

Глава 4

Установившиеся неравновесные состояния

Хотя набор внутренних переменных является особым для каждой физической ситуации, может быть представлено общее рассмотрение установившихся неравновесных состояний. В этой главе будем рассматривать простой случай, когда состояние системы близко к равновесному, при этом будут воспроизведены результаты так называемой *неравновесной линейной термодинамики*.

4.1 Основные соотношения динамики

Установившееся неравновесное состояние системы, определенное набором фундаментальных переменных x_1, x_2, \dots, x_n и набором внутренних переменных сложности $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s$, поддерживается потоками тепла и/или веществ J_1, J_2, \dots, J_s . Предполагается, что число потоков соответствует числу внутренних переменных сложности. Существование неопределённого числа некоторых других не поддающихся контролю внутренних переменных $\xi_{s+1}, \xi_{s+2}, \dots$ должно быть также принято во внимание.

В стационарном состоянии, по определению, все термодинамические функции постоянны, внутренние переменные также постоянны, однако, мы не должны торопиться приравнивать производные термодинамических характеристик к нулям; стационарное состояние представляет состояние динамического равновесия, при котором присут-

существует внутреннее движение. Что касается внутренних переменных, существует баланс процессов возбуждения (из-за внешних сил) и релаксации внутренних переменных, и эти процессы не останавливаются в стационарном состоянии; изменение внутренних переменных вблизи предпочтительной постоянной точки может быть записано на основе уравнений (3.2) в виде

$$\frac{d\xi_i}{dt} = J_i - R_{il}(\xi_l - \xi_l^\circ) - \frac{\partial R_{ik}}{\partial \xi_l}(\xi_k - \xi_k^\circ)(\xi_l - \xi_l^\circ) + \dots, \quad i = 1, 2, \dots, s. \quad (4.1)$$

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

В установившемся состоянии значения внутренних переменных постоянны, однако это достигается балансом процессов релаксации и постоянным непрерывным возбуждением внутренних переменных внешними потоками. Следуя рассуждениям предыдущей главы, рассматриваем процессы релаксации и возбуждения в стационарной ситуации независимыми и, вместо уравнения (4.1), записываем два уравнения в простейшем приближении

$$\frac{d\xi_i}{dt} = -R_{ij}\xi_j, \quad i = 1, 2, \dots, s \quad (4.2)$$

$$J_i = -R_{ij}\xi_j^\circ, \quad i = 1, 2, \dots, s. \quad (4.3)$$

Потоки являются линейными функциями предпочтительных внутренних переменных.

Заметим, что соотношения (4.3) задаются как эмпирические соотношения, примерами которых являются соотношения (1.9) и (1.12), справедливые, конечно, только для установившегося случая в линейной аппроксимации.

4.2 Энтропия вблизи стационарного состояния

Чтобы оценить поведение термодинамической системы около стационарной точки, определим зависимость энтропии от внутренних переменных, из набора которых выделены, в рассматриваемом случае, внутренние переменные, фиксирующие стационарное состояние систе-

мы (переменные сложности). Разложение энтропии около стационарной точки начинаются с линейного члена по переменным сложности

$$\begin{aligned}
 S(\boldsymbol{\xi}) &= S(\boldsymbol{\xi}^\circ) - \sum_{j=1}^s S_j (\xi_j - \xi_j^\circ) - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} S_{ij} (\xi_i - \xi_i^\circ) (\xi_j - \xi_j^\circ) + \dots \\
 S_j &= - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_j} \right)_{T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}^\circ}, \quad j = 1, 2, \dots, s, \\
 S_{ij} &= - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_{T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}^\circ} \quad i, j = 1, 2, \dots
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

В разложении также учтено, что, кроме выделенных внутренних переменных существует множество внутренних переменных с номерами $s+1, s+2, \dots$, которые описывают отклонение системы от стационарного состояния. Матрицы S_j и S_{lk} вычисляется не в равновесной, как в выражении (2.23), а в стационарной точке и зависят только от набора фиксированных внутренних переменных.

