

УДК 533.72 : 536.75

Е. В. Ступоченко

О ВОЗМОЖНОМ ОБОБЩЕНИИ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СУЩЕСТВЕННО НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Исследованы процессы в релеевском газе с двухкомпонентным легким газом, с произвольными (квази-) стационарными (изотропными) функциями распределения легких компонентов и с произвольной (изотропной) начальной функцией распределения тяжелых частиц — бесструктурных или гармонических осцилляторов. На основе обобщенных термодинамических потенциалов тяжелого компонента в неравновесном «термостате» и обобщения производства энтропии ряд положений термодинамики необратимых процессов (предполагающей возможность термодинамического описания неравновесных систем) обобщен на рассмотренные существенно неравновесные системы (к которым термодинамическое описание неприменимо).

В основе термодинамики необратимых процессов лежит предположение о применимости термодинамического описания к рассматриваемым неравновесным системам [1]. В рамках феноменологической термодинамики нет критерия (помимо эксперимента), позволяющего оправдать это предположение и оценить достигаемую степень приближения. С точки зрения молекулярно-кинетических представлений термодинамическое описание оправдано при достаточно малых возмущениях равновесных (локальных) функций распределения. В случае конечного отклонения от равновесного распределения энергии по различным степеням свободы предполагается, что реализуется с достаточным приближением равновесное распределение энергии в каждом из видов степеней свободы, что позволяет любой из них рассматривать как отдельную термодинамическую систему.

Термодинамическое описание оправдано также при существенно неравновесном распределении частиц по какому-либо «внутреннему параметру» y (принимающему непрерывный или дискретный ряд значений), если остальная часть системы (степени свободы) практически равновесна; в этом случае частицам в состоянии y можно приписать определенное значение химического потенциала $\mu(y)$ и, предполагая макроскопичность времени релаксации, пользоваться методами термодинамики необратимых процессов. В частности, параметром y может являться скорость или кинетическая энергия броуновской частицы (или молекулы тяжелой примеси), квантовый уровень одной из внутренних степеней свободы и т. д. По существу в эту схему входят и химически неравновесные системы.

Принципиально другая ситуация возникает в случае систем с существенным возмущением статистического равновесия в термостате, например, в случае релеевского газа с существенно немаксвелловским (квази-) стационарным распределением легких (L -) частиц, с произвольным начальным распределением тяжелых (R -) частиц [2]. К такой системе термодинамическое описание неприменимо ни в каком

приближении. Тем не менее проблема минимального числа параметров, описывающих макроскопические свойства этой существенно неравновесной системы, может быть поставлена (в диффузионном приближении для кинетики R -компонента) на основе обобщения термодинамических потенциалов R -системы в неравновесном термостате [3].

В настоящей работе рассматривается возможность обобщения термодинамики необратимых процессов на подобные существенно неравновесные системы.

Бесструктурные R -частицы. Рассмотрим релеевский газ, легкий компонент в котором (L -система) является смесью двух сортов частиц L_1 и L_2 , различающихся по массе (m_1 и m_2) и законам взаимодействия, в частности с тяжелыми R -частицами с массой M . Различны также существенно неравновесные (квази-) стационарные (изотропные) функции распределения L_1 - и L_2 -компонентов, реализующиеся под влиянием источников частиц или каких-либо других достаточно эффективных факторов. Плотности числа L_1 - и L_2 -частиц — n_1 и n_2 соответственно предполагаем величинами одного порядка.

Из линейности уравнения Фоккера—Планка для плотности $f(E, t)$ распределения R -частиц в пространстве кинетической энергии E R -частицы

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{\partial f}{\partial t}; \quad j = \left(aE + \frac{3}{2} b \right) f - \frac{\partial}{\partial E} (bEf) \quad (1)$$

следует, что

$$j = j_1 + j_2, \quad (2)$$

где j_i — поток R -частиц в пространстве энергии E , обусловленный (R — L_i)-столкновениями.

