z)$  на поверхности решением вариационной задачи является уравнение Эйлера  $\text{div grad } T = 0$ . Поскольку  $I$  — интеграл Дирихле, то его экстремум соответствует абсолютному минимуму [99]. Иначе говоря, стационарное состояние совместимо с условием минимума неэнтропии (максимума энтропии) системы.

## 2. Явление теплопроводности, диффузии и перекрестные эффекты

Пусть имеется изотропная смесь  $n$ -компонент, находящаяся в состоянии механического равновесия ( $d\vec{v}/dt = 0$ ). Будем считать скорость центра масс  $\vec{v} \approx 0$  и, следовательно, изменением полной плотности  $\rho$  со временем можно пренебречь.

Полная энтропия такой системы согласно (10.12), (15.14) имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta S = & -\frac{1}{2} \int \rho f \frac{c_v}{T_0^2} (\text{grad } T)^2 dV - \\ & -\frac{1}{2} \int \rho f \sum_k \frac{1}{T_0} \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial c_k} \right)_0 (\text{grad } c_k)^2 dV. \end{aligned} \quad (18.2)$$

В соответствии с граничными условиями имеем:

$$T = T^\circ(x, y, z), \quad c_k = c_k^\circ(x, y, z), \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

— на поверхности  $\Gamma$ .

При таких граничных условиях решением вариационной задачи (18.1), когда  $\Delta S$  определяется с помощью (18.2), является система уравнений Эйлера:

$$\Delta T = 0, \quad \Delta c_k = 0, \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (18.3)$$

Применение принципа минимального производства энтропии к данной задаче приводит к уравнениям [3]

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n L_{kq} \frac{1}{T_0} \left( \frac{\partial \mu}{\partial c_k} \right)_0 \Delta c_k + L_{qq} \frac{\Delta T}{T_0^2} = 0, \\ \sum_{k=1}^n L_{1k} \frac{1}{T_0} \left( \frac{\partial \mu}{\partial c_k} \right)_0 \Delta c_k + L_{1q} \frac{\Delta T}{T_0^2} = 0. \end{aligned} \quad (18.4)$$

Исследование алгебраической системы уравнений (18.4) показывает, что в любых логически допустимых случаях:

а)  $[L_{ik}] = [L_{ii} \delta_{ik}]$ ,  $L_{iq} = 0$ , эффекты наложения отсутствуют;  
 б)  $[L_{ik}] \neq [L_{ii} \delta_{ik}]$ ,  $L_{iq} \neq 0$ ; в)  $[L_{ik}] \neq [L_{ii} \delta_{ik}]$ ,  $L_{iq} = 0$  и т. д.  
 г) ранг матрицы, составленный из ее коэффициентов, удовлетворяет условию  $r = n + 1$ .

По этой причине единственным решением уравнений (18.4) является нулевое решение, т. е. (18.4) и (18.3) эквивалентны.

В силу тех же обстоятельств, что и в первом примере, а также из физических соображений следует, что экстремум функционала (18.1) соответствует максимуму полной энтропии системы.

Таким образом, принцип максимума энтропии при заданных постоянных условиях на границе области является достаточно полной характеристикой стационарного состояния линейных систем.

Рассмотрим теперь скалярные процессы, для которых взаимодействие с внешней средой носит иной характер, и в силу этого принцип максимума полной энтропии действует при некотором дополнительном ограничении [98].

В случае открытой системы отклонение полной энтропии от своего равновесного значения складывается из двух частей  $\Delta S = \Delta_c S + \Delta_i S$ , а уравнения движения определяются выражениями (6.18). В конечном стационарном состоянии произвольного порядка величины  $\dot{x}_k = \dot{x}_k^i + \dot{x}_k^e = 0$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ), поэтому

$$\frac{d\Delta S}{dt} = \sum_k \frac{\partial \Delta S}{\partial x_k} \dot{x}_k = 0. \quad (18.5)$$

Из равенства (18.5), однако, не следует, что производная от энтропии по координатам должна исчезать.

Рассмотрим, при каких условиях это возможно, т. е. при каких условиях выполняется принцип экстремума  $\Delta S$ :

$$\delta \Delta S = 0. \quad (18.6)$$

Подставим величину  $\Delta S$  в виде:

$$\Delta S = \Delta_i S + \Delta_c S \approx \sum_k a_k x_k - \frac{1}{2} \sum_{i,k} g'_{ik} x_i x_k; \quad (18.7)$$

$$g'_{ik} = g_{ik} - p_{ik},$$

где мы воспользовались выражением (2.9) для  $\Delta_i S$  и выражением (7.1) для  $\Delta_c S$ . Дифференцируя (18.7) по времени, получаем, учитывая (6.21).

$$d(\Delta S)/dt = \sum_k \dot{x}_k (a_k - \sum_i g'_{ik} x_k) = \sum_k \dot{x}_k (X_k^i + X_k^e). \quad (18.7a)$$

Допустим, что выполнены условия\*

$$\sum_m L_{mk}^i = L_m^e - \sum_k L_{mk}, \quad (18.8)$$

при которых динамические уравнения (6.18) для открытых систем принимают вид:

$$\dot{x}_m = \dot{x}_m^i + \dot{x}_m^e = \sum_k L_{mk} (X_k^i + X_k^e). \quad (18.9)$$

Из (18.7) ÷ (18.9) следует, что диссипативная функция  $\Phi = 1/2 d(\Delta S)/dt$  для открытых систем выражается билинейной функцией полных потоков:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{k,m} L_{mk}^{-1} \dot{x}_m \dot{x}_k. \quad (18.10)$$

На этом основании можно утверждать, что уравнения движения (18.9) являются следствием вариационного условия (15.9). Запишем это условие несколько иначе, а именно:

$$\delta[\Delta S(x) - \sum_m Q_m(\dot{x}) x_m] \dot{x} = 0.$$

Если применить эту форму вариационного условия к стационарному состоянию, в котором  $\dot{x}_m = 0$ ,  $Q_m = 0$ , то сразу получаем (18.6), т. е. принцип экстремума  $\Delta S$ . Нетрудно проследить, что так же, как и в случае векторных процессов, этот экстремум соответствует максимуму.

Таким образом, принцип максимума полной энтропии в скалярных процессах выполнен при условии (18.8). Это связано со спецификой открытых систем по сравнению с изолированными системами в случае явлений переноса. В векторных процессах взаимодействие с внешней средой имеет иной характер и определяется условиями на границе области.

---

\* Величины  $L_{mk}^i = L_m^e$  определены следующим образом:  $\dot{x}_m^i = \sum_k L_{mk}^i X_k^i$  ( $L_{mk}^i = L_{km}^i$ ),  $\dot{x}_m^e = L_m^e X_m^e$ , где  $L_m^e$  — некоторый коэффициент, характеризующий скорость подачи  $k$ -го компонента.

# Г Л А В А I V

## Стохастическая модель и динамические уравнения нелинейных неравновесных процессов

---

### § 19. НЕЛИНЕЙНЫЕ НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Нелинейные процессы естественно классифицировать, как и в линейной неравновесной термодинамике, выделяя векторные и скалярные процессы. Описание каждого из этих видов процессов имеет свои особенности.

Векторные процессы называют нелинейными, если коэффициенты, характеризующие процесс и определяемые свойствами среды, зависят от термодинамических параметров. Например, в случае нелинейной теплопроводности коэффициент теплопроводности зависит от температуры.

Термодинамическое исследование нелинейных векторных процессов наиболее полно проведено методом локального потенциала [17, 19, 100].

Ряд нелинейных задач механики сплошной среды может быть решен термодинамическими методами с помощью принципа максимальной скорости работы диссипации, введенного Циглером [35, 92] (см. § 16).

Для описания нелинейных векторных процессов может быть использован вариационный принцип (15.13). При этом коэффициенты  $g^{\nu}_{ik}$  выражения (10.12) для  $\Delta S$  будут зависеть от параметров  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ , а в выражении для функции диссипации, удовлетворяющей общему требованию  $2\Phi = d(\Delta S)/dt$  появятся дополнительные члены, содержащие  $\partial g^{\nu}_{ik}/\partial \psi_i$  [101]. С учетом этого в работе [101] на примере нелинейной теплопроводности твердого тела показано, что соответствующие параболические уравнения могут быть сведены к уравнениям Эйлера-Лагранжа.

Для скалярных процессов нелинейность, как правило, выражается в нелинейной зависимости потоков от термодинамических сил во временной области процесса, далекой от равно-

весия. Такого рода нелинейность типична в кинетике сложных химических реакций (см. § 20). Исключение представляет закономерность, названная в работе [48] линейно-нелинейной, когда выполнены все основные соотношения линейной неравновесной термодинамики, но в координатном представлении динамические уравнения нелинейны. Такую закономерность можно получить, если в разложении энтропии в ряд учесть члены порядка выше второго. Так как при этом общее выражение для энтропии (4.2) и вид функции диссипации (6.12) остаются неизменными, то кинетические уравнения в силовом представлении остаются линейными, причем сохраняются соотношения взаимности [48]. Естественно, что кинетические уравнения в координатном представлении оказываются нелинейными. Учет необходимого числа членов разложения в  $\Delta S$  диктуется условиями физической задачи. Так, для описания мономолекулярных реакций во всей кинетической области достаточно членов второго порядка, бимолекулярные реакции требуют учета членов третьего, а тримолекулярные — членов четвертого порядка в разложении  $\Delta S$  (§ 20). Однако в общем случае такой способ может не дать совпадения с законом действующих масс.

Задача нахождения связи между скоростью неравновесного процесса и термодинамическими силами во всей кинетической области является одной из основных задач теории. Для ее решения предлагались различные способы, например, аксиоматический метод Райка [102—107]. Однако, последовательное решение эта нелинейная задача получила только с применением стохастических методов, разработке которых уделено большое внимание в работах [22—33].

Наиболее последовательным методом описания неравновесных процессов, включающем нелинейную область и справедливым для процессов различной тензорной размерности является метод неравновесного статистического оператора Д. Н. Зубарева [22—27]. Неравновесный статистический оператор или функция распределения в фазовом пространстве строятся с учетом локальных законов сохранения энергии, числа частиц и импульса. При построении такого оператора автор исходит из теоремы Лиувилля, выражающей закон сохранения для функции распределения  $f$ , но обобщает класс интегралов движения, от которых может зависеть  $f$ , вводя так называемые «квазиинтегралы движения». На этом пути получен ряд важных результатов и, в частности, приведено обоснование закона действующих масс для бинарной реакции  $A+B \rightarrow C+D$  и ее

обобщения на случай  $r$  реакций между  $n$  компонентами [27, с. 334—340].

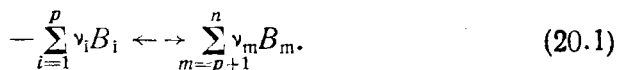
В работах [40—45] развивается другой способ стохастического описания неравновесного процесса. В основу положено представление о том, что случайное изменение макропараметров происходит дискретно и в дискретные моменты времени. При этом используется теория дискретных цепей Маркова. Этим способом в работах [40—45] дан стохастический вывод нелинейных динамических уравнений, описывающих кинетику химических реакций во всей временной области процесса, и по аналогии с формализмом линейной неравновесной термодинамики, развит формализм нелинейного варианта теории. Изложению данного метода и его результатов посвящены главы IV и V.

В заключение отметим, что мы не стремились дать обзор всех работ, посвященных задачам нелинейной неравновесной термодинамики. По этим вопросам имеется обширная литература, обзор которой приведен, например, в работах [27, 42].

## § 20. НЕЛИНЕЙНЫЕ УРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Для более детального представления о характере нелинейности в задачах химической кинетики рассмотрим некоторые примеры.

Пусть в системе протекает одна обратимая химическая реакция произвольного порядка между  $n$ -компонентами, представляющими смесь идеальных газов [1, с. 213].



В соответствии с законом действующих масс скорость  $\bar{J}$  этой реакции выражается формулой (8.1), в которой следует положить  $j=1$ , опустить второй индекс у стехиометрических коэффициентов  $\nu_j$  и учесть, что  $\nu_i < 0$  для  $i \leq p$  и  $\nu_i > 0$  для  $i > p$ .

Выразим  $\bar{J}$  через химические потенциалы  $\mu_m$  компонентов, учитывая, что, как следует из (8.13),

$$\nu_m (\mu_m - \mu_m^0) = \nu_m RT \ln \frac{c_m}{c_m^0},$$

или, что то же самое,

$$\left(\frac{c_m}{c_m^0}\right)^{\nu_m} = \exp\left[\frac{\nu_m(\mu_m - \mu_m^0)}{RT}\right]. \quad (20.2)$$

Обозначим

$$\mu_I = -\sum_{i=1}^p \nu_i \mu_i, \quad \mu_{II} = \sum_{m=p+1}^n \nu_m \mu_m, \quad (20.3)$$

$$J = V\bar{J}, \quad L^0 = \frac{W^0}{RT}, \quad W^0 = \bar{W}^0 V \quad (20.4)$$

где  $\bar{W}^0$  — равновесная скорость реакции в одном направлении (8.6) при  $j=1$ ,  $V$  — объем системы. Подставляя (20.2) в (8.1) и используя (20.3) и (20.4), получаем следующее выражение для скорости данной реакции.

$$J = L^0 RT \left[ \exp\left(\frac{\mu_I - \mu_I^0}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\mu_{II} - \mu_{II}^0}{RT}\right) \right], \quad (20.5)$$

где  $\mu_I^0$ ,  $\mu_{II}^0$  — равновесные значения химического потенциала (20.3).

Вводя химическое сродство

$$A = \mu_I - \mu_{II}, \quad (20.6)$$

перепишем (20.5) в виде

$$J = L^0 RT \left[ \exp\left(\frac{A}{RT}\right) - 1 \right] \exp\left(\frac{\mu_{II} - \mu_{II}^0}{RT}\right). \quad (20.7)$$

Нетрудно видеть, что при условиях

$$\frac{\mu_I - \mu_I^0}{RT} \ll 1, \quad \frac{\mu_{II}^0 - \mu_{II}^0}{RT} \ll 1. \quad (20.8)$$

которые выполняются вблизи равновесия, уравнения (20.5), (20.7) переходят в линейное по термодинамическим силам выражение  $J = L^0 A$ .

Уравнение (20.7) удобно переписать в виде

$$J = K \left[ \exp\left(\frac{A}{RT}\right) - 1 \right], \quad K = L^0 RT \exp\left(\frac{\mu_{II} - \mu_{II}^0}{RT}\right). \quad (20.9)$$

Отметим, что величина  $K$ , в силу (20.3) и (20.2), зависит от параметров системы

$$x_k \sim (c_k - c_k^0).$$

Выразим скорость реакции через производные от энтропии



по параметрам. С этой целью воспользуемся уравнением Гиббса:

$$TdS = dU + pdV - \sum_{k=1}^n \mu_k \nu_k d\zeta, \quad (20.10)$$

где введена степень полноты реакции  $d\zeta = Jdt$ . Из (20.10) и из свойства аддитивности энтропии следует, что для системы с постоянными энергией и объемом

$$TdS = TdS_1 + TdS_2, \quad (20.11)$$

$$dS_1 = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^p \mu_k \nu_k d\zeta, \quad dS_2 = -\frac{1}{T} \sum_{k=p+1}^n \mu_k \nu_k d\zeta.$$

При этом мы допускаем, как и в работе [5], что неравновесная энтропия смеси реагирующих газов совпадает с равновесной энтропией этих же газов при условии отсутствия реакции между ними.

Из (20.3), (20.11) следует, что

$$\mu_I - \mu_I^0 = - \sum_{k=1}^p \nu_k (\mu_k - \mu_k^0) = T \left[ \frac{\partial S_1}{\partial \zeta} - \left( \frac{\partial S_1}{\partial \zeta} \right)_0 \right], \quad (20.12)$$

$$\mu_{II} - \mu_{II}^0 = \sum_{k=p+1}^n \nu_k (\mu_k - \mu_k^0) = -T \left[ \frac{\partial S_2}{\partial \zeta} - \left( \frac{\partial S_2}{\partial \zeta} \right)_0 \right].$$

Подставляя (20.12) в (20.5), получаем

$$J = L^0 RT \left\{ \exp \left[ \frac{1}{R} \frac{\partial S_1}{\partial \zeta} - \frac{1}{R} \left( \frac{\partial S_1}{\partial \zeta} \right)_0 \right] - \exp \left[ -\frac{1}{R} \frac{\partial S_2}{\partial \zeta} + \frac{1}{R} \left( \frac{\partial S_2}{\partial \zeta} \right)_0 \right] \right\}, \quad (20.13)$$

или, что то же самое,

$$J = \frac{d\zeta}{dt} = K \left\{ \exp \left[ \frac{1}{R} \frac{\partial S}{\partial \zeta} - \frac{1}{R} \left( \frac{\partial S}{\partial \zeta} \right)_0 \right] - 1 \right\}, \quad (20.14)$$

где

$$K = L^0 RT \exp \left[ -\frac{1}{R} \frac{\partial S_2}{\partial \zeta} + \frac{1}{R} \left( \frac{\partial S_2}{\partial \zeta} \right)_0 \right], \quad (20.15)$$

и где  $S = S_1 + S_2$  — полная энтропия смеси газов.

