

Глава 3

Динамика внутренних переменных

Неравновесное состояние термодинамической системы неизменно-го состава полностью определено температурой T , фундаментальными и внутренними переменными, x и ξ . Состояние системы изменяется при внешних воздействиях, которыми являются потоки тепла и веществ из окружающей среды и/или работа через фундаментальные переменные. В случае обратимых процессов, внешние влияния, полагают, являются слабыми настолько, что все внутренние переменные оказываются равными нулю, а изменения величин T и x следуют за внешними воздействиями. Чтобы описать фактическую ситуацию в общем случае, следует учитывать появление и изменение внутренних переменных, которые не зависят от внешних сил непосредственно. В качестве примера, мы можем указать на ситуацию, когда температура окружающей среды увеличивается, и тепло начинает проникать в термодинамическую систему. В этой ситуации, возникают градиенты температуры, то есть, в нашей интерпретации, внутренние переменные, и появляются внутренние процессы: система стремится к новому равновесию, но текущее состояние системы определено игрой между внешними воздействиями и внутренними процессами. Чтобы продвинуться в описании далее, наши соображения должны быть дополнены уравнениями для динамики внутренних переменных.

3.1 Внутренние переменные сложности

Для описания неравновесных состояний реальных систем необходимы, кроме фундаментальных переменных, дополнительные характеристики, называемые внутренними переменными. К числу таких величин следует отнести флуктуации термодинамических величин, которые являются внутренними переменными не поддающимися контролю (Groot и Mazur, 1962; Ландау и Лифшиц, 1976, глава 12)¹. Кроме неопределённого числа неконтролируемых внутренних переменных, система может также характеризоваться некоторыми величинами, которые играют отличительную роль при макроскопическом описании системы, например, градиенты температуры или отклонения концентрации различных веществ от значений равновесия. Такого рода переменные можно назвать *внутренними переменными сложности*; для каждой ситуации их можно перечислить $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s$, число их ограничено. В равновесной ситуации нет никаких внутренних переменных сложности, или, иначе, мы можем считать значения внутренних переменных, каковы бы они не были, равными нулям.

Значения внутренних переменных сложности $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s$ зависит от потоков веществ и тепла, протекающих через границы системы, так что сложная система является открытой системой с набором потоков, вообще говоря, энергии и веществ $J_1, J_2, \dots, J_s$. Потоки создают и поддерживают неравновесное состояние системы, которая возвращается в конечном счете к равновесию, если внешние силы исчезают.

Каждая внутренняя переменная сложности может быть представлена как сумма регулярной (усредненный в некотором роде) и случайной компонент, и уравнение динамики для внутренней переменной

¹Мы не включаем здесь в рассмотрение флуктуации в термодинамической системе (локальные отклонения плотности, температуры, концентрации веществ и прочих величин от равновесных нулевых значений), которые можно трактовать как огромное количество отличных от нуля неконтролируемых внутренних переменных. Вероятность отклонения флуктуаций от нулевого значения определяются простейшей формулой

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

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

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

где ΔS – разница между значениями энтропии в неравновесном и равновесном состояниях, так что матрица S_{ij} совпадает с матрицей в соотношении (2.23).

сложности, должно включать случайные силы. Внутренняя переменная, как любая термодинамическая величина, оказывается флуктуирующей переменной, и чтобы быть переменной сложности, эта величина не должна иметь флуктуации превышающие её значение непосредственно. Далее рассматриваются только регулярные компоненты переменных. Обсуждение случайных компонент, также так же как флуктуаций других термодинамических переменных, которые можно рассматривать, как внутренние переменные также опущено. Для расширения описания, возможно использовать математический аппарат стохастической нелинейной неравновесной термодинамики, описанной, например, Стратоновичем (Stratonovich, 1994).