Как функция переменных сложности, энтропия не имеет особенностей, которые бы позволяли как-то характеризовать стационарные состояния. Если выделенные переменные (переменные сложности) фиксированы, энтропия системы является функцией всех остальных возможных внутренних переменных, и разложение (4.4) сводится к виду

$$\begin{aligned}
 S(\boldsymbol{\xi}) &= S(\boldsymbol{\xi}^\circ) - \frac{1}{2} \sum_{i,j=s+1}^{\infty} S_{ij} \xi_i \xi_j + \dots, \\
 S_{ij} &= - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_{T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}^\circ} \quad i, j = s+1, s+2, \dots
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Известно, что стационарные состояния термодинамической системы, близкие к равновесному состоянию, оказываются устойчивыми, что позволяет утверждать, что зависящая от набора фиксированных внутренних переменных матрица $S_{lk}(\xi_1^\circ, \xi_2^\circ, \dots, \xi_s^\circ)$ в выражении (4.5) является положительно определённой. Можно также утверждать, что энтропия, как функция внутренних переменных в фиксированном стационарном состоянии имеет максимум по отношению ко всем внутренним переменным, кроме тех, что определяют стационарное состояние. В далёкой от равновесия стационарной точке свойства матрицы S_{lk} остаются неопределёнными.

Соотношение (4.4) позволяет нам записать выражение для термодинамических сил в точке около стационарного состояния. В линейном

приближении величины содержат постоянное слагаемое

$$\Xi_j(\boldsymbol{\xi}) = -T \frac{\partial S}{\partial \xi_j} = \Xi_j(\boldsymbol{\xi}^\circ) + T S_{jl} (\xi_l - \xi_l^\circ) + \dots, \quad j = 1, 2, \dots, s. \quad (4.6)$$

В ситуациях близких к состоянию равновесия, в самом простом приближении, термодинамические силы связаны линейно с внутренними переменными

$$\Xi_j = -T \frac{\partial S}{\partial \xi_j} = T S_{jk} \xi_k \dots$$

Напомним, что, в состоянии равновесия, значения внутренних переменных, как полагаем, являются полями, и термодинамические силы Ξ_j исчезают.

4.3 Производство энтропии

В стационарном неравновесном состоянии значения температуры и всех определяющих переменных термодинамической системы постоянны. Значения термодинамических функций системы, в том числе энтропии, также постоянны, однако при этом наблюдается производство энтропии внутри системы, что компенсируется уменьшением энтропии в системе из-за обмена вещества и тепла между системой и окружением

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt}. \quad (4.7)$$

Производство энтропии определяется соотношением (2.18), позволяющее с помощью соотношений (4.1) и (4.6) записать разложение величины около стационарной точки

$$\begin{aligned} \frac{d_i S}{dt} = & -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^s \Xi_j J_j + \frac{1}{T} \sum_{j,l=1}^s (-T S_{jl} J_j + \Xi_j R_{jl}) (\xi_l - \xi_l^\circ) \\ & + \sum_{j,k,l=1}^s \left(S_{jk} R_{jl} + \Xi_j \frac{\partial R_{jk}}{\partial \xi_l} \right) (\xi_k - \xi_k^\circ) (\xi_l - \xi_l^\circ) \\ & + \sum_{j,k,l=s+1}^{\infty} S_{jk} R_{jl} \xi_k \xi_l + \dots \end{aligned} \quad (4.8)$$

Значения термодинамической силы и всех матриц определены в рассматриваемой стационарной точке $\xi_1^\circ, \xi_2^\circ, \dots, \xi_s^\circ$.

В самом простом приближении, в стационарной точке, при малом отклонении системы от равновесия, когда $\xi_j \approx \xi_j^\circ$, выражение для производства энтропии можно записать в виде

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^r \Xi_j J_j. \quad (4.9)$$

Обратим внимание, что это выражение представляет производство энтропии в обычной форме как суммы произведений потоков и термодинамических сил. Знак 'минус' в выражении (4.10) обычно опускается, хотя он необходим, поскольку знаки потоков всегда противоположны знакам сил (внутренних переменных).

