

Глава 2

Характеристические функции при неравновесии

Термодинамическую систему (в равновесии или нет) рассматривают как собрание частиц, которым приписано определенное значение энергии U . Эта величина, называемая *полной внутренней энергией*, изменяется только из-за влияний окружающей среды, что может быть механической работой и/или потоками тепла и веществ. Главное отличие неравновесных ситуаций от равновесных – наличие внутренних переменных, которые описывают отклонение системы от равновесия, и мы должны учитывать присутствие внутренних переменных в протекающих процессах. Хотя в некоторых случаях, внутренние переменные не используются явно, важно иметь в виду их существование для правильного описания поведения термодинамической системы. В некоторых случаях, внутренние переменные и процессы, связанные с ними определяют сущность термодинамической системы.

2.1 Тепловая энергия

Равновесное состояние системы фиксируется заданием фундаментальных переменных $x_1, x_2, \dots, x_n$, которые приписаны системе, в каком бы состоянии (в равновесии или нет) ни была система. *Неравновесное состояние* термодинамической системы не определено фунда-

ментальными переменными однозначно; следует добавить неопределенное число других переменных $\xi_1, \xi_2, \dots$, описывающих отклонения системы от состояния равновесия, чтобы фиксировать состояние системы полностью. Когда ограниченный список n фундаментальных переменных известен, другие переменные называют *внутренними переменными*. Динамика внутренних переменных в течение процессов взаимодействия со средой – их появление и исчезновение существенно определяет поведение термодинамической системы.

Когда система подвергается внешним воздействиям, внутренние переменные могут появиться и затем, будучи предоставленными сами себе, исчезнуть. Основное свойство внутренних переменных – их тенденция исчезать – описывается в линейном приближении уравнением (1.16). Исчезновение внутренних переменных связано с диссипацией энергии системы, что может быть записано как

$$-\sum_j \Xi_j \Delta \xi_j \geq 0, \quad \Delta \xi_j \leq 0, \quad (2.1)$$

где введены термодинамические силы Ξ_j ($j = 1, 2, \dots$), которые зависят, вообще говоря, от всех переменных состояния. Учет диссипации энергии позволяет нам обобщить выражение (1.7) для тепловой энергии системы на случаи неравновесных ситуаций

$$\Delta E = \Delta Q - \sum_j \Xi_j \Delta \xi_j + \sum_\alpha \eta_\alpha \Delta n_\alpha. \quad (2.2)$$

Записывая уравнение (2.2), мы имели в виду случай релаксации внутренних переменных, когда $\Delta \xi_j \leq 0$, но ничто не препятствует нам рассматривать это уравнение также для случая появления внутренних переменных, когда приращения внутренних переменных положительны, $\Delta \xi_j \geq 0$. Уравнение (2.2) определяет изменение внутренней тепловой энергии системы при изменении (как возрастании, так и убывании) внутренних переменных для общего случая, когда имеется обмен веществом и энергией между системой и окружающей средой, то есть, для открытой системы.

Для систем с постоянным составом – закрытыми системами, когда нет ни химических реакций в системе, ни потоков веществ в систему или из системы, исчезает последнее слагаемое в уравнении (2.2). В ситуациях, когда система изолирована и не выполняет работу через фундаментальные переменные, полная внутренняя энергия систем U не меняется, но происходит некоторое внутреннее перераспределение

энергии, так что потенциальная энергия системы уменьшается

$$\Delta(U - E) = \sum_i \Xi_i \Delta\xi_i \leq 0.$$

В точно таком же количестве увеличивается тепловая энергия. Это количество тепловой энергии появляется, когда возбужденные внутренние переменные релаксируют.

Например, внутренний потенциал возникает в любом случае, когда две равновесные системы с различными значениями температур комбинируются, чтобы создать объединенную систему. Принимая во внимание, что полная энергия объединенной системы не меняется в течение процесса, значения внутренней энергии системы при необратимом преобразовании не постоянны

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

Температура T может быть вычислена из условия сохранения полной энергии.

2.2 Фундаментальные принципы

2.2.1 Закон преобразования и сохранения энергии

Для того чтобы определить энергию термодинамической системы U как функцию переменных состояния, следует рассмотреть баланс изменения энергии при взаимодействии системы с окружением. Поступающая энергия, которая является суммой тепла, получаемого системой, ΔQ и энергии, полученной системой вследствие изменения химического состава (1.2), при вычете работы системы через фундаментальные переменные приводит к изменению *полной энергии* системы, которое записываем в форме

$$\Delta U = \Delta Q - \sum_j X_j \Delta x_j + \sum_\alpha (\eta_\alpha + \mu_\alpha) \Delta n_\alpha. \quad (2.3)$$

Это выражение совпадает с выражением (1.5) и представляет стандартную форму первого начала термодинамики (см., например, Леонтович, 1983, стр. 24).

