

## ГЛАВА II

### ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

#### § 6. Постановка проблемы

Наряду с рассмотрением равновесных состояний макроскопических систем, не меньший интерес для современной физики представляет изучение поведения макроскопических систем, не находящихся в состоянии полного термодинамического равновесия. Процессы, происходящие в системах, не находящихся в состоянии термодинамического равновесия, являются необратимыми. Изучение необратимых процессов представляет цель и содержание физической кинетики.

Совершенно очевидно, что свойства неравновесных макросистем, подвергающихся внешним воздействиям и эволюционирующим во времени, неизмеримо сложнее, чем свойства равновесных систем. Это видно хотя бы из бесконечного разнообразия внешних воздействий, которые могут нарушать равновесие в системе.

Поэтому не удивительно, что в настоящее время физическая кинетика не достигла в своем развитии той степени полноты и универсальности, которая характерна для статистической физики.

Мы должны прежде всего сформулировать некоторые общие законы изменения состояний макроскопических систем, не находящихся в состоянии равновесия.

При этом возможны два подхода к решению задачи — квазимакроскопический и кинетический.

При квазимакроскопическом рассмотрении состояние системы задается некоторыми макроскопическими параметрами — температурой, концентрацией и т. п. Ищется закон изменения этих параметров в пространстве и во времени, если система не находится в состоянии равновесия, но подвержена действию внешних сил. При этом предполагается, что изменения состояний макроскопической системы можно характеризовать вероятностью перехода из одного макроскопического состояния в другое. Иначе говоря, предполагается, что можно ввести понятие

в вероятном изменении макроскопических параметров, характеризующих систему.

При кинетическом подходе к решению задач физической кинетики предполагается, что система может описываться некоторой функцией распределения, зависящей в общем случае от обобщенных координат и импульсов частиц. Считая заданными вероятности переходов из одних микросостояний в другие (т. е. перехода изобразительной точки из одной клетки фазового пространства в другую), составляют закон изменения функции распределения, так называемое кинетическое уравнение. Решение последнего позволяет найти функцию распределения неравновесной системы. Ясно, что кинетический подход является более детальным. Он, в частности, позволяет рассчитывать такие величины, как кинетические коэффициенты — теплопроводность, коэффициент диффузии и т. п.

Откладывая обсуждение второго подхода к изучению неравновесных систем, обсудим сначала квазимакроскопический метод. Ясно, что он имеет ограниченную область применимости: если некоторая система не находится в равновесии, то ее состояние в общем случае невозможно охарактеризовать при помощи макроскопических параметров; например, в общем случае нельзя говорить о температуре или давлении в теле, не находящемся в состоянии равновесия. Эти понятия, как мы видели ранее, имеют определенный смысл лишь в системе, помещенной в термостат. Тем не менее важная особенность макроскопических систем, которая уже обсуждалась нами в § 24 и § 25 ч. III, позволяет в ряде случаев пользоваться макроскопическими величинами для описания состояния неравновесных систем.

Именно, мы видели, что в системе, не находящейся в состоянии равновесия и предоставленной самой себе, возникает явление релаксации. По прошествии времени релаксации система переходит в равновесное состояние. В реальной макроскопической системе очень часто приближение к состоянию равновесия сопровождается протеканием целого ряда процессов. Поясним это на простом примере.

Пусть в сосуд впускается два газа, молекулы которых имеют существенно различные массы, например, газы ионов и электронов. Переходу системы в состояние равновесия отвечает последовательность процессов: 1) газы, перемешиваясь, равномерно заполняют сосуд; 2) в газах устанавливается статистическое равновесие; при этом благодаря различию в массах, затрудняющему обмен импульсами частиц разных газов при столкновениях, эффективны только столкновения между одинаковыми частицами, в результате которых по прошествии времен релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  в каждом из газов установится свое

максвелловское распределение; 3) в результате обмена импульсами при столкновениях между частицами с разной массой по прошествии значительно большего времени релаксации  $\tau_3$  установится общее максвелловское распределение в смеси газов; 4) захват электронов ионами, сопровождающийся излучением соответствующей энергии, в известных условиях приведет к переходу газа в нейтральное равновесное состояние (время  $\tau_4$ ). Таким образом, приближение газа к полному равновесию происходит в несколько стадий, имеющих существенно отличающиеся друг от друга времена релаксации.

