

энергия частиц. Слева она равна  $\frac{3}{2}kT(x_0 - l)$ , а справа —  $\frac{3}{2} \times kT(x_0 + l)$ . За время  $\bar{t}$  через единицу площади выделенной поверхности пройдет слева направо  $\frac{1}{6} \rho l$  частиц и они перенесут энергию, равную

$$\frac{1}{6} \rho l \frac{3}{2} kT(x_0 - l).$$

Энергия, перенесенная справа налево за то же время, будет равна

$$\frac{1}{6} \rho l \frac{3}{2} kT(x_0 + l).$$

Результирующий поток энергии вдоль оси  $Ox$

$$\frac{k\rho l}{4} [T(x_0 - l) - T(x_0 + l)] \approx -\frac{k\rho l^2}{2} \left( \frac{dT}{dx} \right)_{x=x_0}.$$

Следовательно, плотность потока окажется равной

$$(j_Q)_x = -\frac{k\rho l \bar{v}}{2} \frac{dT}{dx},$$

т. е. выведен закон Фурье (34.3). Отсюда получаем коэффициент теплопроводности в одноатомном газе

$$\chi = \frac{1}{2} k\rho l \bar{v}. \quad (34.10)$$

Согласно (34.7)  $l \sim \frac{1}{\rho}$ , а средняя скорость частиц  $\bar{v} \sim \sqrt{T}$ . Поэтому  $\chi$  не зависит от плотности и пропорционален  $\sqrt{T}$ . Этот вывод согласуется с экспериментальными данными.

Формулы (34.9) и (34.10) могут быть уточнены, если учитывать максвелловское распределение молекул по скоростям. Описание третьего упоминавшегося в данном параграфе явления — термодиффузии — в рамках кинетической теории более сложно, и мы его не приводим.

### § 35. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Наиболее полной и глубокой теорией необратимых процессов может быть статистическая теория. На ее основе должны быть найдены все макроскопические закономерности для неравновесных систем. Но эта программа до сих пор не выполнена. Поэтому в последние десятилетия построена термодинамика необратимых явлений как обобщение классической термодинамики и экспериментальных закономерностей, найденных для отдельных неравновесных процессов.

В предыдущих параграфах относительно неравновесных систем делались лишь общие заключения, которые сводились, в сущности,

к указанию направления изменения состояния системы. Таков, например, закон возрастания энтропии. Развитие науки и техники потребовало более детального изучения неравновесных процессов. Хотя полная термодинамическая теория неравновесных систем еще не создана, уже сейчас физика позволяет объяснить большой круг весьма важных в практическом отношении вопросов, исходя из немногих основных положений. Можно утверждать, что эти положения справедливы, по крайней мере, в случае достаточно малых отклонений от равновесия.

### 35.1. Положение о локальном равновесии

В термодинамике равновесных систем параметры состояния всегда характеризуют весь объект в целом. Для неравновесных систем все величины приходится относить к отдельным участкам системы, т. е. они должны рассматриваться как локальные (местные) макроскопические характеристики.

Известно, что время релаксации растет с увеличением размеров системы. Поэтому отдельные малые части ее приходят в равновесное состояние гораздо раньше, чем устанавливается равновесие между этими малыми частями. В силу такого положения, хотя система в целом и не находится в равновесии, можно говорить о локальном равновесии в макроскопически небольших частях системы и описывать их состояние с помощью всех тех параметров и термодинамических функций, которые использовались ранее. При этом предполагается, во-первых, что малые участки системы содержат еще очень большое число частиц, во-вторых, что отклонения от равновесия достаточно малы, в-третьих, что различие в свойствах между соседними элементарными объемами незначительно и, в-четвертых, что все процессы в системе протекают достаточно медленно. (Эти допущения уже использовались в § 6.3 и 10.2.)

В расчетах «физически бесконечно малые» объемы заменяются «математически бесконечно малыми». Тем самым открывается возможность описания состояния системы с помощью привычных термодинамических величин, рассматриваемых теперь как функции координат и времени.