Уравнение (2.3) справедливо как для обратимых, так и необратимых процессов¹. При необратимых процессах, внешние влияния провоцируют возникновение некоторых внутренних переменных, возникают

¹Напомним, что, если процесс перехода термодинамической системы от одного

процессы преобразования потенциальной энергии, связанной с внутренними переменными, в тепловую энергию, что должно быть включено в рассмотрение. Для этого мы модифицируем соотношение (2.3) с помощью уравнения (2.2) и записываем закон преобразования и сохранения энергии в следующем виде

$$\Delta U = \Delta E - \sum_j X_j \Delta x_j + \sum_j \Xi_j \Delta \xi_j + \sum_\alpha \mu_\alpha \Delta n_\alpha. \quad (2.4)$$

Представление *первого принципа термодинамики* в форме (2.4) принимает во внимание наличие процессов перераспределения энергии внутри системы². Уравнение (2.4) содержит слагаемое с внутренними переменными, которое формально можно интерпретировать как работу системы через соответствующие переменные, но в отличие от фундаментальных переменных, внутренние переменные не контролируются непосредственно; слагаемое описывает процессы структуризации и деструктуризации, при которых возникающая потенциальная энергия переходит при релаксации внутренних переменных в тепловую внутреннюю энергию системы.

2.2.2 Стрела времени

Рассмотрение динамики внутренних переменных позволяет нам объяснить механизм необратимого развития термодинамических систем – стрелу времени (Pokrovskii, 2005, 2013). Чтобы сделать это, мы должны рассмотреть процессы появления и исчезновения внутренних переменных.

макросостояния к другому происходит таким медленным способом, что все характерные времена процессов t много больше времен релаксации τ_i , определяющие переменные фактически имеют равновесные значения, а внутренние переменные – нулевые значения, и процесс называется *обратимым*. В противном случае, некоторые из времен релаксации оказываются большими, чем характерное время процесса, который, в этом случае, называют *необратимым*. В этом случае некоторые из внутренних переменных появляются и должны быть приняты во внимание неявно или явно. Далее мы рассматриваем общие неравновесные состояния и необратимые процессы.

²Классическая термодинамика и теории, которые не используют внутренние переменные для описания неравновесных состояний системы (Groot и Mazur, 1962; Prigogine, 1961), лишены возможности учитывать внутренние преобразования. Однако, также в теориях, которые используют внутренние переменные (Maugin и Muschik, 1994), авторы не отделяют потенциальную энергию внутренних переменных от внутренней полной энергии, что, по нашему мнению, усложняет выявление должным образом роли внутренних переменных при описании неравновесных процессов.

Внутренние переменные являются характеристиками процессов и появляются при воздействии окружающей среды, как некоторая часть внешней энергии, затраченной при воздействии на систему,

$$\sum_j \Xi_j \Delta \xi_j, \quad \Delta \xi_j > 0$$

Эта величина сохраняется в форме потенциальной энергией системы, готовой к последующему превращению в тепловую энергию.

С течением времени все внутренние переменные, согласно основному свойству внутренних переменных, описанному в разделе 1.4.3, стремятся исчезнуть, при этом потенциальная энергия системы, связанная с внутренними переменными, преобразуется в тепловую форму, что приводит к увеличению тепловой внутренней энергии из-за релаксации внутренних переменных

$$\sum_i \Xi_i \Delta \xi_i \leq 0, \quad \Delta \xi_j < 0. \quad (2.5)$$

В случае, когда все времена релаксации внутренних переменных оказываются меньшими, чем характерное время наблюдения (нет метастабильных состояний), происходит релаксация внутренних переменных, которая не меняет значение полной внутренней энергии системы U , но изменяет соотношение между величинами потенциальной и тепловой энергии в системе. В случае, если времена релаксации внутренних переменных очень велики, система сохраняет потенциальную энергию, связанную с внутренними переменными, которые, в этой ситуации, рассматриваются как дополнительные фундаментальные переменные, а состояние системы рассматривают как метастабильное.

Соотношение (2.5) определяет стрелу времени – невозможность обращения развития термодинамической системы во времени и может быть рассматриваемо как формулировка *второго принципа термодинамики* – формулировка, которая, как это будет показано в разделе 2.4.1, оказывается эквивалентной формулировке принципа в терминах энтропии.

2.2.3 Энергия, энтропия и температура

Соотношение (2.4) определяет структуру изменений полной внутренней энергии U вследствие внешних воздействий и внутренних изменений, но соотношение не определяет U как функцию состояния.