Согласно [2]

$$j_i = \left(a_i E + \frac{3}{2} b_i \right) f - \frac{\partial}{\partial E} (b_i E f), \quad (3)$$

где

$$a_i = \frac{4}{3} \frac{m_i}{M} \iiint \frac{\partial F_i(g)}{\partial g} 4\pi g^2 \sin^2 \frac{\chi}{2} b db d\epsilon dg; \\ b_i = \frac{4}{3} \frac{m_i^2}{M} \iiint F_i(g) 4\pi g^5 \sin^2 \frac{\chi}{2} b db d\epsilon dg, \quad (4)$$

$F_i(c_i)$ — функция распределения в пространстве скоростей c_i L_i -частиц, нормированная на плотность n_i числа L_i -частиц. Поэтому в (1)

$$a = a_1 + a_2, \quad b = b_1 + b_2. \quad (5)$$

Уравнение (1) вместе с (5) и (4) определяет кинетику R -системы в неравновесном L -«термостате». Для этой кинетики, очевидно, справедливы все результаты, полученные в [2] для случая однокомпонентного неравновесного L -термостата.

Одним из решений (1), является максвелловское распределение $f_m \sim \frac{V E}{(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ с температурой T , меняющейся по закону

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{1}{\tau_0} (T - T^*), \quad (6)$$

где

$$\tau_0 = - \frac{1}{a} (a < 0), \quad T^* = - \frac{b}{a}. \quad (7)$$

Уравнение (6) справедливо и в случае произвольной начальной функции распределения R -частиц, если T — газокINETическая температура R -системы. Стационарным состоянием является максвелловское распределение с температурой T^* . Процесс установления стационарного состояния в общем случае сопровождается непрерывным уничтожением плотности φ^* обобщенной свободной энергии R -системы

$$\frac{d\varphi^*}{dt} \leq 0, \quad (8)$$

где φ^* определено соотношением

$$\varphi^* = \rho u - \rho T^* s, \quad (9)$$

ρ — плотность R -компонента, u — энергия единицы массы R -компонента, s — ее энтропия, определяемые равенствами

$$\rho u = \int_0^{\infty} E f(E, t) dE, \quad (10)$$

$$\rho s = -k \int_0^{\infty} f(E, t) \left\{ \ln \frac{f(E, t)}{\sqrt{E}} + \text{const} \right\} dE. \quad (11)$$

Однако для случая двухкомпонентного L -термостата характерны дополнительные процессы, связанные с отдельным влиянием термостатов на R -систему, в частности поток энергии от L_1 - к L_2 -термостату через R -систему. К этим процессам неприменимы методы термодинамики необратимых процессов в силу существенной неравновесности системы, исключающей ее термодинамическое описание.

Тем не менее ряд основных положений термодинамики необратимых процессов может быть сформулирован и в данном случае путем обобщения используемых в ней макроскопических величин, в частности такой фундаментальной, как производство энтропии.

Примем в качестве обобщения плотности производства энтропии при взаимодействии R -системы с L_i -термостатом величину

$$\sigma_i^* = \frac{d^{(i)}}{dt} \psi_i^* \geq 0, \quad (12)$$

где ψ_i^* — плотность обобщенной функции Массье, определяемая соотношением

$$\psi_i^* = -\frac{\varphi_i^*}{T_i^*}, \quad \varphi_i^* = \rho u - T_i^* \rho s \quad (13)$$

и $d^{(i)}/dt$ — скорость изменения за счет $(R-L_i)$ -столкновений, $T_i^* = -b_i/a_i$.

В случае максвелловского распределения R -частиц (это предположение не меняет существенной неравновесности системы в целом), учитывая инвариантность формы максвелловского распределения при $(R-L_i)$ -столкновениях, из (12), (13), (10) и (11) получаем

$$\sigma_i^* = \frac{d^{(i)}\rho u}{dt} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^*} \right) \geq 0. \quad (14)$$

(Из (14) видно, что в случае максвелловского термостата определение (12) переходит в обычное определение плотности производства энтропии неравновесной термодинамики.)

Плотность σ^* полного обобщенного производства энтропии, определяемая как

$$\sigma^* = \sigma_1^* + \sigma_2^*, \quad (15)$$

в рассматриваемом случае имеет вид

$$\sigma^* = \sum J_i X_i \geq 0, \quad (16)$$

где величины

$$J_i = \frac{d^{(i)}\rho u}{dt}, \quad X_i = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^*} \quad (17)$$

играют роль соответственно потоков и сил термодинамики необратимых процессов.