В термодинамике необратимых процессов постулируется положение о том, что изменение состояния локально равновесных частей системы определяется основным термодинамическим равенством (13.2):

$$TdS = dU + \delta A - \sum_i \mu_i dN_i.$$

Сохраняются и ранее установленные связи между отдельными параметрами: уравнения состояний, определения характеристических функций и т. д. Часто вместо полной энергии системы, полной энтропии и других аддитивных величин удобно ввести интенсивные удельные параметры.

Перейдем к удельным величинам в основном термодинамическом равенстве. Возьмем простую систему, состоящую из частиц одного сорта и для которой  $\delta A = PdV$ . Запишем основное термодинамическое равенство для малого фиксированного объема вещества. Поскольку  $V = \text{const}$ ,  $dV = 0$  и

$$TdS = dU - \mu dN. \quad (35.1)$$

Разделим уравнение (35.1) на объем  $V$  и получим:

$$Td\left(\frac{S}{V}\right) = d\left(\frac{U}{V}\right) - \mu d\left(\frac{N}{V}\right).$$

Если перейти теперь к пределу  $V \rightarrow 0$ , то придем к выражению

$$Td\tilde{S} = d\tilde{U} - \mu dp, \quad (35.2)$$

справедливого в каждой точке неравновесной системы, где  $\tilde{S}$  и  $\tilde{U}$  — локальные плотности энтропии и внутренней энергии.

### 35.2. Линейная связь потоков и сил

Малые части большой системы обмениваются энергией, частицами и т. д. Этот обмен макроскопически осуществляется в форме потоков различных величин  $I_i$ . (Обычно это векторы плотности потока соответствующих физических характеристик или их проекции.)

Экспериментальное изучение ряда необратимых процессов приводит к линейной зависимости между потоком какой-нибудь величины и его причиной — градиентом соответствующего параметра. Два примера подобных соотношений были даны ранее в § 34.2.

Количественные характеристики неоднородностей в системе, выступающие как причины возникновения потоков, называются в термодинамике силами. Обычно это градиенты соответствующих интенсивных параметров или их проекций. Мы будем далее обозначать их через  $X_k$ . Зависимость между потоком и силой можно записать в общем виде:

$$I = LX,$$

где  $L$  — некоторый коэффициент пропорциональности. Линейная связь между потоками и силами наблюдается и в тех случаях, если поток вызывается действием не одной, а нескольких сил. В теории неравновесных процессов постулируется общее правило: потоки  $I_i$  и создающие их силы  $X_k$  связаны линейной зависимостью:

$$I_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (35.3)$$

Величины  $L_{ik}$  называют кинетическими коэффициентами. Они являются функциями от интенсивных параметров системы. Кинетические коэффициенты не постоянны во времени и не одинаковы в различных точках системы. Примером соотношения (35.3) является уравнение (34.6).

### 35.3. Принцип симметрии кинетических коэффициентов Онсагера

Зная зависимость термодинамических параметров от координат для какого-нибудь момента времени, можно вычислить силы  $X_k$  как градиенты этих величин. С помощью (35.3) через силы находятся потоки  $I_i$ , те, в свою очередь, как это следует из уравнений баланса, определяют скорость изменения термодинамических параметров. В результате получается замкнутая система уравнений, с помощью которой в принципе можно найти изменение состояния термодинамической системы с течением времени, если известны кинетические коэффициенты  $L_{ik}$  (и заданы начальные и граничные условия и мощности источников).

Однако термодинамика не позволяет найти  $L_{ik}$  теоретически, в чем и проявляется известная ограниченность термодинамического метода. Эти коэффициенты должны находиться экспериментально или рассчитываться методами статистической физики.

Определение коэффициентов  $L_{ik}$  облегчается благодаря постулату, введенному в термодинамику Л. Онсагером: матрица кинетических коэффициентов является симметричной:

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (35.4)$$

(Онсагер сумел обосновать это положение с помощью статистической теории [см. задачу 9.5].)

Очевидно, что из данного принципа вытекает следствие: всегда существует явление, обратное какому-нибудь «перекрестному» процессу. Например, разность температур вызывает «прямой» процесс — теплопроводность. Однако наличие градиента температуры в системе является одной из причин переноса вещества. Это «перекрестный» процесс — термодиффузия. Следует предположить существование эффекта, обратного термодиффузии. Предсказываемое явление должно состоять в том, чтобы градиент плотности (или химического потенциала) приводил бы к потоку теплоты и, как следствие, к появлению разности температур. Такой процесс действительно наблюдается на опыте.