Возникает проблема, которая уже обсуждалась в разделе 1.3 для ситуаций равновесия, но теперь мы собираемся обратиться к неравновесию. Можно полагать, что понятие энтропии сохраняет свой смысл, как меры полностью деградированной энергии и для неравновесных ситуаций, так что мы полагаем, что определение энтропии (1.7) действительно в любом случае, что позволяет нам записать изменения полной внутренней энергии и энтропии

$$dU = T dS - \sum_j X_j dx_j + \sum_j \Xi_j d\xi_j + \sum_\alpha \mu_\alpha dn_\alpha, \quad (2.6)$$

$$dS = \frac{\Delta E}{T}, \quad \Delta E = \Delta Q - \sum_j \Xi_j \Delta \xi_j + \sum_\alpha \eta_\alpha \Delta n_\alpha. \quad (2.7)$$

Подчеркнем, что внутренние переменные ξ_j в этих уравнениях могут как увеличиваться, так и уменьшаться.

Соотношение (2.6) определяет полную внутреннюю энергию U системы, как термодинамическую функцию состояния, как для равновесных, так и для неравновесных ситуаций. Соотношения (2.23) позволяют нам записать выражение для термодинамической силы вблизи равновесного состояния. Можно видеть, что, в простейшем приближении, термодинамические силы связаны линейно с внутренними переменными

$$\Xi_j = \frac{\partial U}{\partial \xi_j} = -T \frac{\partial S}{\partial \xi_j} \quad (2.8)$$

Напомним, что в состоянии равновесия мы полагаем значения внутренних переменных нулевыми, и термодинамические силы Ξ_j исчезают в равновесных ситуациях. Соотношения (2.7) определяет энтропию как характеристику состояния системы, но, однако, не определяет эту величину как функцию переменных состояния системы; введение аргументов функции обсуждается в разделе 2.4.3. Внутренняя энергия и некоторые другие потенциальные функции будут рассмотрены в разделе 2.3.

Одновременно с неравновесной энтропией S уравнением (2.7) вводится температура T . Эта величина в равновесных ситуациях (когда значения всех внутренних переменных равны равновесным), очевидно, совпадает с абсолютной температурой, обсуждаемой в разделе 1.3, а для неравновесных ситуаций является некоторой универсальной характеристической температурой, которая является абсолютной температурой для тепловой части системы с тепловой энергией E , и входит во все дальнейшие формулы и результаты. Эту величину удобно назвать *референсной температурой*. Референсная температура за-

висит от внутренних переменных (или потоков в стационарном случае) системы (Sobolev and Kudinov, 2020). Понятие температуры по-прежнему оказывается фундаментальным как для равновесных, так и для неравновесных ситуаций. Конечно, в случаях неравновесия ситуация оказывается сложной³; 'реальная' температура системы в неравновесном состоянии (в случае, если её можно определить) может отличаться от введенной температуры T . Разницу между 'реальной' и референсной температурами можно рассматривать как внутреннюю переменную, включенную неявно в список переменных ξ . Эту величину можно также рассматривать явно (Muschik, 2014). Попытки вычислять 'неравновесную температуру' согласно правилам, которые являются действительными для ситуаций равновесия, приводят к противоречивым результатам (Jou и Restuccia, 2016).

Введением энтропии и температуры, как универсальных характеристик, мы обеспечили адекватное описание термодинамической системы, как в равновесных, так и в неравновесных ситуациях. При обратимых процессах слагаемые с внутренними переменными в уравнениях (2.6) и (2.7) исчезают, так что эти соотношения представляют стандартное определение изменений энергии и энтропии термодинамической системы. Явное использование внутренних переменных в структуре теории определяет возможность включения наших представлений о внутренних процессах в макроскопическое описание и позволяет приблизиться к более последовательной формализации необратимых процессов. Набор внутренних переменных и выбор приближения является специфичным для каждой физической ситуации.

2.3 Термодинамические потенциалы

Из механики известно, что, если системе частиц предоставлен выбор по какой-либо степени свободы, то система переходит в состояние с наименьшим значением энергии; говорят, что энергия является потенциальной функцией системы частиц. Это свойство сохраняется при

³Температура может меняться от точки к точке исследуемого тела (в этом случае, вводят обычно локальную температуру), или различные элементы тела (парциальные степени свободы) могут иметь различные температуры (например, температура фононов может отличаться от температуры электронов в теле), но в любом случае появляется *эмпирическая характеристика, названная температурой*, которая может быть приписана всему телу, или его частям (отдельные подсистемы), или материальной точке тела, как малому объему системы (точка с макроскопической точки зрения), который, однако, содержит много частиц (термодинамическая система).

введении макроскопических переменных: термодинамическая система стремится к наименьшему значению энергии. Введённая соотношением (2.6) полная энергия является примером потенциальной функции при специфическом выборе переменных состояния. В других ситуациях энергия системы определяется как функция другого набора переменных состояния, причем потенциальные функции приобретают специальные названия. Далее будут обсуждены некоторые термодинамические потенциальные функции.