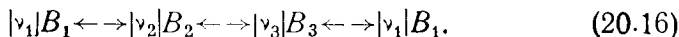
Итак, во всей динамической области процесса скорость изменения параметра  $\zeta$  может быть выражена через производную от энтропии  $S$  по этому параметру и через кинетический коэффициент  $L$ . Важно отметить, что процесс, описываемый нелинейным уравнением (20.14), двустадийный, то есть происходит одновременно в двух направлениях. Уравнение (20.14) нетрудно обобщить на случай  $r$  химических реакций между  $n$ -компонентами [3,4].

В работах [102—108] уравнение типа (20.14) (или его обобщение для  $r > 1$ ) применялось для описания различного рода неравновесных процессов, например, термоэлектрических и электрокинетических явлений вдали от равновесия. Такой способ описания называют аксиомой времени Райка. Согласно аксиоме времени Райка неравновесный процесс может быть описан законом

$$-t = \int_{\zeta_0}^{\zeta} \frac{d\zeta}{Q(\zeta)},$$

где  $t$  — время и где функция  $Q(\zeta)$  совпадает с правой частью уравнения (20.13).

Рассмотрим теперь циклическую реакцию:



В соответствии с законом действующих масс скорость  $i$ -той реакции может быть представлена в виде:

$$J_i = V\bar{J} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{W_i^0}{R} A_i^*, \quad (i = 1, 2, 3) \quad (20.17)$$

где обозначено  $n_i = c_i V$  — число молей и

$$A^* = R \left[ \exp \frac{-\nu_i(\mu_i - \mu_i^0)}{RT} - \exp \frac{\nu_{i+1}(\mu_{i+1} - \mu_{i+1}^0)}{RT} \right]. \quad (20.18)$$

Здесь  $i=1, 2, 3$ , причем для  $i=3$  индекс  $i+1$  переходит в индекс 1. Как известно [3, с. 197],  $A_1^* + A_2^* + A_3^* = 0$ , т. е.  $A_3^* = -A_1^* - A_2^*$ . Таким образом, выделяя в (20.17) независимые скорости реакций, получаем

$$J_1 - J_3 = L_{11}A_1^* + L_{12}A_2^*, \quad (20.19)$$

$$J_2 - J_3 = L_{21}A_1^* + L_{22}A_2^*,$$

где введено обозначение  $L_{ij} = L_{ij}^0 T$ , а именно

$$L_{11} = \frac{W_1^0 + W_3^0}{R}, \quad L_{12} = L_{21} = \frac{W_3^0}{R}, \quad L_{22} = \frac{W_2^0 + W_3^0}{R}. \quad (20.20)$$

Заметим, что в состоянии равновесия  $W^0_1 = W^0_2 = W^0_3$  вследствие условия детального баланса.

Нелинейные кинетические уравнения (20.19) формально имеют вид линейных уравнений, в которых вместо обычных термодинамических сил выступают экспоненты (20.18). При этом коэффициенты  $L_{ik}$  сохраняют тот же смысл, что и в уравнениях (5.4) и удовлетворяют соотношению взаимности  $L_{12} = = L_{21}$ . Переход к обычному линейному варианту теории осуществляется при условии

$$v_i(\mu_i - \mu_i^0)(RT)^{-1} \ll 1.$$

Вводя химическое сродство  $i$ -той реакции

$$A_i = -v_i(\mu_i - \mu_i^0) - v_{i+1}(\mu_{i+1} - \mu_{i+1}^0), \quad (i = 1, 2) \quad (20.21)$$

перепишем (20.19) в виде:

$$J_1 - J_3 = K_{11} \left( \exp \frac{A_1}{RT} - 1 \right) + K_{12} \left( \exp \frac{A_2}{RT} - 1 \right), \quad (20.22)$$

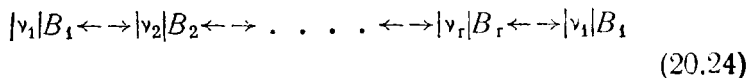
$$J_2 - J_3 = K_{21} \left( \exp \frac{A_1}{RT} - 1 \right) + K_{22} \left( \exp \frac{A_2}{RT} - 1 \right),$$

где

$$K_{11} = L_{11} R \exp \frac{v_2(\mu_2 - \mu_2^0)}{RT}, \quad (i = 1, 2) \quad (20.23)$$

$$K_{12} = L_{12} R \exp \frac{v_3(\mu_3 - \mu_3^0)}{RT}.$$

Легко показать, что в случае  $r$  реакций вида



Уравнения (20.22) обобщаются следующим образом:

$$J_j - J_r = \sum_{l=1}^{r-1} K_{jl} \left( \exp \frac{A_l}{RT} - 1 \right), \quad (j=1, 2, \dots, r-1). \quad (20.25)$$

Здесь

$$A_l = -\nu_l(\mu_l - \mu_l^0) - \nu_{l+1}(\mu_{l+1} - \mu_{l+1}^0) \quad (20.26)$$

химическое сродство  $l$ -той реакции,

$$K_{jl} = L_{jl} R \exp [\nu_{l+1}(\mu_{l+1} - \mu_{l+1}^0)(RT)^{-1}], \quad (20.27)$$

$$L_{jj} = \frac{W_j^0 + W_r^0}{R}, \quad L_{jl} = L_{lj} = \frac{W_r^0}{R}, \quad (20.28)$$

причем в силу условий детального баланса  $W_j^0 = W_r^0$  ( $j = 1, 2, \dots, r-1$ ).

Таким образом и в этом случае для коэффициентов  $L_{jl}$  выполняются соотношения взаимности. Что касается коэффициентов  $K_{jl}$ , то для них соотношения взаимности выполнены лишь при условии

$$\nu_j \mu_j \approx \nu_j \mu_j^0, \quad (j = 1, 2, \dots, r-1). \quad (20.29)$$

Примечательно, что полученные нелинейные уравнения можно попытаться исследовать на основе феноменологических уравнений (5.4) — (5.7), сохраняя высшие члены в разложении энтропии в ряд.

Назовем кинетическую закономерность, выраженную системой этих уравнений, линейно-линейной. Покажем далее, что в следующем приближении линейная форма (5.4) может быть сохранена, однако линейность уравнений (5.6) нарушается [48].

Сохраним прежнее определение для термодинамических сил, выраженное формулами (5.5), однако в разложении  $\Delta S$  учтем члены третьего порядка, тогда

$$X_k' = \sum_i^n g_{ik} x_i' + \frac{1}{2} \sum_{i,l}^n m_{ikl} x_i' x_l', \quad (20.30)$$

причем очевидно, что

$$g_{ik} = g_{ki}, \quad m_{ikl} = m_{kil} = m_{kli} = m_{ilk}. \quad (20.31)$$

Легко заметить, что вид функции  $\sigma$  сохраняется независимо от числа членов в разложении  $\Delta S$ , т. е.

$$\sigma' = \sum_i \dot{x}'_i X'_i, \quad (20.32)$$

При этом условии кинетические уравнения, как и ранее, можно представить в линейной форме

$$\dot{x}'_i = \sum_k^n L_{ik}' X'_k, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (20.33)$$

Допустим далее, что диссипативная функция, поскольку она, подобно  $\sigma$ , определяет количество рассеянной энергии, может быть выражена, как и прежде, в форме

$$\Phi' = \frac{1}{2} \sum_{i,k}^n b'_{ik} \dot{x}'_k \dot{x}'_i, \quad (20.34)$$

причем

$$\Phi' = \frac{\sigma'}{2}. \quad (20.35)$$

Чтобы при  $\dot{x}'_k \rightarrow \dot{x}_k$  функция  $\Phi'$  переходила в  $\Phi$ , необходимо положить

$$b'_{ik} = b_{ik} \quad (b_{ik} = b_{ki}). \quad (20.36)$$

Учитывая вид функции диссипации в линейно-линейном варианте (6.12), а также (20.32), (20.34) — (20.36), получаем

$$L'_{ik} = L_{ik}. \quad (20.37)$$

Кинетические уравнения (20.33) принимают вид

$$\dot{x}'_i = \sum_k^n L_{ik} X'_k, \quad (20.38)$$

причем для  $L_{ik}$  выполняются условия взаимности (5.7).

Выражая  $X'_k$  как функцию термодинамических параметров (20.30), получаем систему нелинейных кинетических уравнений в виде

$$\dot{x}'_i = \sum_{k,m}^n L_{ik} g_{mk} x'_m + \frac{1}{2} \sum_{k,m,l}^n L_{ik} m_{mkl} x'_m x'_l. \quad (20.39)$$

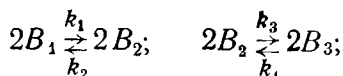
Назовем кинетическую закономерность, выражаемую уравнениями (20.38) и (20.39), линейно-нелинейной.

Естественно предположить, что линейно-нелинейная форма кинетической закономерности является более общей и может

охватить всю кинетическую область некоторых процессов, для которых линейно-линейная форма справедлива лишь в ограниченной области, близкой к состоянию равновесия.

Легко заметить, что в случае, когда можно пренебречь нелинейными членами, (20.39) переходит в (5.6).

В качестве иллюстрации полученных результатов рассмотрим систему, в которой происходят химические реакции — это наиболее типичный случай ограниченного действия линейно-линейной закономерности. Для простоты рассмотрим конкретную реакцию: последовательность двух обратимых бимолекулярных стадий:



$k_l$  — константа скорости  $l$ -й реакции;

$$x_i = c_i - c_i^0 = \Delta c_i; \quad (20.40)$$

$c_i$  — концентрация  $i$ -го компонента в данный момент времени;  $c_i^0$  — концентрация  $i$ -го компонента в равновесии.

Если реакция происходит при постоянных температуре и объеме, то

$$X_i = \frac{\partial(\Delta F)}{\partial(\Delta c_i)};$$

$\Delta F$  — отклонение свободной энергии от равновесного значения.

Учитывая, что эффект наложения в случае химических реакций отсутствует [1], т. е.  $L_{lk} = L_{kl} = 0$ , получаем для независимых концентраций кинетические уравнения

$$\frac{1}{2} \frac{d(\Delta c_1)}{dt} = L_1 X_1; \quad \frac{1}{2} \frac{d(\Delta c_3)}{dt} = L_2 X_2.$$

При условии, что химические потенциалы выражаются в виде

$$\mu_i = RT \ln \frac{c_i}{c_i^0} + \mu_i^0,$$

с учетом членов третьего порядка в разложении  $\Delta F$  получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d(\Delta c_1)}{dt} = L_1 \left\{ 2 \left( \frac{1}{c_2^0} - \frac{1}{c_1^0} \right) \Delta c_1 + \frac{2}{c_2^0} \Delta c_3 + \right. \\ \left. + \left[ \frac{1}{(c_2^0)^2} - \frac{1}{(c_1^0)^2} \right] \Delta c_1^2 + \frac{2}{(c_2^0)^2} \Delta c_1 \Delta c_3 + \frac{1}{(c_2^0)^2} \Delta c_3^2 \right\}; \end{aligned} \quad (20.41)$$

$$\frac{1}{2} \frac{d(\Delta c_3)}{dt} = L_2 \left\{ \frac{2}{c_2^0} \Delta c_1 + 2 \left( \frac{1}{c_2^0} - \frac{1}{c_3^0} \right) \Delta c_3 + \right. \\ \left. + \frac{1}{(c_3^0)^2} \Delta c_1^2 + \frac{2}{(c_2^0)^2} \Delta c_1 \Delta c_3 + \left[ \frac{1}{(c_2^0)^2} - \frac{1}{(c_3^0)^2} \right] \Delta c_3^2 \right\}. \quad (20.42)$$

Приимая во внимание, что  $L_1 = k_1 (c_1^0)^2$ ,  $L_2 = k_3 (c_2^0)^2$ , и приводя (20.41), (20.42) к переменным  $c$ , учитывая (20.40), получаем

$$\frac{1}{2} \frac{dc_1}{dt} = -k_1 c_1^2 + k_2 c_2^2; \quad \frac{1}{2} \frac{dc_3}{dt} = k_3 c_2^2 - k_4 c_3^2,$$

что полностью согласуется с законом действия масс.

Таким образом, в данном случае линейно-нелинейная форма закономерности охватывает всю кинетическую область реакции, от ее начала (при  $t=0$ ,  $c_1=c_0$ ;  $c_2=c_3=0$ ) до равновесия.

Легко заметить, что линейная форма уравнений в представлении (5.4) является следствием выражения термодинамических сил (5.5). Область применимости термодинамического метода ограничена этим определением. Учет необходимого числа членов в разложении  $\Delta S$  диктуется условиями физической задачи. Можно показать, что для мономолекулярных стадий во всей кинетической области действует линейно-линейная форма закономерности, получающаяся с учетом членов второго порядка в разложении  $\Delta F$ . Бимолекулярные стадии требуют учета членов третьего, а тримолекулярные — членов четвертого порядка в разложении  $\Delta F$  в соответствии с законом действия масс.

Однако, в целом описать закон действия масс для произвольных стехиометрических коэффициентов, пользуясь данной методикой, нельзя.

Следующие параграфы и будут посвящены выводу более общих соотношений между скоростью процесса и производной от энтропии на основании теории стохастических процессов. Полученные уравнения объяснят закон действия масс для реакций произвольного порядка.

## § 21. ДИСКРЕТНЫЕ ЦЕПИ МАРКОВА

Изложение теории дискретных цепей Маркова обычно начинается с определения понятия однородной простой цепи Маркова с конечным числом состояний и дискретным временем [109—111]. Это простейший случай дискретных цепей

Маркова, который вместе с тем является основным и который будет использован в дальнейшем при построении стохастической модели неравновесного процесса.

Рассмотрим некоторую конечную систему  $S_N$  единственно возможных и несовместимых состояний  $A_1, A_2, \dots, A_N$ , которые сменяют друг друга через конечные промежутки времени  $\Delta t_1 = 1$  по такому стохастическому закону: в некоторый начальный момент  $t_0$  вероятности этих состояний равны соответственно  $P_1^0, P_2^0, \dots, P_N^0$  и затем, какой бы из последующих моментов  $t_k = k$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) мы ни рассматривали, вероятность системе  $S_N$ , находившейся в состоянии  $A$ , перейти в состояние  $A^\beta$  в следующий момент времени  $k+1$  равна постоянному неотрицательному числу  $P_{\alpha\beta}^{(1)}$ , не зависящему от состояния системы  $S_N$  в моменты  $0, 1, 2, \dots, k-1$  при неопределенности состояния ее в моменты  $k+2, k+3, \dots$  [109]. Это определение вероятности  $P_{\alpha\beta}^{(1)}$  можно записать, воспользовавшись обычной записью условной вероятности, следующим образом:

$$P_{\alpha\beta}^{(1)} = P(A_\beta, k+1/A_\alpha, k), \quad (k = 1, 2, 3, \dots)$$

Таким образом, состояние системы  $S_N$  в любой из моментов времени  $t_k = k$  стохастически полностью определяется ее состоянием в предшествующий момент времени независимо от ее состояний во все другие предшествующие моменты при условии, что состояния ее во все последующие моменты остаются неопределенными. Такие процессы называют также «стохастическими процессами без последствия».

Такая смена состояний системы  $S_N$  составляет частный случай стохастического процесса вообще и носит название простой однородной цепи Маркова с конечным числом состояний и с дискретным временем, или цепи Маркова в узком смысле слова (термин А. Н. Колмогорова). Далее, для краткости будем называть ее цепью  $c_N$ .

Матрицу

$$P \equiv [P_{\alpha\beta}^{(1)}] \equiv \begin{pmatrix} P_{11}^{(1)} P_{12}^{(1)} \dots P_{1N}^{(1)} \\ P_{21}^{(1)} P_{22}^{(1)} & P_{2N}^{(1)} \\ \vdots & \vdots \\ P_{N1}^{(1)} P_{N2}^{(1)} & P_{NN}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (21.1)$$

называют законом цепи  $c_N$ , а составляющие ее вероятности  $P_{\alpha\beta}^{(1)}$  — переходными вероятностями; они подчинены очевидному равенству

$$\sum_{\beta} P_{\alpha\beta}^{(1)} = 1, \quad \alpha = 1, 2, \dots, N \equiv \overline{1, N}$$



Вероятности  $P_{\alpha}^0$  ( $\alpha = \overline{1, N}$ ) называют начальными, для них также  $\sum_{\alpha} P_{\alpha}^0 = 1$ . Таким образом, исключаются из рассмотрения случаи, когда все переходные вероятности  $P_{\alpha_1}^{(1)}, P_{\alpha_2}^{(1)}, \dots, P_{\alpha_N}^{(1)}$  или все начальные вероятности равны нулю.

Однородность цепи выражается в том, что матрица переходных вероятностей состояний системы остается неизменной, для какого бы момента времени мы ее ни рассматривали. Заметим, что здесь и в дальнейшем понятия состояния и события отождествляются, как это предложил В. И. Романовский [109].

Переходные вероятности  $P^{(k)}_{\alpha\beta}$  являются вероятностями перехода системы  $S_N$  за один шаг (за один временной интервал  $\Delta t = 1$ ). Известным обобщением являются вероятности  $P^{(2)}_{\alpha\beta}, P^{(3)}_{\alpha\beta}, \dots, P^{(k)}_{\alpha\beta}$  перехода системы  $S_N$  за 2, 3, ..., вообще за  $k$  шагов. Под величинами  $P^{(k)}_{\alpha\beta}$  понимают вероятность перехода системы  $S_N$ , находящейся в какой-либо момент  $h$  в состоянии  $A_{\alpha}$ , в состояние  $A_{\beta}$  в момент  $h+k$ , каковы бы ни были промежуточные состояния системы в моменты  $h+1, h+2, \dots, h+k-1$ .