3.2 Предпочтительные значения внутренних переменных

Мы предполагаем, что подобно тому, как для изолированной системы максимальное значение энтропии определяет равновесное состояние, экстремальное значение энтропии при наличии внешних воздействий определяет особые точки в пространстве состояний, которые назовём *предпочтительными точками*. Изменение энтропии системы $S(T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, \mathbf{n})$ при заданных потоках и внутренних процессах определены выражением (2.22). Полагая полное изменение энтропии равным нулю, получаем уравнение для предпочтительных точек

$$\sum_{j=1}^s \Xi_j(\boldsymbol{\xi}^\circ) \frac{d\xi_j^\circ}{dt} - \sum_{j=1}^r K_j(\boldsymbol{\xi}^\circ) J_j(t) = 0. \quad (3.1)$$

Здесь учтено то, что скорость изменения внутренних переменных в точке квазиравновесия, в силу справедливости уравнения (3.2), может быть заменена скоростью изменения предпочтительных переменных

$$\left. \frac{d\xi}{dt} \right|_{\boldsymbol{\xi}=\boldsymbol{\xi}^\circ} = \frac{d\xi^\circ}{dt}.$$

Соотношение (3.1) устанавливает соотношение между скоростью изменения внутренних переменных и потоками. Отметим, что предпочтительные значения переменных, описывающих флуктуации, всегда равны нулю, так что число предпочтительных переменных в уравнении (3.1) ограничено.

3.3 Эволюционное уравнение

Мы рассматриваем систему находящейся в неравновесном, нестационарном состоянии, и, вообще говоря, фактические значения внутренних переменных $\xi_1, \xi_2, \dots$ отличаются от предпочтительных значений. Изменение внутренних переменных $\xi_1, \xi_2, \dots$ определяется внутренними законами движения частиц термодинамической системы, причём скорость приближения внутренних переменных к предпочтительным значениям определяется отклонениями внутренних переменных от их текущих предпочтительных значений $\xi_i - \xi_i^\circ$, ($i = 1, 2, \dots$), так что уравнения для изменения внутренних переменных могут быть записаны в общей форме

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

$$i = 1, 2, \dots \quad (3.2)$$

Это уравнение описывает релаксацию внутренних переменных к предпочтительным значениям $\xi_1^\circ, \xi_2^\circ, \dots, \xi_s^\circ$, которые рассматриваются как переменные и, в свою очередь, как следует из уравнения (3.1), определяются историей приложения потоков. Правая сторона уравнения (3.2) описывает изменение переменных, согласно внутренним законам системы, внешние влияния представлены через предпочтительные значения. Знак минус введён для того, чтобы в ситуациях близких к равновесным (при $\xi_i^\circ = 0$, $i = 1, 2, \dots, s$) можно было рассматривать матрицу R_{ij} положительно определённой. Во многих случаях матрица R_{ij} действительно является положительно определённой (см. примеры в разделе 4.6), но при рассмотрении термодинамических систем с химическими реакциями и биологическими популяциями встречаются примеры (см. главы 6 и 10), когда матрица R_{ij} не является положительно определённой.

Матрица в правой части уравнения (3.2) может быть разложена в ряд по степеням внутренних переменных, так что уравнение эволюции может быть упрощено. Можно вообразить, что такая комбинация (преобразование) переменных может быть выбрана, что редуцированное уравнение (3.2) приобретает форму уравнений релаксации для каждой внутренней переменной

$$\frac{d(\xi_i - \xi_i^\circ)}{dt} = -\frac{1}{\tau_i} (\xi_i - \xi_i^\circ), \quad i = 1, 2, \dots, \quad (3.3)$$

где $\tau_i = \tau_i(T, x_1, x_2, \dots, x_n) > 0$ - время релаксации соответствующей переменной. Изменяясь по внутренним законам движения, возбуждён-

ные внутренние переменные стремятся к предпочтительному значению ξ_i° .

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

3.4 Потоки и предпочтительные значения

Соотношения (3.1) и (3.2) являются основными уравнениями, определяющими совместно внутреннюю динамику предпочтительных и фактических внутренних переменных при задании внешних потоков. При подстановке уравнений (3.2) в соотношение (3.1) находим

$$\sum_{i=1}^s \Xi_i(\xi^\circ) \left[\frac{d\xi_i}{dt} + R_{ij}(\xi, \xi^\circ) (\xi_j - \xi_j^\circ) \right] - \sum_{j=1}^r K_j(\xi^\circ) J_j(t) = 0. \quad (3.4)$$

Это уравнение определяет *предпочтительные значения внутренних переменных* ξ° , соответствующих фактическим значениям внутренних переменных, других переменных и внешним потокам.