Уравнение (4.10) рассматривают как одно из основных утверждений неравновесной термодинамики (Prigogine, 1961; Groot и Mazur, 1962; Maugin и Muschik, 1994; Kondepudi и Prigogine, 1999; Jou и другие, 2001). Отметим, что это уравнение справедливо только для установившихся ситуаций и при малых отклонениях от равновесных состояний и потому не может быть положено в основание неравновесной термодинамики.

Сравнение уравнений (2.16) и (4.10) для стационарных случаев, когда отношение (4.8) справедливо, определяет, что величина K_j в уравнении (2.16) совпадает с термодинамической силой,

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

4.4 О критерии устойчивости стационарных состояний

Выражение для производства энтропии (4.9) демонстрирует, что по отношению к выделенным внутренним переменным не существует каких-либо особенностей функции в стационарной точке. Однако, в стационарной точке переменные сложности можно считать фиксированными ($\xi_l = \xi_l^\circ$, $l = 1, 2, \dots, s$), в этом случае некоторые слагаемые в выражении (4.9) исчезают, и производство энтропии определяется теперь членами разложения второго порядка по всем внутренним переменным, исключая переменные сложности,

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^s \Xi_j J_j + \sum_{j,k,l=s+1}^{\infty} S_{jk} R_{jl} \xi_k \xi_l + \dots \quad (4.10)$$

Матрицы R_{jk} и S_{lk} зависят от стационарных значений внутренних переменных ξ_j° ($j = 1, 2, \dots$). Поведение производства энтропии около стационарной точки определено теперь слагаемыми второго порядка относительно всех внутренних переменных, за исключением переменных сложности. Коэффициенты разложения являются произведением двух матриц R_{jk} и S_{lk} , которые были введены уравнениями (3.2) и (4.4) как положительно-определенные матрицы в состояниях близких к равновесию. Матрицы вычислены в стационарной точке и зависят, кроме температуры и фундаментальных переменных, от внутренних переменных сложности.

Если комбинация $R_{jk}S_{lk}$ положительно-определена, установившаяся точка устойчива, то есть, возбужденные внутренние переменные, предоставленные сами себе, стремятся к некоторым постоянным значениям, так что система стремится к ближайшей установившейся точке. В равновесной точке ($\xi_l^\circ = 0$, $l = 1, 2, \dots, s$) производство энтропии имеет минимум, поскольку слагаемое второго порядка содержит произведение двух положительно-определенных матриц и является положительно-определенной квадратичной формой, так что производство энтропии имеет минимум. В силу непрерывности компонент матриц R_{jk} и S_{lk} , как функций фиксированных внутренних переменных, ситуация сохраняется и для стационарных точек вблизи равновесного состояния, что подтверждает справедливость принципа минимума производства энтропии Пригожина для равновесной точки и её окрестностей (Prigogine, 1961; Kondepudi и Prigogine, 1999). В точках далёких от равновесной точки матрицы R_{jk} и S_{lk} не обязательно являются положительно определёнными. Более того, утверждается, что устойчивость стационарных состояний в точках, далёких от равновесия, характеризуется максимумом производства энтропии (Hackl и Fischer, 2008; Kleidon 2009).

Производство энтропии может рассматриваться в качестве характеристической функции для стационарных состояний, причем устойчивость связана с наличием экстремума производства энтропии.

4.5 Термодинамические силы и потоки

Выражения для производства энтропии (2.16) и (4.10) могут быть переписаны с помощью соотношения (4.3) и выражения для термоди-

намической силы (4.7) в другом виде как

$$\frac{1}{T} \sum_{j,k=1}^s \Xi_j R_{jk} \xi_k = - \sum_{j,k=1}^s S_{jk} \xi_k J_j. \quad (4.11)$$

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

$$\frac{1}{T} \sum_{j=1}^s \Xi_j R_{jk} = - \sum_{j=1}^s S_{jk} J_j. \quad (4.12)$$

или

$$J_i = -L_{ik} \Xi_k, \quad L_{ik} = \frac{1}{T} R_{il} S_{lk}^{-1} \quad (4.13)$$

При рассмотрении линейного приближения матрицы R_{jk} и S_{lk} являются постоянными, и положительно-определенными, в силу чего матрица L является постоянной и положительно-определенной. При рассмотрении более общего случая матрицы R_{jk} и S_{lk} и, соответственно, матрицу L следует считать функциями внутренних переменных.

