

В. А. Журавлев

# ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

в задачах  
и решениях

**R&C**  
*Dynamics*

*РХД*  
Москва • Ижевск

1998

В. А. ЖУРАВЛЕВ

# ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

---

в задачах  
и решениях

УДК 536

ББК 22.317

Ж911

Ж911      **Журавлев В. А.** Термодинамика необратимых процессов в задачах и решениях. — Ижевск. Издательский дом «Удмуртский университет», 1998, 151 стр.

ISBN 5-7029-0292-0

Книга представляет собой первую попытку изложения основных положений термодинамики необратимых процессов в форме тематически подобранных задач с решениями и указаниями. В нее включено более ста задач по общим и специальным вопросам линейной и нелинейной термодинамики необратимых процессов, по вопросам, охватывающим широкий круг явлений переноса энергии, массы и импульса в термодинамических системах, осложненных фазовыми превращениями, вязким и пластическим движением среды, диссипацией энергии в газах и плазме, релаксационными явлениями и химическими реакциями в магнитном поле.

Книга рассчитана на научных работников и инженеров, самостоятельно изучающих термодинамику необратимых процессов, а также преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов физических факультетов университетов, инженерно-физических и физико-технических вузов.

ISBN 5-7029-0292-0

ББК 22.317



Оригинал-макет подготовлен в редакции журнала  
«Регулярная и хаотическая динамика».

- © «Наука», 1979
- © Издательский дом «Удмуртский университет», 1998
- © Редакция журнала «Регулярная и хаотическая динамика», 1998

---

# **Оглавление**

<b>Предисловие</b>	4
<b>Предисловие автора ко второму изданию</b>	6
<b>Введение</b>	7
<b>1. Общие положения термодинамики необратимых процессов и теории поля</b>	9
1.1. Законы сохранения	19
1.2. Принцип локального равновесия. Баланс энтропии	28
<b>2. Линейная термодинамика Онзагера</b>	36
2.1. Линейные законы. Соотношения Онзагера. Принцип Кюри	48
2.2. Вариационные принципы Онзагера, Пригожина, Циглера, Дьярмати, Био, Бахаревой	58
2.3. Необратимые процессы в непрерывных и прерывных (вентельных) системах	64
<b>3. Нелинейная термодинамика</b>	124
3.1. Критерий эволюции Гланцдорфа—Пригожина	128
3.2. Принципы Био и Циглера для нелинейных процессов	133
<b>Приложение</b>	140
<b>Литература</b>	147
<b>Предметный указатель</b>	150

---

## Предисловие

Термодинамика необратимых процессов является сравнительно молодым и быстро развивающимся разделом теоретической физики, имеющим многочисленные приложения в области теплофизических, химических, термомеханических, биологических явлений.

В настоящее время как часть курса «Термодинамика и статистическая физика» он включен в учебные программы университетов. Наряду с этим он широко используется в ряде специальных дисциплин: в теории переноса, механике сплошной среды, физике твердого тела, биофизике и других. Имеется уже обширная литература по термодинамике необратимых процессов, посвященная изложению ее феноменологических и статистических основ. Вместе с тем при изучении и активном овладевании термодинамикой необратимых процессов ее теоретическая схема лучше всего раскрывается в решениях конкретных термодинамических задач, когда наглядно проявляется одно из основных достоинств аппарата этого раздела теоретической физики — возможность изучения явлений в их взаимной связи. Поэтому настоящая книга была задумана с целью иллюстрации методов термодинамики необратимых процессов на основе тематически подобранных задач. Для этого в книгу включено более ста задач по общим и специальным вопросам линейной и нелинейной термодинамики необратимых процессов, а также по вопросам, охватывающим широкий круг явлений переноса энергии, массы и импульса в термодинамических системах, осложненных фазовыми превращениями, вязким и пластическим движением среды, диссипацией энергии в газах и плазме, релаксационными явлениями и химическими реакциями в магнитном поле. Книга содержит много оригинальных задач, возникших в связи с недавними исследованиями в различных областях физики. Большинство задач, и среди них задачи проблемного характера, даны с решениями, остальные приводятся с указаниями и ответами. К ряду задач даются комментарии, поясняющие историю и значимость соот-

ветствующей затронутой проблемы, ее физическую интерпретацию и указывающие источник, где можно найти дальнейшую информацию.

Все задачи распределены по трем главам книги. Каждой главе предпосыпается сжатое изложение тех основных положений термодинамики необратимых процессов, сведения о которых необходимы при решении содержащихся в данной главе задач. Такое распределение материала должно облегчить читателю усвоение теоретических основ и помочь ему овладеть аппаратом термодинамики необратимых процессов на практике.

При написании настоящей книги автор использовал свой опыт преподавания курса термодинамики необратимых процессов в течение ряда лет на физическом факультете Горьковского государственного университета им. Н. И. Лобачевского и на физико-математическом факультете Удмуртского государственного университета им. 50-летия СССР.

Автор выражает глубокую признательность профессорам К. П. Гурову, В. Т. Борисову, В. А. Лихачеву за просмотр рукописи, ценные советы и полезные обсуждения. Автор также благодарен редактору книги Рудому Ю. Г. за его труд и сделанные им замечания.

Ижевск,  
май 1978 г.

# **Предисловие автора ко второму изданию**

Термодинамика необратимых процессов явилась основой эволюционных феноменологических теорий и продолжила путь к созданию синергетики и теории нелинейных динамических систем. Трудно выделить другой раздел теоретической физики, где бы темпы развития имели столь стремительный характер. Вместе с тем, осознание и закрепление учебного материала надежно реализуется лишь при решении конкретных задач и проблем. В этой связи издательство «Удмуртский Университет» предприняло повторное издание книги «Термодинамика необратимых процессов в задачах и решениях» как одной из немногих книг с подобной ориентацией содержания. Со времени первого издания книги издательством «Наука», главная редакция физико-математической литературы, Москва, 1979 год прошло двадцать лет. Книга была оценена научной общественностью, а тираж ее быстро разошелся в читательской среде. Назрела потребность нового издания. Первоначально планировалось существенно дополнить материал книги в разделе «Нелинейная термодинамика» новейшими исследованиями из области диссипативных структур, самоорганизации и хаотической динамики, но в процессе работы мы отказались от этого замысла, поскольку это будет новая книга с ориентацией на компьютерные технологии. Поэтому второе издание практически повторяет первое издание книги, устраниены лишь замеченные опечатки и неточности текста.

Ижевск,  
октябрь 1998 г.

---

## Введение

Термодинамика необратимых процессов как раздел теоретической физики возникла в результате дальнейшего развития и обобщения положений классической термодинамики. Начало теории было положено в работах Онзагера [1], где была сформулирована линейная феноменологическая термодинамика необратимых процессов. Дальнейшее развитие теория получила в работах де Донде, Пригожина, Казимира, Майкснера, Денбига, де Гроота, Мазура, Лыкова, Михайлова, Хаазе, Дъярмати [2–7, 9], способствовавших обоснованию ее и возникновению многочисленных приложений. В этой области фундаментальным трудом является монография де Гроота и Мазура [5], которая, наряду с первыми монографиями Пригожина [4] и де Гроота [13], содержит наиболее полное изложение феноменологической теории термодинамики необратимых процессов. Краткое, но содержащее все необходимые сведения, изложение физических основ феноменологической теории содержится в монографии Гурова [14]. При всей ее краткости она дает ясное физическое понимание основ теории.

Важным этапом развития термодинамики необратимых процессов явились поиски вариационной формулировки феноменологической теории. Наибольшие успехи в этом направлении достигнуты на основе аналогий с вариационными принципами аналитической механики в лагранжевой и гамильтоновой формах. Исключительная общность последних и легкость распространения их на немеханические разделы физики сыграли вдохновляющую роль в создании вариационных принципов термодинамики необратимых процессов. Для линейной термодинамики первые вариационные принципы были сформулированы в работах Онзагера, Пригожина, Циглера, Био, Дъярмати [1, 4, 8, 9, 11]. Как и в аналитической механике, где принципы Эйлера, Лагранжа, Гамильтона, Якоби являются частными формулировками принципа Даламбера, упомянутые принципы линейной термодинамики эквивалентны одному вариационному принципу Бахаревой, сформулированному на основе тщательного рассмотрения аналогий линейной тер-

модинамики с аналитической механикой диссипативных систем [10]. Наиболее полно это направление развития термодинамики необратимых процессов отражено в монографии Дьярмати [9], где автор провел модификацию вариационных принципов линейной теории, базируясь главным образом на оригинальных разработках.

В целом к настоящему времени линейная термодинамика необратимых процессов достигла своего логического завершения, получив строгое статистическое обоснование. Эти вопросы изложены в фундаментальной монографии Зубарева [16], а также содержатся в работах Кубо, Накаджима, Мазура, отраженных в сборнике [3].

Дальнейшее развитие теории связано с проблемой построения термодинамики нелинейных процессов, рассматривающей системы, далекие от состояния термодинамического равновесия. В последние годы в этой области достигнут заметный прогресс. Плодотворная разработка ведется в направлении построения вариационных принципов либо обобщающих принципы линейной термодинамики (Дьярмати [9], Бахарева [10]), либо представляющих новые вариационные формы (Био [8], Циглер [11], Гланцдорф и Пригожин [12]). Основополагающей в этом направлении явилась монография Гланцдорфа и Пригожина [12], где сформулирован универсальный критерий эволюции термодинамических систем и разработан аппарат локальных термодинамических потенциалов, обладающих экстремальными свойствами и в условиях сильных отклонений систем от состояния равновесия. Фундаментальный результат, полученный в этих теоретических исследованиях, связан с установлением возможности самопроизвольного появления в сильно неравновесных системах устойчивых структур, упорядоченных в пространстве и времени.

Вместе с тем построение термодинамики нелинейных необратимых процессов еще далеко от завершения и при этом рассмотрение конкретных физических задач будет стимулировать ее становление.

---

# ГЛАВА 1

## Общие положения термодинамики необратимых процессов и теории поля

Классическая термодинамика устанавливает связи экстенсивных параметров системы — энтропии  $S$ , внутренней энергии  $U$ , объема  $V$ , массы  $k$ -го компонента  $m_k$  в  $n$ -компонентной системе — и интенсивных величин — температуры  $T$ , давления  $p$ , химического потенциала  $k$ -го компонента  $\mu_k$  — в форме соотношения Гиббса:

$$T dS = dU - p dV - \sum_{k=1}^n \mu_k dm_k. \quad (1.1)$$

Его обобщение на случай неравновесных систем достигается на основе принципа локального равновесия. Последний постулирует сохранение условий равновесия в элементарных объемах системы при переходе ее во всем масштабе от равновесного состояния к неравновесному. По существу, предполагается справедливость соотношения Гиббса в локальной форме:

$$T d_t s = d_t u - p d_t v - \sum_{k=1}^n \mu_k d_t c_k, \quad (1.1a)$$

а вместе с ним и всех соотношений и величин классической термодинамики для неравновесных систем. Здесь  $d_t$  — оператор полной производной по времени  $t$ ,

$$\begin{aligned} s &\equiv S/m, & \rho_k &\equiv m_k/V, \\ u &\equiv U/m, & m &\equiv \sum_{k=1}^n m_k, \\ v &\equiv V/m, & \rho &\equiv \sum_{k=1}^n \rho_k, \\ c_k &\equiv m_k/m, & 1 &\equiv \sum_{k=1}^n c_k \end{aligned}$$

где  $s$ ,  $u$ ,  $v$  — удельные энтропия, внутренняя энергия и объем;  $m_k$ ,  $\rho_k$ ,  $c_k$  — масса, плотность и массовая концентрация (доля)  $k$ -го компонента системы;  $m$ ,  $\rho$  — общие масса и плотность системы.

При наличии в системе химических реакций (релаксационных процессов) соотношение Гиббса в формах (1.1), (1.1а) необходимо дополнить. Пусть в каждой точке системы осуществляется  $l$  химических реакций в соответствии с уравнениями

$$\sum_{k=1}^j \nu'_{ki} m_k \rightleftharpoons \sum_{k=j+1}^n \nu'_{ki} m_k \quad (i = 1, 2, \dots, l),$$

где  $\nu'_{ki}$  — стехиометрический коэффициент  $k$ -го компонента системы в  $i$ -й реакции. Причем, по определению, коэффициент  $\nu'_{ki}$  положителен, если находится в правой части уравнения ( $k = j + 1, \dots, l$ ), и отрицателен, если находится в левой части ( $k = 1, 2, \dots, j$ ). В каждой  $i$ -й реакции выполняется закон сохранения массы

$$\sum_{k=1}^n \nu'_{ki} m_k = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, l).$$

В этой связи целесообразно ввести новые стехиометрические коэффициенты

$$\nu_{ki} = \frac{\nu'_{ki} m_k}{\sum_{k=j+1}^n \nu'_{ki} m_k} \quad (i = 1, 2, \dots, l; k = 1, 2, \dots, n)$$

и переписать закон сохранения массы для отдельной реакции в форме

$$\sum_{k=1}^n \nu_{ki} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, l).$$

Одновременно новые коэффициенты  $\nu_{ki}$  упрощают запись локальных скоростей химических реакций в непрерывной системе. Так, если  $\omega_i \equiv \rho \partial_t \xi_i \equiv \rho \dot{\xi}_i$  — скорость  $i$ -й химической реакции, имеющая размерность массы на единицу объема в единицу времени, а  $0 \leq \xi_i \leq 1$  — степень завершенности (полноты)  $i$ -й химической реакции (релаксационного процесса), то справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} d_t m_k &= \sum_{i=1}^l \nu_{ki} m d_t \xi_i = \sum_{i=1}^l \nu_{ki} \omega_i V \quad (k = 1, 2, \dots, n), \\ d_t \rho_k &= \sum_{i=1}^l \nu_{ki} \rho d_t \xi_i = \sum_{i=1}^l \nu_{ki} \omega_i \quad (k = 1, 2, \dots, n), \\ d_t c_k &= \sum_{i=1}^l \nu_{ki} d_t \xi_i \quad (k = 1, 2, \dots, n), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n \mu_k d_t m_k &= \sum_{i=1}^l A_i m d_t \xi_i = \sum_{i=1}^l A_i \omega_i V, \\ \sum_{k=1}^n \mu_k d_t \rho_k &= \sum_{i=1}^l A_i \rho d_t \xi_i = \sum_{i=1}^l A_i \omega_i, \\ \sum_{k=1}^n \mu_k d_t c_k &= \sum_{i=1}^l A_i d_t \xi_i, \\ m &= \sum_{k=1}^n m_k, \quad A_i \equiv \sum_{k=1}^n \mu_k \nu_{ki} \quad (i = 1, 2, \dots, l), \end{aligned}$$

где  $A_i$  — сродство  $i$ -й химической реакции (релаксационного процесса).

В духе принципа локального равновесия термодинамику необратимых процессов можно рассматривать как полевую теорию и формулировать для нее законы сохранения. При этом целесообразно выделить два класса термодинамических систем — непрерывные и прерывные (вентильные). К первому классу относятся системы, в которых переменные, определяющие их состояние, являются непрерывными функциями пространственных координат и времени. Второй класс включает системы, состоящие из двух и более подсистем, разделенных естественной или искусственной границей. Параметры состояния каждой подсистемы зависят только от времени (идеальное перемешивание) и при переходе от одной подсистемы к другой меняются скачком.

Для непрерывных систем законы сохранения, представленные в локальной и субстанциональной формах, имеют вид следующих балансных соотношений.