Теоремы сложения и умножения вероятностей дают следующие основные соотношения для переходных вероятностей  $P^{(k)}_{\alpha\beta}$  [109, с. 28].

$$\sum_{\beta=1}^N P_{\alpha\beta}^{(k)} = 1, \quad (\alpha = \overline{1, N}); \quad (21.2)$$

$$P_{\alpha\beta}^{(k+1)} = \sum_{\gamma=1}^N P_{\alpha\gamma}^{(k)} P_{\gamma\beta} = \sum_{\gamma=1}^N P_{\alpha\gamma} P_{\gamma\beta}^{(k)}, \quad (\alpha = \overline{1, N}) \quad (21.3)$$

Из равенств (21.3) вытекают равенства:

$$P_{\alpha\beta}^{(m+n)} = \sum_{\gamma=1}^N P_{\alpha\gamma}^{(m)} P_{\gamma\beta}^{(n)} = \sum_{\gamma=1}^N P_{\alpha\gamma}^{(n)} P_{\gamma\beta}^{(m)} = P_{\alpha\beta}^{(n+m)}, \quad (21.4)$$

справедливые для всех  $\alpha, \beta$  и для всех целых неотрицательных значений  $m$  и  $n$ . Они очевидны также и по определению переходных вероятностей через произвольное число шагов. Из этого соображения или из равенства (21.3) вытекают, наконец, соотношения:

$$P_{\alpha\beta}^{(k)} = \sum_{\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{k-1}} P_{\alpha\gamma_1} P_{\gamma_1\gamma_2} \cdot \dots \cdot P_{\gamma_{k-1}\beta}, \quad (21.5)$$

в которых суммирование ведется по значениям  $1, 2, \dots, N$  и для каждого из индексов  $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{k-1}$  независимо друг от друга.

Из равенств (21.3) следует также, что переходные вероятности  $P^{(k)}_{\alpha\beta}$  представляют элементы  $k$ -й степени матрицы  $P$ . Таким образом:

$$[P_{\alpha\beta}^{(k)}] = P^k, \quad (k = 0, 1, 2, \dots), \quad (21.6)$$

где матрица  $P$  определяется выражением (21.1).

В однородной цепи вероятности  $P^{(k)}_{\alpha\beta}$  зависят не от моментов времени, в которые осуществляются  $A_\alpha$  и  $A_\beta$ , а лишь от временного интервала  $k$  между ними.

Вероятность самих состояний  $P^{(n)}_\beta$  в момент времени  $n$  можно вычислить по формуле:

$$P_\beta^{(n)} = \sum_{\gamma=1}^N P_\gamma^{(0)} P_{\gamma\beta}^{(n)}, \quad (\beta = \overline{1, N}), \quad (21.7)$$

где  $P^{(0)}_\gamma$  — вероятности состояний в начальный момент  $n=0$ , и где соблюдено условие нормировки  $\sum_{\beta=1}^N P^{(n)}_\beta = 1$ .

Характер поведения системы  $S_N$  во времени существенно зависит от свойств ее состояний  $A_\gamma$ . Нас будет интересовать в дальнейшем неприводимая (неразложимая) непериодическая (ациклическая) цепь, все состояния которой возвратны. В связи с этим приведем некоторые определения.

Согласно [109] состояние  $A_\gamma$  является невозвратным (или несущественным, по терминологии А. Н. Колмогорова), если существуют состояние  $A_\beta$  и целое положительное число  $k$  такие, что  $P^{(k)}_{\alpha\beta} > 0$ , а  $P^{(l)}_{\beta\gamma} = 0$  для всех  $l=1, 2, 3, \dots$ . Иначе говоря, состояние  $A_\gamma$  несущественно, если через некоторое число шагов возможен переход системы  $S_N$  из состояния  $A_\gamma$  в некоторое состояние  $A_\beta$ , из которого возвращение системы  $S_N$  обратно в состояние  $A_\gamma$  уже невозможно ни через какое число шагов.

Все состояния системы  $S_N$ , не являющиеся несущественными, называются существенными, или возвратными. Следовательно, если состояния  $A_\gamma$  и  $A_\beta$  возвратны, то всегда можно указать  $k$  и  $l$  такие, что  $P^{(k)}_{\alpha\beta} > 0$  и  $P^{(l)}_{\beta\gamma} > 0$ . Обратно, если существуют  $k$  и  $l$  такие, что  $P^{(k)}_{\alpha\beta} > 0$  и  $P^{(l)}_{\beta\gamma} > 0$ , то состояния  $A_\gamma$  и  $A_\beta$  возвратны.

В общем случае все возвратные сообщающиеся состояния системы  $S_N$  распадаются на классы (или группы)  $B_1, B_2, \dots, B_k$  такие, что состояния, принадлежащие одному и тому же классу, сообщаются, принадлежащие же различным классам не со-

общаются. Кроме этого система  $S_N$  может содержать группы  $B_{k+1}, \dots, B_{k+m}$  состояний, включающих несущественные состояния такие, что система  $S_N$  из группы  $B_{k+h}$ , ( $h = \overline{1, m}$ ) не может перейти ни в одну из групп  $B_{k+m}$ .

Цепи  $s_N$  с распадающимися на группы  $B_1, B_2, \dots, B_{k+m}$  или пераспадающимися состояниями называют соответственно разложимыми (приводимыми) и неразложимыми (неприводимыми).

Очевидно, что система  $S_N$ , все состояния которой возвратны, является неприводимой цепью. Именно такие цепи, как было отмечено выше, будут использованы для стохастического описания нелинейного неравновесного процесса.

Рассмотрим теперь внимательнее механизм перехода из состояния в состояние внутри одного класса. Для этого возьмем какое-нибудь существенное состояние  $A_i$  и обозначим через  $M_i$  множество всех чисел  $m$ , для которых  $P_{ii}(m) > 0$ . Это множество не может быть пустым в силу определения существенного состояния. Очевидно, что если числа  $m$  и  $n$  входят в множество  $M_i$ , то их сумма  $m+n$  также входит в это множество. Обозначим через  $d_i$  общий наибольший делитель всех чисел множества  $M_i$ . Ясно, что  $M_i$  состоит только из чисел, кратных  $d_i$ . Число  $d_i$  называется периодом состояния  $A_i$ . Можно показать, что все состояния одного и того же класса имеют один и тот же период. Для двух состояний  $A_i$  и  $A_j$ , принадлежащих одному и тому же классу, неравенства  $P_{ij}(m) > 0$  и  $P_{ji}(n) > 0$  могут выполняться лишь в том случае, когда сумма  $m+n$  делится нацело на  $d$ .

Неприводимые цепи  $s_N$  делятся на два типа: непериодические (ациклические) и периодические. Непериодическими цепями называются неразложимые цепи  $s_N$ , единственный существенный класс которых имеет период, равный единице. Именно такие непериодические цепи будут интересовать нас в дальнейшем.

Итак, рассмотрим неприводимую непериодическую цепь  $s_N$ , все состояния которой возвратны. Для данного класса цепей справедлива эргодическая теорема, согласно которой распределение вероятностей в момент  $n$  стремится при  $n \rightarrow \infty$  к единственному стационарному распределению  $P_\beta$ , каково бы ни было начальное распределение в данной цепи [109—112],

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P_{\alpha\beta}^{(n)} = P_\beta = \mu_\beta^{-1} > 0, \quad (21.8)$$

где  $\mu_\beta$  — время возвращения в состояние  $A_\beta$ . Стационарное

распределение не зависит явно от времени и удовлетворяет уравнению

$$P_\beta = \sum_{\gamma=1}^N P_\gamma P_{\gamma\beta}^{(n)}. \quad (21.9)$$

Физический смысл эргодической теоремы (21.8) ясен: вероятность нахождения системы в состоянии  $A_\beta$  практически не зависит от того, в каком состоянии эта система находилась в далеком прошлом.

Для выбранного класса цепей Маркова справедливы две предельные теоремы, которые будут использованы в дальнейшем.

Первая теорема утверждает, что средняя частота  $\langle m_\beta \rangle$  появления события  $A_\beta$  за достаточно большой интервал времени  $n$  ( $n \rightarrow \infty$ ) имеет вид:

$$\langle m_\beta \rangle = n P_\beta, \quad (\beta = \overline{1, N}). \quad (21.10)$$

Вторая предельная теорема устанавливает явный вид вероятности распределения суммы  $s_n$  случайных величин:

$$s_n = \sum_{i=1}^n u_i, \quad (21.11)$$

где  $u_i$  — случайная величина, принимающая в  $i$ -тый момент времени одно из значений  $\beta$  ( $\beta = 1, 2, \dots, N$ ). Согласно этой теореме пределом распределения величины

$$x_n = \frac{s_n - nA}{\sigma \sqrt{n}}, \quad (21.12)$$

при  $n \rightarrow \infty$  является каноническое нормальное распределение

$$P(x_n) = (2\pi)^{-1/2} \exp(-x_n^2/2). \quad (21.13)$$

Здесь величины  $A$  и  $\sigma$  выражаются через стационарное распределение следующим образом:

$$A = \sum_{\beta=1}^N \beta P_\beta, \quad (21.14)$$

$$\sigma^2 = \sum_{\beta=1}^N \beta^2 P_\beta + 2 \sum_{\beta=1}^N \beta \sum_{\gamma=1}^N \gamma \left( P_\gamma - \frac{1}{2} Q_{\beta\gamma} \right), \quad (21.15)$$

$$Q_{\beta\gamma} = P_{\beta\gamma/\beta\gamma}^{(1)} \left[ \sum_{\beta=1}^N P_{\beta\beta}^{(1)} \right]^{-1}, \quad (21.16)$$

где  $P^{(1)}_{\beta\beta}$ ,  $P^{(1)}_{\beta\gamma/\beta\gamma}$  — миноры первого и второго порядка определителя  $P^*(\lambda) = |\lambda\delta_{\alpha\beta} - P_{\beta\gamma} \exp(it_{\gamma} \dots)|$  при  $\lambda=1$  и  $t_1=t_2=\dots=t_N=0$  ( $\delta_{\alpha\beta}$  — функция Дирака).

Доказательство этой теоремы на основе теории матриц с показанием характеристической функции распределения суммы случайных величин приведено в книге [109, § 46].

Описание необратимых процессов с помощью дискретных цепей Маркова было предложено А. Филуковым и В. Карповым [113, 114], а в дальнейшем, применительно к нелинейным неравновесным процессам развито в работах [40—45].

В работах [113, 114] для описания необратимых процессов применяется метод «наиболее вероятного пути эволюции» для нахождения элементов матрицы  $[P_{ij}]$ . Сущность этого метода состоит в следующем.

1. Если система неравновесна и в ней установился стационарный поток, то ее свойства определяются не только равновесной функцией распределения  $\{P_i\}$ , но и условными вероятностями перехода между состояниями за единицу времени  $\{P_{ij}\}$ .

2. Основной постулат термoкинетики необратимых процессов, обобщающий второй закон термодинамики, с необходимостью должен содержать алгоритм определения вероятностей перехода на основе известной о системе информации.

3. Стохастическая матрица условных вероятностей перехода  $[P_{ij}]$ , удовлетворяющая всем наложенным на систему макроскопическим условиям, в стационарном состоянии обращает в максимум энтропию эволюции на шаг

$$S = - \sum_{i,j=1}^N P_i P_{ij} \log P_{ij},$$

Для определения моментов матрицы  $[P_{ij}]$  в работах [113, 114] формулируется вариационное условие.

$$\delta(S + \sum_{i=1}^k X_i F_i),$$

где  $k$  уравнений  $F_i=0$  представляют макроскопические условия, наложенные на систему,  $X_i$  — множители Лагранжа, введенные для учета этой информации при варьировании. Это вариационное условие удовлетворяет принципу соответствия, т. е. при переходе к равновесию оно дает второе начало термодинамики.

В работе [113] дается обоснование и трактовка выражения

для энтропии цепи Маркова и для принципа максимума энтропии эволюции.

Конкретное определение матрицы  $[P_{ij}]$  этим способом проведено в работе [114] для случая теплопередачи.

## § 22. НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СЛУЧАЯ ОДНОГО ПЕРЕМЕННОГО

Рассмотрим адиабатически изолированную макроскопическую систему, отклонение которой от равновесия полностью и однозначно определяется макроскопическим параметром  $x$ . Ради простоты ограничимся случаем одного переменного  $x$ . В следующем параграфе проведено обобщение на случай многих переменных.

Выясним вид функции  $dx/dt=f(x)$  для скалярных неравновесных процессов для всего времени процесса ( $t_0 < t \leq \infty$ ) или иначе, определим характер зависимости скорости процесса от энтропии для всей кинетической области, включая ее нелинейную и линейную части [40, 42].

Считая, что всякое необратимое изменение параметра  $x$  является стохастическим, вероятностным и, следовательно, стремление системы к состоянию равновесия является случайным процессом, для нахождения функции  $f(x)$  будем исходить из теории стохастических процессов марковского типа.

Допустим, что параметр  $x$  изменяется дискретно в дискретные моменты времени. Это допущение может быть оправдано в каждом конкретном случае: например, оно легко совместимо с условиями протекания химической реакции, когда вещество вступает в реакцию дискретными порциями  $\Delta x_0$  и за рассматриваемый интервал времени соответствующая данной реакции минимальная порция  $\Delta x_0$  либо прореагирует, либо нет.

Вычислим среднюю скорость изменения макроскопического параметра  $x$ . В процессе эволюции во времени в системе происходят несовместимые события: через каждый интервал времени параметр изменяется на величину  $\gamma \Delta x_0$  ( $\gamma=0, 1, \dots, N$ ) Воспользуемся теперь одним из основных свойств дискретных цепей Маркова (21.4), выбрав предварительно единицы измерения так, чтобы  $\Delta x_0=1$

$$P_{\alpha\beta}^{(n+1)} = \sum_{\gamma=0}^N P_{\alpha\gamma}^{(1)} P_{\gamma\beta}^{(n)}. \quad (22.1)$$

Для случая химической реакции, например,  $P_{\gamma\beta}^{(n)}$  — вероят-

ность того, что за интервал времени  $n\Delta t_0$  ( $\Delta t_0$  — минимальный интервал времени,  $n$  — целое положительное число) прореагирует  $\beta$  порций вещества, при условии, что в момент начала отсчета времени было  $\gamma$  прореагировавших минимальных порций вещества, независимо от предыстории появления этих начальных  $\gamma$  порций. При этом  $\gamma$  и  $\beta$  могут принимать любые целочисленные значения от 0 до  $N$ , где число  $N$  определяется максимальным возможным количеством прореагировавшего вещества.

Определим матрицу  $P_{\alpha\gamma}$  как ациклическую и неразложимую. Средняя частота  $\langle m_\beta \rangle \equiv m_\beta^0$  повторения события  $\beta$  за достаточно большой интервал времени  $n$ , согласно (21.10) имеет вид:

$$\langle m_\beta \rangle = nP_\beta, \quad (\beta = 0, 1, \dots, N), \quad (22.2)$$

где

$$P_\beta = \lim_{n \rightarrow \infty} P_{\gamma\beta}^{(n)}, \quad \sum_{\beta=0}^N P_{\gamma\beta}^{(n)} = \sum_{\beta=0}^N P_\beta = 1, \quad (22.3)$$

причем вероятность  $P_\beta$  появления события  $\beta$  не зависит явно от времени.

Далее примем, что минимальная порция вещества  $\Delta x_0$  и минимальный интервал времени  $\Delta t_0$  настолько малы, что их величины близки к микроскопическим величинам. Точнее говоря, допустим, что бесконечно малое изменение макропараметра  $\Delta x = N_1 \Delta x_0$  за соответствующий интервал времени  $\Delta t = n \Delta t_0$  содержит настолько большие числа  $N_1$  и  $n$ , чтобы выполнялись предельные соотношения (22.2), (22.3).

Очевидно, что принятый дискретный характер изменения параметра находится в соответствии с молекулярно-кинетической моделью вещества. Предположение о том, что процесс описывается простыми цепями Маркова является, по-видимому, более сильным ограничением. С феноменологической точки зрения, справедливость данной модели доказывается только в той степени, в какой выводы из нее согласуются с опытными данными. Для строгого обоснования этой модели необходима более общая теория, которая в настоящее время применительно к термодинамике необратимых процессов отсутствует.

Выражая изменение макропараметра через среднюю частоту повторения события  $\beta$ , а именно

$$\Delta x = \sum_{\beta=0}^N \beta m_\beta^0 \Delta x_0, \quad (22.4)$$

полагая  $\Delta x_0 = 1$ ,  $\Delta t_0 = 1$ ,  $\Delta t = n$  и используя (22.2), получаем следующее выражение для средней скорости процесса

$$dx/dt = (1/n) \sum_{\beta=0}^N \beta m_{\beta}^0 = \sum_{\beta=0}^N \beta P_{\beta}. \quad (22.5)$$

При этом необходимо учесть, что как условные вероятности  $P_{\beta}^{(n)}$ , так и предельные вероятности  $P_{\beta}$  зависят от макроскопического параметра  $x$ .