2.3.1 Полная внутренняя энергия

Полная энергия системы играть роль некоторой потенциальной функции по отношению к внутренним переменным в ситуациях, когда энтропия системы поддерживается постоянной (в адиабатических процессах).

Соотношение (2.6) определяет полный дифференциал полной внутренней энергии как

$$dU = T dS - \sum_j X_j dx_j + \sum_\alpha \mu_\alpha dn_\alpha + \sum_i \Xi_i d\xi_i. \quad (2.9)$$

Это выражение определяет полную внутреннюю энергию как функция энтропии, состава, фундаментальных и внутренних переменных

$$U = U(S, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, \mathbf{n}).$$

Термодинамические силы в дифференциале (2.8) определены как частные производные внутренней энергии

$$X_i = -\frac{\partial U}{\partial x_i}, \quad \Xi_i = \frac{\partial U}{\partial \xi_i},$$

Частная производная полной внутренней энергии по энтропии оказывается температурой (*абсолютной температурой* в обратимых процессах и *референсной температурой* в необратимых ситуациях)

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}.$$

Мы напомним, что температура T , в отличие от тепла, является свойством или параметром состояния, которое позволяет нам ввести эту величину как аргумент некоторой характерной функции состояния.

2.3.2 Свободная энергия

Часто процесс перехода протекает в условиях, когда не энтропия, но температура оказывается постоянный. Для того чтобы ввести потенциальную функцию для изотермических процессов, обращаемся к дифференциалу полной энергии системы (2.8) и, следуя традиционному методу, к правой стороне этого соотношения добавим выражение

$$S dT - S dT.$$

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

$$dF = -S dT - \sum_i X_i dx_i + \sum_\alpha \mu_\alpha dn_\alpha + \sum_i \Xi_i d\xi_i. \quad (2.10)$$

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

$$F = F(T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, \mathbf{n}).$$

Термодинамические силы в этом соотношении определены как частные производные свободной энергии

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

Энтропия оказывается частной производной свободной энергии по температуре

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}.$$

Заметим, что было бы возможно начать наши рассуждения с постулирования существования свободной энергии, как функции температуры, что является хорошо известным результатом, как в равновесной, так и в неравновесной термодинамике. Утверждение о существовании функции температуры удобно было бы выбрать в качестве постулата в наших рассуждениях, и затем перейти к определению остальных характеристических величин.⁴

⁴В связи с этим напомним ещё раз слова Фейнмана: "Трудности термодинамики связаны именно с тем, что каждый может подойти к задаче с того конца, с какого вздумает. Нужно только сесть и выбрать определенные переменные, а потом уж твёрдо стоять на своём, и всё станет легко и просто." (Фейнман и др., 1976, стр. 351)

2.3.3 Энтальпия

В качестве независимых переменных могут быть также взяты внутренние силы X_j , соответствующие фундаментальным переменным x_j . Потенциальная функция в этом случае определяется в виде

$$H = U + \sum_{i=1}^n x_i X_i,$$

где U - полная внутренняя энергия. Дифференцируя введенную функцию и используя соотношение (2.8), имеем полный дифференциал

$$dH = T dS + \sum_i x_i dX_i + \sum_\alpha \mu_\alpha dn_\alpha + \sum_i \Xi_i d\xi_i, \quad (2.11)$$

что определяет потенциальную функцию – энтальпию

$$H = H(S, \underline{X}, \underline{\xi}, \underline{n}).$$

Соотношение (2.7) помогает продемонстрировать, что изменение энтальпии при произвольных постоянных значениях переменных $X_j = \text{const}$, представляет поток энергии в систему в форме потоков тепла и химической энергии вещества

$$\Delta H = \Delta Q + \sum_\alpha (\mu_\alpha + \eta_\alpha) \Delta n_\alpha.$$

Напомним, что в самом простом случае работа системы (второе слагаемое в правой стороне уравнения 2.11) связана с изменением объема системы V и записывается как $V dp$ (p – давление в объеме). В этом случае, функция H определяет поток энергии, получаемый системой при постоянном давлении.

2.3.4 Свободная энергия Гиббса

Для описания процессов, которые протекают при заданной температуре и 'силах' (в самом простом случае, давление), может быть введена функция, называемая свободной энергией Гиббса или, по Ландау и Лифшицу (1976), термодинамическим потенциалом

$$G = H - TS = F + \sum_i x_i X_i = U - TS + \sum_i x_i X_i.$$

Функция, согласно уравнению (2.10), имеет полный дифференциал

$$dG = -S dT + \sum_i x_i dX_i + \sum_\alpha \mu_\alpha dn_\alpha + \sum_i \Xi_i d\xi_i. \quad (2.12)$$

В самом простом случае, когда второе слагаемое в правой стороне уравнения сводится к $V dp$ (V – объем системы, p – давление в объеме), функция G зависит от температуры T и давления p (кроме переменных ξ и n); этот термодинамический потенциал используется для описания химических реакций, которые протекают при контролируемых температуре и давлении (см. главу 6).