Уравнение (3.4) описывает два одновременных и независимых процесса: выведение системы из равновесия внешними силами и релаксацию внутренних переменных. Эти процессы можно рассматривать раздельно и записать два соотношения

$$\sum_{i=1}^s \Xi_i(\xi^\circ) \left[\frac{d\xi_i}{dt} + R_{ij}(\xi, \xi^\circ) \xi_j \right] = 0, \quad (3.5)$$

$$\sum_{i=1}^s \Xi_i(\xi^\circ) R_{ij}(\xi, \xi^\circ) \xi_j^\circ + \sum_{j=1}^r K_j(\xi^\circ) J_j(t) = 0. \quad (3.6)$$

Уравнение (3.6) устанавливает связь между значениями предпочтительных переменных и потоками при значениях внутренних переменных, определяемых соотношением (3.5), которое является суммой уравнений релаксации внутренних переменных к их равновесному значению $\xi_i = 0$. Предпочтительные значения внутренних переменных, соответствующие фактическим значениям других переменных и внешним воздействиям, определены, очевидно, историей появления внешних влияний.

3.5 Стационарный случай

Очевидно, что, в общем случае записанное уравнение (3.6) не позволяет однозначно выразить предпочтительные значения через потоки. Однако, ситуация не так безнадежна при рассмотрении частных случаев. Если температура и определяющие переменные системы не меняются, а внешние влияния определены постоянными потоками тепла и веществ в систему $J_1, J_2, \dots, J_s$, то можно продвинуться далее. Предполагаем, что каждый поток возбуждает одну внутреннюю переменную, так что число отличных от нуля предпочтительных переменных соответствует числу потоков, то есть $\xi_l^\circ \neq 0$ при $l = 1, 2, \dots, s$ и $\xi_l^\circ = 0$ при $l = s + 1, s + 2, \dots$, и мы можем переписать уравнение (3.6) как

$$\sum_{j=1}^s \Xi_j(\xi^\circ) [R_{ji}(\xi, \xi^\circ) \xi_i^\circ + J_j] = 0. \quad (3.7)$$

Здесь учтено, что для стационарного случая, когда энтропия системы постоянна, из уравнений (2.16) и (2.18) непосредственно следует равенство

$$K_j = \Xi_j.$$

В силу произвольности потоков, каждое из слагаемых в соотношении (3.7) равно нулю, что определяет непосредственно потоки через внутренние переменные

$$J_i = -R_{ij}(\xi, \xi^\circ) \xi_j^\circ, \quad j = 1, 2, \dots, s. \quad (3.8)$$

Это соотношение позволяет также определить внутренние переменные через потоки. Соотношения типа (3.8) устанавливаются непосредственно в эксперименте; примерами эмпирических соотношений являются соотношения (1.9) и (1.12), справедливые, конечно, только для стационарного случая в линейной аппроксимации.

При некоторых разумных предположениях о свойствах матрицы R_{jk} из уравнения (3.8) следует, что в *установившихся макросостояниях* системы стационарные значения внутренних переменных определяются температурой, определяющими переменными и внешними потоками

$$\xi_j^{(k)} = \xi_j^{(k)}(T, x_1, x_2, \dots, x_n; J_1, J_2, \dots, J_s), \quad (3.9)$$

$$j = 1, 2, \dots, s, \quad k = 1, 2, \dots, m.$$

Предполагая, что возможно несколько решений уравнений (3.8), мы снабжаем решение индексом установившегося состояния $k = 1, \dots, m$.

Число стационарных состояний m зависит от числа потоков s . При $s > 0$, могут существовать некоторые стационарные точки, отличные от равновесной точки. Число 0 резервировано для обозначения *равновесного макросостояния* системы.

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.
- 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.
- 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>.
- Stratonovich R.L. (1994) *Nonlinear Nonequilibrium Thermodynamics*, Springer Verlag, Heidelberg, 1994.