Найдем связь между средней скоростью процесса  $dx/dt$  и энтропией системы  $S(x)$ . Для случая, когда равновесное состояние системы описывается дискретной величиной  $\beta$  с распределением  $P_{\beta}$  величина  $S$  определяется выражением [47, 115—117]

$$S = -k \sum_{\beta=0}^N P_{\beta} \ln P_{\beta}, \quad (22.6)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана. В дальнейшем за счет соответствующего выбора единиц измерения будем полагать  $k=1$ .

Определение энтропии (22.6) сохраняет свою силу и для неравновесных состояний. Можно показать, что если поведение системы во времени описывается дискретными цепями Маркова, то энтропия системы, определенная с помощью (22.6), возрастает, а в стационарном состоянии остается неизменной [118].

Используя (22.2), перепишем (22.6) в виде:

$$S = - \sum_{\beta=0}^N P_{\beta} \ln (m_{\beta}^0 n^{-1}). \quad (22.7)$$

По определению среднего

$$\sum_{\beta=0}^N P_{\beta} \ln (m_{\beta}^0 n^{-1}) = \langle \ln (m_{\beta}^0 n^{-1}) \rangle, \quad (22.8)$$

где  $\langle \rangle$  означает усреднение по дискретному распределению  $P_{\beta}$ . Объединяя (22.7) и (22.8), получаем:

$$-S_{\langle \beta \rangle}(x) = \langle \ln (m_{\beta}^0 n^{-1}) \rangle, \quad (22.9)$$

где  $S_{\langle \beta \rangle}(x)$  — энтропия отклонения параметра  $x$  на величину  $\langle \beta \rangle$ , причём

$$\langle \beta \rangle = \sum_{\beta=0}^N \beta P_{\beta}. \quad (22.10)$$

Исходя из смысла  $S_{\langle \beta \rangle}(x)$ , аддитивности и однозначности энтропии, можно записать



$$-S_{\langle\beta\rangle}(x) = S(x + \langle\beta\rangle) - S(x), \quad (22.11)$$

где  $S(x)$  — неравновесная энтропия системы, которая при стремлении к равновесию ( $x \rightarrow 0$ ) возрастает.

Разлагая формально функцию  $S(x)$  в ряд

$$S(x + \langle\beta\rangle) - S(x) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\partial^l S}{\partial x^l} \cdot \frac{\langle\beta\rangle^l}{l!} \quad (22.12)$$

и ограничиваясь лишь первым членом разложения (22.12), получаем с учетом (22.11):

$$-S_{\langle\beta\rangle}(h) = \langle\beta\rangle \frac{\partial S(x)}{\partial x}. \quad (22.13)$$

Используя (22.13), запишем уравнение (22.9) в виде:

$$\langle \ln(m_{\beta^0} n^{-1}) \rangle = \langle\beta\rangle \frac{\partial S(x)}{\partial x}. \quad (22.14)$$

Покажем, что для  $\langle\beta\rangle \gg 1$  имеет место приближенное равенство:

$$\langle \ln(m_{\beta^0} n^{-1}) \rangle \approx \ln(m_{\langle\beta\rangle} n^{-1}), \quad (22.15)$$

где  $m_{\langle\beta\rangle} = nP_{\langle\beta\rangle}$  — средняя частота повторения события  $\langle\beta\rangle$ , а условие  $\langle\beta\rangle \gg 1$  означает, что минимальная порция вещества  $\Delta x_0 = 1$  значительно меньше среднего приращения  $\langle\beta\rangle$  величины  $x$ . С этой целью заменим дискретную функцию  $\ln(m_{\beta^0} n^{-1}) = \ln P_{\beta}$  интерполяционным полиномом Ньютона и ограничимся первыми тремя членами [119]:

$$\begin{aligned} \ln(m_{\beta^0} n^{-1}) = \ln P_{\beta} = & A_0 + A_1(\beta - \langle\beta\rangle) + \\ & + A_2(\beta - \langle\beta\rangle)(\beta - \langle\beta\rangle - 1). \end{aligned} \quad (22.16)$$

Для простоты допустим, что  $\langle\beta\rangle$  совпадает с одним из значений  $\beta$ . Обозначим коэффициенты как  $A_1, A_2$  для  $\beta > \langle\beta\rangle$  и  $A_{-1}, A_{-2}$  для  $\beta < \langle\beta\rangle$ :

$$A_0 = \ln \frac{m_{\langle\beta\rangle}}{n} = b_0, \quad (22.17)$$

$$A_1 = b_1 - b_0, \quad A_{-1} = A_1 + (2b_0 - b_1 - b_{-1}) = A_1 + a_1, \quad (22.18)$$

$$A_2 = \frac{b_2 - 2b_1 - b_0}{2},$$

$$A_{-2} = A_2 + \frac{(b_{-2} - 2b_{-1} - b_2 + 2b_1)}{2} = A_2 + a_2,$$

где  $b_0, b_1, b_2, b_{-1}, b_{-2}$  — значения функции  $\ln P_\beta$  при  $\beta$ , равном  $\langle \beta \rangle, \langle \beta \rangle + 1, \langle \beta \rangle + 2, \langle \beta \rangle - 1, \langle \beta \rangle - 2$  соответственно.

Усредняя (22.16), учитывая (22.17), (22.18) и равенство,

$$\langle (\beta - \langle \beta \rangle) \rangle = \sum_{\beta=0}^N (\beta - \langle \beta \rangle) P_\beta = 0,$$

получаем:

$$\begin{aligned} \langle \ln (m_{\langle \beta \rangle}^0 / n) \rangle &= \ln (m_{\langle \beta \rangle} n) + A_2 \langle (\beta - \langle \beta \rangle)^2 \rangle + \\ &+ a_2 \langle (\beta - \langle \beta \rangle)^2 \rangle_{\beta < \langle \beta \rangle} + a_1 \langle (\beta - \langle \beta \rangle) \rangle_{\beta < \langle \beta \rangle} - \\ &- a_2 \langle (\beta - \langle \beta \rangle) \rangle_{\beta < \langle \beta \rangle}, \end{aligned} \quad (22.19)$$

где

$$\begin{aligned} A_2 &= \frac{1}{2} \ln P_{\langle \beta \rangle + 2} P_{\langle \beta \rangle}^{-1}, \\ a_1 &= \ln P_{\langle \beta \rangle}^2 P_{\langle \beta \rangle}^{-1} - P_{\langle \beta \rangle}^{-1} + 1, \\ a_2 &= \frac{1}{2} \ln P_{\langle \beta \rangle + 1}^2 P_{\langle \beta \rangle - 2} P_{\langle \beta \rangle}^{-2} - P_{\langle \beta \rangle}^{-1} + 2. \end{aligned} \quad (22.20)$$

В выражении (22.19) индекс  $\beta < \langle \beta \rangle$  указывает область усреднения, так что

$$\langle (\beta - \langle \beta \rangle) \rangle_{\beta < \langle \beta \rangle} = \sum_{\beta=1}^{\langle \beta \rangle - 1} \beta P_\beta - \langle \beta \rangle \sum_{\beta=0}^{\langle \beta \rangle - 1} P_\beta, \quad (22.21)$$

$$\langle (\beta - \langle \beta \rangle)^2 \rangle = \sum_{\beta=1}^{\langle \beta \rangle - 1} \beta^2 P_\beta - 2 \langle \beta \rangle \sum_{\beta=1}^{\langle \beta \rangle - 1} \beta P_\beta + \langle \beta \rangle^2 \sum_{\beta=0}^{\langle \beta \rangle - 1} P_\beta.$$

Выражение (22.19) значительно упрощается, если допустить, что

$$P_{\langle \beta \rangle} = P_{\langle \beta \rangle - 1} = P_{\langle \beta \rangle + 1} = P_{\langle \beta \rangle - 2} = P_{\langle \beta \rangle + 2}. \quad (22.22)$$

Такое допущение естественно вытекает из принятого нами условия  $\langle \beta \rangle \gg 1$ . Принимая во внимание (22.22), легко получаем, что согласно (22.20)

$$a_1 = a_2 = 0, \quad A_2 = - \ln P_{\langle \beta \rangle},$$

так что выражение (22.19) принимает простой вид:

$$\left\langle \ln \frac{m_{\beta}^0}{n} \right\rangle = \ln \frac{m_{\langle \beta \rangle}}{n} - (\ln P_{\langle \beta \rangle}) \sigma^2 \equiv (1 - \sigma^2) \ln \frac{m_{\langle \beta \rangle}}{n}, \quad (22.23)$$

где через  $\sigma^2$  обозначена дисперсия:

$$\sigma^2 = \langle (\beta - \langle \beta \rangle)^2 \rangle = \sum_{\beta=0}^N (\beta - \langle \beta \rangle)^2 P_{\beta}. \quad (22.24)$$

Учет последующих членов в интерполяционном полиноме Ньютона (22.16) не изменяет принципиально предыдущие рассуждения и добавляет в правую часть равенства (22.23) слагаемые, пропорциональные  $\sigma^4$  и т. д. ( $\sigma^4$  — момент четвертого порядка). Можно показать, что для большого класса распределений все эти последующие члены имеют более высокий порядок малости и ими можно пренебречь. Согласно (22.9) и (22.23) имеем:

$$-S_{\langle \beta \rangle}(x) = \ln \frac{m_{\langle \beta \rangle}}{n} - \sigma^2 \ln P_{\langle \beta \rangle},$$

или, что то же самое

$$\frac{m_{\langle \beta \rangle}}{n} = P_{\langle \beta \rangle} \exp[-S_{\langle \beta \rangle}(x)]. \quad (22.25)$$

Вернемся к выражению (22.5) для средней скорости процесса. Так как  $\langle \beta \rangle$  совпадает с одним из значений  $\beta$ , то (22.5) можно записать в виде:

$$\frac{dx}{dt} = \langle \beta \rangle P_{\beta} + \sum_{\substack{\beta=0 \\ \beta \neq \langle \beta \rangle}}^N \beta P_{\beta}(x). \quad (22.26)$$

Если  $\langle (\beta - \langle \beta \rangle)^2 \rangle \rightarrow 0$ , что при  $\langle \beta \rangle \gg 1$  выполняется с большой степенью точности, то вместо (22.26) имеем:

$$\frac{dx}{dt} = \langle \beta \rangle P_{\beta} = \langle \beta \rangle \frac{m_{\langle \beta \rangle}}{n}, \quad (22.27)$$

$$\sum_{\substack{\beta=0 \\ \beta \neq \langle \beta \rangle}}^N \beta P_{\beta}(x) = 0.$$

Используя (22.25) и (22.27) для скорости необратимого процесса, получаем следующее выражение:

$$\frac{dx}{dt} = \langle \beta \rangle P_{\langle \beta \rangle}^{\sigma^2} \exp[-S_{\langle \beta \rangle}(x)]. \quad (22.28)$$

Наконец, учитывая равенство (22.13), представим (22.28) в виде:

$$\frac{dx}{dt} = \langle \beta \rangle P_{\langle \beta \rangle}^{\sigma^2} \exp\left[\langle \beta \rangle \frac{\partial S(x)}{\partial x}\right], \quad (22.29)$$

или, вводя постоянную Больцмана  $k$  и считая в дальнейшем, что  $S$  имеет обычную размерность энтропии, в виде

$$\frac{dx}{dt} = C(x) \exp\left[a(x) \frac{\partial S(x)}{\partial x}\right], \quad a(x) = k^{-1} \langle \beta(x) \rangle. \quad (22.30)$$

Функции  $C(x)$  и  $a(x)$  являются статистически независимыми, так как имеют разную статистическую природу. Эти функции в рамках данного формализма могут быть определены только из опыта. В первом приближении с соответствующей степенью точности можно считать их постоянными величинами, если справедливы соотношения

$$\left| \frac{\partial}{\partial x} a(x) \right| < \left| \frac{\partial^2}{\partial x^2} S(x) \right|, \quad \left| \frac{\partial}{\partial x} C(x) \right| < \left| \frac{\partial}{\partial x} \left[ a(x) \frac{\partial S(x)}{\partial x} \right] \right|.$$

Заметим, что при  $P_{\beta} \rightarrow 0$  тремя последними слагаемыми в правой части равенства (22.19) пренебречь нельзя, и, следовательно, соотношения (22.15), (22.30) не верны. Таким образом, вблизи равновесия, когда  $x \rightarrow 0$ , уравнение (22.30) неприменимо. Однако, сохраняя для скорости процесса выражение (22.5), можно при  $x \rightarrow 0$  получить линейный кинетический закон. Действительно, разлагая  $P_{\beta}(x)$  в ряд

$$P_{\beta}(x) = P_{\beta}(0) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\partial^m P_{\beta}(x)}{\partial x^m} \cdot x,$$

учитывая, что  $P_{\beta}(0) \rightarrow 0$  и ограничиваясь при  $x \rightarrow 0$  линейным членом данного разложения, получаем

$$\frac{dx}{dt} = \left( \sum_{\beta=0}^N \beta \frac{\partial P_{\beta}(x)}{\partial x} \right) x.$$

Предыдущие рассуждения учитывают лишь одностороннее среднее изменение параметра  $x$ . Во многих случаях, однако, состояние термодинамического равновесия обеспечивается су-

ществованием двух противоположных динамических тенденций, при этом скорость среднего изменения  $x$  может быть выражена в виде разности прямой  $\dot{x}_1$  и обратной  $\dot{x}_2$  скоростей двухстороннего процесса:

$$\dot{x} = \dot{x}_1 - \dot{x}_2. \quad (22.31)$$

Используя динамический закон (22.30), для скорости (22.31) получаем следующее выражение:

$$\dot{x} = C_1(x_1) \exp \left[ a_1(x_1) \frac{\partial S_1}{\partial x_1} \right] - C_2(x_2) \exp \left[ a_2(x_2) \frac{\partial S_2}{\partial x_2} \right]. \quad (22.32)$$

Здесь  $S_1(x_1)$  и  $S_2(x_2)$  — отклонения энтропии от равновесия, соответственно, для прямого и обратного процессов [40, 42].

Принимая, что  $x_1 = -x_2 = x$ , имеем

$$\frac{\partial S_1}{\partial x_1} = \frac{\partial S_1}{\partial x}; \quad \frac{\partial S_2}{\partial x_2} = -\frac{\partial S_2}{\partial x}. \quad (22.33)$$

Состояние термодинамического равновесия ( $\dot{x} = 0$ ) для двустороннего процесса наступает, очевидно, тогда, когда скорости прямого и обратного процессов оказываются одинаковыми (принцип детального баланса). Отсюда следует, что термодинамическое равновесие в данном случае может наступить, в отличие от одностороннего процесса, при  $P_\beta \rightarrow 1$ , так что динамическое уравнение (22.32) справедливо во всей области процесса.

В состоянии термодинамического равновесия, когда  $x_1 = -x_2 = x = 0$ ,  $\dot{x} = 0$ ,  $\langle \beta_1 \rangle = \langle \beta_2 \rangle$  справедливы соотношения

$$C_1(0) = C_2(0) = C, \quad a_1(0) = a_2(0) = a. \quad (22.34)$$

Примем, что функции  $C_1(x_1)$ ,  $a_1(x_1)$ ,  $C_2(x_2)$ ,  $a_2(x_2)$  постоянны и равны своим равновесным значениям (22.34). Тогда, с учетом (22.33), для скорости двухстороннего процесса окончательно получаем:

$$\frac{dx}{dt} = C \exp \left( a \frac{\partial S_1}{\partial x} \right) - C \exp \left( -a \frac{\partial S_2}{\partial x} \right). \quad (22.35)$$

Уравнение (22.35) можно преобразовать к более удобному виду:

$$\frac{dx}{dt} = K(x) \left\{ \exp \left( a \frac{\partial S}{\partial x} \right) - 1 \right\}, \quad (22.36)$$

где

$$K(x) = C \exp\left(-a \frac{\partial S_2}{\partial x}\right). \quad (22.37)$$

и где  $S = S_1 + S_2$  — полная энтропия системы.

Принимая во внимание, что линейные термодинамические силы определяются выражением  $X = \partial S / \partial x$ , перепишем (22.36) в виде:

$$\frac{dx}{dt} = K(x) \{\exp(aX) - 1\}. \quad (22.38)$$

Рассмотрим принцип соответствия, т. е. переход от уравнений (22.38), (22.35) к уравнениям линейной неравновесной термодинамики. Линейная неравновесная термодинамика изучает состояния, близкие к равновесию, когда производная  $\partial S / \partial x$  мала. Разлагая (22.35) в ряд Маклорена и ограничиваясь линейным членом, находим в полном соответствии с линейным вариантом неравновесной термодинамики:

$$\frac{dx}{dt} = L \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_0 x. \quad (22.39)$$

При этом удается связать постоянные  $C$  и  $a$  с феноменологическим коэффициентом  $L$ , а именно  $Ca = L$ . Соотношение (22.39) можно также получить из (22.32).

### § 23. НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ В СЛУЧАЕ $n$ -ПЕРЕМЕННЫХ

В предыдущем параграфе на основе стохастических представлений о характере протекания неравновесного необратимого процесса были получены динамические уравнения, определяющие скорость макроскопического скалярного процесса для случая одного независимого переменного во всей кинетической области, включая и ее часть, далекую от равновесия. Распространение теории на случай многих переменных не является очевидным, поскольку связано с трудностями в стохастическом толковании возможных наложений различных процессов [41, 42]. В связи с этим остановимся подробнее на случае многих переменных и приведем вывод нелинейных динамических уравнений для этого случая.