2.4 Энтропия

Обобщение понятия энтропии S для неравновесных состояний сохраняет смысл величины, установленной для ситуаций равновесия, как мера полностью деградированной энергии в системе. Уравнения (2.7) определяют изменение энтропии S в общем случае как

$$T dS = \Delta Q - \sum_i \Xi_i \Delta \xi_i + \sum_\alpha \eta_\alpha \Delta n_\alpha. \quad (2.13)$$

Напомним, что T – *абсолютная* (в случае равновесия) или *референсная* (в случае неравновесия) температура, ΔQ – поток тепла через границы системы, и Δn_α представляют полное изменение веществ в пределах системы, тогда как $\Delta \xi_i$ – изменение внутренних переменных.

Фундаментальное уравнение (2.13) обобщает классическое определение энтропии, как меры энергии в форме тепла (Clausius, 1865), и демонстрирует, что разнообразные воздействия на систему приводят к изменению одной универсальной величины – энтропии⁵. Обратим внимание на то, что различные определения изменения энтропии неравновесной системы, которые могут быть найдены в литературе, если не сводятся к уравнению (2.13), не удовлетворяют требованию для энтропии быть мерой полностью деградированной энергии.

Определение (2.13) обобщает традиционное понимание энтропии для равновесной ситуации. Действительно, если опустить работу внутренних переменных в этом уравнении, можно записать в соответствии

⁵Заметим, что уравнение (2.13) представляет обобщение и модификацию уравнения для изменения энтропии, записанного Пригожиным (Prigogine, 1961, уравнение 3.52) для систем с химическими реакциями. См. также Kondepudi, Prigogine (1999).

с уравнением (2.5),

$$T dS \geq \Delta Q + \sum_{\alpha} \eta_{\alpha} \Delta n_{\alpha}. \quad (2.14)$$

Это уравнение вместе с уравнением (1.6) представляет обычную форму (см., например, Maugin и Muschik, 1994, Eq. 3.5) уравнений традиционной термодинамики без явного учета внутренних процессов. Отношение (2.13) показывает, что изменение энтропии в реальном процессе оказывается большим, чем изменение энтропии в обратимом процессе, и, чтобы компенсировать недостаток, было изобретено внутреннее производство энтропии, представленное в соотношении (2.12) средним слагаемым в правой части.

2.4.1 Две составляющие энтропии

Полное производство энтропии в системе dS , определённое формулой (2.12), разбивается, по Пригожину (Prigogine, 1961), на два компонента

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (2.15)$$

Первое слагаемое – изменение энтропии под влиянием потоков тепла и веществ; второе слагаемое – внутреннее производство энтропии.

Изменение энтропии, вызванное потоками

Изменения энтропии в системе вследствие внешних воздействий, $d_e S$, связаны с потоками тепла ΔQ и веществ через границы в систему или из системы

$$d_e S = \frac{1}{T} \left(\Delta Q + \sum_{\alpha} \eta_{\alpha} \Delta^e n_{\alpha} \right). \quad (2.16)$$

Специальный индекс e в приращении частиц $\Delta^e n_{\alpha}$ показывает, что учитывается только изменение частиц из-за притока через границы системы. Величина η_{α} в уравнении (2.15) не химический потенциал, но тепловая энергия, идущая с потоками веществ.

Величина $d_e S$ может быть и положительной (прирост тепла и химической энергии веществ в системе) и отрицательной (поток тепла и/или энергии веществ из системы). Для *изолированной* системы, когда нет ни потоков тепла, ни потоков веществ между системой и средой, $d_e S = 0$.

Потоки тепла и веществ в систему или из системы появляются при отсутствии равновесия между системой и окружением. В качестве характерных величин фиксируются реальные потоки тепла и/или веществ через границы системы. Конкретный вид потоков в термодинамическую систему определяется рассматриваемой задачей, но, в любом случае, можно определить эмпирически набор потоков $J_1, J_2, \dots, J_r$, которые предполагаются заданными. Выражение (2.15) для изменения энтропии системы, вызванного внешними потоками удобно использовать в стандартной форме

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r K_j J_j, \quad (2.17)$$

где величины K_j являются характеристиками системы, то есть функциями температуры, определяющих переменных, а также внутренних переменных. Изменение энтропии (2.16) может быть как положительной, так и отрицательной. Заметим, что изменение энтропии системы вследствие потоков тепла и веществ отличается, вообще говоря, от изменения энтропии окружающей среды.