Баланс массы:

$$\begin{aligned}\partial_t \rho_k + \nabla \cdot \rho_k \mathbf{v}_k &= \sum_{i=1}^l \nu_{ki} \omega_i, \\ \rho d_t c_k + \nabla \cdot \mathbf{J}_k &= \sum_{i=1}^l \nu_{ki} \omega_i \\ (k = 1, 2, \dots, n),\end{aligned}\tag{1.2}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_k &\equiv \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}), \quad \mathbf{v} \equiv \rho^{-1} \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k, \\ \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k &= 0, \quad \rho \equiv \sum_{k=1}^n \rho_k, \\ d_t \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0.\end{aligned}\tag{1.2a}$$

Баланс заряда:

$$\partial_t (\rho q) + \nabla \cdot \mathbf{I} = 0, \quad \rho d_t q + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0,\tag{1.3}$$

$$q \equiv \rho^{-1} \sum_{k=1}^n \rho_k q_k, \quad \mathbf{I} = \rho q \mathbf{v} + \mathbf{j}, \quad \mathbf{j} \equiv \sum_{k=1}^n q_k \mathbf{J}_k.$$

Баланс импульса:

$$\left. \begin{aligned}\partial_t (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbf{P}) &= \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k, \\ \rho d_t \mathbf{v} + \nabla \cdot \mathbf{P} &= \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k,\end{aligned}\right\}\tag{1.4}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_k &\equiv q_k (\mathbf{E} + c^{-1} [\mathbf{v}_k \mathbf{B}]) + \mathbf{g} + \omega^2 \mathbf{r} + 2[\mathbf{v}_k \boldsymbol{\omega}], \\ \mathbf{P} &= p \mathbf{U} + \boldsymbol{\Phi}.\end{aligned}$$

Баланс полного момента количества движения:

$$\rho d_t \mathbf{M} = \rho d_t (\mathbf{M}^s + \mathbf{M}^a) = -\nabla \cdot \{[\mathbf{r}\mathbf{P}] + \mathbf{J}_\omega\} + \rho[\mathbf{r}\mathbf{F}], \quad (1.4a)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{M}^a &\equiv \mathbf{J}\boldsymbol{\omega}_a, & 2\boldsymbol{\omega}_a &\equiv [\nabla \mathbf{v}], \\ \mathbf{M}^s &\equiv [\mathbf{r}\mathbf{v}]. \end{aligned}$$

Баланс внутренней энергии:

$$\begin{aligned} \partial_t(\rho u) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}\mathbf{v} + \mathbf{J}_Q) &= W, & \rho d_t u + \nabla \cdot \mathbf{J}_Q &= W, \\ W &\equiv -\mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Баланс энтропии:

$$\partial_t(\rho s) + \nabla \cdot (\rho s \mathbf{v} + \mathbf{J}_s) = \theta \geq 0, \quad \rho d_t s + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \theta \geq 0; \quad (1.6)$$

в этих выражениях  $q_k$ ,  $\mathbf{v}_k$ ,  $\mathbf{J}_k$  — заряд единицы массы, скорость и диффузионный поток  $k$ -го компонента системы;  $q$  — полный заряд единицы массы;  $\mathbf{J}_Q$ ,  $\mathbf{J}_s$  — потоки тепла и энтропии;  $\mathbf{v}$  — скорость центра масс;  $\mathbf{P}$  — вязкий тензор давления;  $p$  — давление;  $\mathbf{U}$  — единичный тензор;  $\Phi$  — тензор давления;  $\mathbf{F}_k$  — вектор внешних сил, действующих на единицу массы  $k$ -го компонента системы;  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{I}$  — диффузионный и полный электрические токи;  $\mathbf{g}$  — гравитационное ускорение;  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор;  $\boldsymbol{\omega}$  — угловая скорость вращения системы;  $\mathbf{E}$  — вектор напряженности электрического поля;  $\mathbf{B}$  — вектор магнитной индукции;  $\mathbf{M}$  — полный момент количества движения единицы массы системы;  $\mathbf{M}^s$ ,  $\mathbf{M}^a$  — внешний и внутренний моменты количества движения единицы массы системы;  $J$  — средний момент инерции частиц, образующих единицу массы системы;  $\boldsymbol{\omega}_a$  — угловая скорость внутреннего вращения элемента объема системы;  $\mathbf{J}_\omega$  — аксиальный вектор (антисимметричный тензор) плотности потока внутреннего момента количества движения;  $W$  — источник внутренней энергии;  $\theta$  — локальное производство энтропии;  $\partial_t$  — оператор частной производной по времени  $t$ .

В случае закрытых прерывных систем (без обмена массой с окружающей средой), состоящих из двух малых подсистем, законы сохранения имеют следующий вид.

Баланс массы и заряда:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^2 d_t m_k^{(\alpha)} &= 0, & m_k^{(\alpha)} &= \int_{V^\alpha} \rho_k dV \quad (k = 1, 2, \dots, n), \\ I_k^{(\alpha)} &= q_k d_t m_k^{(\alpha)}, & \sum_{\alpha=1}^2 I_k^{(\alpha)} &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (1.7)$$

при наличии химических реакций:

$$d_t m_k'^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^l \nu_{ki} \omega_i^{(\alpha)} V^{(\alpha)}, \quad \sum_{k=1}^n \nu_{ki} = 0 \quad (\alpha = 1, 2). \quad (1.8)$$

Баланс внутренней энергии:

$$\sum_{\alpha=1}^2 d_t U^{(\alpha)} = \sum_{\alpha=1}^2 (d_t U_a^{(\alpha)} + d_t U_b^{(\alpha)}), \quad U^{(\alpha)} \equiv \int_{V^\alpha} \rho u dV, \quad (1.9)$$

включающий внешний и внутренний вклады:

$$\left. \begin{aligned} d_t U_a^{(\alpha)} &= d_t Q_a^{(\alpha)} - p^{(\alpha)} d_t V^{(\alpha)}, & d_t Q_a^{(\alpha)} &= - \int_{\Omega_1^\alpha} J_Q d\Omega, \\ d_t U_b^{(\alpha)} &= d_t Q_b^{(\alpha)} + h^{(\alpha)} d_t m^{(\alpha)}, & d_t Q_b^{(\alpha)} &= - \int_{\Omega_2^\alpha} J_Q d\Omega. \end{aligned} \right\} \quad (1.10)$$

Закон сохранения энергии:

$$\sum_{\alpha=1}^2 (d_t U_b^{(\alpha)} + d_t \Phi^{(\alpha)}) = 0, \quad \Phi^{(\alpha)} \equiv \int_{V^\alpha} \rho \varphi dV. \quad (1.11)$$

Баланс энтропии:

$$\sum_{\alpha=1}^2 d_t S^{(\alpha)} = \sum_{\alpha=1}^2 (d_t S_a^{(\alpha)} + d_t S_b^{(\alpha)}) = \sum_{\alpha=1}^2 (d_t S_a^{(\alpha)} + \Theta^{(\alpha)}), \quad (1.12)$$

$$\Theta^{(\alpha)} \equiv \int_{V^\alpha} \theta \, dV, \quad d_t S_a \equiv I_s, \quad S \equiv \int_V \rho s \, dV;$$

в (1.7)–(1.12)  $\alpha$  — индекс подсистемы;  $a, b$  — индексы, отмечающие принадлежность изменения величины за счет обмена с окружающей средой и за счет внутренних процессов;  $S, U, \Phi, V, m$  — полные энтропия, внутренняя энергия, потенциальная энергия, объем и масса системы;  $s, u, \varphi$  — удельные энтропия, внутренняя энергия, потенциальная энергия;  $h_k, q_k$  — удельные энталпия и заряд  $k$ -го компонента системы;  $m_k, \rho_k$  — масса и плотность  $k$ -го компонента;  $d_t m_k^{(\alpha)}, d_t m'_k$  — скорость изменения  $k$ -го компонента в  $\alpha$ -подсистеме, обусловленная химическими реакциями и обменом с другими подсистемами;  $p$  — давление;  $T$  — температура;  $d_t Q_a, d_t Q_b$  — внешний и внутренний потоки тепла;  $\omega_i$  — скорость химической реакции;  $J_Q$  — тепловой поток;  $\Omega_1, \Omega_2$  — внешняя и внутренняя поверхности системы;  $\theta$  — локальное производство энтропии;  $I_s, \Theta$  — полный поток и полное производство энтропии в системе.

Центральное место среди этих соотношений занимает уравнение баланса энтропии в формах (1.6), (1.12), разделяющее изменения энтропии за счет взаимодействия системы с окружающей средой ( $J_s, I_s$ ) и вследствие действия в элементе объема источника энтропии мощностью  $(\theta, \Theta)$ , обусловленного необратимыми процессами. Источник энтропии всегда положительно определен, поскольку энтропия может лишь возникать в необратимых процессах.

Построение явной формы баланса энтропии для конкретных термодинамических систем достигается подстановкой законов сохранения (1.2)–(1.5) или (1.7)–(1.11) в соотношение Гиббса в формах (1.1а), (1.1). Последующее сравнение результата с (1.6) или (1.12) определяет явный вид выражений потока и производства энтропии. Так, для непрерывных систем

$$J_s = T^{-1} J_Q - T^{-1} \sum_{k=1}^n \mu_k J_k \geqslant 0, \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} \theta = & -T^{-2} \mathbf{J}_Q \cdot \nabla T - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right) - T^{-1} \boldsymbol{\Phi} : \nabla \mathbf{v} - \\ & - T^{-1} \sum_{i=1}^l A_i d_t \xi_i + T^{-1} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \{ q_k (\mathbf{E} + c^{-1} [\mathbf{v}_k \mathbf{B}]) + \\ & + \mathbf{g} + \omega^2 \mathbf{r} + 2[\mathbf{v}_k \boldsymbol{\omega}] \} \geqslant 0; \end{aligned} \quad (1.14)$$

для прерывных систем

$$I_s = \sum_{\alpha=1}^2 \frac{1}{T^{(\alpha)}} d_t Q_a^{(\alpha)} \gtrless 0, \quad (1.15)$$

$$\begin{aligned} \Theta = & - \left( d_t U_a^{(1)} - \sum_{k=1}^n \varphi_k d_t m_k^{(1)} \right) \left( \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) - \\ & - \sum_{k=1}^n d_t m_k^{(1)} \left( \frac{\mu_k^{(1)} + \varphi_k^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_k^{(2)} + \varphi_k^{(2)}}{T^{(2)}} \right) - \\ & - \sum_{i=1}^l \left( \frac{A_i^{(1)} \omega_i^{(1)} V^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{A_i^{(2)} \omega_i^{(2)} V^{(2)}}{T^{(2)}} \right) \geqslant 0. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Для описания непрерывных систем, поляризующихся в электромагнитном поле, вводятся два дополнительных параметра состояния — векторы электрической и магнитной поляризации (на единицу объема):

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &\equiv \mathbf{D} - \varepsilon_0 \mathbf{E} = \boldsymbol{\varkappa} \cdot \mathbf{E}, \quad \mathbf{D} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}, \\ \mathbf{M} &\equiv \mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{H} = \chi \cdot \mathbf{H}, \quad \mathbf{B} = \mu \cdot \mathbf{H}, \end{aligned}$$

где  $(\mathbf{D}, \mathbf{E})$ ,  $(\mathbf{B}, \mathbf{H})$  — индукции и напряженности электрического и магнитного полей;  $\varepsilon_0, \mu_0$  — электрическая и магнитная постоянные;  $\boldsymbol{\varkappa}, \chi$  — тензоры электрической и магнитной восприимчивостей;  $\varepsilon = \varepsilon_0 \mathbf{U} + \boldsymbol{\varkappa}, \mu = \mu_0 \mathbf{U} + \chi$  — тензоры электрической и магнитной проницаемостей.

Если отмеченные величины измерены в системе, движущейся со скоростью  $\mathbf{v}$ , и обозначены штрихами, то в нерелятивистском случае можно записать

$$\begin{aligned} \mathbf{P}' &= \mathbf{P} - c^{-1}[\mathbf{v}\mathbf{M}'], & \mathbf{M}' &= \mathbf{M} + c^{-1}[\mathbf{v}\mathbf{P}'], \\ \mathbf{D}' &= \mathbf{D} + c^{-1}[\mathbf{v}\mathbf{H}'], & \mathbf{B}' &= \mathbf{B} - c^{-1}[\mathbf{v}\mathbf{E}'], \\ \mathbf{E}' &= \mathbf{E} + c^{-1}[\mathbf{v}\mathbf{B}'], & \mathbf{H}' &= \mathbf{H} - c^{-1}[\mathbf{v}\mathbf{D}']. \end{aligned}$$

При этом в выражение производства энтропии (1.14) добавляется два слагаемых, обусловленных электрической и магнитной поляризацией среды [5]:

$$\begin{aligned} \theta = & -T^{-2} \mathbf{J}_Q \cdot \nabla T - T^{-1} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \left\{ T \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right) - q_k \mathbf{E}' \right\} - \\ & - T^{-1} \boldsymbol{\Phi} : \nabla \mathbf{v} - T^{-1} \sum_{i=1}^l A_i d_t \xi_i - \rho T^{-1} d_t \mathbf{p}' \cdot (\mathbf{E}'_0 - \mathbf{E}') - \\ & \rho T^{-1} d_t \mathbf{m}' \cdot (\mathbf{B}'_0 - \mathbf{B}') \geq 0, \end{aligned} \quad (1.14a)$$

где  $\mathbf{p}' = \rho^{-1} \mathbf{P}'$ ,  $\mathbf{m}' = \rho^{-1} \mathbf{M}'$  — удельные (на единицу массы) электрическая и магнитная поляризации; индекс «0» отмечает равновесные значения напряженности электрического  $\mathbf{E}_0$  и индукции магнитного  $\mathbf{B}_0$  полей. В частном случае покоящихся систем ( $\mathbf{v} = 0$ ) в выражении (1.14а) штрихи можно опустить.

Сила, действующая на единицу массы поляризующегося  $k$ -го компонента системы, есть

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_k = & q_k (\mathbf{E}' + c^{-1}[\mathbf{v}_k \mathbf{B}']) + \nabla \mathbf{E}' \cdot p'_k + \nabla \mathbf{B}' \cdot m'_k + \\ & + c^{-1} \nabla \mathbf{v} ([p'_k \mathbf{B}'] - [m'_k \mathbf{E}']) + c^{-1} d_t [p'_k \mathbf{B}'] - c^{-1} d_t [m'_k \mathbf{E}'], \end{aligned} \quad (1.17)$$

где

$$p'_k \equiv \left( \frac{\partial \mathbf{P}'}{\partial \rho_k} \right)_{T, p, \mathbf{B}', \mathbf{E}'}, \quad m'_k \equiv \left( \frac{\partial \mathbf{M}'}{\partial \rho_k} \right)_{T, p, \mathbf{B}', \mathbf{E}'},$$

$$\mathbf{p}' = \sum_{k=1}^n c_k \mathbf{p}_k, \quad \mathbf{m}' = \sum_{k=1}^n c_k \mathbf{m}_k, \quad c_k = \rho_k / \rho,$$

а градиент химического потенциала соответствует представлению

$$\begin{aligned}\nabla\mu_k = & -s_k \nabla T + v_k \nabla p - \nabla \mathbf{E}' \cdot \mathbf{p}'_k - \\ & - \nabla \mathbf{B}' \cdot \mathbf{m}'_k + (\nabla\mu_k)_{T,p,\mathbf{B}',\mathbf{E}'},\end{aligned}\quad (1.18)$$

где  $s_k, v_k, \mathbf{m}'_k, \mathbf{p}'_k$  — парциальные удельные энтропия, объем, магнитная и электрическая поляризации.

Соответствующее уравнение Гиббса — Дюгема для поляризующейся среды есть

$$\sum_{k=1}^n \rho_k \nabla\mu_k = -\rho s \nabla T + \nabla p - \nabla \mathbf{E}' \cdot \mathbf{P}' - \nabla \mathbf{B}' \cdot \mathbf{M}', \quad (1.19)$$

где  $s = \sum_{k=1}^n c_k s_k$  — удельная энтропия.