Рассмотрим систему, кинетическое поведение которой определяется набором макроскопических параметров  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , характеризующих степень ее отклонения от

равновесия (в равновесии  $x_i=0, i=1, 2, \dots, n$ ). В векторных обозначениях состояние такой системы в каждый момент времени определяется вектором  $\vec{x}$  с компонентами  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Так же, как и в § 22, будем считать, что вектор  $\vec{x}$  изменяется дискретно в дискретные моменты времени и стохастически, случайно. Для описания данного стохастического процесса воспользуемся основным уравнением дискретных цепей Маркова (22.1), обобщив его для векторных величин [41, 42].

$$P_{\vec{\alpha} \vec{\beta}}^{(k+1)} = \sum_{\vec{\gamma}=0}^N P_{\vec{\alpha} \vec{\beta}}^{(1)} P_{\vec{\gamma} \vec{\beta}}^{(k)}, \quad (23.1)$$

где  $\kappa$  — интервал времени  $t$ , число минимальных интервалов  $\Delta t_0$ ;  $\vec{\alpha}, \vec{\beta}, \vec{\gamma}$  — число дискретных порций  $\Delta x_0$ , на которое изменится  $x$  в соответствующий интервал  $\Delta t_0$ ;  $P_{\vec{\gamma} \vec{\beta}}^{(k)}$  — условная вероятность перехода от события  $\vec{\gamma}$  к событию  $\vec{\beta}$  за время  $\kappa$ . Величины  $\vec{\alpha}, \vec{\beta}, \vec{\gamma}$  — векторные с  $n$ -компонентами. Например,  $\vec{\beta}$  имеет компоненты  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ , соответствующие компонентам вектора  $x$ . В соответствии с этим переходные вероятности имеют вид  $P_{\vec{\gamma}_1, \vec{\gamma}_2}^{(k)} = P_{\gamma_1/\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n}^{(k)}$ , где  $\vec{\beta} = \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  нужно понимать как произведение событий  $\beta_i$  [112]. Суммирование в (23.1) производится по всем компонентам  $0 \leq \gamma_1 \leq N, 0 \leq \gamma_2 \leq N, \dots, 0 \leq \gamma_n \leq N$ , т. е. сумма  $n$ -кратная. Матрицы  $[P_{\vec{\gamma} \vec{\beta}}^{(k)}]$  в предложенной модели ациклические и неразложимые.

На основании предельной теоремы дискретных цепей Маркова, которая справедлива и в этом случае, средняя частота  $m_{\vec{\beta}}^0$  появления события  $\vec{\beta}$  за достаточно большой интервал времени выражается в виде

$$m_{\vec{\beta}}^0 = k P_{\vec{\beta}} = k P_{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n}. \quad (23.2)$$

где  $P_{\vec{\beta}} = \lim_{k \rightarrow \infty} P_{\vec{\gamma} \vec{\beta}}^{(k)}$ , вероятность появления события  $\vec{\beta}$ , не зависящая явно от времени, причем

$$\sum_{\vec{\beta}=0}^N P_{\vec{\beta}}^{(k)} = \sum_{\vec{\beta}=0}^N P_{\vec{\beta}} = 1. \quad (23.3)$$

Доказательство этой теоремы о средней частоте появления

события в случае многих переменных приведено в работе [42].

Как и в § 22, допускаем, что  $P_{\vec{\beta}}^{\rightarrow(k)}$ , а следовательно, и  $P_{\vec{\beta}}$  зависят от вектора  $\vec{x}$ .

Величина  $k$  в уравнении (23.2) должна быть настолько большой, чтобы выполнялась предельная теорема, и одновременно столь малой, чтобы с макроскопической точки зрения ее можно было считать бесконечно малой величиной, то есть  $\vec{x}$  за этот интервал времени изменится незначительно.

Средняя частота  $\langle m_{\beta_i} \rangle$  появления события  $\beta_i$ , очевидно, будет

$$\langle m_{\beta_j} \rangle = k \sum_{\beta_j} P_{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n} = k P_{\beta_j}; \quad (23.4)$$

$$(i = 1, 2, \dots, n). \quad \beta_j \neq \beta_i.$$

Суммирование распространено по всем значениям  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{i-1}, \beta_{i+1}, \dots, \beta_n$ , исключая  $\beta_i$ .

Согласно данной модели с учетом (23.4) средняя скорость необратимого процесса имеет вид:

$$\dot{x}_i = \frac{1}{k} \sum_{\beta_i=0}^N \beta_i m_{\beta_i}^0 = \sum_{\beta_i=0}^N \beta_i P_{\beta_i}(\vec{x}), \quad (23.5)$$

$$i = 1, 2, \dots, n.$$

Для состояний, близких к равновесию ( $x_i$  малы), функцию (23.5) можно разложить в ряд по степеням  $x_i$  и, ограничиваясь первым членом разложения, получить феноменологические уравнения линейной неравновесной термодинамики.

Если все процессы  $x_i$  в системе независимы, то  $P_{\vec{\beta}} = P_{\beta_1} P_{\beta_2} \dots P_{\beta_n}$  и, соответственно, (23.4), (24.5) есть системы независимых уравнений. Каждое из них можно конкретизировать для нелинейной области кинетики, как это было сделано в предыдущем параграфе.

Для учета взаимного влияния этих процессов (системы с перекрестными эффектами) допустим, что для рассматриваемых событий справедливы равенства:

$$\beta_i' = \beta_i' \Omega \left[ \prod_{j=1}^n \left( \sum_{\beta_j=0}^N \beta_j \right) \right], \quad (i=1, 2, \dots, n).$$

Здесь  $\beta_i'$  относится к изменению  $i$ -того параметра, учитывающего влияние других процессов,  $\beta_j (j=1, 2, \dots, n)$  —



к изменению  $j$ -того параметра, не учитывающего влияния других процессов [112].

При условии, что события  $\beta'_i$  и  $\beta_j$  зависимы, можно также записать [111, 112], что

$$P_{\beta'_i} = \sum_{j=1}^n \sum_{\beta_j=0}^N P(\beta'_i/\beta_j) P_{\beta_j}, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (23.6)$$

Система уравнений (23.5) с учетом (23.6) принимает вид:

$$\dot{x}_i = \sum_{\beta'_i=0}^N \sum_{j=1}^n \sum_{\beta_j=0}^N \beta'_i P(\beta'_i/\beta_j) P_{\beta_j}, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (23.7)$$

Рассмотрим явный вид (23.7) для состояний, далеких от равновесия ( $x_i \rightarrow \infty$ ). Для этой области кинетики мы полагаем  $P_{\beta'_i} \rightarrow 1$ , ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Последнее означает, с использованием (23.3), что дисперсия распределения  $P_{\beta_i}$  стремится к нулю, то есть

$$\sigma_i^2 = \sum_{\beta_i=0}^N (\beta_i - \langle \beta_i \rangle)^2 P_{\beta_i} \rightarrow 0,$$

$$\langle \beta_i \rangle = \sum_{\beta_i=0}^N \beta_i P_{\beta_i}.$$

Иначе говоря, с большой степенью точности в уравнениях (23.5), (23.7) можно положить

$$P_{\langle \beta_i \rangle} \neq 0, \quad P_{\beta_i} = 0 \quad \text{при } \beta_i \neq \langle \beta_i \rangle, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (23.8)$$

При этих условиях система уравнений (23.7) принимает вид:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^n K'_{ij} P_{\langle \beta_j \rangle}, \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (23.9)$$

где

$$K'_{ij} = \langle \beta'_i \rangle P(\langle \beta'_i \rangle / \langle \beta_j \rangle) = K'_{ij}(\vec{x}). \quad (23.10)$$

В частном случае  $K'_{ij}$  могут быть постоянными, т. е. можно пренебречь зависимостью  $K'_{ij}$  от вектора  $\vec{x}$ . Последнее, однако, не влияет на характер зависимости  $P_{\langle \beta_j \rangle} = P_{\langle \beta_j \rangle}(\vec{x})$ .

В § 22 установлена связь между  $P_{\langle \beta_j \rangle}$  и энтропией  $S$  системы

$$P_{\langle \beta_j \rangle} = \exp \left[ a_j \frac{\partial S}{\partial x_j} \right], \quad (j = 1, 2, \dots, n), \quad (23.11)$$

где  $a_j$  — коэффициенты, определяемые из опыта. Комбинируя (23.9) и (23.11), получаем систему уравнений для скоростей процессов, если каждый из них протекает в одном направлении:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^n K'_{ij} \exp \left[ a_j \frac{\partial S}{\partial x_j} \right], \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (23.12)$$

Если стремление к предельному равновесному состоянию обеспечивается двумя противоположными стадиями в каждом  $i$ -том процессе, то скорость последнего определяется формулой  $\dot{x}_i = (\dot{x}_i)_{\text{пр.}} - (\dot{x}_i)_{\text{обр.}}$ . Тогда динамическая система уравнений принимает вид:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^n \left\{ K'_{ij} \exp \left( a_j \frac{\partial S_1}{\partial x_j} \right) - K''_{ij} \exp \left( - a_j \frac{\partial S_2}{\partial x_j} \right) \right\}, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (23.13)$$

или, что то же самое,

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^n K_{ij} \left\{ \exp \left( a_j \frac{\partial S}{\partial x_j} \right) - 1 \right\}, \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (23.14)$$

где  $S = S_1 + S_2$  — полная энтропия системы (равная сумме энтропий прямых и обратных процессов) и где

$$K_{ij} = K''_{ij} \exp \left[ - a_j \frac{\partial S_2}{\partial x_j} \right]. \quad (23.15)$$

При этом  $K''_{ij} = K'_{ij}$ . Это равенство следует из предельного

перехода от уравнений (23.13) к линейным уравнениям неравновесной термодинамики.

Величины  $K_{ij}$  характеризуют взаимное влияние нелинейных процессов. При отсутствии в системе перекрестных эффектов имеем:

$$K_{ij} = K_i \delta_{ij}. \quad (23.16)$$

Вблизи равновесия, как легко показать, динамические уравнения (23.14) переходят в уравнения (5.4), описывающие линейные неравновесные процессы, при этом

$$L_{ij} = K_{ij}^0 a_j, \quad L_{ij} = L_{ji}. \quad (23.17)$$

Здесь  $K_{ij}^0 = K_{ij}(\vec{x}=0)$ ,  $L_{ij}$  — матрица феноменологических коэффициентов. При  $a_1 = a_2 = \dots = a_n$ , как следует из (23.17), коэффициенты  $K_{ij}^0$  удовлетворяют соотношениям взаимности:

$$K_{ij}^0 = K_{ji}^0. \quad (23.18)$$

Вводя линейные термодинамические силы  $X_j = \partial S / \partial x_j = \partial(S_1 + S_2) / \partial x_j$ , перепишем (23.14):

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^n K_{ij} [\exp(a_j X_j) - 1],$$

$$(i = 1, 2, \dots, n). \quad (23.19)$$

Из предельного перехода от этих уравнений к линейным видно, что и в случае нелинейных процессов выполняется принцип Кюри: потоки и силы должны быть одинаковой тензорной размерности.

Отметим возможность существования двух типов нелинейности. К одному из них, связанному с нелинейными свойствами самой среды, приводит зависимость коэффициента  $a_j$ ,  $K_{ij}''$  от  $\vec{x}$ .

Принятая стохастическая модель не может конкретизировать эту зависимость. Она должна быть задана извне и, если существует в начальный момент времени, то может сохраниться вплоть до состояния равновесия. Другой тип нелинейности, обусловленный сущностью самого процесса, проявляется при постоянных значениях  $a_j$ ,  $K_j$ ; он связан с нелинейной зависимостью потоков от термодинамических сил и вырождается по мере приближения к равновесию. Именно этот тип нелинейности будет интересовать нас в дальнейшем.

## § 24. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ К ЗАДАЧАМ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

В качестве примера применения теории, развитой в § 22, для случая одного переменного рассмотрим обратимую химическую реакцию произвольного порядка вида (20.1). Для описания данной химической реакции вдали от равновесия воспользуемся динамическим уравнением (22.35). Параметр  $x$  определим как степень полноты реакции

$$x = \frac{n_1 - n_1^0}{\nu_1}, \quad (24.1)$$

при этом скорость реакции  $J = \nu_1^{-1} dn_1/dt$  совпадает с величиной  $dx/dt$ .

Перепишем уравнение (22.35) в виде:

$$\frac{dx}{dt} = W^0 \left[ \exp\left(a\Delta \frac{\partial S_1}{\partial x}\right) - \exp\left(-a\Delta \frac{\partial S_2}{\partial x}\right) \right], \quad (24.2)$$

где обозначено

$$\Delta \frac{\partial S_i}{\partial x} = \frac{\partial S_i}{\partial x} - \left(\frac{\partial S_i}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (24.3)$$

и где введена равновесная скорость реакции  $W^0$  в одном из направлений

$$W^0 = C \exp\left(a \frac{\partial S_1}{\partial x}\right)_{x=0} = C \exp\left(-a \frac{\partial S_2}{\partial x}\right)_{x=0}. \quad (24.4)$$

Согласно (20.4), величина  $W^0 = L^0 RT = LR$ , где  $L = L^0 T$  — коэффициент линейного уравнения, в которое переходит (24.2) вблизи равновесия. Полагая, что величина  $a$ , входящая в (24.4), равна  $a = R^{-1}$ , находим, что уравнение (24.2) в точности совпадает с одной из форм выражения закона действующих масс (20.13) для обратимой химической реакции (20.1). Используя (24.4), (20.11) и (20.2), представим  $L$  в виде

$$L = \frac{W^0}{R} = \frac{\bar{K}}{R} \prod_{l=1}^p (c_l^0)^{-\nu_l} = \frac{\bar{K}'}{R} \sum_{l=p+1}^n (c_l^0)^{\nu_l}, \quad (24.5)$$

где  $\bar{K}$  и  $\bar{K}'$  — константы скоростей реакции (8.1) в прямом и обратном направлениях ( $\bar{K} = \bar{K}' V$ ).

Из уравнения Гиббса и из (20.11) следует, что

$$\Delta \frac{\partial S_1}{\partial x} = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^p \nu_k \Delta \mu_k, \quad \Delta \frac{\partial S_2}{\partial x} = -\frac{1}{T} \sum_{k=p+1}^n \nu_k \Delta \mu_k. \quad (24.6)$$

Подставляя (24.5), (24.6) в (24.2) и учитывая (20.2), получаем для реакции вида (20.1) закон действующих масс в обычной форме:

$$\frac{dx}{dt} = \tilde{K} \prod_{i=1}^n c_i^{-\nu_i} - \hat{K}' \prod_{i=p+1}^n c_i^{\nu_i}. \quad (24.7)$$

Что касается необратимых химических реакций, то в области, далекой от равновесия, также наблюдается полное совпадение с законом действующих масс, однако для  $dx/dt \rightarrow 0$  уравнение (22.30) теряет смысл. Этот результат подтверждается исследованием влияния обратных стадий на кинетику химических реакций [56]. Согласно [56] пренебрежение обратными стадиями в ряде случаев приводит к тому, что описание химического процесса с помощью (24.7) или (8.1) при  $K' = 0$  в области, близкой к равновесию ( $dx/dt \rightarrow 0$ ), приводит к значительному искажению истинной кинетической картины.

Рассмотрим теперь циклическую химическую реакцию в идеальном газе (20.16). Для этого вида реакций наблюдаются перекрестные эффекты, которые учитываются теорией, изложенной в § 23 для случая  $n$  переменных. Для описания этой реакции воспользуемся уравнениями (23.14). Параметр  $x_1$  выберем как степень полноты одной из двух независимых реакций, так что

$$\frac{dx_1}{dt} = J_1 - J_3, \quad \frac{dx_2}{dt} = J_2 - J_3. \quad (24.7a)$$

Используя обозначения типа (24.3), преобразуем уравнение (23.14) к виду:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^2 K_{ij} \left[ \exp \left( a_j \Delta \frac{\partial S}{\partial x_j} \right) - 1 \right], \quad (i = 1, 2), \quad (24.8)$$

$$K_{ij} = K^0_{ij} \exp \left( -a_j \Delta \frac{\partial S_2}{\partial x_j} \right), \quad (24.9)$$

где величины  $K_{ij}^0$  определяются выражениями (23.17).

Вводя химическое сродство  $A_1$  независимых реакций и используя уравнение Гиббса, получаем

$$T\Delta \frac{\partial S}{\partial x_1} = -\nu_1(\mu_1 - \mu_1^0) - \nu_2(\mu_2 - \mu_2^0) = A_1, \quad (24.10)$$

$$T\Delta \frac{\partial S}{\partial x_2} = -\nu_2(\mu_2 - \mu_2^0) - \nu_3(\mu_3 - \mu_3^0) = A_2;$$

при этом

$$T\Delta \frac{\partial S_2}{\partial x_1} = \nu_2(\mu_2 - \mu_2^0), \quad T\Delta \frac{\partial S_2}{\partial x_2} = \nu_3(\mu_3 - \mu_3^0), \quad (24.11)$$

$$S = S_1 + S_2$$

Примем, используя (23.17), что

$$a = R^{-1}, \quad K^0_{ij} = L_{ij}R, \quad (24.12)$$

где  $L_{ij}$  определяются соотношениями (20.20). Если подставить (24.10) в (24.8), а (24.11) в (24.9), то, как легко видеть, уравнения (24.8) в точности совпадут с законом действующих масс для рассматриваемой циклической реакции, выраженным уравнениями (20.22) с коэффициентами  $K_{ij}$ , определяемыми формулами (20.23). В частности, используя (24.7), (24.8), (24.12) и (20.2), можно показать, что уравнения (24.7а) принимают вид:

$$\frac{dx_i}{dt} = J_i - J_3 = \sum_{l=1}^2 L_{il} R \left[ \left( \frac{c_l}{c_l^0} \right)^{-\nu_l} - \left( \frac{c_{l+1}}{c_{l+1}^0} \right)^{\nu_{l+1}} \right]. \quad (i = 1, 2) \quad (24.13)$$

Нетрудно также показать, что в случае  $r$  циклических реакций вида (20.24) динамические уравнения (23.14) при  $r=n$  и соответствующем выборе постоянных (24.12) не отличаются от эмпирического нелинейного закона (20.25).

