

лами равновесной термодинамики с добавлениями к ним слагаемого, соответствующего работе возвращения системы к равновесному состоянию:

$$\begin{aligned} du &= Tds + \frac{1}{\rho^2} p d\rho - \psi d\xi, \\ df &= -SdT + \frac{p}{\rho^2} d\rho - \psi d\xi, \\ dh &= Tds + \frac{1}{\rho} dp - \psi d\xi, \\ dg &= -sdT + \frac{1}{\rho} dp - \psi d\xi. \end{aligned} \tag{VIII.5.1}$$

В выражениях (VIII.5.1) полные дифференциалы термодинамических потенциалов относятся к неравновесным процессам изменения независимых переменных. Они содержат произведения обобщенных сил на приращения обобщенных координат. Добавочный член $-\psi d\xi$ представляет собой произведение обобщенной релаксационной силы ψ на приращение релаксационной обобщенной координаты. Физический смысл ψ состоит в том, что эта сила численно равна работе, которую должна совершить система, чтобы возвратиться в равновесное состояние (параметр ξ имеет нулевую размерность). Отсюда следует, что релаксационная сила равна нулю, если $\xi = \xi^{(l)}$ (система находится в состоянии статистического равновесия).

В зависимости от того, какие переменные приняты независимыми, релаксационная сила ψ выражается производной от соответствующего термодинамического потенциала по параметру ξ :

$$\begin{aligned} \psi(s, \rho, \xi) &= -\left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{s, \rho}, \\ \psi(T, \rho, \xi) &= -\left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_{T, \rho}, \\ \psi(s, p, \xi) &= -\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{s, p}, \\ \psi(T, p, \xi) &= -\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T, p}. \end{aligned} \tag{VIII.5.2}$$

Так как при $\xi = \xi^{(l)}$ релаксационная сила равна нулю, то из (VIII.5.2) следует, что равновесные состояния соответствуют минимуму термодинамических потенциалов.

§ VIII.6. УРАВНЕНИЕ РЕЛАКСАЦИИ

Процессы восстановления статистического равновесия определяются движением отдельных атомов и молекул, а не перемещением больших масс вещества. Поэтому эти процессы безынерционны и, следовательно, релаксационная сила ψ пропорциональна скорости изменения $\dot{\xi}$:

$$\psi = \frac{1}{B} \dot{\xi}. \tag{VIII.6.1}$$

В дальнейшем изложение будем вести, используя понятия обобщенных сил X и Y и обобщенных координат x и y . В этой форме обозначим любой из термодинамических потенциалов символом обобщенного термодинамического потенциала $L(x, y, \zeta)$ так, что формулы (VIII.5.1) запишем в виде одной—применительно к обобщенным термодинамическим величинам

$$dL(x, y, \zeta) = -Xdx - Ydy - \Psi d\zeta,$$

$$\text{где } X = -\left(\frac{dL}{dx}\right)_{y, \zeta}; \quad Y = -\left(\frac{dL}{dy}\right)_{x, \zeta}; \quad \Psi = -\left(\frac{dL}{d\zeta}\right)_{x, y}$$

— обобщенные силы; x, y и ζ — обобщенные координаты.

Для облегчения изучения материала приводим табл. VIII.6.1 значений обобщенных величин и обобщенного термодинамического потенциала для простой термодинамической системы.

Таблица VIII 6.1.

Обобщенные величины	Обобщенные величины простой термодинамической системы в (VIII. 5.1)			
x	s	T	s	T
y	ρ	ρ	ρ	ρ
ζ	ζ	ζ	ζ	ζ
$-X$	T	$-s$	T	$-s$
$-Y$	p/ρ^2	p/ρ^2	$1/\rho$	$-1/\rho$
Ψ	ψ	ψ	ψ	ψ
L	$u(s, \rho, \zeta)$	$f(T, \rho, \zeta)$	$h(s, p, \zeta)$	$g(T, p, \zeta)$

Разложим релаксационную силу в ряд Тейлора по обобщенным координатам и ограничимся линейными членами:

$$\Psi = \Psi^{(l)} + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)_{\zeta, y}^{(l)} dx + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial y}\right)_{\zeta, x}^{(l)} dy + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial\zeta}\right)_{x, y}^{(l)} d\zeta.$$