Внутреннее производство энтропии

Величина энтропии также меняется вследствие некоторых внутренних процессов в пределах системы, и это изменения энтропии системы $d_i S$ связана с изменениями внутренних переменных в пределах системы

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_j \Xi_j \Delta \xi_j, \quad d_i S \geq 0. \quad (2.18)$$

При процессе перехода от одного макроскопического состояния к другому некоторые внутренние переменные, которые заранее не определены и число которых неизвестно, оказываются возбуждёнными и затем релаксируют по внутренним законам. В силу уравнения (2.5), величина $d_i S$ может только быть неотрицательной, и это утверждение является *стандартным выражением второго закона термодинамики*. В обратимых процессах, когда процесс происходит таким медленным способом (характерное время процесса $t \gg \tau_i$), что все внутренние переменные фактически имеют их равновесные значения, внутреннее производство энтропии равно нулю, $d_i S = 0$.

Из выражения (2.17) следует выражение для *производства энтро-*

ни

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_j \Xi_j \frac{d\xi_j}{dt}, \quad \frac{d_i S}{dt} \geq 0. \quad (2.19)$$

Эта величина связана с изменением внутренних переменных. Энтропия возрастает при релаксации внутренних переменных в системе, так что производство энтропии является признаком наличия внутренних переменных, то есть признаком внутренней сложности системы. Напомним, что внутренние переменные представляют все виды неравновесия в системе, типа разниц температуры, концентрации веществ, давления, и т.д.

2.4.2 Энтропия как функция внутренних переменных

Термодинамические системы в неравновесном состоянии характеризуются набором внутренних переменных $\xi_1, \xi_2, \dots$, которые в своей совокупности описывают отклонение системы от состояния равновесия. Можно пренебречь здесь флуктуациями термодинамических величин и принимать во внимание только значимые внутренние переменные, которые определяют внутреннюю структуру системы. Такие внутренние переменные мы назовем *внутренними переменными сложности*.

Чтобы определять энтропию, как функцию внутренних переменных сложности, рассмотрим случай, когда система не совершает работы, и внешние потоки отсутствуют, так что изменение энтропии связано с изменениями внутренних переменных и, согласно записанным выше соотношениям, может быть выражена как

$$dS = -\frac{1}{T} \sum_j \Xi_j d\xi_j \geq 0. \quad (2.20)$$

В силу определения полного изменения энтропии (2.12), выражение для термодинамических сил определяется в виде

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

и, таким образом, правая часть выражения (2.19) представляет полный дифференциал энтропии как функции внутренних переменных.

Рассмотрим процесс перехода системы от неравновесного состояния с фиксированными значениями переменных сложности $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s$ к равновесному состоянию. Если энтропия S , как мы убедились, является функцией состояния, результат не зависит от пути перехода,

и мы можем найти разницу между значениями энтропии в равновесном и неравновесном состояниях. Результат может быть символически записан как

$$S(T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) - S(T, \mathbf{x}, 0) = -\frac{1}{T} \int_0^{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s} \sum_j \Xi_j d\xi_j \leq 0. \quad (2.21)$$

Значение энтропии системы в неравновесном состоянии всегда меньше чем значение энтропии той же самой системы в равновесном состоянии, при предположении, что значения температуры и определяющих переменных являются теми же самими.

Соотношение (2.20) можно рассматривать как определение энтропии неравновесного состояния термодинамической системы. Это определение применимо к любым системам, в том числе и к открытым системам в ситуациях, далеких от равновесия. Можно предположить, что термодинамические силы Ξ_j , известны как функции внутренних переменных $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s$, так что существование энтропии как функции внутренних переменных связано с возможностью вычисления выражения (2.20). Хорошо известно, что только при определённом выборе функций $\Xi_j(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s)$ существует определенная функция $S(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s)$, однако в силу определения термодинамических сил такая операция всегда возможна. Примеры вычисления энтропии для некоторых простейших сложных систем рассмотрены в четвертой главе.

В ситуациях близких к равновесию, значения внутренних переменных являются малыми, так что энтропия может быть представлена в виде разложения в ряд. В простейшем приближении

$$S = S_0 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} S_{ij} \xi_i \xi_j + \dots, \quad S_{ij} = - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_{T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}=0} \quad (2.22)$$

Разложение естественно не содержит членов первого порядка. В силу уравнения (2.20), значение энтропии системы в неравновесном состоянии полагается меньшим, чем значение энтропии той же самой системы в равновесном состоянии, так что матрица S является неотрицательно определенной. Компоненты матрицы S являются функциями температуры и определяющих переменных.