Соотношения между потоками и термодинамическими силами в линейной аппроксимации являются фундаментальными соотношениями неравновесной термодинамики (Prigogine, 1961; Groot and Mazur, 1962; Landau and Lifshitz, 1986; Maugin and Muschik, 1994; Kondepudi and Prigogine, 1999; Jou et al, 2001). Мы продемонстрировали, что эти соотношения являются следствием основных принципов термодинамики и справедливы при выполнении двух условий: во-первых, малости отклонений от равновесного состояния и, во-вторых, стационарности процесса.

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

$$L_{ij} = \pm L_{ji}. \quad (4.14)$$

Из представления (4.13) матрицы L это утверждение, на которое обычно ссылаются как на *принцип Онзагера*, не очевидно. Для доказательства обращаются к другим принципам и некоторым предположениям, рассмотренным в следующем разделе.

4.5.1 Симметрия кинетических коэффициентов

Ландау и Лифшиц (1976, стр.398) приводят доказательство симметрии кинетических коэффициентов, основанное на свойстве инва-

риантности корреляций флуктуаций различных величин относительно обращения времени, что справедливо для равновесных ситуаций (Prigogine, 1961; Groot and Mazur, 1962; Landau and Lifshitz, 1986; Maugin and Muschik, 1994; Kondepudi and Prigogine, 1999; Jou et al, 2001). Интересуясь стационарными состояниями, можно рассмотреть флуктуации внутренних переменных относительно их стационарных значений и предположить, что временные корреляции флуктуационных отклонений внутренних переменных также инвариантны относительно обращения времени. Иначе говоря, для корреляций различных величин можно записать соотношение

$$\langle (\xi_i - \xi_i^\circ)_t (\xi_k - \xi_k^\circ)_0 \rangle = \pm \langle (\xi_k - \xi_k^\circ)_t (\xi_i - \xi_i^\circ)_0 \rangle. \quad (4.15)$$

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

Далее мы можем воспользоваться уравнением эволюции (3.2), которое, с использованием выражения для термодинамической силы (4.6) и определения матрицы кинетических коэффициентов (4.13), может быть представлено в виде

$$\frac{d(\xi_i - \xi_i^\circ)}{dt} = -L_{il} (\Xi_l(\boldsymbol{\xi}) - \Xi_l(\boldsymbol{\xi}^\circ)). \quad (4.16)$$

Это уравнение позволяет, после дифференцирования соотношения (4.15), записать

$$L_{il} \langle (\Xi_l(\boldsymbol{\xi}) - \Xi_l(\boldsymbol{\xi}^\circ)) (\xi_k - \xi_k^\circ)_0 \rangle = \pm L_{kl} \langle (\Xi_l(\boldsymbol{\xi}) - \Xi_l(\boldsymbol{\xi}^\circ)) (\xi_i - \xi_i^\circ)_0 \rangle. \quad (4.17)$$

В силу предполагаемой независимости отклонений различных переменных от стационарных значений, из записанного выше уравнения следует искомое соотношение (4.14). Распространение принципа инвариантности корреляций относительно обращения времени на стационарные ситуации позволяет обосновать принцип симметрии кинетических коэффициентов.

4.6 Простейшие ситуации

Для иллюстрации, следуя работам автора (Pokrovskii, 2005, 2013), рассмотрим некоторые простые системы в установившихся неравновесных ситуациях, предполагая, что системы не совершают работы через фундаментальные переменные. Чтобы вычислить энтропию системы как функцию внутренних переменных сложности, рассматриваем две составляющих изменения энтропии: изменение энтропии как

следствие внешних потоков и внутреннее производство энтропии, которые, согласно уравнениям (2.15) и (2.18), могут быть записаны, соответственно, как

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt} + \sum_{\alpha} \eta_{\alpha} \frac{dc_{\alpha}}{dt} \right), \quad \frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_k \frac{1}{\tau_k} \Xi_k \xi_k. \quad (4.18)$$

Напомним, что потоки тепла и веществ в систему рассматриваются как постоянные; η_{α} – поток энергии, приводящий к изменению удельной энтропии.