В представлении обобщенных потоков  $\mathbf{J}_j$ , и обобщенных сил  $\mathbf{X}_j$  производство энтропии (1.14), (1.14a), (1.16) имеет характерный вид билинейной формы:

$$\theta = \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j(\cdot) \mathbf{X}_j \geq 0, \quad \Theta = \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j \mathbf{X}_j \geq 0, \quad (1.20)$$

где  $m$  — число сил (или потоков), действующих в системе;  $(\cdot)$  —  $q$ -кратная свертка;  $q$  — ранг тензорной величины.

Наряду с энтропийным  $\theta$  используется и энергетическое  $\psi$  описание рассеяния в необратимых процессах:

$$\psi \equiv T\theta = \sum_{j=1}^m \mathbf{J}'_j(\cdot) \mathbf{X}'_j \geq 0, \quad \Psi \equiv T\Theta = \sum_{j=1}^m \mathbf{J}'_j \mathbf{X}'_j \geq 0, \quad (1.20a)$$

где  $\psi, \Psi$  — диссипативная функция, названная по аналогии с релеевской функцией рассеяния в механике. Практически оказывается удобным использовать энтропийное представление для анализа неизотермических систем, а энергетическое — для изотермических.

## 1.1. Законы сохранения

**1.** Построить балансное соотношение для произвольной термодинамической величины  $z$  в характеристической системе скоростей отсчета, базирующейся на скорости центра масс  $\mathbf{v} \equiv \rho^{-1} \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k$ , используя закон сохранения массы в форме  $\partial_t \rho_k = -\nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k)$ , где  $\rho_k, \mathbf{v}_k$  — плотность и скорость  $k$ -го компонента системы.

**РЕШЕНИЕ.** Запишем субстанциональную производную от величины  $z$ :

$$d_t z = \partial_t z + \mathbf{v} \cdot \nabla z.$$

Умножая это выражение на  $\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k$  и преобразуя, находим

$$\rho d_t z = \rho \partial_t z + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla z = \rho \partial_t z + \nabla \cdot \rho z \mathbf{v} - z \nabla \cdot \rho \mathbf{v}.$$

Далее суммируем закон сохранения массы по всем компонентам системы и результат умножаем на величину  $z$ :

$$z \partial_t \rho = -z \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}).$$

Совместное рассмотрение двух последних выражений дает искомое балансное соотношение

$$\rho d_t z = \partial_t (\rho z) + \nabla \cdot (\rho z \mathbf{v}).$$

**2.** Вывести локальный закон сохранения электрического заряда  $\partial_t (\rho q) = -\nabla \cdot \mathbf{I}$ , используя уравнение локального баланса массы в виде  $\partial_t (\rho_k) = -\nabla \cdot \rho_k \mathbf{v}_k$ . Записать этот закон в субстанциональной форме, используя решение задачи 1 и представление  $\mathbf{I} = \rho q \mathbf{v} + \mathbf{j}$ , где

$$q \equiv \rho^{-1} \sum_{k=1}^n \rho_k q_k, \quad \mathbf{v} \equiv \rho^{-1} \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k, \quad \mathbf{I} \equiv \sum_{k=1}^n \rho_k q_k \mathbf{v}_k,$$

$$\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k, \quad \mathbf{j} \equiv \sum_{k=1}^n q_k \mathbf{J}_k, \quad \mathbf{J}_k \equiv \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}).$$

**3.** Построить закон сохранения энергии электромагнитного поля в элементе объема среды без учета поляризации.

**РЕШЕНИЕ.** При отсутствии поляризации среды напряженности  $\mathbf{E}, \mathbf{H}$  и соответствующие индукции  $\mathbf{D}, \mathbf{B}$  электрического и магнитного полей совпадают и уравнения Максвелла имеют вид

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E} &= \rho q, & \partial_t \mathbf{E} &= c [\nabla \mathbf{H}] - \mathbf{I}, \\ \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0, & \partial_t \mathbf{H} &= -c [\nabla \mathbf{E}].\end{aligned}$$

Умножая скалярно второе уравнение на  $\mathbf{E}$ , а четвертое — на  $\mathbf{H}$ , легко найти  $\partial_t(E^2/2) = c [\nabla \mathbf{H}] \cdot \mathbf{E} - \mathbf{I} \cdot \mathbf{E}$ ,  $\partial_t(H^2/2) = -c [\nabla \mathbf{E}] \cdot \mathbf{H}$ . Складывая эти выражения и учитывая, что  $\nabla \cdot [\mathbf{EH}] = -[\nabla \mathbf{H}] \cdot \mathbf{E} - [\nabla \mathbf{E}] \cdot \mathbf{H}$ , приходим к необходимому результату

$$\partial_t(E^2 + H^2)/2 = -\nabla \cdot c [\mathbf{EH}] - \mathbf{I} \cdot \mathbf{E},$$

где  $(E^2 + H^2)/2$  — плотность энергии электромагнитного поля;  $c [\mathbf{EH}]$  — вектор плотности потока электромагнитной энергии (вектор Умова — Пойнтинга);  $\mathbf{I} \cdot \mathbf{E}$  — работа, производимая электрическим полем.

**4.** Используя уравнения Максвелла, найти локальный закон сохранения плотности импульса электромагнитного поля  $c^{-1}[\mathbf{EH}]$  в среде без поляризации.

*Ответ.*  $c^{-1}\partial_t[\mathbf{EH}] = \nabla \cdot \mathbf{T} - \rho q \mathbf{E} - c^{-1}[\mathbf{IH}]$ ,  $\mathbf{T} = \mathbf{EE} + \mathbf{HH} - 1/2(E^2 + H^2)\mathbf{U}$  — тензор натяжения Максвелла.

**5.** Считая, что полный импульс вещества и поля в элементе объема среды сохраняется, т. е.  $\partial_t(\rho \mathbf{v} + c^{-1}[\mathbf{EH}]) = -\nabla \cdot (\mathbf{P} + \rho \mathbf{vv} - \mathbf{T})$ , найти уравнение баланса импульса для элемента объема среды в электромагнитном поле (см. задачу 4).

*Ответ.*  $\partial_t(\rho \mathbf{v}) = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{vv} + \mathbf{P}) + \rho q \mathbf{E} + c^{-1}[\mathbf{IH}]$ .

**6.** Разложить тензоры давления  $\mathbf{P}$  и градиента скорости  $\nabla \mathbf{v}$  на скалярную часть и симметричную и антисимметричную тензорные части; записать результат двойного скалярного произведения этих тензоров.

**РЕШЕНИЕ.**  $\mathbf{P} = p\mathbf{U} + \boldsymbol{\Phi} = p\mathbf{U} + q\mathbf{U} + \boldsymbol{\Phi}^s + \boldsymbol{\Phi}^a$ ,  $\nabla \mathbf{v} = \frac{1}{3}(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{U} + (\nabla \mathbf{v})^s + (\nabla \mathbf{v})^a$ ,  $\mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} = (p+q)\nabla \cdot \mathbf{v} + \boldsymbol{\Phi}^s : (\nabla \mathbf{v})^s + \boldsymbol{\Phi}^a : (\nabla \mathbf{v})^a$ ,  $q \equiv \text{Sp } \boldsymbol{\Phi}$ ;  $p$  — гидростатическое давление;  $\boldsymbol{\Phi}^s, \boldsymbol{\Phi}^a$  — симметричная и несимметричная части вязкого тензора  $\boldsymbol{\Phi}$ ;  $(\nabla \mathbf{v})^s, (\nabla \mathbf{v})^a = (1/2)[\nabla \mathbf{v}]$

— симметричная и несимметричная части тензора градиента скорости.

**7.** Найти уравнение баланса внешнего  $\mathbf{M}^s \equiv [\mathbf{r}\mathbf{v}]$  и внутреннего  $\mathbf{M}^a \equiv J\boldsymbol{\omega}$  моментов количества движения для элемента объема среды, используя баланс импульса (1.4) и баланс полного момента количества движения (1.4а).

**РЕШЕНИЕ.** Баланс полного момента количества движения  $\mathbf{M} = \mathbf{M}^s + \mathbf{M}^a$  есть

$$\rho d_t \mathbf{M} = -\nabla \cdot \{[\mathbf{r}\mathbf{P}] + J\boldsymbol{\omega}\} + \rho[\mathbf{r}\mathbf{F}].$$

Уравнение баланса для  $\mathbf{M}^s$  легко найти, умножив векторно слева на  $\mathbf{r}$  уравнение баланса импульса вещества (1.4)

$$\rho d_t \mathbf{M}^s = -\nabla \cdot [\mathbf{r}\mathbf{P}] + \rho[\mathbf{r}\mathbf{F}] + 2\boldsymbol{\Phi}^a,$$

где использовалось векторное соотношение

$$[\mathbf{r}\nabla \cdot \mathbf{P}] = \nabla \cdot [\mathbf{r}\mathbf{P}] - \mathbf{P} \cdot [\nabla \mathbf{r}] = \nabla \cdot [\mathbf{r}\mathbf{P}] + \tilde{\mathbf{P}} - \mathbf{P}$$

и введены обозначения:  $\tilde{\mathbf{P}}$  — транспонированный тензор давления;  $\tilde{\mathbf{P}} - \mathbf{P} \equiv 2\boldsymbol{\Phi}^a$  — антисимметрическая часть вязкого тензора давления  $\boldsymbol{\Phi}$ . Баланс внутреннего момента количества движения находится как разность двух последних уравнений.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Взаимные превращения внутреннего и внешнего моментов количества движения являются неравновесным процессом, обусловливающим рассеяние энергии внешних источников движения.

**8.** Построить баланс кинетической энергии внутреннего (вязкого) вращательного движения элемента объема среды  $J\omega_a^2/2$ , используя решение задачи 7.

*Ответ.*  $\rho d_t (J\omega_a^2/2) = -2\omega_a \cdot \boldsymbol{\Phi}^a - \boldsymbol{\omega} \cdot \nabla \cdot J\boldsymbol{\omega}$ .

**9.** Найти уравнение баланса трансляционной кинетической энергии  $\rho v^2/2$  для элемента объема среды в электромагнитном поле без учета поляризации.

**УКАЗАНИЕ.** Воспользоваться выражением баланса импульса (1.4) и соотношением  $\mathbf{v} \cdot \nabla \cdot \mathbf{P} = \nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v}$ .

*Ответ.*

$$\partial_t \left( \rho \frac{\mathbf{v}^2}{2} \right) = -\nabla \cdot \left( \rho \frac{\mathbf{v}^2}{2} \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} \right) + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v},$$

$$\mathbf{F}_k \equiv q_k (\mathbf{E} + c^{-1} [\mathbf{v}_k \mathbf{B}]) + \mathbf{g} + \omega^2 \mathbf{r} + 2[\mathbf{v}_k \boldsymbol{\omega}].$$

**10.** Построить баланс потенциальной энергии  $\rho\varphi$  для элемента объема среды в электромагнитном поле без учета поляризации, используя локальный баланс массы (1.2). Считать, что  $\sum_{k=1}^n \rho_k \varphi_k = \rho\varphi$ , где  $\varphi, \varphi_k$  — удельные потенциальные энергии системы и ее  $k$ -го компонента.

*Ответ.*

$$\begin{aligned} \partial_t(\rho\varphi) &= -\nabla \cdot \left( \rho\varphi \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \varphi_k \mathbf{J}_k \right) - \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v} - \\ &\quad - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k + \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^l \varphi_k \nu_{ki} \omega_i, \\ \mathbf{F}_k &\equiv q_k (\mathbf{E} + c^{-1} [\mathbf{v}_k \mathbf{B}]) + \mathbf{g} + \omega^2 \mathbf{r} + 2[\mathbf{v}_k \boldsymbol{\omega}]. \end{aligned}$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Если в  $i$ -й химической реакции потенциальная энергия сохраняется, то необходимо считать

$$\sum_{k=1}^n \nu_{ki} \varphi_k = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, l),$$

и последнее слагаемое в решении задачи 10 равно нулю.

**11.** Полная удельная энергия  $\varepsilon$  термодинамической системы определяется как сумма соответствующих удельных энергий —

трансляционной и вращательной кинетических, потенциальной, электромагнитной и внутренней:

$$\rho\varepsilon = \rho\frac{v^2}{2} + \rho\frac{J^2}{2}\omega^2 + \rho\varphi + \frac{1}{2}(E^2 + H^2) + \rho u.$$

Поток полной удельной энергии  $J_\varepsilon$ , по определению, есть сумма субстанциональных и конвективных потоков этих же энергий:

$$\begin{aligned} J_\varepsilon \equiv & \boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{v} + \boldsymbol{J}_\omega \cdot \boldsymbol{\omega} + \sum_{k=1}^n \varphi_k \boldsymbol{J}_k + c[\boldsymbol{E}\boldsymbol{H}] + \boldsymbol{J}_Q + \rho\frac{v^2}{2}\boldsymbol{v} + \\ & + \rho\frac{J\omega^2}{2}\boldsymbol{v} + \rho\varphi\boldsymbol{v} + \rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{v}. \end{aligned}$$

Считая, что полная энергия при необратимых процессах сохраняется, т. е.  $\partial_t \rho\varepsilon = -\nabla \cdot J_\varepsilon$ , найти уравнение баланса внутренней энергии  $\rho u$  для элемента объема неполяризующейся системы, содержащей вязкое движение среды, перенос тепла и массы в электромагнитном поле и поле сил, связанных с гравитацией и вращением системы ( $\boldsymbol{F}_k \equiv \boldsymbol{g} + \omega^2\boldsymbol{r} + 2[\boldsymbol{v}_k\boldsymbol{\omega}]$ ). Использовать ответы к задачам 3, 8, 9, 10.

*Ответ.*

$$\begin{aligned} \partial_t(\rho u) = & -\nabla \cdot (\boldsymbol{J}_Q + \rho\boldsymbol{u}\boldsymbol{v}) - \boldsymbol{P} : \nabla \boldsymbol{v} + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\Phi}^a + \\ & + \boldsymbol{j} \cdot (\boldsymbol{E} + c^{-1}[\boldsymbol{v}\boldsymbol{H}]) + \sum_{k=1}^n \boldsymbol{J}_k \cdot \boldsymbol{F}_k. \end{aligned}$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Это уравнение выражает первый закон термодинамики в локальной форме и указывает на то, что внутренняя энергия при необратимых процессах не сохраняется. Источник внутренней энергии определен работой вязких сил, диффузионным переносом массы во внешних полях и количеством удельной электромагнитной энергии, превращающейся во внутреннюю энергию.

**12.** Построить выражение первого закона термодинамики в локальной форме для элемента объема поляризующейся среды. Следуя

условиям задачи 11, считать, что полная удельная энергия и ее поток в системе определены в виде (без учета энергии внутреннего вращения)

$$\rho\varepsilon = \rho\frac{v^2}{2} + \frac{1}{2}(E^2 + B^2) + \rho u + c^{-1}\mathbf{E}' \cdot [\mathbf{vM}'] - \mathbf{M}' \cdot \mathbf{B},$$

$$J_\varepsilon = \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + c[\mathbf{EH}] + \mathbf{J}_Q + \rho uv + \rho\frac{v^2}{2}\mathbf{v} -$$

$$-(\mathbf{P}' \cdot \mathbf{E} + \mathbf{M}' \cdot \mathbf{B})\mathbf{v}.$$

**УКАЗАНИЕ.** Использовать локальный баланс кинетической энергии (решение задачи 9 без учета гравитации и вращения), выражение (1.17) для силы  $\mathbf{F} \equiv \rho^{-1} \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k$ , действующей на единицу массы поляризованной среды, и локальный баланс энергии электромагнитного поля (решение задачи 3).