Соотношения (2.23) позволяют нам записать выражение для термодинамической силы вблизи равновесного состояния. Можно видеть, что, в простейшем приближении, термодинамические силы связаны

линейно с внутренними переменными

$$\Xi_j = -T \frac{\partial S}{\partial \xi_j} = T S_{jk} \xi_k + \dots \quad (2.23)$$

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

2.4.3 Энтропия как функция состояния

Термодинамические потенциалы, описанные в разделе 2.3, позволяют определить энтропию как функцию состояния – ещё одну потенциальную функцию. В силу соотношений (2.9) и (2.11), энтропия может быть непосредственно определена как частная производная свободной энергии или свободной энергии Гиббса по температуре

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial G}{\partial T}. \quad (2.24)$$

Первое из этих отношений, например, определяет энтропию как функцию состава, температуры, фундаментальных и внутренних переменных

$$S = S(T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, \mathbf{n}).$$

Как показано в разделе 2.4.2, записанная функция имеет наибольшее значение в равновесии, когда значения всех внутренних переменных равны нулю. Это свойство функции стремиться к наибольшему значению позволяет рассматривать энтропию как потенциальную функцию дополнительно к перечисленным в разделе 2.3 функциям.

Рассмотрим полный дифференциал энтропии, который может быть определён как

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} d\mathbf{x} - \frac{1}{T} \boldsymbol{\Xi} d\boldsymbol{\xi} + \frac{1}{T} \boldsymbol{\eta} d\mathbf{n}.$$

Здесь мы использовали обозначения для некоторых частных производных энтропии по соотношению (2.12), которое определяет (в случае, если не предполагается непосредственных воздействий на систему через фундаментальные переменные) первоисточники изменения энтропии. Соотношение (2.12), а также определения (2.16) и (2.18), позволяют нам записать полную производную энтропии в виде

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^s \Xi_j \frac{d\xi_j}{dt} + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r K_j J_j. \quad (2.25)$$

Напомним, что фундаментальные переменные предполагаются неизменными.

Последнее слагаемое в (2.22) содержит тепловые потоки и потоки веществ через границы системы; изменения веществ внутри системы контролируются внутренними переменными (см. ситуацию для систем с химическими реакциями в главе 6). Величины Ξ и K_j в (2.22) являются характеристиками системы, то есть функциями состава, температуры, фундаментальных переменных, а также внутренних переменных. Поступающий поток энтропии отличается, вообще говоря, от потока энтропии, исходящего из окружающей среды.

2.5 Химический потенциал и удельная энтальпия

Рассматривая термодинамическую систему как собрание определенного количества различных веществ, мы могли интересоваться тем, как термодинамические характеристики системы изменяются при изменениях числа частиц (молей) веществ. Можно заметить, что, согласно уравнениям (2.8) – (2.11), числа частиц (молей) n_j можно рассматривать как аргументы термодинамических характеристик, что восходит к Гиббсу (Gibbs, 1875) и его последователям (см., например, Ландау и Лифшиц, 1976, § 24). Величины, которые описывают изменения потенциальных функций от чисел n_j , определены как полные производные термодинамических функций по числу частиц

$$\mu_\alpha^{(U)} = \frac{dU}{dn_\alpha}, \quad \mu_\alpha^{(F)} = \frac{dF}{dn_\alpha}, \quad \mu_\alpha^{(H)} = \frac{dH}{dn_\alpha}, \quad \mu_\alpha^{(G)} = \frac{dG}{dn_\alpha} \quad (2.26)$$

Полагая, что все фундаментальные и внутренние переменные не зависят от состава, соотношения (2.25) вместе с уравнениями (2.8) – (2.11) определяют две характеристических величины: химический потенциал и удельную энтальпию, соответственно,

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^{(F)} = \mu_\alpha^{(G)}, \quad h_\alpha = \mu_\alpha^{(U)} = \mu_\alpha^{(H)} = \mu_\alpha + T \frac{dS}{dn_\alpha}. \quad (2.27)$$

Напомним, что вклад единицы (моля) вещества в тепловую энергию системы был введен уравнением (1.7) и может быть определен как

$\eta_\alpha = T \frac{dS}{dn_\alpha}$, что позволяет записать

$$\eta_\alpha = h_\alpha - \mu_\alpha. \quad (2.28)$$

Таким образом, энергия, поступающая в систему с единицей вещества (введённая соотношением 1.2), может быть интерпретирована как удельная энтальпия.

2.6 Особенности термодинамических функций

С точки зрения механики, макроскопические особенности поведения системы многих частиц представляются загадочными (Prigogine, 1980). Во всяком случае, поведение термодинамической системы не сводится к каким-либо принципам механики. Действительно, в составной изолированной системе, как было описано в разделах 1.4.1 и 1.4.2, происходит выравнивание по концентрации и температуре при постоянных прочих характеристиках, что означает, что полная энергия система не контролирует полностью наблюдаемую макродинамику. Характеристикой, контролирующей описанные явления, является энтропия. Стремление термодинамической системы к равновесному состоянию описывается как стремление энтропии к максимальному значению, и связано, в конце концов, с поведением внутренних переменных, которые, предоставленные сами себе, стремятся исчезнуть. Здесь мы не говорим о флуктуациях, а о заметных внутренних переменных, которые мы называем *внутренними переменными сложности*.