Имея в виду, что равновесное значение $\Psi^{(l)} = 0$, получаем

$$\Psi = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)_{y, \zeta}^{(l)} dx + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial y}\right)_{x, \zeta}^{(l)} dy + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial\zeta}\right)_{x, y}^{(l)} d\zeta. \quad (\text{VIII.6.2})$$

Для равновесных процессов $\Psi = 0$, поэтому

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\zeta}\right)_{x, y}^{(l)} \left[\frac{(\partial\Psi/\partial x)_{y, \zeta}^{(l)} dx + (\partial\Psi/\partial y)_{x, \zeta}^{(l)} dy}{(\partial\Psi/\partial\zeta)_{x, y}^{(l)}} + \delta\zeta^{(l)} \right] = 0.$$

Отсюда изменение $\delta\zeta^{(l)}$ при равновесных процессах равно

$$\delta\zeta^{(l)} = - \frac{(\partial\Psi/\partial x)_{y, \zeta}^{(l)} dx + (\partial\Psi/\partial y)_{x, \zeta}^{(l)} dy}{(\partial\Psi/\partial\zeta)_{x, y}^{(l)}}. \quad (\text{VIII.6.3})$$

Учитывая (VIII.6.2), получаем формулу линейного приближения для релаксационной силы:

$$\Psi = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial\zeta}\right)_{x, y}^{(l)} (\delta\zeta - \delta\zeta^{(l)}). \quad (\text{VIII.6.4})$$

Используя (VIII.6.4), преобразуем уравнение релаксации (VIII.6.1) в линейном приближении:

$$\dot{\zeta} = b \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \zeta} \right)_{x, y}^{(l)} (\delta \zeta - \delta \zeta^{(l)}). \quad (\text{VIII.6.5})$$

Если система находится в состоянии нарушенного равновесия, то согласно второму закону термодинамики внутри системы развиваются процессы, в результате которых система возвращается в равновесное состояние. Поэтому производная $(\partial \Psi / \partial \zeta)_{x, y}^{(l)}$ отрицательна, т. е. $b (\partial \Psi / \partial \zeta)_{x, y} = -1/\tau_{x, y}$. Таким образом,

$$\dot{\zeta} = -\frac{1}{\tau_{x, y}} (\delta \zeta - \delta \zeta^{(l)}), \quad (\text{VIII.6.6})$$

где

$$\tau_{x, y} = \frac{1}{-(\partial \Psi / \partial \zeta)_{x, y} b} = \frac{1}{(\partial^2 L / \partial \zeta^2)_{x, y} b}, \quad (\text{VIII.6.7})$$

$\tau_{x, y}$ — величина, имеющая размерность времени.

Если параметры x и y не изменяются, то не изменяется значение $\delta \zeta^{(l)}$, поэтому можно записать $\dot{\zeta} = \frac{d}{dt} (\delta \zeta - \delta \zeta^{(l)})$ в виде $\dot{\zeta} = \delta (\delta \zeta - \delta \zeta^{(l)}) / \tau_{x, y}$ и уравнение (VIII.6.6) имеет решение

$$\delta \zeta - \delta \zeta^{(l)} = A e^{-\frac{t}{\tau_{x, y}}}, \quad (\text{VIII.6.8})$$

где $\tau_{x, y}$ — интервал времени, необходимый для того, чтобы отклонение $\delta \zeta$ от равновесного значения $\delta \zeta^{(l)}$ уменьшилось в e раз.

В зависимости от того, какие выбраны обобщенные координаты, время $\tau_{x, y}$ имеет различные названия: $\tau_{p, s} = \tau$ — время релаксации при изохорическом и адиабатическом процессах, или адиабатическое время расслабления; $\tau_{p, T} = \tau'$ — время релаксации при изотермическом и изохорическом процессах, или изотермическое время расслабления; $\tau_{p, s} = r$ — время ретардации при изобарическом и адиабатическом процессах, или адиабатическое время задержки; $\tau_{p, T} = r'$ — время ретардации при изотермическом процессе, или изотермическое время задержки. Наряду с этим часто используют обратные величины времен релаксации и ретардации. В этом случае $\omega_0 = 1/\tau$ и $\omega'_0 = 1/\tau'$ называют частотами релаксации при адиабатическом и изотермическом процессах; $f_0 = 1/r$ и $f'_0 = 1/r'$ — частотами ретардации при адиабатическом и изотермическом процессах.