*Ответ.*

$$\begin{aligned} \partial_t(\rho u) &= -\nabla \cdot (\mathbf{J}_Q + \rho uv) - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \\ &+ \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}' + \mathbf{E}' \cdot d_t \mathbf{P}' + \mathbf{B}' \cdot d_t \mathbf{M}'. \end{aligned}$$

**13.** Найти условия, накладываемые на систему и внешние поля, при которых локальный поток внутренней энергии, определенный как  $\mathbf{J}_u \equiv \mathbf{J}_Q - \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k$ , где  $\mathbf{J}_Q$  — тепловой поток,  $h_k, \mathbf{J}_k$  — удельная энталпия и поток  $k$ -го компонента, инвариантен к выбору макроскопической скорости движения элемента объема среды. Использовать выражения полной удельной энергии и ее потока, введенные в задаче 11, и результат обсудить.

**РЕШЕНИЕ.** Используя определения  $\varepsilon, J_\varepsilon$  и закон сохранения полной удельной энергии  $\partial_t(\rho\varepsilon) = -\nabla \cdot J_\varepsilon$ , можно найти

$$-\nabla \cdot (\mathbf{J}_Q + \rho uv) = \partial_t \left( \rho \frac{v^2}{2} \right) + \partial_t(\rho\varphi) +$$

$$+ \frac{1}{2} \partial_t(E^2 + H^2) + \partial_t(\rho u) + \nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) +$$

$$+ \nabla \cdot \sum_{k=1}^n \varphi_k \mathbf{J}_k + \nabla \cdot c^{-1}[\mathbf{EH}] + \nabla \cdot \left( \rho \frac{v^2}{2} \mathbf{v} \right) + \nabla(\rho\varphi\mathbf{v}).$$

С учетом балансов потенциальной энергии (задача 10) и энергии электромагнитного поля (задача 3) преобразуем это соотношение к виду

$$-\nabla \cdot (\mathbf{J}_Q + \rho u \mathbf{v}) = \partial_t \left( \rho \frac{v^2}{2} \right) + \nabla \cdot \left( \rho \frac{v^2}{2} \mathbf{v} \right) + \partial_t(\rho u) - \\ -\mathbf{I} \cdot \mathbf{E} - \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \mathbf{v}_k + \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^l \nu_{ki} \varphi_k \omega_i + \nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}).$$

Определим, далее, удельную энталпию системы

$$h \equiv \sum_{k=1}^n \rho_k h_k = \rho u + p,$$

где  $p$  — давление. Следовательно,  $\nabla \cdot (\rho u \mathbf{v}) = \nabla \cdot \left( \sum_{k=1}^n \rho_k h_k - p \right) \mathbf{v} = \nabla \cdot \sum_{k=1}^n h_k \rho_k \mathbf{v}_k - \nabla \cdot \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k - \nabla \cdot (p \mathbf{v})$ .

В качестве следующего шага исключим слагаемые, описывающие локальное изменение кинетической энергии и ее конвективный перенос, используя соотношение

$$\partial_t \left( \rho \frac{v^2}{2} \right) + \nabla \cdot \left( \rho \frac{v^2}{2} \mathbf{v} \right) = \left( \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k - \nabla \cdot \boldsymbol{\Phi} \right) \cdot \mathbf{v} = \\ = \left( \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k - \nabla \cdot \mathbf{P} - \nabla p \right) \cdot \mathbf{v},$$

возникающее после некоторых преобразований из совместного рассмотрения балансов импульса (1.4) и массы (1.2а). В результате оказывается

$$-\nabla \cdot \left( \mathbf{J}_Q - \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k \right) \equiv -\nabla \cdot \mathbf{J}_u = \\ = \sum_{k=1}^n (\rho_k \mathbf{F}_k - \nabla p) \cdot \mathbf{v} - (\nabla \cdot \mathbf{P}) \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) + \\ + \partial_t \sum_{k=1}^n h_k \rho_k - \partial_t p - \mathbf{I} \cdot \mathbf{E} - \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k + \\ + \nabla \cdot \sum_{k=1}^n \rho_k h_k \mathbf{v}_k - \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^l \mathbf{v}_{ki} \varphi_i \omega_i.$$

Наконец, используя соотношения

$$\nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) = \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}) + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v},$$

$$\nabla \cdot (\rho_k h_k \mathbf{v}_k) = h_k \nabla \cdot \rho_k \mathbf{v}_k + \rho_k \mathbf{v}_k \nabla h_k,$$

$$\partial_t(\rho_k h_k) = \rho_k \partial_t h_k + h_k \partial_t \rho_k,$$

$$\sum_{k=1}^n h_k \{\partial_t \rho_k + \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k)\} = \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^l \nu_{ki} h_k \omega_i,$$

окончательно находим

$$\begin{aligned} -\nabla \cdot \mathbf{J}_u &= \sum_{k=1}^n (\rho_k \mathbf{F}_k - \nabla p) \cdot \mathbf{v} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \rho_k \partial_t h_k + \\ &+ \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k \cdot \nabla h_k - \partial_t p - \mathbf{I} \cdot \mathbf{E} - \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k + \\ &+ \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^l \nu_{ki} \omega_i (h_k - \varphi_k). \end{aligned}$$

Этот результат дает представление потока внутренней энергии  $\mathbf{J}_u$  в системе центра масс. При переходе в другую систему характеристических скоростей отсчета правая часть этого выражения меняется. Однако можно видеть, что в частных условиях, когда

$$\sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k = \nabla p, \quad \nabla \mathbf{v} = 0,$$

поток  $\mathbf{J}_u$  не зависит от характеристической скорости. Первое условие, в соответствии с выражением баланса импульса (1.4), требует механического равновесия системы.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Эволюция необратимых систем включает этапы установления механического и термодинамического равновесий. Как известно, система находится в механическом равновесии, если в нуль обращается сумма всех сил и сумма всех моментов сил, действующих на любой элемент ее объема. Первое условие означает отсутствие в системе поступательных компонент

ускорения, а второе — вращательных компонент. Кроме того, существует целый класс практически важных систем, для которых в условиях равновесия в нуль обращаются также и градиенты скоростей, а следовательно, и вязкого тензора давления. В этом случае уравнение механического равновесия, как следует из выражения баланса импульса (1.4), отвечает соотношению

$$\nabla p = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k,$$

которое широко использовалось Пригожиным для исследования многокомпонентных термодинамических систем [4]. При этом считалось, что время установления механического равновесия, описываемого предыдущим соотношением, значительно меньше характерных времен термодинамических процессов.

В частности, для таких медленных процессов, как диффузия, теплопроводность, термодиффузия, медленные химические реакции, можно считать, что механическое равновесие, по Пригожину, устанавливается к моменту начала этих процессов. Разумеется, это положение носит приближенный характер и выполняется тем точнее, чем медленнее развивается исследуемый процесс.

#### 14. Доказать соотношение

$$\sum_{k=1}^n \rho_k \{(\nabla \mu_k)_T - \mathbf{F}_k\} = 0$$

для системы, находящейся в состоянии механического равновесия, описываемого условием

$$\sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k = \nabla p.$$

15. Для открытой  $n$ -компонентной прерывной термодинамической системы, состоящей из двух подсистем ( $\alpha = 1, 2$ ), обменивающихся массой и зарядом с участием химических реакций, вывести

соотношения

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n d_t m'_k^{(\alpha)} &= 0 & (\alpha = 1, 2), \\ \sum_{\alpha=1}^2 I_k^{(\alpha)} &= \sum_{\alpha=1}^2 q_k d_t m_k^{(\alpha)} = 0 & (k = 1, 2, \dots, n), \\ \sum_{k=1}^j \nu_{ki} &= -1, \quad \sum_{k=j+1}^n \nu_{ki} = 1, & (i = 1, 2, \dots, l). \end{aligned}$$

УКАЗАНИЕ. См. соотношения (1.7), (1.8).

## 1.2. Принцип локального равновесия. Баланс энтропии

**16.** Дать обсуждение применимости принципа локального равновесия к макроскопически неравновесным системам и указать на возможные ограничительные критерии.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Идея о локальном термодинамическом равновесии была впервые высказана Пригожиным и оказалась весьма плодотворной в развитии термодинамики необратимых процессов. Разумеется, не всякая неравновесная система локально равновесна, но можно утверждать, что в локальном равновесии находятся те макроскопически неравновесные системы, в которых скорость изменения макроскопического состояния значительно меньше скорости любого элементарного процесса, определяющего микроскопическое состояние системы. В частности, для процессов теплопроводности это общее утверждение соответствует условию  $(\Delta T / \Delta t) \ll T / \tau$ , где  $\Delta T$  — макроскопическое изменение температуры за время  $\Delta t$ ;  $T$  — средняя температура;  $\tau$  — время элементарного процесса, оказывающего основное влияние на установление равновесия. Аналогичное условие можно записать и для неравновесных стационарных процессов:  $(\Delta T / \Delta x) \ll T / \lambda$ , где  $\Delta T$  — макроскопическое изменение температуры на расстоянии  $\Delta x$ ;  $\lambda$  — длина свободного пробега частиц в элементарном процессе, контролирующем установление локального равновесия.

На установление локального равновесия оказывают влияние не только столкновительные, но также и излучательные процессы в системах, особенно в газах при высоких температурах. Как известно, в условиях равновесия эти процессы, идущие в прямом и обратном направлениях, должны быть скомпенсированы. Однако излучательные процессы скомпенсировать значительно труднее, ибо действующие градиенты температур обуславливают локально нескомпенсированный поток излучения в окружающую среду. Следовательно, локальное равновесие устанавливается лишь тогда, когда частота столкновительных процессов намного превышает частоты излучательных процессов, обуславливающих те же изменения состояния системы.

**17.** Является ли область электрического разряда с поперечными размерами 1 см и температурой на оси  $10^4$  К локально равновесной, если свободный пробег, оказывающий основное влияние на установление термодинамического равновесия в системе, ограничивается столкновительными процессами атомов с электронами и при атмосферном давлении имеет порядок  $\sim 10^{-3}$  см?

**18.** Считая, что понятия локальных внутренних параметров термодинамической системы определены, доказать справедливость соотношения Гиббса  $ds = T^{-1}du - T^{-1}p\,dv - T^{-1}\sum_{k=1}^n \mu_k dc_k$  для неравновесного состояния, лежащего в окрестности равновесия.

**Решение.** В равновесных условиях изменение энтропии системы определяется соотношением Гиббса. Пусть в неравновесных условиях локальная энтропия системы зависит от ряда дополнительных внутренних параметров  $\alpha_i$ , которыми могут быть, в частности, градиенты интенсивных параметров состояния ( $\Delta T, \Delta c_k$  и др.), т. е.  $s = s(u, v, c_k, \alpha_i, \dots)$ ; тогда справедливо расширенное соотношение Гиббса

$$ds = \frac{\partial s}{\partial u} du + \frac{\partial s}{\partial v} dv + \sum_{k=1}^n \frac{\partial s}{\partial c_k} dc_k + \sum_{i=1}^l \frac{\partial s}{\partial \alpha_i} d\alpha_i + \dots$$

При малом отклонении от состояния равновесия рассматривается вариация первого порядка от энтропии, причем значения приведенных

производных следует брать для состояния равновесия, где выполняется соотношение Гиббса. Следовательно, сравнивая предыдущее выражение с соотношением Гиббса, указанным в условии задачи, легко найти

$$\frac{\partial s}{\partial u} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial s}{\partial c_k} = -\frac{\mu_k}{T}, \quad \frac{\partial s}{\partial \alpha_1} = 0, \quad \frac{\partial s}{\partial \alpha_2} = 0, \quad \dots,$$

что и требовалось доказать для неравновесных систем, не слишком удаленных от состояния равновесия.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Пригожиным были проведены [4] детальные вычисления удельной энтропии на основе кинетической теории газов по методу Энскога — Чэпмена и установлено соответствие результатов вычислений термодинамической теории, т. е. соотношению Гиббса (1.1а), если в разложении  $\rho \approx \rho_0 + \rho_1 + \rho_2 + \dots$  функции распределения  $\rho$  для неравновесного статистического ансамбля удерживать только первое слагаемое  $\rho_1$  после равновесного  $\rho_0$ . При удержании второго слагаемого  $\rho_2$  удельная энтропия оказывается явной функцией градиентов, действующих в неравновесной системе. Ограничение  $\rho \approx \rho_0 + \rho_1$ , как известно, означает малость отклонения системы от состояния равновесия и требует малости средней длины свободного пробега атомов в сравнении с размерами предоставленной системе области, малости изменений температуры, состава, скорости на длине свободного пробега и т.д. Наличие этих требований служит, с одной стороны, обоснованием введения в теорию понятий локальных величин (удельной энтропии, температуры и т. д.), а с другой — свидетельствует о приемлемости соотношения Гиббса в локальной форме (1.1а) для описания слабо неравновесных систем.

**19.** Указать градиенты и скорости изменения температуры в условиях охлаждения металла из жидкого состояния, при которых нарушается принцип локального равновесия. Считать, что длина свободного пробега электрона, скорость на уровне Ферми и температура жидкого металла соответствуют значениям  $\sim 10^{-5}$  см,  $10^8$  см/с,  $10^3$  К.

**20.** Построить общее выражение производства энтропии для слабо неравновесной адиабатически изолированной системы, макроскопическое состояние которой описывается набором  $n$  независимых скалярных переменных  $\alpha_i (i = 1, 2, \dots, n)$ . Считать, что энтропия  $S$  неравновесного состояния системы в окрестности равновесия, где  $S = S_0$ , равна  $S(\alpha_i) = S_0 + \Delta S(\alpha_i)$ .

*Ответ.*

$$\Theta = d_t S = \sum_{i=1}^n \frac{\partial(\Delta S)}{\partial \alpha_i} \alpha_i = \sum_{i=1}^n \alpha_i X_i \geq 0.$$

**21.** Найти для изолированной прерывной системы, состоящей из двух подсистем с энергиями  $U_1 = U_1^0 + \alpha$ ,  $U_2 = U_2^0 - \alpha$ , баланс энтропии, считая, что подсистемы находятся в тепловом контакте. Здесь  $U_1^0, U_2^0$  — значения энергий подсистем в условиях равновесия.

**РЕШЕНИЕ.** Если  $U_1, U_2 \gg \alpha$ , то энтропию неравновесной системы можно разложить в ряд Тейлора по параметру  $\alpha$ :

$$\begin{aligned} S(\alpha) &= S_1(U_1) + S_2(U_2) = S_1(U_1^0) + \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{U_1^0} \alpha + \\ &+ \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} \right)_{U_1^0} \alpha^2 + \cdots + S_2(U_2^0) - \\ &- \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{U_2^0} \alpha + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right)_{U_2^0} \alpha^2 + \cdots \end{aligned}$$

Поскольку производные в разложении берутся для условий равновесия, то

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U_1} \right)_{U_1^0} = \left( \frac{\partial S}{\partial U_2} \right)_{U_2^0} = \frac{1}{T_0},$$

где  $T_0$  — равновесная температура системы. Следовательно, энтропия равна

$$S(\alpha) = S_1(U_1^0) + S_2(U_2^0) + \frac{\alpha^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} \right)_{U_1^0} + \frac{\alpha^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right)_{U_2^0} + \cdots,$$

а скорость ее возникновения есть

$$\Theta \equiv \dot{S}(\alpha) = \alpha \left\{ \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} \right)_{U_1^0} + \left( \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right)_{U_2^0} \right\} \dot{\alpha}.$$

Выразим, далее, содержащиеся здесь вторые производные через температуры  $T_1, T_2$  подсистем в неравновесном состоянии:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \equiv f_1(\alpha), \quad \frac{1}{T_2} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \equiv f_2(\alpha).$$

Разложение функций  $f_1, f_2$  в ряд Тейлора дает

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1}{\partial U_1} &= \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{U_1^0} + \\ &+ \left( \frac{\partial}{\partial U_1} \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{U_1^0} \alpha + \dots = \frac{1}{T_0} + \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} \right)_{U_1^0} \alpha + \dots, \\ \frac{\partial S_2}{\partial U_2} &= \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{U_2^0} - \\ &- \left( \frac{\partial}{\partial U_2} \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{U_2^0} \alpha + \dots = \frac{1}{T_0} - \left( \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right)_{U_2^0} \alpha + \dots \end{aligned}$$

Подставляя эти результаты в выражение для  $S(\alpha)$ , легко найти искомое выражение баланса энтропии:

$$\Theta \equiv \dot{S} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dot{\alpha} = \Delta \left( \frac{1}{T} \right) \dot{\alpha} \geqslant 0,$$

где  $\dot{\alpha} \equiv \partial_t \alpha$  — тепловой поток между подсистемами;  $\Delta(1/T) = (\partial \Theta / \partial \dot{\alpha})$  — термическая сила.