При заданных постоянных потоках, состояние системы неизменно, хотя и существует обмен тепла и веществ со средой, и можно полагать, что система находится в устойчивом состоянии. Этот случай может быть сравнен с ситуацией равновесия и может быть обозначен как ситуация квази-равновесия.

4.6.1 Поток тепла

Когда две системы с различными температурами сведены вместе, возникает поток тепла от одной системы в другой. Количество тепла ΔQ , которое получено одной из систем через его поверхность, первоначально не распространено однородно, температуры отличны в различных точках системы, и следует использовать внутренние переменные, чтобы характеризовать состояние системы.

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

$$J = \frac{1}{\Delta y \Delta z} \frac{\Delta Q}{\Delta t}, \quad \nabla_x T = \frac{\Delta T}{\Delta x}. \quad (4.19)$$

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

$$J = -\lambda \nabla_x T, \quad (4.20)$$

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

Без внешних влияний градиент температуры всегда стремится уменьшиться, и изменения градиента, при справедливости уравнения (4.20),

определяется уравнением

$$\frac{\partial \nabla T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \nabla T}{\partial x \partial x}, \quad (4.21)$$

которое может быть переписано как

$$\frac{d \nabla T(x)}{dt} = -\lambda [\nabla T(x - \Delta x) - 2 \nabla T(x) + \nabla T(x + \Delta x)]. \quad (4.22)$$

Это означает, что скорость релаксации температурного градиента в некоторой точке зависит от температурных градиентов не только в этой точке, но и в других точках системы. Однако в этом случае могут быть введены нормальные моды, которые релаксируют независимо друг от друга.

Мы упрощаем ситуацию и рассматриваем уравнение релаксации для градиента температуры в форме

$$\frac{d \nabla_x T}{dt} = -\frac{1}{\tau} \nabla_x T, \quad (4.23)$$

где $\tau \sim \lambda^{-1}$ – время релаксации градиента температуры $\nabla_x T$, который, по предположению, является единственной внутренней переменной.

Мы рассматриваем установившуюся ситуацию, и поток тепла, определённый соотношениями (4.19) и (4.20), согласно первому уравнению из соотношений (4.18), определяет изменение энтропии

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{\Delta x} \left(\frac{J}{T} - \frac{J}{T + \Delta T} \right) \approx \frac{J}{T^2} \nabla_x T \quad (4.24)$$

В условиях стационарности, когда термодинамическое состояние рассматриваемого объема не меняется, приходящий поток энтропии (4.24) компенсируется внутренним производством энтропии

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt} = \frac{\lambda}{T^2} (\nabla_x T)^2. \quad (4.25)$$

Можно видеть, что градиент температуры $\nabla_x T$ есть источник постоянного внутреннего производства энтропии, которое, согласно второму уравнению из (4.18), может быть также представлено как

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \frac{1}{\tau} \Xi \xi, \quad \xi = \nabla_x T, \quad (4.26)$$

где τ – время релаксации внутренней переменной, которая является температурным градиентом в этом случае. Теперь мы можем сравнить отношение (4.25) и (4.26), чтобы определить термодинамическую силу

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

В конечном счете, формула (2.20) даёт нам известный (Jou et al, 2001) результат для энтропии системы

$$S - S_0 = -\frac{1}{T} \int_0^{\nabla_x T} \Xi d\xi = -\frac{\lambda\tau}{2T^2} (\nabla_x T)^2. \quad (4.27)$$

4.6.2 Диффузия

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

$$J = \frac{1}{\Delta y \Delta z} \frac{\Delta m}{\Delta t} = -D \nabla_x c, \quad (4.28)$$

проходящего вдоль оси x вследствие градиента концентрации

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

Согласно первому уравнению из набора (4.18), поток вещества сопровождается изменением энтропии в рассматриваемом объёме

$$\frac{d_e S}{dt} = -\frac{J}{T} \frac{\eta(c + \Delta c) - \eta(c)}{\Delta x} = -\frac{J}{T} \frac{\partial \eta}{\partial c} \nabla_x c.$$

Поток веществ связан с потоком энергии, который вносит вклад в химический потенциал μ и удельную тепловую энергию η ; эти величины являются, соответственно, возрастающей и убывающей функцией концентрации системы (см. раздел 1.4.2).