### 35.4. Закон производства энтропии

Энтропия малого участка системы изменяется как следствие взаимодействия с соседними участками, так и за счет процессов, протекающих внутри его. Поэтому можно говорить о том, что энтропия поступает в данный объем извне и производится в нем самом. Скорость поступления энтропии определяется плотностью потока  $\vec{j}_S$ , скорость возникновения энтропии описывается плотностью источников энтропии  $q_S$ . Так как энтропия в изолированной системе может только возрастать, то всегда  $q_S \geq 0$ . Уравнение баланса энтропии в каждой точке неравновесной системы имеет вид

$$\frac{\partial \bar{S}}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_S + q_S. \quad (35.5)$$

Как показал Онсагер, равенства (35.4) выполняются при определенном выборе потоков и сил. А именно: эти величины должны удовлетворять формуле

$$q_S = \sum_i J_i X_i, \quad (35.6)$$

где слева стоит плотность источников энтропии. Это выражение называется законом производства энтропии. Покажем, что соотношение (35.6) всегда может быть выполнено.

Допустим, что состояние неравновесной системы описывается  $n$  независимыми параметрами  $a_i$ . Каждый из них представляет собой определенную функцию координат и времени. Скорость изменения величин  $a_i$  связана с плотностью потоков  $\vec{j}_i$  уравнением

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_i. \quad (35.7)$$

Все другие термодинамические величины можно рассматривать как функции от  $a_i$ . Другие параметры оказываются сложными функциями от координат и времени через свою зависимость от  $a_i$ . В частности, энтропия равна  $\tilde{S} = \tilde{S}(a_i(x, y, z, t))$ . Производная от удельной энтропии по времени равна

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \tilde{S}}{\partial a_i} \frac{\partial a_i}{\partial t} = -\sum_{i=1}^n \frac{\partial \tilde{S}}{\partial a_i} \operatorname{div} \vec{j}_i.$$

С помощью векторного тождества это выражение можно преобразовать так:

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} = -\operatorname{div} \left( \sum_{i=1}^n \vec{j}_i \frac{\partial \tilde{S}}{\partial a_i} \right) + \sum_{i=1}^n \vec{j}_i \operatorname{grad} \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial a_i} \right).$$

Сравнивая с (35.5), получаем:

$$q_S = \sum_{i=1}^n \vec{j}_i \operatorname{grad} \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial a_i} \right); \quad \vec{j}_S = \sum_{i=1}^n \vec{j}_i \frac{\partial \tilde{S}}{\partial a_i}. \quad (35.8)$$

Если положить

$$\vec{X}_i = \operatorname{grad} \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial a_i} \right), \quad (35.9)$$

то приходим к формуле (35.6).

Рассмотрим простой пример. Пусть система описывается двумя независимыми параметрами. Положим  $a_1 = \tilde{U}$  и  $a_2 = \rho$ . Используя основное термодинамическое равенство (35.2), получаем:

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{U}} = \frac{1}{T}; \quad \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \rho} = -\frac{\mu}{T}. \quad (35.10)$$

Пусть число частиц сохраняется. Энергия сохраняется в любых физических процессах. Поэтому источники энергии и числа частиц у

нас отсутствуют. Уравнения баланса для этих величин имеют вид (35.7):

$$\frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_U; \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_N.$$

После подстановки выражений (35.10) в соотношения (35.8) и (35.9) имеем:

$$\begin{aligned} \vec{j}_S &= \frac{1}{T} \vec{j}_U - \frac{\mu}{T} \vec{j}_N; \\ q_S &= \vec{j}_U \vec{X}_U + \vec{j}_N \vec{X}_N; \\ \vec{X}_U &= \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right); \quad \vec{X}_N = -\operatorname{grad} \left( \frac{\mu}{T} \right). \end{aligned}$$