Анализ поведения термодинамических систем позволяет нам определять основные термодинамические характеристики системы, среди них полная внутренняя энергия, свободная энергия и энтропия, соответственно,

$$\begin{aligned} U(S, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, \mathbf{n}) &= U(S, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s; n_1, n_2, \dots, n_k), \\ F(T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, \mathbf{n}) &= F(T, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s; n_1, n_2, \dots, n_k), \\ S(T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, \mathbf{n}) &= S(T, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s; n_1, n_2, \dots, n_k). \end{aligned} \quad (2.29)$$

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

ными соотношениями

$$F = U - TS, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad T = \frac{\partial U}{\partial S}. \quad (2.30)$$

На основании уравнения (2.20) можно утверждать, что значение энтропии системы имеет максимальное значение в состоянии равновесия. Из этого утверждения и определений характерных функций системы следует, что в этой точке равновесия, внутренняя тепловая энергия получает наибольшее значение, полная и свободная энергия минимальны относительно внутренних переменных. Эти свойства обеспечивают стабильность состояния равновесия. Стремление энтропии к наибольшему значению может быть принят как особый принцип – второй закон термодинамики. Этот принцип, при постулировании существования энтропии, как функции состояния с определенными свойствами, позволяет нам описывать явления, для примера, равенства температур и химических потенциалов в равновесии (см., например, Ландау и Лифшиц, 1976, р. 50 - 52).

В ситуациях близких к равновесию, значения внутренних переменных являются малыми, так что термодинамические функции могут быть представлены в виде разложения в ряд. Для энтропии разложение в простейшем приближении представлено выражением (2.23).

Литература

- Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. (1976) *Статистическая физика, часть 1*, изд. 3. Наука: Главная редакция физико-математической литературы, Москва. Перевод: L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 2nd ed., Pergamon, Oxford, 1969.
- Clausius R. (1865) Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. *Annalen der Physik und Chemie* 125 (7), 353 - 400.
- Gibbs J.W. (1875) On the equilibrium of heterogeneous substances. *Trans. Connecticut Acad. Arts and Sciences*, Vol. III, 1875-1878, pp. 108-248; pp. 343-524. Also: J.W. Gibbs, *Equilibrium of non-homogenous substances, 1895-1898: Collected works*, Longman Green, new York, London.
- Groot de S.R. and Mazur P. (1962) *Non-equilibrium thermodynamics*. north-Holland, Amsterdam. Перевод: С.Р. Де Гроот и П. Мазур, *Неравновесная термодинамика*. Мир, Москва, 1964.

- Feynman R.P. (1970) *The Feynman lectures on physics: The definitive and extended edition, 3 volumes*. Addison Wesley (published 2005, originally published as separate volumes in 1964 and 1966).
- Jou D. and Restuccia L. (2016) Caloric and entropic temperatures in non-equilibrium steady states. *PhysicaA*, 460 (2016) 246-253.
- Kondepudi D. and Prigogine I. (1999) *Modern thermodynamics: From heat engines to dissipative structures*, John Wiley & Sons, Chichester. Перевод: И. Пригожин, Д. Кондепуди, *Современная термодинамика: От тепловых двигателей до диссипативных структур*. Мир, Москва, 2002.
- Maugin G.A. and Muschik W. (1994) Thermodynamics with internal variables. Part I. General concepts, *J. non-Equilib. Thermodyn.* **19**, 217 - 249.
- Muschik W. (2014) Contact temperature and internal variables: A glance back, 20 years later. *J. non-Equilib. Thermodyn.* 2014; 39 (3):113-121 DOI 10.1515/jnet-2014-0016
- Pokrovskii V.N. (2005) Extended thermodynamics in a discrete-system approach, *Eur. J. Phys.* **26**, 769-781.
- Pokrovskii V.N. (2013) A derivation of the main relations of non-equilibrium thermodynamics, *Hindawi Publishing Corporation: ISRN Thermodynamics*, vol. 2013, article ID 906136, 9 p.
<http://dx.doi.org/10.1155/2013/906136>.
- Prigogine I. (1961) *Introduction to thermodynamics of irreversible processes. Second revised edition*. Interscience publishers, a division of John Wiley and Sons, new York and London. Перевод: И. Пригожин, *Введение в термодинамику необратимых процессов*, Регулярная и хаотическая динамика, Ижевск, 2001.
- Sobolev S.L. and Kudinov I.V. (2020) Extended Nonequilibrium Variables for 1D Hyperbolic Heat Conduction. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **45** (3) , 209-221.