**22.** Изолированная прерывная система состоит из двух подсистем, имеющих одинаковый объем, но различающихся энергией  $U_1 = U_1^0 + \alpha$ ,  $U_2 = U_2^0 - \alpha$  и числом частиц  $n_1 = n_1^0 + \beta$ ,  $n_2 = n_2^0 - \beta$ , где  $U_1^0, U_2^0, n_1^0, n_2^0$  — энергии и числа частиц в подсистемах в равновесном состоянии. Построить баланс энтропии в такой системе, считая, что подсистемы находятся в тепловом контакте и способны обмениваться массой.

*Ответ.*  $\Theta \equiv S = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \alpha - \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \beta \geq 0$ ,  $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$ ,  
 $\frac{\partial S}{\partial n} = -\frac{\mu}{T}$ ,  $\mu$  — химический потенциал.

**23.** Для изотермических диффузионных процессов в  $n$ -компонентной непрерывной системе локальное производство энтропии в соответствии с общим выражением (1.14) есть

$$\theta = T^{-1} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot (\mathbf{F}_k - (\nabla \mu_k)_T) \geq 0.$$

Показать, что в условиях механического равновесия, описываемого соотношением  $\nabla p = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k$ , производство энтропии не зависит от выбора характеристической скорости ( $\mathbf{v}^a$ ) отсчета в выражении диффузионного потока  $\mathbf{J}_k \equiv \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^a)$  (теорема Пригожина), где  $\mathbf{v}^a \equiv \sum_{k=1}^n a_k \mathbf{v}_k$ ;  $a_k$  — весовой множитель скорости  $k$ -го компонента  $\mathbf{v}_k$ .

**УКАЗАНИЕ.** Использовать соотношение Гиббса—Дюгема в локальной форме  $\sum_{k=1}^n \rho_k d\mu_k + \rho s dT - dp = 0$ .

**24.** Производство энтропии, обусловленное диффузией в  $n$ -компонентной непрерывной изотермической системе без химических реакций, имеет вид (1.14):

$$\theta = T^{-1} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \{ \mathbf{F}_k - (\nabla \mu_k)_T \} \geq 0.$$

Внешние силы  $\mathbf{F}_k = \omega^2 \mathbf{r} + 2[\mathbf{v}_k \boldsymbol{\omega}]$  связаны только с вращением системы с угловой скоростью  $\boldsymbol{\omega}$ . Преобразовать  $\theta$ , используя теорему Пригожина (задача 23), к виду

$$\theta = T^{-1} \sum_{k=1}^n \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^a) \cdot \{ \omega^2 \mathbf{r} + 2[\mathbf{v}^a \boldsymbol{\omega}] - \rho \mathbf{v}_k (\omega^2 \mathbf{r} + 2[\mathbf{v}^a \boldsymbol{\omega}]) - (\nabla \mu_k)_{T,p} \} \geq 0,$$

где  $v_k$  — парциальный удельный объем  $k$ -го компонента;  $\mathbf{v}^a \equiv \sum_{k=1}^n a_k \mathbf{v}_k$  — произвольная характеристическая скорость отсчета;  $a_k$  — весовой множитель скорости  $k$ -го компонента  $\mathbf{v}_k$ .

**25.** Найти выражение баланса энтропии для элемента объема непрерывной неполяризующейся  $n$ -компонентной системы, в которой действуют необратимые процессы — вязкое движение среды, молекулярный перенос тепла и массы в электромагнитном поле. Выделить явную форму потока энтропии  $\mathbf{J}_s$  и производства энтропии  $\theta$ .

**УКАЗАНИЕ.** Использовать выражение баланса внутренней энергии (1.5) и решение задачи 11, баланса массы (1.2) без учета химических реакций и соотношение  $p\nabla \cdot \mathbf{v} = p\rho d_t v$  где  $v$  — удельный объем;  $\rho, p$  — плотность и давление;  $\mathbf{v}$  — скорость центра масс.

*Ответ.*

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_s &\equiv T^{-1} \left( \mathbf{J}_Q - \sum_{k=1}^n \mu_k \mathbf{J}_k \right) \geqslant 0, \\ \theta &= T^{-2} \mathbf{J}_Q \cdot \nabla T - \\ -T^{-1} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \left\{ T \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right) - q_k (\mathbf{E} + c^{-1}[\mathbf{v} \mathbf{H}]) \right\} - T^{-1} q (\nabla \cdot \mathbf{v}) - \\ -T^{-1} \boldsymbol{\Phi}^s : (\nabla \mathbf{v})^s - T^{-1} \boldsymbol{\Phi}^a \cdot \{(\nabla \mathbf{v})^a - 2\boldsymbol{\omega}_a\} &\geqslant 0.\end{aligned}$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Первые два слагаемых в выражении  $\theta$  дают вклад в производство энтропии, обусловленный теплопроводностью и диффузией; три других слагаемых определяют вклад, связанный с эффектами объемной, сдвиговой вязкости и вязкости внутреннего вращения. При этом последнее слагаемое обращается в нуль, если тензор давления симметричен либо когда антисимметричный тензор градиента скорости  $(\nabla \mathbf{v})^a$  (вихревой тензор) равен удвоенной угловой скорости  $2\boldsymbol{\omega}_a$  внутреннего вращательного движения элементов массы среды ( $2\boldsymbol{\omega}_a = (\nabla \mathbf{v})^a$ ). Это условие справедливо для большинства жидкостей и определяет среду, динамика которой подчиняется уравнению Навье — Стокса с симметричным тензором давления  $\mathbf{P}$ .

---

## ГЛАВА 2

# Линейная термодинамика Онзагера

В условиях термодинамического равновесия все силы и потоки, а вместе с ними и производство энтропии обращаются в нуль. Поэтому при незначительном удалении от равновесия вполне естественной является гипотеза Онзагера, устанавливающая линейную связь между потоками и силами:

$$\mathbf{J}_k = \sum_{j=1}^m \mathbf{L}_{kj}(\cdot) \mathbf{X}_j \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (2.1)$$

где  $\mathbf{J}_k, \mathbf{X}_k$  — обобщенные потоки и силы любой тензорной валентности;  $m$  — число независимых сил или потоков;  $\mathbf{L}_{kj}$  — тензор, декартовы компоненты которого называются феноменологическими или кинетическими коэффициентами либо коэффициентами Онзагера. В дальнейшем для записи различных соотношений в представлении обобщенных потоков и сил произвольной тензорной валентности используется запись закона (2.1) в представлении декартовых компонент независимых потоков и сил  $J_k, X_k$ , входящих в выражение производства энтропии (1.14):

$$J_k = \sum_{j=1}^m L_{kj} X_j \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (2.1a)$$

Вслед за принципом локального равновесия гипотеза Онзагера (2.1) является следующим положением в аксиоматической схеме термодинамики необратимых процессов. Сами соотношения (2.1) называются феноменологическими уравнениями или линейными законами Онзагера. Соотношения (2.1) соответствуют энтропийному представлению процессов рассеяния (1.20). В случае формулировки линейных законов в энергетическом представлении (1.20a), предпочтительном для изотермических процессов, новые феноменологические

коэффициенты  $L_{kj}^*$  связаны с коэффициентами  $L_{kj}$ , соотношениями  $L_{kj} = T^{-1}L_{kj}^*$ .

Используя закон (2.1), можно представить производство энтропии  $\theta$  и диссипативную функцию  $\psi$  как некоторые квадратичные формы обобщенных сил:

$$\theta = \sum_{k,j=1}^m L_{kj} X_k X_j \geq 0, \quad (2.2)$$

$$\psi = \sum_{k,j=1}^m L_{kj}^* X_k^* X_j^* \geq 0. \quad (2.3)$$

В качестве меры необратимости процессов наряду с  $\theta, \psi$  рассматриваются также локальные потенциалы рассеяния в энтропийном представлении

$$G(\mathbf{X}, \mathbf{X}) \equiv \frac{1}{2} \sum_{k,j=1}^m L_{kj} X_k X_j \geq 0, \quad (2.4)$$

$$\Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J}) \equiv \frac{1}{2} \sum_{k,j=1}^m L_{kj}^{-1} J_k J_j \geq 0 \quad (2.5)$$

и в энергетическом представлении  $G^* \equiv TG$ ,  $\Phi^* \equiv T\Phi$ .

Положительная определенность квадратичных форм (2.2)-(2.5) накладывает известные условия на матрицу феноменологических коэффициентов:

$$L_{ii} \geq 0, \quad L_{ii} L_{jj} - \frac{1}{4} (L_{ij} + L_{ji})^2 \geq 0,$$

$$\det L_{ij} \geq 0. \quad (2.6)$$

Важные связи между коэффициентами матрицы  $L_{kj}$  устанавливаются соотношениями взаимности Онзагера:

$$L_{kj} = L_{jk} \quad (k, j = 1, 2, \dots, m). \quad (2.7)$$

Первоначально они были найдены Онзагером для скалярных необратимых процессов как следствие принципа «микроскопической обратимости», выражающего инвариантность «микроскопических» уравнений движения частиц системы относительно операции обращения знака времени ( $t \rightarrow -t$ ).

В дальнейшем, при рассмотрении векторных и тензорных процессов Казимиром были введены в рассмотрение два типа обобщенных сил — четных ( $\alpha$ -тип) и нечетных ( $\beta$ -тип) относительно изменения знака времени — и записаны обобщенные соотношения взаимности:

$$L_{kj} = \varepsilon_k \varepsilon_j L_{jk}, \quad \varepsilon_k, \varepsilon_j = \begin{cases} 1 & X_k, X_j \in \alpha, \\ -1 & X_k, X_j \in \beta. \end{cases} \quad (2.8)$$

В случае действия внешнего магнитного поля или силы Кориолиса принцип «микроскопической обратимости» выполняется, если одновременно с изменением знака скоростей всех частиц изменяется и направление магнитного поля или направление вращения системы. Для этих условий характерны более общие соотношения взаимности:

$$L_{kj}(\mathbf{B}) = \varepsilon_k \varepsilon_j L_{jk}(-\mathbf{B}), \quad (2.9)$$

$$L_{kj}(\boldsymbol{\omega}) = \varepsilon_k \varepsilon_j L_{jk}(-\boldsymbol{\omega}), \quad (2.10)$$

известные как соотношения Онзагера — Казимира, где  $\mathbf{B}, \boldsymbol{\omega}$  — векторы магнитной индукции и скорости вращательного движения.

Справедливость соотношений взаимности нарушается, если между потоками или силами существуют зависимости. Это обстоятельство необходимо учитывать при составлении баланса энтропии и выборе сил и потоков.

Дальнейшие упрощения в матрице феноменологических коэффициентов основаны на использовании свойств пространственной симметрии континуальной среды. В этой связи система линейных уравнений (2.1) должна быть инвариантна относительно ряда ортогональных преобразований координат (принцип Кюри). В случае изотропной среды применение операций инверсии и вращения к системе (2.1) указывает на сохранение при преобразовании связей лишь между потоками и силами одной тензорной валентности. Это означает, как было

показано де Гроотом и Мазуром, обращение в сферические тензоры феноменологических коэффициентов в линейных законах, записанных применительно к изотропной среде:

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{U}, \quad (2.11)$$

где  $\mathbf{U}$  — единичный тензор;  $L$  — скаляр.

Положения (2.1) – (2.10), отмеченные выше, составляют линейную феноменологическую теорию необратимых процессов Онзагера. К этому необходимо добавить, что совокупность законов сохранения энергии, массы и импульса и баланса энтропии вместе с линейными феноменологическими уравнениями, условиями, вносимыми соотношениями Онзагера и принципом Кюри, и эмпирическими уравнениями состояния можно считать полной в том смысле, что из нее следует полная система дифференциальных уравнений для переменных состояния среды.

Наряду с отмеченной существует и другая формулировка линейной термодинамики необратимых процессов, в основу которой положены вариационные принципы и аппарат континуальных уравнений Эйлера — Лагранжа [9–12].

Первый вариационный принцип линейной термодинамики необратимых процессов был установлен Онзагером [1]. Этот принцип, названный принципом наименьшего рассеяния энергии, утверждает экстремальность некоторого локального функционала, записанного в представлении варьируемых потоков  $\mathbf{J}$  при постоянстве термодинамических сил  $\mathbf{X}$  в следующем виде:

$$\begin{aligned} \{\rho\dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - \Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J})\}_{\mathbf{X}} &= \\ \{\theta(\mathbf{J}, \mathbf{X}) - \Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J})\}_{\mathbf{X}} &= \max, \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\delta \{\theta(\mathbf{J}, \mathbf{X}) - \Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J})\}_{\mathbf{X}} = 0, \quad \delta \mathbf{J} \neq 0, \quad (2.13)$$

где  $\Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J})$  — потенциал рассеяния (2.5) в энтропийном представлении, выраженный через потоки. Экстремум, определяемый (2.12), может быть только максимумом в силу положительной определенности

производства энтропии и потенциала рассеяния. Варьируя по потокам с учетом (1.20), (2.5), условие (2.13) можно представить в виде

$$\delta(\theta - \Phi)_X = \sum_{k=1}^m \left( X_k - \frac{\partial \Phi}{\partial J_k} \right) \delta J_k = 0, \quad \delta J_k \neq 0. \quad (2.14)$$

Другая форма принципа Онзагера была установлена Дъярмати [9] для локального функционала, записанного в представлении варьируемых термодинамических сил при постоянстве потоков:

$$\delta(\theta - G)_J = \sum_{k=1}^m \left( J_k - \frac{\partial G}{\partial X_k} \right) \delta X_k = 0, \quad \delta X_k \neq 0. \quad (2.15)$$

Обе альтернативные формы вариационного принципа Онзагера (принципа наименьшего рассеяния энергии) в силу произвольности вариаций эквивалентны линейным законам и соотношениям взаимности Онзагера (2.1), (2.7).

Впоследствии обе формы принципа наименьшего рассеяния энергии были объединены Дъярмати [9] в одном вариационном условии:

$$\delta\{\theta - \Phi - G\} = 0, \quad (2.16)$$

где варьирование в равной мере может осуществляться и по силам, и по потокам. Таким образом, принцип (2.16) утверждает экстремальность локальной функции  $(\theta - \Phi - G)$ , известной как функция Онзагера — Махлупа, и содержит все положения линейной термодинамики Онзагера:

$$\delta(\theta - \Phi - G)_X = \sum_{k=1}^m \left( X_k - \frac{\partial \Phi}{\partial J_k} \right) \delta J_k = 0, \quad (2.17)$$

$$L_{kj}^{-1} = L_{jk}^{-1},$$

$$\delta(\theta - \Phi - G)_J = \sum_{k=1}^m \left( J_k - \frac{\partial G}{\partial X_k} \right) \delta X_k = 0, \quad (2.18)$$

$$L_{kj} = L_{jk}.$$

Другая запись принципа (2.16) возникает, если потенциалы рас-  
сения (2.4), (2.5) взяты не в энтропийном, а в энергетическом пред-  
ставлении  $G^* \equiv TG$ ,  $\Phi^* \equiv T\Phi$ , а производство энтропии  $\theta$  заменено  
диссипативной функцией  $\psi \equiv T\theta$ .