**Формализм термодинамики  
нелинейных неравновесных процессов**

---

**§ 25. ВЫВОД ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ**

В § 9 (глава I) на основе работ [14—15] была дана стохастическая интерпретация динамических уравнений линейной неравновесной термодинамики. С этой точки зрения были обоснованы выражение для энтропии при малых отклонениях системы от термодинамического равновесия и вариационный принцип Онсагера.

В этой главе на основе стохастической модели дискретного изменения макропараметров будет дана аналогичная стохастическая интерпретация динамических уравнений нелинейной неравновесной термодинамики [42,45]. На этой основе в дальнейшем будет введена функция состояния  $\Delta S_{\text{п}}$ , которая вблизи равновесия переходит в  $\Delta S$ , и сформулирован вариационный принцип для нелинейных процессов.

Рассмотрим неравновесную макроскопическую систему, степень отклонения которой от равновесия однозначно определяется параметрами  $x_1, x_2 \dots x_n$  или, что то же самое, вектором  $\vec{x}$  с координатами  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Допустим, что компоненты вектора  $\vec{x}$  изменяются дискретно в дискретные моменты времени, а соответствующие вероятности перехода между этими дискретными состояниями определяются уравнением дискретных цепей Маркова (23.1). Согласно данной стохастической модели приращение  $\vec{x}_2 - \vec{x}_1 = \vec{\Delta x}$  за определенный интервал времени  $\Delta t = k \Delta t_0$  есть случайная величина, которую можно представить в виде:

$$\vec{\Delta x} = \sum_{i=1}^k \vec{u}_i, \quad (25.1)$$

где вектор  $\vec{u}_i$  в  $i$ -тый момент времени  $i \Delta t_0$  с соответствующими

вероятностями  $P^{(k)}_{\alpha \rightarrow \beta}$  имеет компоненты  $\beta_1 \Delta x_{01}, \beta_2 \Delta x_{02}, \dots, \beta_n \Delta x_{0n}$  ( $0 \leq \beta_i \leq N$ ). Заметим, что размерность минимальных порций  $\Delta x_{0i}$  и  $\Delta t_0$  можно выбрать так, чтобы  $\Delta x_0 = 1, \Delta t_0 = 1$ .

Нетрудно показать, что для суммы векторных случайных величин (25.1) справедлива предельная теорема, которая определяет плотность вероятности перехода  $f(\vec{x}_2, \vec{t}_2/x_1, t_1)$  из состояния  $\vec{x}_1$  в состояние  $\vec{x}_2 = \vec{x}_1 + \Delta \vec{x}$  за интервал времени  $\Delta t = t_2 - t_1$  (причем  $k = \Delta t / \Delta t_0$  достаточно велико) [109]. Для нашего случая неразложимой ациклической цепи плотность вероятности имеет вид:

$$f(\vec{x}_2, \vec{t}_2/\vec{x}_1, t_1) = C \exp [-(2\Delta t)^{-1} \times \\ \times (\Delta \vec{x} - \vec{A} \Delta t) B^{-1} (\Delta \vec{x} - \vec{A} \Delta t)], \quad (25.2)$$

где  $C$  — постоянная нормировки,

$$\vec{A} = \sum_{\beta=0}^N \beta_i P_{\beta_i}, \quad P_{\beta_i} = \lim_{k \rightarrow \infty} P_{\alpha \rightarrow \beta}^{(k)}$$

финальная вероятность ( $\sum_{\beta=0}^N P_{\beta} = 1$ ),  $B^{-1}$  — матрица, обратная матрице  $B = [B_{ik}]$  с элементами  $B_{ik}$ :

$$B_{ik} = \sum_{\beta_1, \beta_k=0}^N \beta_1 \beta_k P_{\beta_1} P_{\beta_k} + 2 \sum_{\beta_1, \gamma_k=0}^N \beta_1 \gamma_k \left( P_{\gamma_k} - \frac{1}{2} Q_{\beta_1 \gamma_k} \right). \quad (25.3)$$

Распределение (25.2) является непосредственным обобщением выражений (21.13) — (21.16) на случай многих переменных. Доказательство приведено в работе [42]. Согласно принятой модели вероятности  $P_{\beta_i}, P^{(k)}_{\alpha \rightarrow \beta}$ , а следовательно,  $\vec{A}$  и  $[B_{ik}]$  зависят от вектора состояния  $\vec{x}$ . Явный вид этой зависимости определяется для каждой конкретной системы. Вместе с тем предельное распределение (25.2) выводится при том условии, что вероятности  $P_{\alpha \rightarrow \beta}$  не зависят от  $\vec{x}$ , т. е.  $\vec{A}$  и  $B_{ik}$  — постоянные. Следовательно, выражение (25.2) в нашем случае справедливо только для малого интервала времени  $\Delta t = t_2 - t_1$ . При этом  $k$  по-прежнему достаточно велико, чтобы оставалась в силе предельная теорема. Данные условия являются совместимыми, так как  $\Delta t$  определяется на макроскопическом уровне,



а  $\Delta t_0$  — интервал времени на уровне микроскопических процессов.

Действительно, вычислим с помощью (25.2) среднее приращение  $\langle \vec{\Delta x} \rangle = \langle \vec{x}_2 - \vec{x}_1 \rangle$  за время  $\Delta t$ . Усреднение по функции распределения (25.2) дает:  $\langle \vec{\Delta x} \rangle / \Delta t = \langle \vec{A}(\vec{x}_2) \rangle$ . Разлагая  $\vec{A}(\vec{x}_2)$  под знаком усреднения в ряд по степеням  $(\vec{x}_2 - \vec{x}_1)$ , получаем:

$$\langle \vec{\Delta x} \rangle / \Delta t = \vec{A}(\vec{x}_1) + \sum_{m=1}^{\infty} a^m \Delta t^m,$$

где  $a_m$  — не зависящие от  $\Delta t$  величины.

Отсюда следует, что лишь при  $\Delta t \rightarrow 0$  справедливо уравнение  $\langle \vec{\Delta x} \rangle / \Delta t = \vec{A}(\vec{x}_1)$ , т. е. только при  $\Delta t \rightarrow 0$  значение  $\vec{A}(\vec{x})$  можно брать в точке  $\vec{x}_1$  и считать постоянным, при этом ошибка в определении средней скорости будет исчезающе малой.

Чтобы построить плотность вероятности перехода за любой

конечный интервал времени  $t - t_0 = \sum_{i=0}^m \Delta t_i$ , воспользуемся ме-

тодом интегрирования в функциональном пространстве [14, 65—66, 120], в соответствии с которым интегрирование производится по правилу (9.7). Итак, используя (25.2) и (9.7), находим

$$f(\vec{x}, t / \vec{x}_0, t_0) = \lim_{\Delta t_i \rightarrow 0} \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ - \sum_{i=0}^m (2\Delta t_i)^{-1} \right] \times$$

$$\times (\Delta \vec{x}_1 - \vec{A}_1 \Delta t_1) B_1^{-1} (\Delta \vec{x}_1 - \vec{A}_1 \Delta t_1) \prod_{i=1}^m C_1 d\vec{x}_1. \quad (25.4)$$

## § 26. СТОХАСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ НЕЛИНЕЙНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Можно показать, что функция распределения (25.4) удовлетворяет уравнению Фоккера-Планка, или уравнению Колмогорова [64, 42]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} A_i(\vec{x}) f + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} B_{ij} f, \quad (26.1)$$

где  $A_i$  — компоненты вектора  $\vec{A}$ .

Вычислим среднюю скорость  $i$ -го процесса ( $i=1, 2, \dots, n$ )

$$\frac{d\langle x_i \rangle}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} x_i \frac{\partial f}{\partial t} dx_i.$$

Подставляя сюда значение  $\partial f / \partial t$  из уравнения (26.1), интегрируя по частям и учитывая, что

$$\lim_{\vec{x} \rightarrow \infty} f = 0, \quad \lim_{\vec{x} \rightarrow \infty} \partial f / \partial x = 0,$$

получаем:

$$\frac{d\langle x_i \rangle}{dt} = \int A_i(\vec{x}) f(\vec{x}, t) d\vec{x} = \langle A_i(\vec{x}) \rangle. \quad (26.2)$$

Это уравнение для скорости изменения среднего  $\langle x_i \rangle$  можно рассматривать как уравнение макроскопической кинетики или динамики.

Однако, как отметил С. М. Рытов [64], имеется весьма существенное отличие (26.2) от макроскопического уравнения. Последнее пишется в предположении, что правая часть зависит от  $\langle \vec{x} \rangle$ , т. е.

$$\frac{d\langle x_i \rangle}{dt} = \Psi_i(\langle \vec{x} \rangle). \quad (26.3)$$

С этим различием связаны затруднения в применении уравнения Фоккера-Планка к нелинейным процессам, так как требуется определенный рецепт, связывающий коэффициенты  $A_i$  уравнения (26.1) с макроскопическими характеристиками системы  $\Psi_i$ . Только для линейных процессов, когда  $A_i =$

$$- \sum_{j=1}^n b_{ij} x_j, \quad \text{величина} \quad \langle A_i \rangle = - \sum_{j=1}^n b_{ij} \langle x_j \rangle = \Psi(\langle \vec{x} \rangle),$$

в общем же случае, конечно,

$$\langle A_i \rangle \neq \Psi(\langle \vec{x} \rangle).$$

Вместе с тем, в том случае, когда величина  $\Delta x_i = x_i - \langle x_i \rangle$

достаточно мала, разложение правых частей (26.2) с учетом того, что  $\langle \Delta x_i \rangle = 0$ , дает

$$\frac{d\langle x_i \rangle}{dt} = A_i(\langle \vec{x} \rangle) + \frac{1}{2} \sum_{m=2}^{\infty} \left( \frac{\partial^m A_i}{\partial \vec{x}^m} \right)_{\vec{x}=\langle \vec{x} \rangle} \langle (\vec{x} - \langle \vec{x} \rangle)^m \rangle \cdot \frac{1}{m!}.$$

Таким образом, если  $A_i$  зависят от состояния системы  $\vec{x}$  нелинейно, то с точностью до величин второго порядка относительно отклонений  $\vec{\Delta x}$  можно отождествить  $A_i(\vec{x})$  с макроскопическими характеристиками. Именно такое предположение было сделано в работах [42, 45] при стохастической интерпретации нелинейных динамических уравнений неравновесной термодинамики. Мы также будем исходить из этого предположения.

Теперь мы можем конкретизировать вид функции  $\vec{A}(\vec{x})$  в выражении для функции распределения (25.4), воспользовавшись нелинейными динамическими уравнениями (23.19), полученными в § 23 для неравновесной макроскопической системы, характеризующейся  $n$  параметрами  $x_1, x_2, \dots, x_n$ :

$$\frac{d\langle x_i \rangle}{dt} = A_i(\vec{x}) = \sum_{j=1}^n K_{ij} \{ \exp [a_j X_j] - 1 \},$$

$$X_j = \frac{\partial S}{\partial x_j}, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (26.4)$$

С помощью (25.4) и (26.4) из условия наиболее вероятной траектории для функционала в (25.4) можно опять получить нелинейные динамические уравнения (26.4).

Отсюда вытекает стохастическая интерпретация динамических уравнений (26.4). А именно, стремление нелинейной системы к равновесию происходит по закону затухания больших флуктуаций. Это затухание описывается нелинейной зависимостью  $A_i(\vec{x})$ .

Итак, уравнения (26.1) (или (25.4)) и (26.4) дают полное стохастическое описание многомерного скалярного нелинейного неравновесного процесса.

Отметим еще раз, что как вывод динамических уравнений (26.4), приведенный в § 23, так и вывод выражения (25.4) для вероятности перехода за любой интервал времени, базировались на одной и той же модели. А именно, на представлении о том, что флуктуации термодинамических параметров, т. е. отклонение параметров от своего среднего значения  $\vec{\Delta x} = \vec{x}(t) -$

—  $\langle \vec{x}(t) \rangle$  складываются из большого числа дискретных порций  $\Delta x_0$  за большое число  $k$  дискретных интервалов времени  $\Delta t_0$ . При этом, с одной стороны,  $k$  настолько велико, что применимы предельные теоремы теории дискретных цепей Маркова. С другой стороны,  $\Delta x_0$  и  $\Delta t_0$  настолько малы, что  $k\Delta t_0 = \Delta t$  и  $\Delta x$  — величины бесконечно малые с макроскопической точки зрения, отношение которых друг к другу  $(\Delta x/\Delta t) \rightarrow \vec{A}(\vec{x})$  приводит в рамках данной модели к нелинейной зависимости скорости  $\vec{A}(\vec{x})/\Delta t$  от  $\vec{x}$ .

Функция  $f(\vec{x}, t/x_0, t_0)$  при  $t \rightarrow \infty$  стремится к равновесному, не зависящему явно от времени распределению. Это стационарное распределение может быть найдено из уравнения (26.1), в котором положено  $\partial f/\partial t = 0$ . Решение такого уравнения для частного случая одного переменного хорошо известно [64, с. 115]. Этот результат нетрудно обобщить на случай многих переменных, как это сделано, например, в работе [42]:

$$f(\vec{x}) = C \exp \left[ 2 \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} \sum_{i,j=1}^n A_i(\vec{x}) B_{ij}^{-1} dx_j \right], \quad (26.5)$$

где  $A_i(\vec{x})$  и  $B_{ij}$  — коэффициенты исходного уравнения (26.1),  $C$  — постоянная нормировки.

Представим (26.5) в виде

$$f(\vec{x}) = C \exp [\Delta S_n k^{-1}],$$

где  $\Delta S_n(\vec{x})$  — некоторая функция состояния, а именно:

$$\Delta S_n = S(\vec{x}) - S_0 = 2k \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} \sum_{i,j=1}^n A_i(\vec{x}) B_{ij}^{-1} dx_j. \quad (26.6)$$

В дальнейшем всюду индексом «n» внизу будем обозначать величины, относящиеся к нелинейной области процесса. В линейной области процесса выражение  $f = C \exp(\Delta S k^{-1})$  устанавливает известную связь между плотностью распределения и отклонением энтропии от равновесия (9.11).

Подставляя (26.4) в (26.6), получаем следующее выражение для функции состояния  $\Delta S_n$  при больших отклонениях от равновесия:

$$\Delta S_{\text{H}} = 2k \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} \sum_{i,j,l=1}^n K_{il} [\exp(a_l X_l) - 1] B_{ij}^{-1} dx_j. \quad (26.7)$$

Рассмотрим общие свойства функции  $\Delta S_{\text{H}}$ .

1. Вблизи равновесия, когда  $x_i \rightarrow 0$ ,  $X_i \rightarrow 0$ , выражение (26.7) переходит в общепринятое выражение для энтропии в линейной неравновесной термодинамике:

$$\Delta S_{\text{H}} \rightarrow \Delta S = \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} \sum_{j=1}^n X_j dx_j, \quad (26.8)$$

при этом  $\lim_{\vec{x} \rightarrow 0} \Delta S_{\text{H}}(\vec{x}) = 0$ . Действительно, разлагая экспоненты

в (26.7) в ряд по степеням  $X_j$ , ограничиваясь линейными членами разложения и учитывая, что согласно результатам стохастической интерпретации линейной неравновесной термодинамики и (23.17).

$$2K_{il} a_l = 2L_{il} = B_{il} k^{-1} = \tilde{B}_{il}, \quad (26.9)$$

получаем

$$\Delta S_{\text{H}} = \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} \sum_{i,j,l=1}^n B_{il} X_l B_{ij}^{-1} dx_j. \quad (26.10)$$

Далее, учитывая, что

$$\sum_{i=1}^n B_{il} B_{ij}^{-1} = \delta_{lj} = \begin{cases} 1, & l = j \\ 0, & l \neq j \end{cases},$$

находим, что (26.10) переходит в выражение (26.8).

2. В отличие от  $\Delta S(\vec{x})$ , функция  $\Delta S_{\text{H}}(\vec{x})$  не подчиняется уравнению Гиббса. Причем эта особенность касается лишь области, далекой от равновесия.

Явный вид  $\Delta S_{\text{H}}(\vec{x})$  или соответствующее дифференциальное уравнение для  $S_{\text{H}}(\vec{x})$  могут быть найдены по формуле (26.7).