Указанными свойствами обладает очень широкий класс физических систем, в частности, любые системы, состоящие из малых частей. Поскольку время релаксации быстро растет с увеличением размеров системы, равновесие внутри частей устанавливается быстрее, чем между частицами (ср. § 25 ч. III).

Часто на практике большой интерес представляет изучение систем, у которых успело установиться равновесие за время релаксации  $\tau_{\text{быстр}}$  по отношению к быстрым процессам, но не успело установиться равновесие для медленно изменяющихся параметров. Такие системы называются находящимися в состоянии неполного равновесия, или квазиравновесными системами.

Рассмотренная нами смесь находится в неполном равновесии. Если время  $t$ , прошедшее с момента смешения, удовлетворяет неравенству

$$\tau_1, \tau_2 \ll t \ll \tau_3,$$

каждая из равновесных частей, газ электронов и газ ионов, может характеризоваться обычными макроскопическими параметрами. Однако, в отличие от равновесных систем, эти параметры будут медленно изменяться во времени.

Если та же смесь газов не изолирована, но находится в поле внешних сил, например, в электрическом поле, то ее состояние будет изменяться под влиянием поля. В поле, постоянном во времени, обе системы при  $t \gg \tau_1, \tau_2$  также можно считать не зависящими от времени, но не равновесными. Действительно, в рассматриваемой системе возникает систематическое движение (поток) зарядов в направлении поля.

Неравновесное состояние системы, не зависящее от времени, называют стационарным состоянием. В стационарном состоянии, как и в состоянии неполного равновесия, система может характеризоваться значениями макроскопических параметров.

Из сказанного выше следует, что квазимакроскопическое рассмотрение неравновесных систем возможно в том случае, когда в последних происходят быстрые и медленные процессы.

Недостатком приведенных рассуждений является условность понятий быстрого и медленного процесса. Для конкретных систем часто удается провести это разбиение достаточно четко. Ясно, что необходимым условием такого разбиения является требование  $\tau_{\text{медл.}} \gg \tau_{\text{быстр.}}$ .

Если система находится в состоянии неполного равновесия, то к ней или к ее макроскопическим частям применимы термодинамические понятия, такие, как температура, термодинамические потенциалы и т. п.

Можно, например, говорить о системе с давлением или температурой, изменяющимися от точки к точке или изменяющейся во времени.

Часто в макроскопической системе, не находящейся в равновесии, происходит перемещение частей и возникает перенос массы. При этом, однако, можно характеризовать эти части термодинамическими параметрами — плотностью, давлением и температурой.

В дальнейшем мы сформулируем эмпирические законы переноса в таких неравновесных системах, а затем перейдем к выводу теоретических соотношений, характеризующих поведение неравновесных систем.

## § 7. Закон сохранения массы и диффузионный поток

Как мы указывали уже в § 6, нарушение равновесия в системе часто связано с макроскопическим движением ее частей. Разобьем макроскопическую систему на малые, но все еще макроскопические элементы и примем, что эти элементы находятся в состоянии локального равновесия. Это означает, что каждому элементу можно приписать обычные термодинамические характеристики — определенную температуру, среднюю плотность и термодинамические потенциалы.

Ниже, на примере простейшей системы — идеального газа, мы увидим, что такое локальное равновесие для малых элементов устанавливается чрезвычайно быстро. Отклонение от состояния равновесия системы как целого и, в частности, механическое движение ее частей, не нарушает локального равновесия в малых элементах. Приняв допущение о локальном равновесии в малых элементах и отсутствии равновесия для системы в целом, т. е. считая систему находящейся в неполном равновесии, можно сформулировать общие законы изменения состояния такой системы. При этом необходимо учесть происходящее в ней внутреннее движение.

Мы будем отвлекаться от молекулярной структуры системы и считать ее сплошной средой. Это означает, что в каждой точке системы считается заданной скорость перемещения  $V(r, t)$ ,