

И.Ф. Бахарева

Нелинейная неравновесная термодинамика

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 53
ББК 22.3
И11

И11 **И.Ф. Бахарева**
Нелинейная неравновесная термодинамика / И.Ф. Бахарева – М.: Книга
по Требованию, 2013. – 140 с.

ISBN 978-5-458-28924-5

В книге дано изложение разработанного автором варианта нелинейной неравновесной термодинамики. Основные положения теории проиллюстрированы на задачах химической кинетики, а также на примерах теплопроводности, диффузии, всякой жидкости.

ISBN 978-5-458-28924-5

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

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 ΔS 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-Глансдорфа. 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 обоснованны. 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 общезначимости, 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 общности физических принципов, 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

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

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 (ΔS — 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 (А) имеют структуру уравнений Лагранжа для диссипативных систем с аналогом функции Лагранжа — ΔS . 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 ΔS (и соответственно для возникновения энтропии) в случае одновременного протекания нескольких различных процессов.

Принятая нами форма выражения величины ΔS 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 ΔS .

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 Дяргаты [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, примыкающей 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 Глансдорфа.

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 $A(\langle x \rangle) = \langle x \rangle$ совпадает с нелинейными макроскопическими динамическими уравнениями. В результате можно сформулировать вариационный принцип для нелинейных процессов, являющийся обобщением общего вариационного принципа, в котором функция Лагранжа $L = -\Delta S_n$ стремится к величине ΔS при малых отклонениях от равновесия. При этом величина ΔS_n 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^n в виде $X_i^n = \partial(\Delta S_n)/\partial x_i$ можно представить нелинейные кинетические уравнения в виде: $\dot{x}_i = \sum_k L_{ik} X_k^n$, где $[L_{ik}]$ — матрица феноменологических коэффициентов, входящих в линейные уравнения Онсагера (A). На этом пути удается 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.