В качестве примера рассмотрим адиабатически изолированную систему с  $r$ -реакциями произвольного порядка. Дифференциальная форма выражения (26.7) принимает вид:

$$T d S_{\text{H}} = TR \sum_{j=1}^r \left\{ \exp \left[ - \frac{1}{RT} \sum_{k=1}^p \nu_{kj} \Delta \mu_k \right] - \right. \\ \left. - \exp \left[ \frac{1}{RT} \sum_{m=p+1}^n \nu_{mj} \Delta \mu_m \right] \right\} dx_j. \quad (26.11)$$

Здесь  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\Delta \mu_k$  — отклонение химического потенциала  $k$ -го компонента от равновесия,  $\nu_{kj}$  — стехиометрический коэффициент  $k$ -го компонента, вступающего в  $j$ -ую реакцию ( $\nu_{kj} < 0$  для  $k \leq p$ ,  $\nu_{kj} > 0$ , для  $k > p$ ). При получении (26.11) мы учли, что  $X_j = \partial \Delta S / \partial x_j$  и использовали (24.6), (26.9) и выражение (24.12) для  $a$  [44].

Нетрудно проследить, что в пределе, по мере приближения к равновесию уравнение (26.11) переходит в уравнение Гиббса для адиабатически изолированной системы:

$$T d S = \sum_{j=1}^r A_j dx_j,$$

где  $A_j = - \sum_{k=1}^n \mu_k \nu_{kj}$  — химическое средство  $j$ -ой реакции.

## § 27. ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП ДЛЯ НЕЛИНЕЙНЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Выражение (26.6) позволяет формализовать запись нелинейных динамических уравнений (23.19). А именно, дифференцируя (26.6), можно выразить нелинейную функцию  $A_i(\vec{x})$  через функцию состояния  $\Delta S_{\text{H}}$

$$A_i(\vec{x}) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \bar{B}_{ij} \frac{\partial \Delta S_{\text{H}}}{\partial x_j}, \bar{B}_{ij} = B_{ij} k. \quad (27.1)$$

Используя (26.4), запишем нелинейные динамические уравнения  $\langle x \rangle = A_i(\vec{x})$  в виде:

$$\frac{d \langle x_i \rangle}{dt} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \bar{B}_{ij} X_j^n, \quad (27.2)$$

где обозначено

$$X_j^H = \frac{\partial \Delta S_H}{\partial x_j}. \quad (27.3)$$

Будем называть величины  $X_j^{(H)}$  — нелинейными термодинамическими силами. Согласно (26.7), (26.8) и (27.3), вблизи равновесия нелинейные силы  $X_j^H$  переходят в обычные термодинамические силы линейной неравновесной термодинамики.

Из предельного перехода (26.8) следует, что для постоянных коэффициентов  $\tilde{B}_{ij}$  должны выполняться соотношения взаимности  $\tilde{B}_{ij} = \tilde{B}_{ji}$ , так как, в соответствии с (26.9),  $\tilde{B}_{ij} = 2L_{ij}$ , где  $L_{ij} = L_{ji}$ .

Для данного класса нелинейных процессов функция диссипации  $\Phi$  и функция  $\sigma = d\Delta S/dt$  сохраняют ту же форму, что и в линейном варианте теории. Действительно, как легко показать,

$$\sigma_H = \frac{d\Delta S_H}{dt} = \sum_{j=1}^n \dot{x}_j X_j^H, \quad (27.4)$$

$$\Phi_H = \frac{1}{2} \sigma_H = \sum_{i,j=1}^n \tilde{B}_{ij}^{-1} \dot{x}_i \dot{x}_j. \quad (27.5)$$

При получении (27.5) мы воспользовались, кроме (27.4), выражениями (27.3), (26.7) и (23.19).

Итак, при сделанных предположениях относительно нелинейного неравновесного процесса диссипативная функция  $\Phi_H$  имеет структуру однородной функции второго порядка. Как было показано ранее, именно к этому классу нелинейных процессов могут быть отнесены химические реакции произвольно-го порядка.

Полученные выражения позволяют сформулировать вариационный принцип для нелинейных неравновесных процессов, который формально имеет точно такой же вид, как и вариационный принцип Онсагера для линейных процессов [42—45].

Подставляя (26.7) в (26.5) и используя выражения (27.4), (27.5), получаем, как нетрудно показать, стационарную функцию распределения  $f(\vec{x})$  в виде:

$$f = C \exp \left[ -\frac{1}{2} (\Phi_H - \sigma_H - \varphi_H) \right] \Delta t, \quad (27.6)$$

где

$$\varphi_n = \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{4} \tilde{B}_{ij} X_i^n X_j^n = \frac{1}{2} \sigma_n. \quad (27.7)$$

Отыскивая наиболее вероятную скорость при фиксированных  $X^n$ , получаем из (27.6) вариационный принцип для нелинейных процессов в виде:

$$\delta(\Phi_n - \sigma_n)_{X^n} = 0. \quad (27.8)$$

Нетрудно показать, что нелинейные динамические уравнения (23.19) являются следствием вариационного условия (27.8).

Вариационный принцип (27.8) можно получить иначе. В § 25 было получено выражение  $\vec{x}_0$  в состоянии  $\vec{x}$  за конечный интервал времени  $(t-t_0)$  в виде интеграла в функциональном пространстве. Используя (27.4), (27.5) и (27.6), можно аппроксимировать этот интеграл выражением

$$f = R \exp \left[ -\frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_0} (\Phi - \sigma_n + \varphi) dt \right]. \quad (27.9)$$

Отыскивая с помощью (27.9) наиболее вероятную траекторию при условии  $X_j^n = \text{const}$ , находим вариационное условие (27.8).

Вариационный принцип для нелинейных неравновесных процессов может быть представлен в ином виде.

Введем функцию Лагранжа  $L_n = -\Delta S_n$ , которая, в соответствии с (26.7) имеет вид:

$$L_n = -2 \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} \sum_{i,j,l=1}^n K_{ij} [\exp(a_l X_l) - 1] \tilde{B}_{ij}^{-1} dx_j. \quad (27.10)$$

Далее введем в рассмотрение диссипативные силы  $Q_i^n = \partial \Phi_n / \partial x_i$ , которые, как следует из (27.5), (26.7), имеют точно такой же вид, как и в линейной области процесса, а именно:

$$Q_i^n = \sum_{j=1}^n \tilde{B}_{ij}^{-1} x_j.$$

Запишем общее вариационное условие (16.1) в виде



$$\delta L_{\text{H}} + \sum_{i=1}^n Q_i^{\text{H}} \delta x_i = 0, \quad (27.11)$$

где  $L^{\text{H}}$  определяется равенством (27.10).

Как легко убедиться, следствием условия (27.11) являются нелинейные динамические уравнения (23.19). Вблизи равновесия (27.11) приводит к системе линейных кинетических уравнений.

## § 28. ФОРМАЛИЗМ НЕЛИНЕЙНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В предыдущем параграфе уже был в значительной степени развит формализм нелинейной неравновесной термодинамики. Например, были введены нелинейные термодинамические силы и вариационный принцип — в виде, не менее простом, чем в линейном случае.

В этом параграфе мы подытожим результаты § 26, §27. Построение данного формализма будет закончено рассмотрением некоторых общих свойств функции  $\sigma = d(\Delta S_{\text{H}})/dt$ , аналогичных свойствам производства энтропии в линейной неравновесной термодинамике [43, 44].

Все выводы относятся к скалярным процессам, когда состояние адиабатической изолированной системы описывается произвольным количеством  $n$  термодинамических параметров  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . (Напомним, что в равновесии  $x_i = 0, i = 1, 2, \dots, n$ ). Итак, для рассматриваемого класса нелинейных неравновесных процессов, для которых во всей кинетической области процесса ( $\infty \geq t \geq 0$ ) функция состояния  $\Delta S_{\text{H}}$  определяется выражением (26.7).

$$\Delta S_{\text{H}} = 2 \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} \sum_{i,j,l=1}^n K_{\text{H}} [\exp(a_l X_l) - 1] \widehat{B}_{ij}^{-1} dx_j,$$

справедливы следующие утверждения.

1. Нелинейные термодинамические силы  $X_i^{\text{H}}$  определяются производными от  $\Delta S_{\text{H}}$ :

$$X_i^{\text{H}} = - \frac{\partial \Delta S_{\text{H}}}{\partial x_i}.$$

2. Функция диссипации  $\Phi_{\text{H}}$  в нелинейной области сохраняет структуру однородной функции второго порядка относи-

тельно скорости процесса  $\dot{x}_i$  и имеет точно такой же вид, как и в линейной термодинамике:

$$\Phi_{ii} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n L_{ij}^{-1} \dot{x}_i \dot{x}_j.$$

3. Вариационный принцип может быть записан в виде:

$$\delta L_{ii} + \sum_{i=1}^n Q_i^{ii} \delta x_i = 0, \quad (28.1)$$

где  $L_{ii} = -\Delta S^{ii}$  — функция Лагранжа,  $Q_i^{ii} = \partial \Phi_{ii} / \partial x_i$  — диссипативные силы.

4. Система нелинейных кинетических уравнений (23.19) может быть представлена в виде:

$$\dot{x}_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k^{ii}, \quad (28.2)$$

где  $L_{ik}$  — матрица феноменологических коэффициентов для уравнений (5.4). Согласно (28.2), в силовом представлении система кинетических уравнений сохраняет линейную форму. При этом, конечно, зависимость скоростей процесса  $dx_i/dt$  от термодинамических параметров существенно нелинейна и может быть сведена к линейной зависимости только вблизи равновесия.

Уравнения (28.2) могут быть получены как следствие вариационного условия (28.1).

В качестве примера рассмотрим одновременное протекание  $r$  химических реакций в адиабатически изолированной системе.

Динамические уравнения (28.2) принимают вид:

$$\dot{x}_{ij} = L_j A_j^{ii}, \quad (j = 1, 2, \dots, r),$$

где в качестве нелинейных сил, согласно (27.4) и (26.11) выступает нелинейное химическое сродство  $j$ -той реакции  $A_j^{ii}$ :

$$X_j^{ii} = \frac{A_j^{ii}}{T} = R \left\{ \exp \left[ T - \frac{1}{RT} \sum_{k=1}^p \nu_{kj} \Delta \mu_k \right] - \right. \quad (28.3)$$

$$\left. - \exp \left[ \frac{1}{RT} \sum_{m=p+1}^n \nu'_{mj} \Delta \mu_m \right] \right\},$$

которое по мере приближения к равновесию вырождается в известное выражение для  $A_j$ .

5. Если ввести производную по времени от  $\Delta S_{II}$

$$\sigma_{II} = \frac{d\Delta S_{II}}{dt},$$

тогда, используя определение нелинейной силы (27.3), получаем

$$\sigma_{II} = \frac{d\Delta S_{II}}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Delta S_{II}}{\partial x_i} \cdot \frac{dx_i}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{x}_i X_i^{II}. \quad (28.4)$$

Таким образом величина  $\sigma_{II}$  определяется суммой произведений сопряженных потоков и сил.

6. Во всей кинетической области процесса в адиабатически изолированных системах справедливо условие:

$$\sigma_{II} \geq 0. \quad (28.5)$$

Так как в соответствии с (28.2), (28.4) и (27.5)

$$\sigma_{II} = 2\Phi_{II}, \quad (28.6)$$

то условие (28.5) выполняется, если  $\Phi_{II}$  — положительно определенная квадратичная форма, что возможно в том и только в том случае, когда собственные значения матрицы  $L_{ik}$  все положительны. Последнее выполнено, являясь следствием второго начала термодинамики ( $2\Phi = \sigma \geq 0$ ). Действительно, в стационарном состоянии, когда  $\Delta S_{II} = \text{const}$ , вариационный принцип (28.1) для нелинейных процессов принимает вид  $\sum_i Q_i^{II} \delta x_i = 0$ .

В силу произвольности  $\delta x_i$  получаем систему уравнений  $Q_i^{II} = 0$ . Но  $Q_i^{II} = \partial \Phi_{II} / \partial x_i$ , так что  $\Phi_{II} = \text{const}$ , т. е.  $\delta \Phi_{II} = 0$ . Таким образом, используя (28.6), находим, что  $\delta \sigma_{II} = 2\delta \Phi_{II} = 0$ .

При переходе в линейную область условие  $\delta \Phi_{II} = 0$  сводится к принципу минимального возникновения энтропии Пригожина.

В заключение отметим, что все приведенные здесь результаты были получены при целом ряде ограничительных предположений относительно свойств коэффициентов  $A_i(\vec{x})$  и  $B_{ik}(\vec{x})$  уравнения Фоккера-Планка (26.1). А именно, было предположено, что в области, далекой от равновесия отклонения  $\Delta x_i = x_i - \langle x_i \rangle$ , не слишком велики, так что можно отождествить нелинейную функцию  $A_i(\vec{x})$  с ее средним значением  $\langle A_i(\vec{x}) \rangle$ . Далее было допущено, что коэффициенты  $B_{jk}$  вхо-

дящие в диффузионный член уравнения Фоккера—Планка (26.1), являются постоянными величинами.

Отказ от этих предположений, возможно, позволил бы рассмотреть более общие нелинейные процессы, не укладывающиеся в рамки рассмотренного формализма. В качестве основы для такого продвижения теории нелинейных неравновесных процессов могло бы послужить выражение (25.4) для вероятности перехода за любой конечный промежуток времени, на которое указанные ограничения не распространяются.

Очевидно, что несомненную важность представляла бы более общая теория, которая смогла бы, в частности, аргументировать правильность рассмотренной стохастической модели не только с точки зрения совпадения с опытом вытекающих из этой модели следствий, но и с более общих позиций.

## Литература

---

1. *Де Гроот С. Р.* Термодинамика необратимых процессов. М., Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1956.
2. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М., изд-во ин. лит., 1960.
3. *Де Гроот С. Р., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М., «Мир», 1964.
4. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М., «Мир», 1967.
5. *Леонтович М. А.* Введение в термодинамику. М., Гостехиздат, 1951.
6. *Денбиг К.* Термодинамика стационарных необратимых процессов. М., изд-во ин. лит., 1954.
7. *Шамбадаль М.* Развитие и приложения понятия энтропии. М., «Наука», 1967.
8. Термодинамика необратимых процессов. Лекции в летней международной школе физики им. Э. Ферми. М., изд-во ин. лит., 1962.
9. Non-equilibrium thermodynamics, variational techniques and stability. The University of Chicago Press, Chicago and London, 1966.
10. *Пригожин И.* Неравновесная статистическая механика. М., «Мир», 1964.
11. *Честер Д.* Теория необратимых процессов. М., «Наука», 1966.
12. *Onsager L.* Resiprocal relations in irreversible processes. I. — «Phys. Rev.», 1931, **37**, 1404—1410.
13. *Onsager L.* Resiprocal relations in irreversible processes. II. — «Phys. Rev.», 1931, **38**, 2265—2269.
14. *Onsager L., Machlup S.* Fluctuations and irreversible processes. — «Phys. Rev.», 1953, **91**, 1505—1511.
15. *Machlup S., Onsager L.* Fluctuations and irreversible processes, II. Systems with kinetic energy. — «Phys. Rev.», 1953, **91**, 1512—1521.
16. *Glandsdorff P., Prigogine I.* Sur les propriétés différentielles de la production d'entropie. — «Physica», 1954, **20**, 773—781.
17. *Glandsdorff P., Prigogine I.* On a general evolution criterion in macroscopic physics. — «Physica», 1964, **30**, 351—374.
18. *Glandsdorff P.* Application of the local potential to the convergence problem of variational technic. — «Physica», 1966, **32**, 1745—1762.
19. *Glandsdorff P., Prigogine I., Hays D. F.* Variational properties of a viscous liquid at a nonuniform temperature. — «Phys. Fluids», 1962, **5**, 144—158.

20. *Prigogine I., Balescu R.* Phenomenes cycliques dans la thermodynamique des processus irreversibles. — «Bull. Acad. Roy. Belgique», Cl. Sc., 1955, **41**, 917—924.
21. *Prigogine I., Balescu R.* Cyclic processes in irreversible thermodynamics. «Proc. Internat. Sympos. Transp. Processes Science», 1958.
22. *Зубарев Д. Н.* Статистический оператор для неравновесных систем. — «Докл. АН СССР», 1961, **140**, 92—95.
23. *Зубарев Д. Н.* Локально равновесный ансамбль Гиббса и его связь с теорией флуктуаций и явлениями переноса. — «Докл. АН СССР», 1965, **162**, 532—535.
24. *Зубарев Д. Н.* Процессы переноса в системах частиц с внутренними степенями свободы. — «Докл. АН СССР», 1965, **162**, 794—797.
25. *Зубарев Д. Н.* Статистический оператор для нестационарных процессов. — «Докл. АН СССР», 1965, **164**, 537—540.
26. *Зубарев Д. Н.* Метод неравновесного статистического оператора. Сб. «Проблемы теоретической физики», М., «Наука», 1969.
27. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М., «Наука», 1971.
28. *Стратонович Р. Л.* Флуктуационная термодинамика неравновесных процессов. — «Журн. эксп. теор. физики», 1960, **39**, 1647—1659.
29. *Стратонович Р. Л.* К теории неравновесных статистических процессов. — «Журн. эксп. теор. физики», 1960, **38**, 825—833.
30. *Стратонович Р. Л.* О важнейших соотношениях нелинейной термодинамики необратимых процессов. — «Вестник МГУ», физика, астрономия, 1967, вып. 4, 84—89.
31. *Стратонович Р. Л.* К термодинамике нелинейных флуктуационных диссипативных процессов. — «Вестник МГУ», физика, астрономия, серия III, 1962, вып. 5, 16—23.
32. *Стратонович Р. Л.* К нелинейной термодинамике неравновесных процессов. — «Вестник МГУ», физика, астрономия, 1969, вып. 1, 40—46.
33. *Климонтович Ю. Л.* Статистическая теория неравновесных процессов в плазме. М., Изд-во МГУ, 1964.
34. *Дярматы И.* Об общем вариационном принципе неравновесной термодинамики. — «Журн. физ. химии», 1965, **39**, 1489—1493.
35. *Циглер Г.* Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. М., «Мир», 1966.
36. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структур, устойчивости и флуктуаций. М., «Мир», 1973.
37. *Когоусов Л. С.* Термодиффузия — метод исследования неидеальных систем. Л., «Наука», 1973.
38. *Бахарева И. Ф.* Механические аналогии неравновесной термодинамики. — «Журн. физ. химии», 1967, **41**, 1717—1722.
39. *Бахарева И. Ф., Крылов А. Ф.* Линеаризация дифференциальных уравнений кинетики химических обратимых реакций. — «Журн. физ. химии», 1962, **36**, 2659—2666.
40. *Бахарева И. Ф., Бирюков А. А.* Некоторые вопросы нелинейной неравновесной термодинамики. — «Теор. химия», Киев, 1969, **5**, 340—345.
41. *Бахарева И. Ф., Бирюков А. А.* К стохастической теории нелинейных неравновесных процессов. — «Изд-во ВУЗов, физика», Изд-во Томского ун-та, 1970, **9**, 58—62.
42. *Бирюков А. А.* Применение теории цепей Маркова к решению некоторых физических задач. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. Саратов, 1969.
43. *Бахарева И. Ф.* О формализме нелинейной неравновесной термоди-

намики. — «Термодинамика необратимых процессов и ее применение». Материалы I Всесоюзной конференции, г. Черновцы, 1972, 9—12.