Из выражения для J_i (n — плотность числа R -частиц):

$$J_i = -\frac{3}{2} nk \frac{1}{\tau_i} (T - T_i^*), \quad \tau_i = -\frac{1}{a_i} \quad (18)$$

вытекает нелинейная зависимость потоков от сил

$$J_i = \frac{3}{2} nk \frac{1}{\tau_i} T_i^* T X_i. \quad (19)$$

Покажем, что изменение $d_X \sigma^*$ величины σ^* за время dt , связанное с изменением сил X_i , удовлетворяет условию

$$d_X \sigma^* \leq 0. \quad (20)$$

Действительно, для $\frac{\partial_X \sigma^*}{\partial t} = \sum J_i \frac{dX_i}{dt}$ из (17) (и учитывая, что $\frac{d}{dt} = -\sum \frac{d^{(i)}}{dt}$) получаем

$$\frac{\partial_X \sigma^*}{\partial t} = -\frac{d\rho u}{dt} \frac{1}{T^2} \frac{dT}{dt} \leq 0. \quad (21)$$

Таким образом, одна из наиболее общих теорем термодинамики необратимых процессов [1] обобщается на рассматриваемую существенно неравновесную систему. При достаточно близких значениях T_1^* , T_2^* и T (это допущение не устраняет существенной неравновесности системы), уравнения (19) переходят в линейные (с симметричной матрицей кинетических коэффициентов) и стационарное состояние R -системы в этом случае соответствует минимуму обобщенного производства энтропии.

Подчеркнем следующие обстоятельства.

1) Обобщенное производство энтропии σ (как и σ_i) не является скоростью увеличения (вследствие необратимых процессов) ни термодинамической энтропии (это понятие неприменимо здесь), ни энтропии газокINETической (выражаемой через H -функцию).

2) Рассматривая L -термостат в целом (учитывается лишь суммарное влияние ($R-L$)-столкновений), можно определить плотность обобщенного производства энтропии как

$$\sigma_L^* = \frac{d\psi^*}{dt}, \quad (22)$$

где ψ^* — плотность обобщенной функции Массье

$$\psi^* = - \frac{\Phi^*}{T^*} \quad (23)$$

и Φ^* определяется соотношением (9).

Очевидно, что, вообще говоря, $\sigma_L^* \neq \sigma^*$. На основании (8) $\sigma_L^* \geq 0$ и исчезает в стационарном состоянии.

Переходя к общему случаю немаксвелловского распределения R -частиц, определим обобщенный химический потенциал $\mu_i^*(E)$ R -частицы с энергией E в L_i -термостате как функциональную производную от Φ_i^* в точке E . Тогда выражение для $\sigma^* = \sum \sigma_i^*$ на основании (12), (13) принимает вид

$$\sigma^* = - \sum \frac{1}{T_i^*} \int_0^\infty \mu_i^*(E) \frac{d^{(i)}f(E, t)}{dt} dE, \quad (24)$$

где на основании (13), (10), (11)

$$\mu_i^*(E, t) = E + kT_i^* \left\{ \ln \frac{f(E, t)}{\sqrt{E}} + \text{const} \right\}; \quad (25)$$

учитывая (2), (3)

$$\frac{d^{(i)}f}{dt} = - \frac{\partial j_i}{\partial E}; \quad (26)$$

подставляя (26) в (24), после интегрирования по частям получаем

$$\sigma^* = \sum \int_0^\infty j_i(E) X_i(E) dE, \quad (27)$$

где $j_i(E)$ и $X_i(E)$, определяемое равенством

$$X_i(E) = - \frac{1}{T_i^*} \frac{\partial \mu_i^*(E)}{\partial E}, \quad (28)$$

играют роль соответственно потоков и сил неравновесной термодинамики.

Из (3) и (25) вытекают соотношения, связывающие потоки и силы

$$j_i(E) = \frac{1}{T_i^*} T_i^* E f(E, t) X_i(E). \quad (29)$$

Эти соотношения существенно нелинейны. Можно показать, что и в этом случае справедлива теорема

$$\frac{\partial_X \sigma^*}{\partial t} \leq 0. \quad (30)$$

Действительно, на основании (27), (25)

$$\frac{\partial_X \sigma^*}{\partial t} = -k \int_0^\infty (j_1 + j_2) \frac{\partial}{\partial E} \left\{ -\frac{\partial}{\partial t} \ln f \right\} dE \quad (31)$$

и после интегрирования по частям с учетом (1), (2) получаем

$$\frac{\partial_X \sigma^*}{\partial t} = -k \int_0^\infty \frac{1}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)^2 dE \leq 0. \quad (32)$$

Общие соотношения (27), (32) при максвелловской функции f переходят в (16), (21) соответственно.