Наряду с локальной формой принципа наименьшего рассеяния  
энергии (2.16) Дъярмати была дана и его интегральная форма для кон-  
тигуума в виде

$$\delta \int_V (\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - G - \Phi) dV = \delta \int_V (\theta - G - \Phi) dV = 0. \quad (2.19)$$

Частная форма интегрального принципа (2.19) возникает при рассмотрении необратимых процессов в адиабатически изолированных системах, где  $\int_V \nabla \cdot \mathbf{J}_s dV = \int_{\Omega} \mathbf{J}_s \cdot d\Omega = 0$  и  $\int_V \rho \dot{s} dV = \int_V \theta dV \equiv \Sigma$ , и следова-  
тельно

$$\int_V (\rho \dot{s} - G - \Phi) dV = \int_V (\theta - G - \Phi) dV = \max, \quad (2.20)$$

$$\delta \int_V (\theta - G - \Phi) dV = 0 \text{ при } \int_V \rho \dot{s} dV = \int_V \theta dV. \quad (2.21)$$

Еще одна важная форма интегрального принципа (2.19) возникает при рассмотрении стационарных необратимых процессов в открытых системах, когда параметры состояния не зависят от времени и полная  
энтропия системы остается постоянной, т. е.  $\int_V \dot{s} dV = 0$  и

$$\begin{aligned} \int_V \nabla \cdot \mathbf{J}_s dV &= \int_V \theta dV, \\ \int_V (\nabla \cdot \mathbf{J}_s - G - \Phi) dV &= \int_V (\theta - G - \Phi) dV = \max. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Этот интегральный принцип Онзагера для стационарных процессов приводится к более удобному виду, если, используя теорему Гаусса, учесть, что

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{J}_s dV = \int_{\Omega} \mathbf{J}_s \cdot d\Omega = \text{const}$$

и, следовательно,

$$\int_V G dV = \min, \quad \delta \int_V G dV = 0, \quad \delta \mathbf{X} \neq 0, \quad (2.23)$$

$$\int_V \Phi dV = \min, \quad \delta \int_V \Phi dV = 0, \quad \delta J \neq 0, \quad (2.24)$$

$$\int_V (G + \Phi) dV = \min, \quad \delta \int_V (G + \Phi) dV = 0. \quad (2.25)$$

Эти принципы минимума при фиксированном значении интегрального потока энтропии на граничной поверхности системы определяют распределение потоков и сил в стационарных необратимых процессах. Интересно, что принцип минимума (2.24), сформулированный как условие минимума потенциала рассеяния, был первой формой принципа Онзагера, определенной им как принцип наименьшего рассеяния энергии.

Независимо от принципа Онзагера для стационарных процессов был установлен другой весьма плодотворный принцип термодинамики необратимых процессов — принцип минимума производства энтропии. Его первая формулировка для прерывных систем принадлежит Пригожину и известна в виде следующей теоремы [4]: если система поддерживается в состоянии с постоянными силами  $X_1, X_2, \dots, X_k (k < m)$ , то минимальное производство энтропии

$$\Theta = \min, \quad \delta \Theta = 0 \quad (2.26)$$

отвечает состоянию, в котором потоки с номерами  $j = k + 1, k + 2, \dots, m$  исчезают.

Альтернативная формулировка принципа состоит в утверждении: в стационарном состоянии, совместимом с внешними ограничениями, производство энтропии в системе минимально, если выполняются линейные законы Онзагера, соотношения взаимности, а феноменологические коэффициенты постоянны.

В случае непрерывных систем формулировка принципа Пригожина дается как обобщение (2.26) на «языке» локального производства

энтропии:

$$\int_V \theta dV \int_V \sum_{k=1}^m J_k X_k dV = \min, \quad \delta \int_V \theta dV = 0. \quad (2.27)$$

Таким образом, производство энтропии обладает экстремальным свойством в условиях стационарных состояний системы, вызванных фиксированными граничными условиями. Предельным случаем стационарных состояний является, как известно, равновесное состояние системы, где производство энтропии равно нулю, а сама энтропия максимальна,

Сравнивая формулировки принципов минимального производства энтропии (2.27) и наименьшего рассеяния энергии (2.23), (2.24), легко убедиться, что оба принципа взаимосвязаны, более того, принцип Пригожина является лишь эквивалентной формой принципа Онзагера на основе энтропийных представлений. Эта связь была впервые отмечена Дьярмати [9].

Плодотворный вариационный принцип линейной термодинамики, известный как принцип максимальной скорости порождения энтропии (максимальной скорости работы диссиляции), был предложен Циглером [11]. Он также сформулирован в двух альтернативных формах — в представлении через потоки и силы. Так, формулировка принципа в представлении потоков состоит в утверждении, что функционал

$$\{\theta(\mathbf{J}, \mathbf{X}) - \lambda' F(\mathbf{J}, \mathbf{X})\}_{\mathbf{X}}$$

имеет экстремум при варьировании по потокам  $\mathbf{J}$  при постоянных термодинамических силах  $\mathbf{X}$ :

$$\delta \{\theta(\mathbf{J}, \mathbf{X}) - \lambda' F(\mathbf{J}, \mathbf{X})\}_{\mathbf{X}} = 0, \quad (2.28)$$

и дополнительном условии

$$F(\mathbf{J}, \mathbf{X}) \equiv 2\Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J}) - \theta(\mathbf{J}, \mathbf{X}) = 0,$$

где  $\lambda'$  — неопределенный множитель Лагранжа.

Альтернативная формулировка принципа в представлении термодинамических сил имеет вид

$$\delta \{\theta(\mathbf{J}, \mathbf{X}) - \lambda'' F'(\mathbf{J}, \mathbf{X})\}_{\mathbf{J}} = 0, \quad (2.28a)$$

$$F'(\mathbf{J}, \mathbf{X}) \equiv 2G(\mathbf{X}, \mathbf{X}) - \theta(\mathbf{J}, \mathbf{X}).$$

Принцип (2.28), (2.28а) эквивалентен линейным законам и соотношениям взаимности Онзагера.

Обобщение интегральной формы принципа наименьшего рассеяния энергии (2.19) при варьировании по силам в свете полевой теории способствовало установлению глобального интегрального вариационного принципа термодинамики необратимых процессов, сформулированного Дьярмати [9]. Этот принцип утверждает экстремальность так называемой термодинамической функции Лагранжа  $\mathcal{L}$  системы:

$$\mathcal{L} \equiv \int_V (\rho \dot{s} - G) dV = \int_V \mathcal{L}' dV = \max, \quad (2.29)$$

$$\delta \int_V (\rho \dot{s} - G) dV = 0.$$

Экстремум функционала  $\mathcal{L}$  реализуют уравнения Лагранжа — Эйлера

$$\frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial \alpha_k} - \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial}{\partial r_\beta} \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial (\partial \alpha_k / \partial r_\beta)} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, m), \quad (2.30)$$

где  $\mathcal{L}' \equiv \rho \dot{s} - G$  — термодинамическая плотность лагранжиана, представляемая как разность между «кинетической» частью  $\rho \dot{s}$ , содержащей скорость изменения энтропии  $\dot{s}$ , и потенциальной частью  $G$ , рассматриваемой как потенциал рассеяния в представлении термодинамических сил. Варьирование в (2.29) осуществляется при постоянстве потоков по интенсивным параметрам  $\alpha_k$  состояния системы, градиенты которых  $\partial \alpha_k / \partial r_\beta$  являются термодинамическими силами. Условие постоянства потоков означает обращение в нуль вариации  $\delta \dot{\alpha}_k$ , и по этой причине в (2.29), (2.30) отсутствует вариация параметра  $\dot{\alpha}_k$ . В этом заключается основное различие между формулировками интегрального вариационного принципа Дьярмати и обобщенного принципа Гамильтона  $\int \int \mathcal{L}' dV dt = 0$  для непрерывных сред, где

$\mathcal{L}' = \mathcal{L}'(\alpha_k, \dot{\alpha}_k, \frac{\partial \alpha_k}{\partial r}, \mathbf{r}, t)$  — плотность функции Лагранжа;  $\alpha_k$  — полевые переменные,  $k = 1, 2, \dots, m$ ;  $\mathbf{r}, t$  — радиус-вектор и время.

Принцип Дъярмати весьма продуктивен в прикладном отношении. Он позволяет получить систему динамических уравнений переноса в форме уравнений Лагранжа — Эйлера для плотности лагранжиана  $\mathcal{L}$ .

Иной подход, использующий лагранжев формализм в линейной термодинамике необратимых процессов, был также развит Био [8]. Он базируется непосредственно на принципе Гамильтона в представлении обобщенных координат  $\alpha$  и обобщенных скоростей  $\dot{\alpha}$ :

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(\alpha, \dot{\alpha}, t) dt = 0, \quad \mathcal{L} \equiv E_{kin} - U, \quad (2.31)$$

и уравнениях Лагранжа — Эйлера, реализующих экстремум (2.31) с учетом диссипативных и внешних сил в предположении, что силы инерции несущественны ( $E_{kin} = 0$ ):

$$\frac{\partial U}{\partial \alpha_k} + \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}_k} = F_k \quad (k = 1, 2, \dots, m), \quad (2.32)$$

где  $\mathcal{L}(\alpha, \dot{\alpha}, t)$  — функция Лагранжа системы;  $U$  — тепловой потенциал (потенциальная энергия в механике);  $\Phi$  — потенциал рассеяния в представлении потоков (диссипативная функция в механике);  $F_k$  — термическая (внешняя в механике) сила, определяемая методом виртуальной работы.

Уравнения (2.32) имеют такой же вид, как и уравнения Лагранжа в механике, описывающие медленное движение диссипативной системы, когда силами инерции можно пренебречь.

Используя (2.32), Био поставил и решил ряд конкретных задач переноса энергии в открытых непрерывных термодинамических системах [8]. Основная особенность его подхода применительно к задачам теплопереноса связана с введением некоторого векторного поля  $\mathbf{H}(r, t)$ , названного им тепловым смещением и являющегося функцией пространственных координат  $r(r_\beta)$ , где  $\beta = 1, 2, 3$ , и времени  $t$ .

Введение этого поля обусловлено выбором вектора плотности теплового потока в виде  $\mathbf{H} = \int \dot{\mathbf{H}} dt$ . Предпосылки подобного выбора базируются на законе сохранения внутренней энергии (1.5) в редуцированной форме  $\rho \mathcal{H}T = -\nabla \cdot \mathbf{H}$ . В представлении поля  $\mathbf{H}(r, t)$  уравнения

Лагранжа (2.32) записаны Био в следующем виде:

$$\int_V \varkappa \rho T \delta T dV + \frac{1}{\lambda} \int_V \dot{\mathbf{H}} \cdot \delta \dot{\mathbf{H}} dV = \int_{\Omega} T \delta \mathbf{H} \cdot d\Omega, \quad (2.33)$$

где тепловой потенциал, потенциал рассеяния и термическая сила суть

$$\left. \begin{aligned} U &\equiv \frac{1}{2} \int_V \varkappa \rho T^2 dV, & \Phi &\equiv \frac{1}{2\lambda} \int_V \dot{\mathbf{H}}^2 dV, \\ F_k &\equiv - \int_{\Omega} T \mathbf{n} \cdot \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \alpha_k} d\Omega \quad (k = 1, 2, \dots, m); \end{aligned} \right\} \quad (2.34)$$

$\varkappa, \rho$  — теплоемкость и плотность среды;  $\lambda$  — изотропная теплопроводность;  $T$  — избыточная по отношению к равновесной температура;  $V, \Omega$  — объем и поверхность среды;  $\mathbf{n}$  — единичная нормаль к поверхности.

Как следствие использованного лагранжева формализма Био обнаружил, что уравнения Лагранжа (2.32) эквивалентны некоторому принципу

$$\sum_{k=1}^m \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}_k} - \lambda' X_k \right) \delta \dot{\alpha}_k = 0, \quad (2.35)$$

$$X_k \equiv F_k - \frac{\partial U}{\partial \alpha_k},$$

который он назвал принципом минимальной диссипации. Этот принцип можно получить, минимизируя потенциал рассеяния  $\Phi$  по скоростям  $\dot{\alpha}_k$  при условии, что мощность сил, обусловливающих неравновесное состояние системы, задана:

$$\Phi - \sum_{k=1}^m X_k \dot{\alpha}_k = \min \quad (k = 1, 2, \dots, m), \quad (2.36)$$

$$\sum_{k=1}^m X_k \dot{\alpha}_k = \text{const.}$$

Уравнения Лагранжа в виде (2.32) непосредственно следуют из условия (2.35), если множитель Лагранжа определить как  $\lambda' = 1$  и учесть произвольность вариаций  $\delta\dot{\alpha}_k$ .

Сравнение структуры вариационных формулировок Онзагера (2.13), Циглера (2.28), Био (2.35) показывает их эквивалентность, что было отмечено Циглером [11]. Соответствующий анализ, направленный на построение общей вариационной формулировки линейной термодинамики, был проведен Бахаревой на основе аналогий с лагранжевой формой аналитической механики диссипативных систем [10]. В результате была установлена принципиальная эквивалентность всех приведенных условий — (2.13), (2.15), (2.16), (2.25), (2.27), (2.28), (2.35) — одному общему вариационному принципу, дифференциальная форма которого в случае скалярных процессов имеет вид

$$\delta\mathcal{L} + \sum_{k=1}^m \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}_k} \delta\alpha_k = 0, \quad (2.37)$$

где  $\mathcal{L} \equiv E_{kin} - U$  — функция Лагранжа;  $E_{kin} = 0$ ;  $U \equiv \Delta S$  — энтропия системы;  $\delta W \equiv \sum_{k=1}^m \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}_k} \delta\alpha_k$  — виртуальная работа диссипативных сил;  $\alpha_k, \dot{\alpha}_k \equiv J_k$  — обобщенные параметры состояния системы и потоки. Поскольку

$$\delta(\Delta S) = \sum_{k=1}^m \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_k} \delta\alpha_k = \sum_{k=1}^m X_k \delta\alpha_k,$$

то принцип (2.37) можно записать в следующей альтернативной форме:

$$\sum_{k=1}^m \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}_k} - X_k \right) \delta\alpha_k = 0, \quad (2.38)$$

где  $X_k \equiv \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_k} \right)$  — термодинамическая сила.

Легко видеть, что форма (2.38) эквивалентна линейным законам и соотношениям Онзагера.

Бахаревой было показано, что общий принцип (2.38) путем аналитических преобразований может быть сведен к любой из приведен-

ных вариационных формулировок линейной термодинамики. Характер этих преобразований аналогичен классическому методу перехода от принципа Даламбера к принципу наименьшего принуждения Гаусса в механике.

Таким образом, приведенные вариационные формулировки линейной термодинамики эквивалентны и в основе их лежит вариационная форма (2.38). Однако при решении конкретных задач использование того или иного вариационного принципа может оказаться предпочтительным.

## 2.1. Линейные законы. Соотношения Онзагера. Принцип Кюри

**26.** Пусть  $S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$  — энтропия изолированной системы при заданных значениях параметров  $\alpha_i$ ; тогда для процессов эволюционного типа характерны уравнения вида  $\partial_t \alpha_i \equiv \dot{\alpha}_i = -\sum_m b_{mi} \alpha_m$ , где  $\alpha_i = \sum_j b'_{ij} (\partial S / \partial \alpha_j) = \sum_j b'_{ij} X_j (m, l, j = 1, 2, \dots, n)$ ,  $X_j \equiv \partial S / \partial \alpha_j$  — термодинамическая сила. Если  $L_{mj} = \sum_l b_{ml} b'_{lj}$ , то эволюционное уравнение принимает форму  $J_i \equiv \dot{\alpha}_i = -\sum_m L_{im} X_m$ . Доказать для этого частного типа процессов (скалярные процессы) соотношения Онзагера  $L_{mj} = L_{jm}$ , используя принцип микроскопической обратимости и соответствие рассматриваемой системы микроканоническому ансамблю.