Частоты релаксации и ретардации в общем виде определяют формулами:

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \frac{1}{a} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \zeta^2} \right)_{p, s}, & \omega'_0 &= \frac{1}{a} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} \right)_{p, T}, \\ \nu_0 &= \frac{1}{a} \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial \zeta^2} \right)_{p, s}, & \nu'_0 &= \frac{1}{a} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \zeta^2} \right)_{p, T}. \end{aligned} \quad (\text{VIII.6.9})$$

В общем случае четыре времени отставания τ , τ' , r и r' не совпадают. Между частотами (VIII.6.9) существует связь, которую можно получить, если провести в указанных формулах соответствующую замену переменных [15]. При этом можно получить следующие

соотношения:

$$\omega_0 = \frac{c_v^{(0)}}{c_v^{(\infty)}} \frac{K_s^{(\infty)}}{K_s^{(0)}} \omega_0, \quad v_0 = \frac{K_s^{(\infty)}}{K_s^{(0)}} \frac{c_p^{(0)}}{c_p^{(\infty)}} v_0', \quad (\text{VIII.6.10})$$

где $c_v^{(\infty)}$, $c_p^{(\infty)}$ и $K_s^{(\infty)}$ — теплоемкости и адиабатический модуль упругости при высоких частотах ($\omega \gg \omega_0$); $c_v^{(0)}$, $c_p^{(0)}$ и $K_s^{(0)}$ — теплоемкости и адиабатический модуль упругости при низких частотах ($\omega \ll \omega_0$).

При распространении звука параметр $\zeta^{(l)}$ периодически изменяется около своего среднего значения. То же самое относится и к неравновесному значению этого параметра. Изменения ζ и $\zeta^{(l)}$ выражают формулами:

$$\delta \zeta = \delta \zeta_0 e^{-j\omega t}, \quad \delta \zeta^{(l)} = \delta \zeta^{(l)} e^{-j\omega t}. \quad (\text{VIII.6.11})$$

Подставляя эти выражения в линейное уравнение релаксации (VIII.6.6), получаем

$$\delta \zeta_0 = \frac{\delta \zeta_0^{(l)}}{1 + j\omega \tau_{x,y}}, \quad (\text{VIII.6.12})$$

т. е. между $\delta \zeta_0^{(l)}$ и $\delta \zeta_0$ имеется сдвиг фаз, определяемый произведением частоты колебаний и времени релаксации $\tau_{x,y}$.

§ VIII.7. РЕЛАКСАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Основные свойства чистых жидкостей определяют следующими термодинамическими величинами:

1) изотермическим и адиабатическим модулями упругости

$$K_s = \rho_0 \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s, \quad K_T = \rho_0 \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T; \quad (\text{VIII.7.1})$$

2) теплоемкостями при постоянном объеме и постоянном давлении

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v, \quad c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p; \quad (\text{VIII.7.2})$$

3) термическими коэффициентами объема и давления

$$\alpha^{(v)} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad \alpha^{(p)} = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v; \quad (\text{VIII.7.3})$$

4) коэффициентами сдвиговой и объемной вязкости

$$\eta = \frac{F_y}{\partial v_y / \partial x}, \quad \xi = - \frac{\partial p - \partial p^{(l)}}{\text{div } \mathbf{v}} = - \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s - \left(\frac{\partial p^{(l)}}{\partial \rho} \right)_s \right] \frac{\delta \rho}{\text{div } \mathbf{v}}; \quad (\text{VIII.7.4})$$

5) коэффициентом теплопроводности

$$\kappa = \frac{\delta Q}{\partial T / \partial x}. \quad (\text{VIII.7.5})$$

Исследуем эти величины с точки зрения неравновесной термодинамики.