С учетом уравнение (4.28) изменение энтропии записывается в виде

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{D}{T} \frac{\partial \eta}{\partial c} (\nabla_x c)^2. \quad (4.29)$$

В установившейся ситуации уменьшение энтропии из-за потоков компенсируется внутренним производством энтропии

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt} = -\frac{D}{T} \frac{\partial \eta}{\partial c} (\nabla_x c)^2. \quad (4.30)$$

Можно видеть, что постоянное внутреннее производство энтропии связано с градиентом концентрации $\nabla_x c$.

Дальнейшие рассуждения подобны рассуждениям в предыдущем разделе, так что можно определить термодинамическую силу

$$\Xi = -\frac{\tau}{D} \frac{\partial \eta}{\partial c} \nabla_x c,$$

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

$$S - S_0 = \frac{\tau}{2TD} \frac{\partial \eta}{\partial c} (\nabla_x c)^2 \leq 0. \quad (4.31)$$

Напомним, что в соответствии с результатами раздела 1.4.2,

$$\frac{\partial \eta}{\partial c} \leq 0,$$

так что энтропия неравновесной системы меньше равновесного значения.

4.6.3 Перекрестные эффекты

Мы продолжаем рассматривать часть вещества в маленьком объеме $\Delta x \Delta y \Delta z$ как термодинамическую систему. В дополнение к случаям, когда стационарное состояние поддерживается потоками тепла и частиц отдельно, рассмотрим одновременное действие этих факторов. Мы можем предположить, что потоки тепла и вещества проходят вдоль оси x , так что

$$J_T = \frac{1}{\Delta y \Delta z} \frac{\Delta Q}{\Delta t}, \quad J_C = \frac{1}{\Delta y \Delta z} \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

Потоки тепла и вещества вносят независимые вклады в энтропию объема. Поток тепла, согласно уравнению (4.18), определяет изменение плотности энтропии в объеме

$$\frac{d_{\text{heat}} S}{dt} = \frac{1}{\Delta x} \left(\frac{J_T}{T} - \frac{J_T}{T + \Delta T} \right) \approx \frac{J_T}{T^2} \nabla_x T. \quad (4.32)$$

При изменении концентрации каждая единица массы вещества приводит к изменению удельной энтропии $\eta(c)$, зависящей от концентрации c , так что изменение плотности энтропии из-за потока вещества определяется как

$$\frac{d_{\text{subs}} S}{dt} = -\frac{J_C}{T} \frac{\eta(c + \Delta c) - \eta(c)}{\Delta x} \approx -\frac{J_C}{T} \frac{\partial \eta}{\partial c} \nabla_x c. \quad (4.33)$$

Удобно ввести специальные символы для градиентов температуры и концентрации, которые, можно считать, являются внутренними переменными сложности

$$\xi_T = \nabla_x T = \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad \xi_C = \nabla_x c = \frac{\Delta c}{\Delta x}.$$

Таким образом, изменение плотности энтропии, из-за внешних потоков тепла и вещества, может быть написано следующим образом

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{J_T}{T^2} \xi_T - \frac{J_C}{T} \frac{\partial \eta}{\partial c} \xi_C. \quad (4.34)$$

Потоки и градиенты связаны друг с другом локально. Известно (Prigogine, 1961; Groot и Mazur, 1962; Maugin и Muschik, 1994; Kondrupi и Prigogine, 1999; Жоу и другие, 2001; Ландау и Лифшиц, 1986, стр. 323), как эмпирический факт, что, при одновременном присутствии тепловых градиентов и градиентов концентрации, ξ_T и ξ_C , наблюдаются взаимные эффекты: градиент температуры вызывает поток вещества и, наоборот, градиент концентрации вызывает поток тепла, так что, согласно уравнению (4.3), мы записываем систему линейных уравнений, соединяющих потоки и градиенты для рассмотренной системы в стационарном случае

$$\begin{aligned} J_T &= -R_{TT} \xi_T - R_{TC} \xi_C, \\ J_C &= -R_{CT} \xi_T - R_{CC} \xi_C. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Потоки тепла и вещества определяют изменение энтропии (4.34), которое компенсируется внутренним производством энтропии, представленным, согласно уравнениям (4.10), в виде