**РЕШЕНИЕ.** Для доказательства соотношений Онзагера, основанного на методах статистической физики, эволюционные уравнения представляются в разностной форме и умножаются на один из параметров состояния

$$\alpha_k \frac{\alpha_i(t + \tau) - \alpha_i(t)}{\tau} = - \sum_m L_{im} \alpha_k X_m,$$

где  $\tau$  — интервал времени между двумя наблюдениями параметра  $\alpha_i$ . Левая часть этого уравнения усредняется по временному ансамблю одной системы на достаточно большом промежутке времени. Одновременно, допуская микроканоническое распределение по микросостоя-

ниям, можно провести усреднение правой части уравнения по всему микроканоническому ансамблю системы

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} \overline{\{\alpha_k(t)\alpha_i(t+\tau) - \alpha_k(t)\alpha_i(t)\}}_t = \\ - \sum_m L_{im} \int \omega(\alpha_1, \dots, \alpha_n) \alpha_k \frac{\partial S}{\partial \alpha_m} d\alpha_1 \dots d\alpha_n. \end{aligned}$$

В соответствии с больцмановским определением энтропии вероятность микросостояния системы есть  $\omega(\alpha_1, \dots, \alpha_n) = A \exp\{S(\alpha_1, \dots, \alpha_n)/k_B\}$ , где  $A = \text{const}$ , и, следовательно,

$$\begin{aligned} -A \int \exp\{S(\alpha_1, \dots, \alpha_n)/k_B\} \alpha_k (\partial S / \partial \alpha_m) d\alpha_1 \dots d\alpha_n = \\ = -k_B A \alpha_k \exp\{S(\alpha_1, \dots, \alpha_n)/k_B\}|_{-\infty}^{\infty} + \\ + k_B A \int \frac{\partial \alpha_k}{\partial \alpha_m} \exp\{S(\alpha_1, \dots, \alpha_n)/k_B\} d\alpha_1 \dots d\alpha_n = k_B \delta_{km}. \end{aligned}$$

Здесь учтено условие нормировки функции распределения

$$\int \omega(\alpha_1, \dots, \alpha_n) d\alpha_1 \dots d\alpha_n = 1$$

и обращение в нуль проинтегрированной части, поскольку известно, что большие отклонения системы от состояния равновесия маловероятны, и поэтому

$$\begin{aligned} \exp\{S(\alpha_1, \dots, \alpha_n)/k_B\} \rightarrow 0 \text{ при } \alpha_i \rightarrow \infty \\ (i = 1, 2, \dots, n). \end{aligned}$$

Таким образом оказывается, что

$$\frac{1}{\tau} \overline{\{\alpha_k(t)\alpha_i(t+\tau) - \alpha_k(t)\alpha_i(t)\}}_t = \sum_m k_B L_{im} \delta_{km} = k_B L_{ik}.$$

Если провести замену индексов  $k \rightarrow i$ , то легко установить, что

$$\frac{1}{\tau} \overline{\{\alpha_i(t)\alpha_k(t+\tau) - \alpha_i(t)\alpha_k(t)\}}_t = k_B L_{ki}.$$

и разность последних двух выражений есть

$$\frac{1}{\tau} \{ \overline{\alpha_k(t)\alpha_i(t+\tau)} - \overline{\alpha_i(t)\alpha_k(t+\tau)} \}_t = k_B(L_{ik} - L_{ki}).$$

В соответствии с принципом «микроскопической обратимости» (замена знака  $\tau \rightarrow -\tau$ ) для временных корреляций параметра  $\alpha_i$  справедливо

$$\{ \overline{\alpha_i(t+\tau)\alpha_k(t)} \}_t = \{ \overline{\alpha_i(t-\tau)\alpha_k(t)} \}_t.$$

Одновременная замена в правой части этого равенства переменных  $t - \tau \rightarrow t$  не влияет на результат усреднения по большому промежутку времени, и, следовательно,

$$\{ \overline{\alpha_i(t-\tau)\alpha_k(t)} \}_t = \{ \overline{\alpha_i(t)\alpha_k(t+\tau)} \}_t.$$

Складывая два последних выражения, легко найти необходимое условие

$$\{ \overline{\alpha_i(t+\tau)\alpha_k(t)} \}_t = \{ \overline{\alpha_i(t)\alpha_k(t+\tau)} \}_t,$$

доказывающее соотношения Онзагера

$$L_{ik} = L_{ki}.$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Все известные доказательства соотношений Онзагера для скалярных, векторных и тензорных процессов базируются на принципе «микроскопической обратимости», обоснование которого лежит в теории флуктуаций. Вместе с тем для формулировки соотношений Онзагера необходимы только макроскопические понятия, и существует проблема их чисто феноменологического вывода, решение которой в настоящее время отсутствует [5, 9].

**27.** Доказать соотношения взаимности Онзагера для систем, находящихся во внешнем магнитном поле:  $L_{ik}(\mathbf{H}) = L_{ki}(-\mathbf{H})$ , где  $\mathbf{H}$  — вектор напряженности поля.

**УКАЗАНИЕ.** Воспользоваться принципом «микроскопической обратимости», обобщенным на случай действия псевдовекторных полей  $\mathbf{B}$ :

$$\{\overline{\alpha_i(t + \tau)\alpha_k(t)}\}_t^{(\mathbf{B})} = \{\overline{\alpha_i(t - \tau)\alpha_k(t)}\}_t^{(-\mathbf{B})},$$

**28.** Показать, что соотношения взаимности Онзагера  $L_{kj} = L_{jk}$  являются частным случаем более общих соотношений вида

$$\frac{\partial J_j}{\partial X_k} = \frac{\partial J_k}{\partial X_j}.$$

**29.** Производство энтропии в системе определено билинейной формой обобщенных сил  $X_k$  и потоков  $J_k$ :

$$\theta = \sum_{k=1}^m J_k X_k \geq 0,$$

а линейные законы Онзагера сформулированы в виде

$$J_k = \sum_{j=1}^m L_{kj} X_j \quad (k = 1, 2, \dots, m);$$

тогда при условии, что как силы, так и потоки образуют системы независимых переменных, справедливы соотношения взаимности Онзагера

$$L_{kj} = L_{jk}.$$

Показать, что эти соотношения сохраняются при наличии линейной зависимости между потоками  $\sum_{k=1}^m b_k J_k = 0$ , где  $b_k$  — коэффициенты.

**РЕШЕНИЕ.** Если  $b_m \neq 0$ , то  $J_m = -\sum_{k=1}^{m-1} \frac{b_k}{b_m} J_k$  и производство энтропии трансформируется к виду

$$\theta = \sum_{k=1}^{m-1} J_k \left( X_k - \frac{b_k}{b_m} X_m \right) \geq 0.$$

В этом представлении для  $\theta$  термодинамические силы и потоки образуют независимые системы переменных, и могут быть сформулированы независимые линейные законы Онзагера в форме

$$J_k = \sum_{j=1}^{m-1} L'_{kj} X'_j, \quad X'_j \equiv X_j - \frac{b_j}{b_m} X_m \quad (k = 1, 2, \dots, m-1),$$

где коэффициенты  $L'_{kj}$  удовлетворяют соотношениям взаимности

$$L'_{kj} = L'_{jk} \quad (k, j = 1, 2, \dots, m-1).$$

Сравнивая эти линейные законы с законами

$$J_k = \sum_{j=1}^m L_{kj} X_j \quad (k = 1, 2, \dots, m)$$

и учитывая  $\sum_{k=1}^m b_k J_k = 0$ , нетрудно установить связи между обоими множествами феноменологических коэффициентов:

$$L_{kj} = L'_{kj} \quad (k, j = 1, 2, \dots, m-1),$$

$$L_{km} = - \sum_{j=1}^{m-1} \frac{b_j}{b_m} L'_{kj}, \quad L_{mk} = - \sum_{j=1}^{m-1} \frac{b_j}{b_m} L'_{jk} \\ (k = 1, 2, \dots, m-1),$$

$$L_{mm} = \sum_{k,j=1}^{m-1} \frac{b_k b_j}{b_m^2} L'_{kj}.$$

Поскольку для коэффициентов  $L'_{kj}$  справедливы соотношения взаимности Онзагера, то из последних выражений следует искомый результат

$$L_{kj} = L_{jk}, \quad L_{km} = L_{mk} \quad (k, j = 1, 2, \dots, m-1),$$

т. е. соотношения взаимности сохраняются и в условиях существования в системе линейных связей между потоками.

**30.** Неравновесная система характеризуется производством энтропии вида

$$\theta = J_1 X_1 + J_2 X_2 \geq 0.$$

Формулируя линейные законы Онзагера

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2, \quad J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2$$

и считая потоки образующими линейные связи  $J_1 + J_2 = 0$ , показать, что для этих условий сохраняется справедливость соотношений Онзагера  $L_{12} = L_{21}$ .

**УКАЗАНИЕ.** Воспользоваться результатами решения задачи 29.

**31.** Доказать в рамках задачи 30 справедливость соотношений Онзагера  $L_{kj}^{-1} = L_{jk}^{-1}$  для системы, содержащей линейно зависимые силы  $\sum_{k=1}^2 X_k = 0$  и независимые потоки.

**УКАЗАНИЕ.** Записать линейные законы Онзагера в виде

$$X_k = \sum_{j=1}^2 L_{kj}^{-1} J_j \quad (k = 1, 2)$$

и использовать результаты решения задачи 29, записанные в представлении обратных коэффициентов  $L_{kj}^{-1}, (L_{kj}^{-1})'$ .

**32.** Показать для условий задачи 30 справедливость соотношений Онзагера, считая, что в наборах сил и потоков существуют линейные связи вида  $\sum_{i=1}^2 X_i = 0, \sum_{i=1}^2 J_i = 0$ .

**33.** Для изотропной термодинамической системы, в которой действуют необратимые процессы различного тензорного свойства — скалярные, полярные векторные и симметричные тензорные, — записать линейные законы Онзагера и упростить систему феноменологических коэффициентов, используя свойство инвариантности линейных законов при ортогональных преобразованиях координат, соответствующих инверсии и вращению.

**РЕШЕНИЕ.** Пусть действующие в системе процессы характеризуются диссиликативной функцией вида  $\psi \equiv J^C X^C + J^B \cdot X^B + J^T : X^T \geq 0$ , где  $J^C, J^B, J^T, X^C, X^B, X^T$  — потоки и силы скалярного, полярного векторного и тензорного явлений, причем  $J^T, X^T$  — девиаторы ( $\text{Sp } J^T = \text{Sp } X^T = 0$ ). Запишем систему линейных законов Онзагера:

$$\begin{aligned} J^c &= L^{cc} X^C + L^{CB} \cdot X^B + L^{CT} : X^T, \\ J^B &= L^{BC} X^C + L^{BB} \cdot X^B + L^{BT} : X^T, \\ J^T &= L^{TC} X^C + L^{TB} \cdot X^B + L^{TT} : X^T. \end{aligned}$$

Тензорная валентность феноменологических коэффициентов меняется в каждом уравнении в зависимости от тензорности потока и соответствующей силы. Кроме того, поскольку  $X^T$  — девиатор, то нулевым следом по последней (первой) паре индексов обладает каждый феноменологический коэффициент  $L^{CT}, L^{TC}, L^{BT}, L^{TB}, L^{TT}$ . Упрощения в системе феноменологических коэффициентов достигаются в соответствии с принципом Кюри в зависимости от того, одинаковым ли образом они преобразуются при ортогональных преобразованиях координат.

Рассмотрим преобразования коэффициентов  $L^{BC}, L^{CB}, L^{BT}, L^{TB}$  при операции инверсии координат (см. примечание).  $L^{BC}, L^{CB}$  — полярные векторы, поэтому для них при преобразовании используется однократная свертка ( $m = 1$ )  $L^{CB} = (-U)^1 \cdot L^{CB} = -L^{CB}$ . Следовательно,  $L^{CB} = -L^{CB}$ ,  $L^{BC} = -L^{BC}$ . Это возможно, если  $L^{BC} = L^{CB} = 0$ . Аналогично можно установить, что тензоры третьего ранга  $L^{BT} = L^{TB} = 0$ . Действительно, в этом случае  $m = 3$  и имеем

$$L^{BT} = (-U)^3 : L^{BT} = -L^{BT}.$$

Таким образом, из приведенной схемы феноменологических коэффициентов исключаются коэффициенты с нечетным рангом ( $m = 1, 3$ ), коэффициенты с четным рангом ( $m = 0, 2, 4$ ) сохраняются.

Применим, далее, другое ортогональное преобразование — вращение на произвольные углы (см. примечание). Так, для скалярного коэффициента имеем  $L^{CC} = (\mathbf{R})^0 L^{CC} = L^{CC}$ . Это — тривиальное свойство скаляра быть инвариантным относительно произвольных вращений системы координат. Используя это свойство, сделаем заключение в отношении коэффициентов  $L^{BB}, L^{CT}, L^{TC}$  — тен-

зоров второго ранга. Для этого образуем скаляры путем свертки тензоров с диадой  $\mathbf{XY}$  и применим к скаляру операцию вращения  $\mathbf{R}$  ( $\mathbf{L}^{BB} : \mathbf{XY}$ ) = ( $\mathbf{L}^{BB}$ )' :  $\mathbf{XY}$ . Поскольку скаляр инвариантен к  $\mathbf{R}$ , а тензор  $\mathbf{L}^{BB}$  инвариантен относительно произвольных вращений в изотропной среде, т.е.  $\mathbf{L}^{BB} = (\mathbf{L}^{BB})'$ , то  $\sum_{\alpha,\beta} \mathbf{L}_{\alpha\beta}^{BB} X_\alpha X_\beta = \sum_{\alpha,\beta} \mathbf{L}_{\alpha\beta}^{BB} X'_\alpha X'_\beta$ .

Это выражение показывает, что диадная форма из компонент векторов  $\mathbf{X}, \mathbf{Y}$  переходит после преобразования  $\mathbf{R}$  в такую же форму, но из компонент векторов  $\mathbf{X}', \mathbf{Y}'$ . Причем коэффициентами при компонентах векторов до и после преобразования являются элементы тензора  $\mathbf{L}^{BB}$ . Следовательно, последнее выражение справедливо, если инвариантно преобразуется диада. Это требование выполняется для линейного инварианта самой диады, т.е. при  $\alpha = \beta$ .

