

УДК 536.533.7

Е. В. Ступоченко

ОБОБЩЕННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ В СМЕСИ
ДВУХАТОМНОГО И ЛЕГКОГО
ИНЕРТНОГО ГАЗОВ
С НЕМАКСВЕЛЛОВСКИМ
РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЛЕГКИХ ЧАСТИЦ

На основе обобщения некоторых основных величин неравновесной термодинамики рассматриваются релаксационные процессы в смеси двухатомного и легкого инертного газов с существенно немаксвелловским распределением легких частиц. Обобщены теоремы неравновесной термодинамики о стационарных состояниях: рассмотрен общий случай стационарных состояний без минимального обобщенного производства энтропии и стационарные состояния, при которых обобщенное производство энтропии минимально.

В [1, 2, 3] была рассмотрена возможность описания макроскопических свойств некоторых систем, к которым в силу их существенной статистической неравновесности неприменимы ни термодинамическое описание, ни методы неравновесной термодинамики. В основу описания было положено обобщение термодинамических потенциалов для рассмотренных систем и соответствующее обобщение основных величин термодинамики необратимых процессов (в частности, производства энтропии). При этих обобщениях использовалось понятие эффективных температур [4—8], являющихся важными характеристиками воздействия существенно неравновесного «термостата» на систему. В данной статье в рамках такой обобщенной неравновесной термодинамики рассматриваются процессы в смеси двухатомных молекул-гармонических осцилляторов (R -частиц) с легким инертным газом (L -компонентом), (квази) стационарная функция распределения которого существенно неравновесна (и формируется под воздействием каких-либо достаточно эффективных внешних факторов, например источников частиц). Считаем плотности n_R и n_L чисел R - и L -частиц величинами одного порядка.

Таким образом, данный случай отличается от рассмотренного в [2] наличием внутренних степеней свободы у R -частиц. Очевидно, как и в [2] (это следует из оценки характерных времен различных процессов в системе), L -компонент играет роль существенно неравновесного термостата и эволюция системы определяется набором эффективных температур и взаимодействием различных видов степеней свободы.

Примем для простоты, что рассматриваемая модель молекулы (и условия в «термостате») такова, что эффективные температуры для поступательных и вращательных степеней свободы совпадают: $T_{\text{пос}}^* = T_{\text{вр}}^* = T^*$. Кроме того, выделяя совокупность поступательных и вращательных степеней свободы R -частиц как R_1 -систему, а колебательные степени свободы как R_2 -систему, не будем рассматривать кинетики относительно быстрого процесса установления максвелл-больцмановского распределения в R_1 -системе с температурой $T_1(t)$ за счет ($R-R$)-столкновений, считая его завершенным. Начальное распределение энергии по колебательным степеням свободы произвольно.

Примем также, что реализуются лишь одноквантовые переходы колебательной энергии.

Найдем выражение для плотности σ^* полного обобщенного произведения энтропии [3] при всех необратимых процессах, протекающих с участием R -системы (или в R -системе). Оно может быть представлено в виде

$$\sigma^* = \sum_1^4 \sigma_i^*, \quad (1)$$

где σ_1^* определяется (R_1-L) -взаимодействием, а σ_2^* — (R_2-L) -взаимодействием; σ_3^* соответствует обмену энергией между R_1 - и R_2 -системами и σ_4^* учитывает процессы обмена колебательными квантами при $(R-R)$ -столкновениях ($(V-V)$ -процессы).

В дальнейшем используем эту нумерацию видов взаимодействий для обозначения вклада, вносимого каждым из них в скорость изменения во времени какой-либо величины, обозначая, например, через $\frac{d^{(i)}A}{dt}$ быстроту изменения величины A за счет i -взаимодействия.

Тогда для плотности σ_1^* обобщенного произведения энтропии имеем [3]

$$\sigma_1^* = - \frac{d^{(1)}\psi_1^*}{dt} \geq 0, \quad (2)$$

где ψ_1^* плотность обобщенной функции Массье: $\psi_1^* = - \frac{\Phi_1^*}{T^*}$, Φ_1^* — плотность обобщенной свободной энергии R_1 -системы, $\Phi_1^* = \rho u - T^* s_1$, ρ — плотность R -системы, u_1 — энергия и s_1 — энтропия единицы массы R_1 -системы ($\rho = \text{const}$).