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} [(R_{TT} \xi_T + R_{TC} \xi_C) \Xi_T + (R_{CT} \xi_T + R_{CC} \xi_C) \Xi_C]. \quad (4.36)$$

В установившейся ситуации, термодинамическое состояние системы не меняется, так что, принимая соотношение (4.34) во внимание, находим другое выражение для производства энтропии

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{J_T}{T^2} \xi_T + \frac{J_C}{T} \frac{\partial \eta}{\partial c} \xi_C. \quad (4.37)$$

Сравнивая уравнения (4.36) и (4.37), находим соотношения между потоками и термодинамическими силами для стационарного случая

$$\begin{aligned} J_T &= -T (R_{TT} \Xi_T + R_{CT} \Xi_C), \\ J_C &= \left(\frac{\partial \eta}{\partial c} \right)^{-1} (R_{TC} \Xi_T + R_{CC} \Xi_C). \end{aligned} \quad (4.38)$$

Термодинамические силы Ξ_T и Ξ_C , как функции переменных сложности, могут быть найдены из уравнений, которые следуют из уравнений (4.35) и (4.38)

$$\begin{aligned} R_{TT} \Xi_T + R_{CT} \Xi_C &= \frac{1}{T} (R_{TT} \xi_T + R_{TC} \xi_C) \\ R_{TC} \Xi_T + R_{CC} \Xi_C &= -\frac{\partial \eta}{\partial c} (R_{CT} \xi_T + R_{CC} \xi_C) \end{aligned} \quad (4.39)$$

При решении уравнений (4.39) используем условие симметрии кинетических коэффициентов (4.14), которое для рассматриваемого случая имеет вид

$$\frac{1}{T} R_{TC} = -\frac{\partial \eta}{\partial c} R_{CT} \quad (4.40)$$

и, в конце концов, находим

$$\Xi_T = \frac{1}{T} \xi_T, \quad \Xi_C = -\frac{\partial \eta}{\partial c} \xi_C \quad (4.41)$$

Энтропия системы определяется общей формулой (2.20), которая в рассматриваемом случае позволяет вычислить энтропию системы как

$$S - S_0 = -\frac{1}{T} \int_0^{\nabla_x T} \int_0^{\nabla_x c} (\Xi_T d\xi_T + \Xi_C d\xi_C). \quad (4.42)$$

При этом обнаруживается, что условием интегрирования приведенного выражения оказывается соотношение (4.40), при выполнении которого энтропия как функция внутренних переменных существует и имеет вид

$$S - S_0 = -\frac{1}{2T} \left(\frac{1}{T} (\nabla_x T)^2 - \frac{\partial \eta}{\partial c} (\nabla_x c)^2 \right). \quad (4.43)$$

Замечательно, что условие интегрируемости оказывается эквивалентным соотношению Онзагера, то есть равенству недиагональных компонент матрицы в уравнениях (4.38).

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.
- Jou D., Casas-Vázquez J. and Lebon G. (2001) *Extended irreversible thermodynamics, third edition*, Springer Verlag, Berlin. Перевод: Д. Жоу, Х. Касас-Баскес, Дж. Лебон, *Расширенная необратимая термодинамика, Регулярная и хаотическая динамика*, Москва-Ижевск, 2006.
- Hackl K. and Fischer F. D. (2008) On the relation between the principle of maximum dissipation and inelastic evolution given by dissipation potentials, *Proc. R. Soc. A*, 464, 117-132.
- Kleidon A. (2009) Nonequilibrium thermodynamics and maximum entropy production in the Earth system. Applications and implications, *Naturwissenschaften*, 96, 653-677.
- 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.
- 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.