Перенос энергии осуществляется как путем теплопроводности, так и при движении потока частиц вследствие диффузии. Введем вектор

$$\vec{j}_Q = \vec{j}_U - \mu \vec{j}_N,$$

определяющий поток теплоты, возникающий вследствие теплопроводности. Если пользоваться величинами  $\vec{j}_Q$  и  $\vec{j}_N$ , то необходимо ввести другие силы:

$$\vec{X}_Q = -\frac{1}{T^2} \operatorname{grad} T; \quad \vec{X}_N = -\frac{1}{T} \operatorname{grad} \mu.$$

Однако и при новом выборе сил по-прежнему выполняется равенство (35.6). Как легко показать,

$$q_S = \vec{j}_Q \vec{X}_Q + \vec{j}_N \vec{X}_N.$$

Из линейных комбинаций

$$\vec{j}_Q = L_{QQ} \vec{X}_Q + L_{QN} \vec{X}_N; \quad \vec{j}_N = L_{NQ} \vec{X}_Q + L_{NN} \vec{X}_N$$

выясняется связь кинетических коэффициентов, используемых в этих уравнениях, с коэффициентами теплопроводности, диффузии и термодиффузии (обозначения:  $\chi$ ,  $D$ ,  $\gamma$  соответственно):

$$L_{QQ} = \chi T^2; \quad L_{NN} = DT; \quad L_{NQ} = \gamma T^2.$$

Соотношения взаимности Онсагера указывают, что  $L_{QN} = L_{NQ}$ .

### 35.5. Условие стационарности состояния системы

Л. Онсагером и И. Пригожиным был исследован вопрос: в каких случаях неравновесное состояние системы оказывается стационарным? В частности, Пригожин дал ответ в виде принципа минимума производства энтропии: стационарное состояние системы, в которой происходит необратимый процесс, характеризуется тем, что скорость

возникновения энтропии в системе имеет минимальное значение при данных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния. Это положение имеет большое значение не только для физики, но и для биологии и других наук, изучающих живые организмы.

На этом краткое знакомство с термодинамикой неравновесных процессов закончим.

### Задачи к главе IX

**9.1.** Дать квантовомеханическое обоснование принципа детального равновесия.  
Решение.

Для нахождения вероятности перехода из состояния  $a$  в состояние  $b$  нужно решить уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

с начальным условием  $\Psi = \varphi_a$ . Квадрат модуля интеграла

$$|\int \varphi_b^* \Psi dx|^2 \quad (1)$$

определяет вероятность перехода за время  $t$ . ( $\Psi$  — волновая функция в момент времени  $t$ .  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$  — волновые функции конкретных квантовых состояний.)

В уравнении (1) сделаем замену переменной  $t$  на  $-t$ .

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

или

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \hat{H} \Psi^*. \quad (2)$$

(Предполагается, что оператор Гамильтона при указанных преобразованиях не изменяется.) Решим уравнение (2) при начальном условии  $\Psi^* = \varphi_a^*$  и вычислим интеграл

$$\int \varphi_b \Psi^* dx.$$

Квадрат модуля этого интеграла дает вероятность перехода из  $a$  в  $b$  при обратном ходе времени или вероятность перехода из  $b$  в  $a$  при прямом ходе времени. Она равна (1).

**9.2.** Получить закон микроканонического распределения с помощью принципа детального равновесия.

Решение.

Рассмотрим статистический ансамбль, который представляет некоторую замкнутую систему во всех возможных квантовых состояниях. Обозначим через  $n_i$  число членов ансамбля в  $i$ -м квантовом состоянии. Совокупность чисел  $n_i$  задает функцию статистического распределения для состояний системы.

С течением времени распределение членов ансамбля по состояниям будет изменяться, так как системы будут переходить из одних квантовых состояний в другие. Если  $p_{ik}$  — вероятность перехода за единицу времени из  $i$ -го состояния в  $k$ -е, то число членов ансамбля, сделавших указанный переход за время  $dt$ , будет равно

$$n_i p_{ik} dt.$$

Если просуммировать это выражение по всем конечным состояниям, то мы получим убыль систем в  $i$ -м состоянии за время  $dt$ :

$$dn_i^- = \sum_k n_i p_{ik} dt. \quad (1)$$