Заметим, что выражения для σ_i^* в (27) по форме аналогичны выражениям термодинамики необратимых процессов, встречающимся в упоминавшихся ранее задачах о релаксации распределения по какому-либо «внутреннему параметру» частиц в равновесном термостате [1]. Само это распределение, как и распределение $f(E)$ R -частиц в данной работе, рассматривается как макроскопическая характеристика системы (в нашем случае существенно неравновесной) в соответствии с предполагаемой макроскопичностью характерного времени процесса.

R -частицы — гармонические осцилляторы. Переходя к случаю, когда R -частицы обладают внутренними степенями свободы (гармонические осцилляторы), примем для простоты, что функции распределения термостатов L_1 и L_2 (совпадающие в области средних тепловых энергий) возмущены лишь в хвосте максвелловского распределения, определяющем процессы возбуждения колебательных степеней свободы. Примем, что процессы дезактивации колебательно возбужденных R -частиц, а также процессы обмена энергией между поступательными и вращательными степенями свободы R - и L -частиц, определяются практически невозмущенной областью средних тепловых энергий L -частиц. В этих условиях эффективные температуры $T_{\text{пост}}^* = T_{\text{вращ}}^* = T^*$, где T^* практически совпадает с газокинетической температурой L -системы. В дальнейшем под $R_{\text{колеб}}$ -системой будем понимать колебательные степени свободы R -частиц. В однокомпонентном (неравновесном) термостате L_i стационарным состоянием $R_{\text{колеб}}$ -системы является больцмановское распределение с температурой θ_i («эффективная температура» L_i -термостата $T_{i\text{колеб}}^* \equiv \theta_i$), не совпадающей с $T_{\text{пост}}^*$ [4, 5]. Из линейности уравнений для заселенностей колебательных уровней R -частиц вытекает существование эффективной температуры $\theta \equiv T_{\text{колеб}}^*$ для рассматриваемого двухкомпонентного термостата.

Определим плотность σ_i^* обобщенного производства энтропии при взаимодействии $R_{\text{колеб}}$ и L_i -системы аналогично (12)

$$\sigma_i^* = \frac{d^{(i)}}{dt} \Psi_{i\text{колеб}}^* \geq 0, \quad (33)$$

где $\Psi_{i\text{колеб}}^*$ — плотность обобщенной функции Массье $R_{\text{колеб}}$ -системы:

$$\Psi_{i\text{колеб}}^* = - \frac{\Phi_{i\text{колеб}}^*}{\theta_i} \geq 0 \quad (34)$$

и $\Phi_{i\text{колеб}}^*$ — плотность обобщенной свободной колебательной энергии [3]:

$$\Phi_{i\text{колеб}}^* = nh\nu \sum x_m + nk\theta_i \sum x_m \ln x_m, \quad (35)$$

где $x_m = \frac{n_m}{n}$ — относительные заселенности колебательных уровней.

Плотность σ^* полного обобщенного производства энтропии при взаимодействии $R_{\text{колеб}}$ -системы с термостатом, определяемая как

$$\sigma^* = \sum \sigma_i^*, \quad (36)$$

учитывая (33) и (34), имеет вид

$$\sigma^* = - \frac{1}{\theta_1} \sum \mu_m^{*(1)} \frac{d^{(1)}n_m}{dt} - \frac{1}{\theta_2} \sum \mu_m^{*(2)} \frac{d^{(2)}n_m}{dt}, \quad (37)$$

где $\mu_m^{*(i)}$ — (обобщенный) химический потенциал осциллятора на m -ом колебательном уровне в L_i -термостате:

$$\mu_m^{*(i)} = \frac{\partial \Phi_i^* \text{ колеб.}}{\partial n_m}. \quad (38)$$

Обозначая через $J_m^{(i)}$ поток частиц в (дискретном) пространстве колебательной энергии в направлении $(m-1) \rightarrow m$, вызываемый $(R-L_i)$ -столкновениями, имеем

$$-\frac{d^{(i)}n_m}{dt} = J_m^{(i)} - J_{m+1}^{(i)}, \quad (39)$$

$$J_m^{(i)} = Z_i P_{10}^{(i)} m (\beta_i n_{m-1} - n_m), \quad (40)$$

где Z_i — число столкновений R -частицы с L_i -частицами в единицу времени, $P_{10}^{(i)}$ — вероятность перехода $(m=1) \rightarrow (m=0)$ при $(R-L_i)$ -столкновении, $\beta_i = \exp\left(-\frac{h\nu}{k\theta_i}\right)$ [4, 5].