Учитывая максвелл-болцмановское распределение в R_1 -системе, из (2) получаем

$$\sigma_1^* = J^{(1)} X^{(1)}, \quad (3)$$

где $J^{(1)}$ и $X^{(1)}$ — сопряженные поток и сила, равные

$$J^{(1)} = \frac{d^{(1)}\rho u_1}{dt}, \quad X^{(1)} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T^*}. \quad (4)$$

Согласно [3]:

$$\sigma_2^* = - \frac{d^{(2)}\psi_2^*}{dt} \geq 0, \quad (5)$$

где ψ_2^* — плотность обобщенной функции Массье R_2 -системы в L -термостате, $\psi_2^* = - \frac{\Phi_2^*}{\theta}$, $\theta \equiv T_{\text{кол}}^*$ — соответствующая эффективная температура, Φ_2^* — плотность обобщенной свободной энергии:

$$\Phi_2^* = n\hbar v \sum m x_m + k\theta n \sum x_m \ln x_m, \quad (6)$$

$x_m = \frac{n_m}{n}$ — относительная заселенность колебательных уровней ($n \equiv n_R$).

σ_2^* может быть представлено в следующей форме [3]:

$$\sigma_2^* = \sum J_m^{(2)} X_m^{(2)}, \quad (7)$$

где $J_m^{(2)}$ — алгебраическая сумма переходов $(m-1) \rightarrow m$ в единицу времени, вызываемых $(R_2 - L)$ -взаимодействием, $X_m^{(2)}$ — обобщенная сила, сопряженная с потоком $J_m^{(2)}$ и равная

$$X_m^{(2)} = -\frac{1}{\theta} \Delta \mu_m^{*(2)}, \quad (8)$$

$\Delta \mu_m^{*(2)} = \mu_m^{*(2)} - \mu_{m-1}^{*(2)}$, $\mu_m^{*(2)}$ — обобщенный химический потенциал осциллятора на m -ом колебательном уровне в L -термостате, определяемый соотношением

$$\mu_m^{*(2)} = \frac{\partial \Psi_2^*}{\partial n_m}. \quad (9)$$

Вычисление σ_3^* ввиду предположения о максвелл-больцмановском распределении R_1 -системы является задачей обычной неравновесной термодинамики в случае химически неравновесной адиабатически изолированной системы ($V = \text{const}$). Роль химических реакций играют переходы $m \rightleftharpoons m+1$ (по определению σ_3^* исключаются $(V-V)$ -процессы).

Обозначая через F , V , U , S , N_m свободную энергию, объем, внутреннюю энергию, энтропию и число частиц в m -ом колебательном состоянии R -системы, выражение для $\frac{d^{(3)}S}{dt}$ ($\equiv V \sigma_3^*$) можем записать в форме

$$\frac{d^{(3)}S}{dt} = \sum \frac{\partial S}{\partial N_m} \frac{d^{(3)}N_m}{dt} = - \sum \frac{\mu_m}{T_1} \frac{d^{(3)}N_m}{dt} \geq 0. \quad (10)$$

Считая, что R -система является смесью идеальных газов, можем написать

$$F = \sum F_m, \quad (11)$$

где F_m — свободная энергия N_m частиц в объеме V , $F_m = U_m - T_1 S_m$, U_m и S_m их энергия и энтропия, $U_m = N_m m h \nu + U_{m,\text{пос}} + U_{m,\text{вр}}$, S_m определяется функцией распределения N_m частиц по поступательным и вращательным степеням свободы. Поэтому

$$F_m = N_m m h \nu + F_{m,\text{пос}} + F_{m,\text{вр}}. \quad (12)$$

Учитывая известную зависимость двух последних членов в (12) от N_m ,

$$F_{m,\text{пос}} = -N_m k T_1 \ln \left[\frac{eV}{N_m} l(T_1) \right], \quad (13)$$

$$F_{m,\text{вр}} = -N_m k T_1 \ln r(T_1),$$

можно выражение для F на основании (11), (12) представить в виде

$$F = U_{\text{кол}} + N k T_1 \sum x_m \ln x_m + F_{\text{пос}} + F_{\text{вр}}. \quad (14)$$

Сумма первых двух членов в правой части (14) дает вклад в F колебательных степеней свободы

$$F_{\text{кол}} = U_{\text{кол}} + N k T_1 \sum x_m \ln x_m. \quad (15)$$

По существу именно выражение (14) позволяет выделить колебательные степени свободы как неравновесную термодинамическую систему,