44. *Бахарева И. Ф.* О формализме нелинейной неравновесной термодинамики. — «Инж. физ. журн.», Минск, 1973, 24, 929—934.

45. *Бахарева И. Ф., Бирюков А. А.* Стохастическая интерпретация уравнений нелинейной неравновесной термодинамики. — «Журн. физ. химии», 1974, 48, № 8, 1959—1964.

46. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика. М., «Физматгиз», 1958.

47. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М., «Наука», 1964.

48. *Бахарева И. Ф.* О нелинейной термодинамике необратимых процессов. — «Докл. АН СССР», 1960, 135, 350—363.

49. *Морс Ф. М., Фейсбах Г.* Методы теоретической физики. I, М., ИЛ, 1958.

50. *Андреев В. М.* Критические явления в открытых системах. — «Журн. физ. химии», 1962, 36, 42—54.

51. *Степухович А. Д., Бахарева И. Ф.* Теория кинетики двух последовательных односторонних реакций различного порядка. — «Журн. физ. химии», 1954, 33, 970—975.

52. *Бахарева И. Ф.* Расчет кинетики цепного крекинга газообразных парафиновых углеводородов на основе приближенного интегрирования кинетических уравнений по методу С. А. Чаплыгина. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. Саратов, 1954.

53. *Бахарева И. Ф.* О применении теоремы о дифференциальных неравенствах С. А. Чаплыгина к уравнениям цепной реакции. — Науч. Ежегодник СГУ за 1954 г., Саратов, 1955, 618—621.

54. *Бахарева И. Ф.* Об оценке точности метода стационарных концентраций (метода Боденштейна). — «Докл. АН СССР», 1955, 102, 1151—1154.

55. *Степухович А. Д., Бахарева И. Ф.* Ответ на замечания Ю. С. Савова. — «Журн. физ. химии», 1956, 30, 1407—1409.

56. *Бахарева И. Ф., Крылов А. Ф.* Влияние обратных стадий на кинетику химических реакций. — «Журн. физ. химии», 1966, 40, 568—573.

57. *Бахарева И. Ф., Крылов А. Ф.* Интегрирование уравнений химической кинетики. — «Журн. физ. химии», 1966, 40, 807—810.

58. *Бахарева И. Ф., Крылов А. Ф.* Некоторые вопросы кинетики химических реакций в открытых системах. — «Журн. физ. химии», 1968, 42, 1655—1659.

59. *Бахарева И. Ф., Крылов А. Ф.* К вопросу о приближенном интегрировании уравнений химической кинетики. Сб. «Химическая кинетика и термодинамика реакций крекинга и полимеризации». Изд-во Саратов. ун-та, 1968, 32—37.

60. *Бахарева И. Ф., Вешнев В. П.* Термодинамически эквивалентные схемы химических реакций. — «Журн. физ. химии», 1967, 41, 1997—2001.

61. *Крылов А. Ф.* Некоторые математические вопросы кинетики химических реакций. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. Саратов, 1964.

62. *Лопушанская А. И., Нечипорук В. В., Бзовый М. Г.* Кинетические уравнения для химических реакций. — «Теор. эксп. химия», Киев, 1970, 6, 391—398.

63. *Langevin P.* Sur la théorie du mouvement brownien. — «Comptes Rendus», Paris, 1908, 146, 530—541.

64. *Рытов С. М.* Введение в статистическую радиофизику. М., «Наука», 1966.

65. *Falkoff D.* Integral over path formulation of statistical theory of irreversible processes. — «Prog. Theor. Phys.», 1956, **16**, 530—539.
66. *Фейнман Р., Хибс А.* Квантовая механика и интегралы по траекториям. М., «Мир», 1968.
67. *Prigogine I.* Evolution criterion, variational properties and fluctuations. — «Non-equilibrium thermodynamics». Chicago, Univ. Chicag. Press, 1966, 3—16.
68. *Бахарева И. Ф.* Экстремальные свойства энтропии стационарного состояния линейных систем. — «Журн. физ. химии». 1974, **48**, № 11, 2727—2731.
69. *Лич Дж. У.* Классическая механика. М., ИЛ, 1961.
70. *Бахарева И. Ф.* Функция диссипации в теории неравновесных векторных процессов. — Сб. «Химическая кинетика и термодинамика реакций крекинга и полимеризации», Изд-во СГУ, 1968, 25—31.
71. *Бахарева И. Ф., Вешнев В. П.* Лагранжев формализм в неравновесной термодинамике и некоторые вопросы статистической теории векторных процессов. — «Труды Всесоюз. научн.-техн. конф. по термодинамике», Л., технол. ин-т холодильной промышленности, Л., 1968.
72. *Casimir H. B. G.* On Onsager's principle of microscopic reversibility. — «Rev. Mod. Phys.», 1945, **17**, 343—354.
73. *Бахарева И. Ф., Вешнев В. П.* К статистической теории необратимых векторных процессов. «Журн. физ. химии», 1969, **43**, 974—976.
74. *De Groot S. R., Masur P.* Extension of Onsager's theory of reciprocal relations, I. — «Phys. Rev.», 1954, **94**, 218—223.
75. *Masur P., de Groot S. P.* Extension of Onsager's theory of reciprocal relations, II. — «Phys. Rev.», 1954, **94**, 224—230.
76. *Casimir H. B. G.* On Onsager's principle of microscopic reversibility. — «Philips Research Reports», 1946, **1**, 185—196.
77. *Masur P., de Groot S. R.* On Onsager's relations in a magnetic field. — «Physica», 1953, **10**, 961—973.
78. *Fieshi R., de Groot S. R., Masur P.* Thermodynamical theory of galvanomagnetic and thermomagnetic phenomena, I. Reciprocal relations in anisotropic metals. — «Physica», 1954, **20**, 67—81.
79. *Fieshi R., de Groot S. R., Masur P.* Thermodynamical theory of galvanomagnetic and thermomagnetic phenomena, II. Reciprocal relations for moving anisotropic mixtures. — «Physica», 1954, **20**, 245—259.
80. *De Groot S. R., van Campen N. G.* On the derivation of reciprocal relations between irreversible processes. — «Physica», 1955, **21**, 39—46.
81. *Ядренко М. И.* Изотропные случайные поля марковского типа в Эвклидовом и Гильбертовом пространствах. «Труды Всесоюз. совещ. по теории вероятн. и мат. статистике», 1958, изд-во АН Арм. ССР, Ереван, 1960.
82. *De Groot S. R., Masur P.* On the statistical basis of Onsager's reciprocal relations. «Physica», 1957, **23**, 73—89.
83. *Бахарева И. Ф., Вешнев В. П.* Энтропия и функция распределения в теории необратимых векторных процессов. — «Журн. физ. химии», 1970, **44**, 2030—2033.
84. *Яглом А. М.* Некоторые классы случайных полей в  $n$ -мерном пространстве, родственные стационарным случайным процессам. — «Теория вероятности и ее применения», 1957, **2**, 292—297.
85. *Колмогоров А. Н.* Локальная структура турбулентности в несжимаемой жидкости при очень больших числах Рейнольдса. — «Докл. АН СССР», 1941, **30**, 299—302.



86. *Обухов А. М.* Вероятностное описание непрерывных полей. — «Укр. мат. журн.», 1954, 6, 37—42.
87. *Обухов А. М.* Статистическое описание непрерывных полей. — «Труды геофиз. ин-та АН СССР», 1954, вып. 24 (151), 3—12.
88. *Верхаи И.* Вывод уравнений неизоэнтальпического переноса из принципа Дярматы. — «Журн. физ. хим.», 1966, 40, 248—253.
89. *Кац М.* Вероятность и смежные вопросы в физике. М., «Мир», 1965.
90. *Бахарева И. Ф.* Вариационные принципы неравновесной термодинамики. — «Журн. физ. хим.», 1968, 42, 2394—2398.
91. *Biot M. A.* Variational principles in irreversible thermodynamics with application to viscoelasticity. — «Phys. Rev.», 1955, 97, 1463—1474.
92. *Ziegler H.* Zwei extremalprinzipien der irreversiblen thermodynamik. — «Ing. Arch.», 1961, 30, 410—416.
93. *Памфилов А. В., Лопушанская А. И., Нечипорук В. В., Бзовый М. Г.* Вариационные принципы в электрохимии. — В сб.: «Всесоюзная конф. по электрохимии, 1969. Тезисы докладов», Тбилиси, «Мецнисреба», 1969, 507—513.
94. *Бахарева И. Ф.* О вариационных принципах неравновесной термодинамики. — «Инж.-физ. журн.», Минск, 1971, 20, 1105—1110.
95. *Ланцош К.* Вариационные принципы механики. М., «Мир», 1965.
96. *Finlayson B. A., Scriven L. E.* The method of weighted residuals and its relation to certain variational principles for the analysis of transport processes. — «Chem. Eng. Sci.», 1965, 20, 395—404.
97. *Бахарева И. Ф., Абахаева З. М.* Применение вариационного условия неравновесной термодинамики к движению вязкой жидкости. — «Журн. физ. хим.», 1970, 44, 2036—2038.
98. *Бахарева И. Ф.* О принципе максимума энтропии стационарных систем в теории неравновесных скалярных процессов. — «Журн. физ. хим.», 1973, 47, 2928—2930.
99. *Канторович Л. В., Крылов В. И.* Приближенные методы высшего анализа. М.—Л., Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962.
100. *Филоков А. А., Митрофанов В. Б.* Об особенностях вариационной формулировки общего критерия эволюции в методе локального потенциала. — «Инж.-физ. журн.», Минск, 1968, 14, 658—665.
101. *Бахарева И. Ф., Крылов А. Ф.* Вариационный метод описания нелинейных неравновесных процессов. — «Инж.-физ. журн.», Минск, 1971, 21, 161—164.
102. *Reik H. G.* Theorie irreversibler vorgange. I. — «Ann. Phys.», 1952, 11, 270—276.
103. *Reik H. G.* Theorie irreversibler vorgange. II. — «Ann. Phys.», 1952, 11, 407—418.
104. *Reik H. G.* Theorie irreversibler vorgange. III. — «Ann. Phys.», 1952, 11, 1120—1128.
105. *Reik H. G.* Theorie irreversibler vorgange. IV. — «Ann. Phys.», 1953, 13, 73—80.
106. *Reik H. G.* Die thermodynamik irreversibler prozesses und ihre anwendung auf transportphanomene. I. — «Z. Phys.», 1954, 137, 333—341.
107. *Reik H. G.* Die thermodynamik irreversibler prozesses und ihre anwendung auf transportphanomene. II. — «Z. Phys.», 1954, 137, 463—475.
108. *Памфилов А. В., Лопушанская А. И., Цветков Л. Б., Кашипор В. Н.* Нелинейная зависимость термодинамических сил и потоков. — «Труды Всесоюз. науч.-техн. конф. по термодинамике», Л., технол. ин-т холодильной пром., Л., 1970, 186—192.

109. *Романовский В. И.* Дискретные цепи Маркова. М., Гостехиздат, 1949.
110. *Феллер В.* Введение в теорию вероятностей и ее приложения. т. 1, М., «Мир», 1967.
111. *Розанов Ю. А.* Лекции по теории вероятностей. М., «Наука», 1968.
112. *Гнеденко Б. В.* Курс теории вероятностей. М., «Наука», 1965.
113. *Филюков А. А., Карпов В. Я.* О методе наиболее вероятного пути эволюции в теории стационарных необратимых процессов. — «Инж.-физ. журн.», Минск, 1967, **13**, 798—804.
114. *Филюков А. А., Карпов В. Я.* Описание стационарного процесса переноса методом наиболее вероятного пути эволюции. — «Инж.-физ. журн.», Минск, 1967, **13**, 624—630.
115. *Кубо Р.* Статистическая механика. М., «Мир», 1967.
116. *Терлецкий Я. П.* Статистическая физика. М., «Высшая школа», 1966.
117. *Хинчин А. Я.* Понятие энтропии в теории вероятностей. — «Усп. мат. наук», 1953, **8**, 55—71.
118. *Morigoto T.* Markov processes and H-theorem. — «J. Phys. Soc. of Japan», 1963, **18**, 328—342.
119. *Крылов А. Н.* Лекции о приближенных вычислениях. М., Гос. изд-во техн. теор. лит., 1954.
120. *Гельфанд И. М., Яглом А. М.* Интегрирование в функциональных пространствах и его применение в квантовой физике. — «Усп. мат. наук», 1956, **11**, 78—114.

## О Г Л А В Л Е Н И Е

<i>Предисловие</i> . . . . .	5
Введение . . . . .	8
<b>Глава I. Основные положения и механические аналогии неравновесной термодинамики</b> . . . . .	
§ 1. Закон сохранения энергии для неравновесных систем	15
§ 2. Возрастание энтропии . . . . .	17
§ 3. Термодинамические силы . . . . .	20
§ 4. Производство энтропии . . . . .	21
§ 5. Феноменологические уравнения и соотношения взаимности Онсагера . . . . .	24
§ 6. Механические аналогии неравновесной термодинамики	27
§ 7. Стационарные неравновесные состояния	32
§ 8. Линеаризация дифференциальных уравнений кинетики химических реакций	39
§ 9. Стохастическая интерпретация динамических уравнений линейной неравновесной термодинамики . . . . .	44
<b>Глава II. Теория неравновесных векторных процессов</b> . . . . .	
§ 10. Энтропия в теории неравновесных векторных процессов	49
§ 11. Возникновение энтропии . . . . .	52
§ 12. Термодинамические силы и потоки в теории необратимых векторных процессов . . . . .	55
§ 13. Функция диссипации . . . . .	59
§ 14. Статистическая теория неравновесных векторных процессов . . . . .	61
<b>Глава III. Вариационные принципы неравновесной термодинамики</b>	
§ 15. Общий вариационный принцип . . . . .	69
§ 16. О вариационных принципах неравновесной термодинамики . . . . .	73
§ 17. Применение общего вариационного принципа к движению вязкой жидкости . . . . .	78
§ 18. Экстремальные свойства энтропии в стационарном состоянии . . . . .	81
<b>Глава IV. Стохастическая модель и динамические уравнения нелинейных неравновесных процессов</b> . . . . .	
§ 19. Нелинейные неравновесные процессы . . . . .	85

§ 20. Нелинейные уравнения химической кинетики . . . . .	87
§ 21. Дискретные цепи Маркова . . . . .	95
§ 22. Нелинейные динамические уравнения для случая одного переменного . . . . .	102
§ 23. Нелинейные динамические уравнения в случае $n$ -переменных . . . . .	110
§ 24. Применение теории к задачам химической кинетики	116
<b>Глава V. Формализм термодинамики нелинейных неравновесных процессов</b> . . . . .	
§ 25. Вывод функции распределения . . . . .	119
§ 26. Стохастическая интерпретация динамических уравнений нелинейной неравновесной термодинамики . . . . .	121
§ 27. Вариационный принцип для нелинейных неравновесных процессов . . . . .	126
§ 28. Формализм нелинейной неравновесной термодинамики	129
<b>Л и т е р а т у р а</b> . . . . .	133

**Ирина Федоровна Бахарева**

**НЕЛИНЕЙНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

Под ред. **М. Ф. Бахаревой**

Редактор *Л. И. Носова*  
Технический редактор *Л. В. Агальцова*  
Корректор *Е. К. Быковская*

---

НГ54927. Сдано в набор 18.VIII.1976 г. Подписано к печати 24.XI.1976 г.  
Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. тип. № 3. Усл. печ. л. 8,37(9). Уч.-изд. л. 8,2.  
Тираж 1000. Заказ 7456. Цена 82 коп.

---

Издательство Саратовского университета, Университетская, 42.  
Типография издательства «Коммунист», Волжская, 28,