Подставляя (39) в (37), после перегруппировки членов получаем

$$\sigma^* = \sum J_m^{(1)} X_m^{(1)} + \sum J_m^{(2)} X_m^{(2)}, \quad (41)$$

где $X_m^{(i)}$ — обобщенная сила, сопряженная с потоком $J_m^{(i)}$, равна

$$X_m^{(i)} = -\frac{1}{\theta_i} \Delta \mu_m^{*(i)} \quad (42)$$

и $\Delta \mu_m^{*(i)} = \mu_m^{*(i)} - \mu_{m-1}^{*(i)}$, или, учитывая (38) и (35),

$$\Delta \mu_m^{*(i)} = h\nu + k\theta_i \ln \frac{n_m}{n_{m-1}}. \quad (43)$$

Из (40) и (43) вытекает нелинейная зависимость потоков от сил

$$J_m^{(i)} = Z_i P_{10}^{(i)} m n_m \left(e^{-\frac{\Delta \mu_m^{*(i)}}{k\theta_i}} - 1 \right). \quad (44)$$

Для σ^* , представленной выражением (41), также справедлива теорема

$$\frac{\partial_X \sigma^*}{\partial t} \leq 0. \quad (45)$$

Действительно, на основании (42) и (43) получаем

$$\frac{\partial_X \sigma^*}{\partial t} = -k \sum_{m=1}^{\infty} J_m \left(\frac{1}{n_m} \frac{dn_m}{dt} - \frac{1}{n_{m-1}} \frac{dn_{m-1}}{dt} \right), \quad (46)$$

где J_m — полный поток частиц в направлении $(m-1) \rightarrow m$:

$$J_m = J_m^{(1)} + J_m^{(2)}. \quad (47)$$

Представляя сумму в правой части (46) в виде

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{n_m} \frac{dn_m}{dt} (J_m - J_{m+1})$$

и учитывая (47) и (39), получаем

$$\frac{\partial_X \sigma^*}{\partial t} = -k \sum_0^{\infty} \frac{1}{n_m} \left(\frac{dn_m}{dt} \right)^2 \leq 0. \quad (48)$$

Переходя к случаю больцмановского начального распределения, заметим, что из сохраняемости больцмановской формы распределения при релаксации в однокомпонентном немаксвелловском термостате [6] в силу линейности уравнений для заселенностей колебательных уровней вытекает сохраняемость этой формы и в многокомпонентном термостате.

Общее выражение для $\mu_m^{*(i)}$, получаемое из (38) и (35),

$$\mu_m^{*(i)} = mh\nu + k\theta_i \ln \frac{n_m}{n} \quad (49)$$

в случае больцмановского распределения принимает вид

$$\mu_m^{*(i)} = mh\nu \left(1 - \frac{\theta_i}{T} \right) + k\theta_i \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right). \quad (50)$$

Подставляя в выражение (37) для σ^* значение $\mu_m^{*(i)}$ из (50), получаем

$$\sigma^* = J_1 X_2 + J_2 X_2, \quad (51)$$

где

$$J_i = \frac{d^{(i)}\rho u}{dt}, \quad X_i = \frac{1}{T} - \frac{1}{\theta_i} \quad (52)$$

с нелинейной зависимостью потоков J_i от сопряженных сил X_i . Здесь, очевидно [см. (16), (17), (21)], выполняется теорема о знаке $\frac{\partial_X \sigma^*}{\partial t}$ и принцип минимума обобщенного производства энтропии при достаточно близких значениях θ_1 и θ_2 .

В связи с частными результатами (51), (52), а также (16)—(21) как принципиальный момент, характерный для общей постановки вопроса, отметим, что здесь в схему (обобщенной) неравновесной термодинамики включаются процессы обмена энергией между существенно неравновесными системами L_1 и L_2 при взаимодействии их с R -системой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гроот де С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., 1964.
2. Ступоченко Е. В. — «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астр.», 1974, 15, № 2, 246.
3. Ступоченко Е. В. — «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астр.», 1976, 17, № 2, 233.
4. Осипов А. И., Ступоченко Е. В. — «Журн. прикладной механики и технической физики», 1963, № 3, 41.
5. Ступоченко Е. В., Осипов А. И. — В кн.: Элементарные процессы химии высоких энергий. М., 1965.
6. Осипов А. И., Хмелевский А. Н., Хохлов Р. В. — «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астр.», 1974, 15, № 1, 126.

Поступила в редакцию
29.6 1977 г.
Кафедра
молекулярной физики