энтропия которой определяется информацией о наборе макроскопических параметров N_m

$$S_{\text{кол}} = -Nk \sum x_m \ln x_m. \quad (16)$$

Относя все величины к единице объема и используя обозначения

$$F \equiv V \varphi_3 \text{ и } \mu_m \equiv \mu_m^{(3)}, \text{ преобразуем (10) к виду}$$

$$\sigma_3^* = \sum J_m^{(3)} X_m^{(3)} \geq 0, \quad (17)$$

где $J_m^{(3)}$ — алгебраическая сумма переходов $(m-1) \rightarrow m$, вызываемых $(R-R)$ -столкновениями (исключаются $(V-V)$ -переходы):

$$X_m^{(3)} = -\frac{1}{T_1} \Delta \mu_m^{(3)}, \quad \Delta \mu_m^{(3)} = \mu_m^{(3)} - \mu_{m-1}^{(3)}. \quad (18)$$

На основании (14), (15)

$$\mu_m^{(3)} = \mu_m^{*(3)} + \mu_{m, \text{пос}}^{(3)} + \mu_{m, \text{вр}}^{(3)}, \quad (19)$$

где

$$\mu_m^{*(3)} = \frac{\partial \varphi_3^*}{\partial n_m}, \quad \varphi_3^* = nh \nu \sum m x_m + kT_1 n \sum x_m \ln x_m. \quad (20)$$

Так как $\mu_{m, \text{пос}}^{(3)}$ и $\mu_{m, \text{вр}}^{(3)}$ не зависят от m , из (18) и (19) получаем

$$X_m^{(3)} = -\frac{1}{T_1} \Delta \mu_m^{*(3)} \quad (21)$$

(заметим, что на основании равенства $\mu_{m, \text{пос}, \text{вр}} = \text{const}$ и сохранения общего числа частиц равенство (10) может быть записано в виде

$$\sigma_3^* = -\frac{1}{T_1} \sum \mu_m^{*(3)} \frac{d^{(3)} n_m}{dt},$$

откуда вытекают (17) и (21)).

Переходя к выражению для σ_4^* , заметим, что при $(V-V)$ -процессах стационарным распределением является больцмановское с колебательной температурой, определяемой общим запасом колебательной энергии [9, 10]. Можно показать, что этот результат справедлив и в случае существенно неравновесной R_1 -системы (меняется лишь характерное время процесса). Интерпретируя эту температуру, как эффективную температуру T_2^* , определяемую взаимодействием R_1 - и R_2 -систем (при $(V-V)$ -процессах), можем представить σ_4^* в виде

$$\sigma_4^* = -\frac{d^{(4)} \psi_4^*}{dt} \geq 0, \quad (22)$$

где — обобщенная функция Массье

$$\psi_4^* = -\frac{\varphi_4^*}{T_2^*}, \quad \varphi_4^* = nh \nu \sum m x_m + nk T_2^* \sum x_m \ln x_m. \quad (23)$$

Вводя потоки $J_m^{(4)}$ как алгебраическую сумму переходов $(m-1) \rightarrow m$ в единицу времени за счет $(V-V)$ -процессов, σ_4^* можно записать в виде

$$\sigma_4^* = \sum J_m^{(4)} X_m^{(4)}, \quad (24)$$

где $X_m^{(4)}$ — сила, сопряженная с потоком $J_m^{(4)}$, равная

$$X_m^{(4)} = - \frac{1}{T_2^*} \Delta \mu_m^{*(4)}; \Delta \mu_m^{*(4)} = \mu_m^{*(4)} - \mu_{m-1}^{*(4)}, \quad (25)$$

и $\mu_m^{*(4)}$ — химический потенциал

$$\mu_m^{*(4)} = \frac{\partial \Phi_4^*}{\partial n_m}. \quad (26)$$

Заметим, что зависимость потоков $J_m^{(i)}$ от сил $X_m^{(i)}$ нелинейна [3], поток $J_m^{(i)}$ зависит только от сопряженной силы $X_m^{(i)}$, каждое слагаемое в правой части выражений (3), (7), (17), (24) для σ_i^* неотрицательно.

Покажем, что для рассматриваемой существенно неравновесной системы (как и в случае, рассмотренном в [3]) справедливо обобщенные известной теоремы неравновесной термодинамики

$$\frac{\partial_X \sigma^*}{\partial t} \leq 0, \quad (27)$$

где $\frac{\partial_X \sigma^*}{\partial t}$ — скорость изменения обобщенного производства энтропии, обусловленная быстротой изменения термодинамических сил.

Из выражений (3), (4) следует

$$\frac{\partial_X \sigma_1^*}{\partial t} = - \frac{d^{(1)} \rho u_1}{dt} \frac{1}{T_1^2} \frac{dT_1}{dt}. \quad (28)$$

Используя в выражении (вытекающем из (7))

$$\frac{\partial_X \sigma_2^*}{\partial t} = \sum J_m^{(2)} \frac{d}{dt} X_m^{(2)} \quad (29)$$

равенство (8), (9) и (6), получаем

$$\frac{\partial_X \sigma_2^*}{\partial t} = - k \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{n_m} \frac{dn_m}{dt} (J_m^{(2)} - J_{m+1}^{(2)}). \quad (30)$$

Из (17) — (21), учитывая также равенство

$$h\nu \sum_{m=1}^{\infty} J_m^{(3)} = - \frac{d^{(3)} \rho u_1}{dt}, \quad (31)$$

получаем

$$\frac{\partial_X \sigma_3^*}{\partial t} = - \frac{d^{(3)} \rho u_1}{dt} \frac{1}{T_1^2} \frac{dT_1}{dt} - k \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{n_m} \frac{dn_m}{dt} (J_m^{(3)} - J_{m+1}^{(3)}). \quad (32)$$

Из (23) — (26), учитывая равенство

$$h\nu \sum_{m=1}^{\infty} J_m^{(4)} = 0, \quad (33)$$

находим

$$\frac{\partial_X \sigma_4^*}{\partial t} = - k \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{n_m} \frac{dn_m}{dt} (J_m^{(4)} - J_{m+1}^{(4)}). \quad (34)$$

Заметим, что знак каждого из выражений (28), (30), (32), (34) в отдельности не является определенным. Но используя в правой части выражения

$$\frac{\partial_X \sigma^*}{\partial t} = \sum_1^4 \frac{\partial_X \sigma_i^*}{\partial t} \quad (35)$$

соотношения

$$\frac{d^{(1)} \rho u_1}{dt} + \frac{d^{(3)} \rho u_1}{dt} = -\frac{d\rho u_1}{dt},$$

$$J_m^{(i)} - J_{m+1}^{(i)} = \frac{d^{(i)} n_m}{dt}; \quad \sum_{i=2}^4 \frac{d^{(i)} n_m}{dt} = \frac{dn_m}{dt}, \quad (36)$$

получаем

$$\frac{\partial_X \sigma^*}{\partial t} = -\frac{d\rho u_1}{dt} \frac{1}{T_1^2} \frac{dT_1}{dt} - k \sum \frac{1}{n_m} \left(\frac{dn_m}{dt} \right)^2 \leq 0. \quad (37)$$

При достаточно малых разностях температур T^* , $T_1(t)$, $T_2(t)$, Θ (это предположение не исключает существенной неравновесности системы в целом) феноменологические уравнения линейны с симметричной матрицей кинетических коэффициентов (недиагональные элементы равны нулю) и стационарное состояние соответствует минимуму обобщенного производства энтропии.

Отметим, что эффект отрыва колебательной температуры $T_{\text{кол}}^0$ от поступательной $T_{\text{пост}}^0$ в стационарном состоянии R -системы, обусловленной существенно немаксвелловским распределением L -частиц, возрастает с уменьшением отношения n_R/n_L и достигает максимального значения в релеевском газе ($T_{\text{пост}}^0 \equiv T^*$, $T_{\text{кол}}^0 = \theta$).

Физическая причина этого возрастания очевидна: с уменьшением n_R/n_L уменьшается влияние на общую картину необратимых процессов (R_1-R_2)-взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ступоченко Е. В. «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астроном.», 1976, 17, № 2, 233.
2. Ступоченко Е. В. «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астроном.», 1977, 18, № 1, 109.
3. Ступоченко Е. В. «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астроном.», 1977, 18, № 6, 119.
4. Ступоченко Е. В. «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астроном.», 1974, 15, № 2, 246.
5. Швингер Ю. Броуновское движение квантового осциллятора. М., 1962.
6. Осипов А. И., Ступоченко Е. В. «Журн. прикладной механики и технической физики», 1963, 3, 41.
7. Ступоченко Е. В., Осипов А. И. Сб. трудов симпозиума «Элементарные процессы химии высоких энергий». М., 1965, с. 81.
8. Осипов А. И., Хмелевский А. Н., Хохлов Р. В. «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астроном.», 1974, 15, № 1, 126.
9. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. Гл. 4. М., 1965.
10. Никитин Е. Е., Осипов А. И. Колебательная релаксация в газах. М., 1977.

Поступила в редакцию
14.10 1977 г.
Кафедра
молекулярной физики