Отсюда следует вывод, что  $\mathbf{L}^{BB} = L^{BB}\mathbf{U}$ , где  $L^{BB}$  — скаляр,  $\mathbf{U}$  — единичный тензор. Аналогично можно показать, что  $\mathbf{L}^{CT} = L^{CT}\mathbf{U}$ ,  $\mathbf{L}^{TC} = L^{TC}\mathbf{U}$ . Однако по исходному условию последние два тензора обладают нулевым следом, и поэтому  $\mathbf{L}^{CT} = \mathbf{L}^{TC} = 0$ . Остается сделать заключение в отношении коэффициента  $\mathbf{L}^{TT}$ . Для этого, как и ранее, образуем инвариантную форму

$$\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta=1}^3 \mathbf{L}_{\alpha\beta\gamma\delta}^{TT} A_{\alpha\beta} B_{\gamma\delta} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta=1}^3 \mathbf{L}_{\alpha\beta\gamma\delta}^{TT} A'_{\alpha\beta} B'_{\gamma\delta}.$$

Это выражение есть линейная комбинация инвариантов четвертого порядка тензорной диады  $\mathbf{AB}$  и, следовательно, равно

$$L^{TT}(\mathbf{A} : \mathbf{B}) + \text{const}(\mathbf{A} : \mathbf{U})(\mathbf{B} : \mathbf{V}),$$

где  $L^{TT}$ , const — скаляры. Отсюда тензор четвертого ранга  $\mathbf{L}^{TT}$  имеет следующие компоненты:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{\alpha\beta\gamma\delta}^{TT} &= L^{TT} \left\{ \frac{1}{2}(U_{\alpha\delta}U_{\beta\gamma} + U_{\alpha\gamma}U_{\beta\delta}) - \frac{1}{3}U_{\alpha\beta}U_{\gamma\delta} \right\} + \\ &+ \text{const} U_{\alpha\beta}U_{\gamma\delta}. \end{aligned}$$

Тензор  $\mathbf{L}^{TT}$  по условию симметричен и имеет нулевой след по первой и последней паре индексов. Поэтому const должна обратиться в нуль,

и тензор  $\mathbf{L}^{TT}$  в результате принимает вид

$$L_{\alpha\beta\gamma\delta}^{TT} = L^{TT} \left\{ \frac{1}{2} (U_{\alpha\delta}U_{\beta\gamma} + U_{\alpha\gamma}U_{\beta\delta}) - \frac{1}{3} U_{\alpha\beta}U_{\gamma\delta} \right\}$$

$$(\alpha, \beta, \gamma, \delta = 1, 2, 3),$$

где  $L^{TT}$  — скаляр. Можно показать, что число компонент тензора  $\mathbf{L}^{TT}$  равно 81, из которых лишь 21 компонента отлична от нуля.

Таким образом, учет элементов симметрии изотропной среды позволяет упростить систему феноменологических уравнений Онзагера к виду

$$\begin{aligned} J^C &= L^{CC} X^C, \\ J^B &= L^{BB} X^B, \\ J^T &= L^{TT} X^T, \end{aligned}$$

где  $L^{CC}, L^{BB}, L^{TT}$  — скаляры.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Пусть  $\Gamma$  — элемент симметрии пространства, связанный с некоторым ортогональным преобразованием. При действии  $\Gamma$  на любую тензорную величину последняя преобразуется по закону

$$L'_{\alpha'\beta'\gamma'\delta'} = \pm \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\dots} \Gamma_{\alpha\alpha'} \Gamma_{\beta\beta'} \Gamma_{\gamma\gamma'} \dots L_{\alpha\beta\gamma\delta\dots} \rightarrow \pm (\Gamma)^m(\cdot) \mathbf{L},$$

где  $L_{\alpha\beta\gamma\delta\dots}, \Gamma_{\alpha\alpha'}$  — декартовы компоненты тензора  $\mathbf{L}$  и тензора ортогонального преобразования. Свойство пространственной симметрии выражается в том, что существует ортогональное преобразование  $\Gamma$ , для которого имеет место  $\mathbf{L}' = \mathbf{L}$  или  $\mathbf{L}' = (\Gamma)^m(\cdot) \mathbf{L}$ . Если некоторые свойства симметрии пространства, выражаемые  $\Gamma$ , отсутствуют, то исходные и преобразованные тензоры будут отличаться. Простейшими свойствами симметрии изотропного пространства являются инверсия  $\Gamma = \mathbf{I} = -\mathbf{U}$ ,  $\mathbf{L}' = -\mathbf{U}(\cdot) \mathbf{L}$  и операция произвольного вращения  $\Gamma = \mathbf{R}$ ,  $\mathbf{L}' = (\mathbf{R})^m(\cdot) \mathbf{L}$ .

**34.** Используя свойства симметрии изотропного пространства, упростить матрицу феноменологических коэффициентов в системе

линейных уравнений Онзагера, устанавливающих связи между потоками и силами скалярной (с), аксиальной векторной (а) и полярной векторной (в) природы.

**УКАЗАНИЕ.** Использовать выражение производства энтропии в системе в следующей форме:  $\theta = J^c X^c + \mathbf{J}^a \cdot \mathbf{X}^a + \mathbf{J}^v \cdot \mathbf{X}^v \geq 0$ .

**35.** Рассмотреть предыдущую задачу для случая линейных уравнений Онзагера, устанавливающих связи между потоками и силами скалярной и тензорной природы. Считать соответствующие потоки и силы симметричными тензорами, имеющими отличные от нуля следы.

## 2.2. Вариационные принципы Онзагера, Пригожина, Циглера, Дъярмати, Био, Бахаревой

**36.** Показать, что линейные законы  $X_k = \sum_{i=1}^n L_{ki}^{-1} J_i$  минимизируют функционал Онзагера  $(\theta - \Phi)$  при изменении потоков  $J_i$ , где  $i = 1, 2, \dots, n$ ;  $\theta$  — производство энтропии;  $\Phi$  — потенциал рассеяния.

**37.** Пусть выполняется зависимость для потоков  $J_i = \sum_{j=1}^m \alpha_j B_i^j$ , где  $\alpha_j$  — неопределенные коэффициенты,  $B_i^j$  — скаляры из заданного набора  $m$  величин. Используя вариационный принцип Онзагера  $\delta(\theta - \Phi) = 0$ , найти оптимальные значения констант  $\alpha_j$ .

## 2.2. Вариационные принципы Онзагера, Пригожина, Циглера, Дьярмати, Био, Бахарева

**РЕШЕНИЕ.** Используем представление производства энтропии  $\theta$  и потенциала рассеяния  $\Phi$  в виде (1.20), (2.5):

$$\begin{aligned}\theta &= \sum_{i=1}^n J_i X_i = \sum_{i=1}^n X_i \left( \sum_{j=1}^m \alpha_j B_i^j \right) = \\ &\sum_{j=1}^m \left( \sum_{i=1}^n X_i B_i^j \right) \alpha_j = \sum_{j=1}^m F_j \alpha_j \geq 0, \\ \Phi &= \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n L_{ik}^{-1} J_i J_k = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n L_{ik}^{-1} \left( \sum_{j=1}^m \alpha_j B_i^j \right) \left( \sum_{l=1}^m \alpha_l B_k^l \right) = \\ &\frac{1}{2} \sum_{j,l=1}^m \left( \sum_{i,k=1}^n L_{ik}^{-1} B_i^j B_k^l \right) \alpha_j \alpha_l = \frac{1}{2} \sum_{j,l=1}^m D_{jl} \alpha_j \alpha_l \geq 0.\end{aligned}$$

Подставляя эти результаты в выражение принципа Онзагера

$$\delta(\theta - \Phi) = \delta \left( \sum_{j=1}^m F_j \alpha_j - \frac{1}{2} \sum_{j,l=1}^m D_{jl} \alpha_j \alpha_l \right) \geq 0$$

и варьируя по  $\alpha_j$ , легко найти условия, из которых следуют значения неопределенных коэффициентов  $\alpha_j$ :

$$F_j = \sum_{l=1}^m D_{jl} \alpha_l.$$

**38.** Прерывная термодинамическая система, характеризующаяся набором  $m$  независимых параметров, поддерживается за счет средств внешнего принуждения в состоянии с фиксированными термодинамическими силами  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_k$ , причем остальные силы  $X_{k+1}, \dots, X_m$  могут свободно меняться. Показать, что если производство энтропии  $\Theta$  в системе минимально, то потоки  $J_i$  при  $i = k+1, k+2, k+3, \dots, m$  исчезают.

**РЕШЕНИЕ.** Чтобы существовало состояние системы с минимальным производством энтропии, необходимо выполнение вариационного условия

$$\delta\Theta = 0, \quad \frac{\partial\Theta}{\partial X_i} = 0, \quad i > k.$$

Варьирование по силам  $X_i$  при  $i \leq k$  отсутствует, поскольку эти силы поддерживаются постоянными в системе с помощью средств внешнего принуждения,  $X_1, \dots, X_k = \text{const}$ . Следовательно, если производство энтропии есть

$$\Theta = \sum_{i=1}^m J_i X_i = \sum_{i,j=1}^m L_{ij} X_i X_j \geq 0,$$

то варьирование по силам с учетом  $L_{ij} = L_{ji}$  дает

$$\frac{\partial \Theta}{\partial X_i} = 2 \sum_{j=1}^m L_{ij} X_j = 2J_i = 0 \quad (i = k+1, \dots, m).$$

Это означает, что в условиях с минимальным производством энтропии потоки  $J_i$ , где  $i = k+1, \dots, m$ , сопряженные свободно изменяющимся силам, исчезают.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Доказательство принципа минимального производства энтропии, приведенное в решении задачи 38, было предложено Пригожиным для системы с одной фиксированной силой [4] и обобщено на случай  $k$  фиксированных сил де Гроотом [13]. В частном случае, когда в системе нет фиксированных сил, но условие  $\delta\Theta = 0$  выполняется, такой системой может быть лишь замкнутая равновесная система, где все потоки, а следовательно и производство энтропии, равны нулю.

**39.** Установить эквивалентность принципов Онзагера и Пригожина, используя формулировки принципов для непрерывных систем.

**40.** Показать, что состояние системы с минимальным производством энтропии соответствует стационарному состоянию и устойчиво. Доказательство провести на примере прерывных систем.

**РЕШЕНИЕ.** Для доказательства справедливости первого утверждения о том, что состояние системы с минимальным производством энтропии совместимо с условиями стационарного состояния, введем набор параметров  $\alpha_k$  состояния открытой прерывной системы. Пусть, далее, поток  $\dot{\alpha}_k$ , связанный с произвольным параметром  $\alpha_k$ , содержит

2.2. Вариационные принципы Онзагера, Пригожина, Циглера, Дъярмати, Био, Бахареви

внутреннюю  $J_k \equiv \dot{\alpha}'_k$  и внешнюю  $\dot{\alpha}''_k$  составляющие; тогда производство энтропии в представлении потоков есть

$$\Theta = \sum_{k=1}^m J_k X_k = \sum_{i,k=1}^m L_{ki}^{-1} J_k J_i = \sum_{i,k=1}^m L_{ki}^{-1} \dot{\alpha}'_k \dot{\alpha}'_i \geq 0.$$

Минимум производства энтропии на отрезке времени  $t_1 \leq t \leq t_2$  выражается вариационным условием

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \Theta dt = 0,$$

которое эквивалентно системе уравнений Лагранжа — Эйлера

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \Theta}{\partial \dot{\alpha}'_k} - \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha'_k} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, m).$$

Поскольку

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \alpha'_k} = 0, \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \dot{\alpha}'_k} = 2 \sum_{i=1}^m L_{ki}^{-1} \dot{\alpha}'_k \quad (k = 1, 2, \dots, m),$$

то для определения потоков  $\dot{\alpha}'_k \equiv J_k$  имеет место система уравнений

$$\sum_{i=1}^m L_{ki}^{-1} \dot{\alpha}'_i = \text{const}'_k \quad (k = 1, 2, \dots, m),$$

решение которой есть

$$\dot{\alpha}'_k = \sum_{i=1}^m L_{ki} \text{const}'_i = \text{const}_k.$$

По определению стационарного состояния системы справедливо  $\dot{x}_k = \dot{\alpha}'_k + \dot{\alpha}''_k = 0$ . Следовательно,  $\dot{\alpha}'_k = -\dot{\alpha}''_k = \text{const}_k$ , т.е. внутренние потоки  $\dot{\alpha}'_k$  постоянны и определяются внешними потоками  $\dot{\alpha}''_k$  на границе системы. Это и означает совместимость стационарного состояния и состояния с минимальным производством энтропии. При этом,

если часть сил  $X_k (k = n+1, n+2, \dots, m)$  в системе не фиксирована, то  $-\dot{\alpha}_k'' = \text{const}_k = 0$  и соответствующие внутренние потоки исчезают, а  $\dot{\alpha}'_k = 0 (k = n+1, n+2, \dots, m)$ .

Устойчивость состояния системы с минимальным производством энтропии (стационарное состояние) легко показать, предположив, что нефиксированные в системе силы  $X_k (k = n+1, n+2, \dots, m)$  испытывают малое возмущение  $\delta X_k$  около стационарных значений сил  $X_k^0$ . Тогда линейные законы Онзагера и производство энтропии можно представить в виде

$$\begin{aligned}\dot{\alpha}'_k \equiv J_i &= \sum_{k=1}^m L_{ik} X_k^0 + \sum_{k=n+1}^m L_{ik} \delta X_k = J_i^0 + \delta J_i \\ &\quad (i = n+1, n+2, \dots, m), \\ \Theta &= \sum_{k,j=1}^m L_{ik} X_k^0 X_j^0 + \sum_{k,j=n+1}^m L_{kj} \delta X_k \delta X_j \geq 0.\end{aligned}$$

Первая сумма в выражении для  $\Theta$  соответствует минимальному уровню производства энтропии, возникающему в стационарном состоянии системы, а вторая сумма характеризует отклонение производства энтропии от этого уровня. Поскольку для необратимых процессов

$$\sum_{k,j=n+1}^m L_{kj} \delta X_k \delta X_j = \sum_{j=n+1}^m \delta J_j \delta X_j \geq 0,$$

то любое отклонение от стационарного состояния приводит к возрастанию производства энтропии, т.е. стационарное состояние системы устойчиво.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Каждое состояние системы с минимальным производством энтропии может быть стационарным состоянием, хотя обратное утверждение не является справедливым. Действительно, такая возможность возникает, если не выполняется хотя бы одно из условий, необходимых для вывода теоремы о минимальности производства энтропии и доказательства совместности стационарного состояния и состояния с минимальным производством энтропии [10], т.е. следующих условий: справедливости линейных уравнений и соотношений Онзагера, постоянства феноменологических коэффициентов и внешних условий.

## 2.2. Вариационные принципы Онзагера, Пригожина, Циглера, Дъярмати, Био, Бахарева

При нарушении отмеченных условий признак стационарности системы опирается на теорему более общего характера [9, 10].

Устойчивость стационарных состояний системы обеспечивается положительным приростом производства энтропии в системе по отношению к минимальному производству ее в стационарном состоянии. Следовательно, любое самопроизвольное отклонение системы от стационарного состояния будет подавляться внутренними потоками, возвращающими систему в начальное состояние. Этот вывод, по существу, выражает обобщение принципа Ле Шателье на случай стационарных состояний [9, 15].

**41.** Показать, что вариационный принцип в формулировке Дъярмати (2.29) не содержит условия сохранения термодинамического аналога плотности функции Гамильтона.

**42.** Установить эквивалентность принципов Био (2.35) и Циглера (2.28) для прерывных систем.

**РЕШЕНИЕ.** Принцип Био (принцип минимальной диссипации) выражается в следующей форме:

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}_k} - \lambda X_k \right) \delta \alpha_k = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, m).$$

Если параметры состояния  $\alpha_k$  системы заданы в начальный момент времени  $t_0$ , то в последующий момент  $t_0 + \Delta t$  их можно определить, используя разложение в ряд Тейлора:

$$\alpha_k(t_0 + \Delta t) = \alpha(t_0) + \dot{\alpha}_k \Delta t + \dots$$

Вариация первого порядка от этого выражения, поскольку  $\alpha_k(t_0) = \text{const}$ , есть

$$\delta \alpha_k(t_0 + \Delta t) \approx \delta \dot{\alpha}_k \Delta t + \dots$$

Суммируем, далее, выражение принципа Био по числу параметров состояния системы и, подставляя в качестве виртуального изменения  $k$ -го параметра состояния его значение в момент  $t_0 + \Delta t$ , разделим результат на  $\Delta t$ :

$$\sum_{k=1}^m \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}_k} - \lambda X_k \right) \delta \dot{\alpha}_k = 0.$$

Поскольку

$$\sum_{k=1}^m \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}_k} \delta \dot{\alpha}_k = \sum_{k,j=1}^m L_{kj} \dot{\alpha}_k \delta \dot{\alpha}_j = \delta \Phi(\dot{\alpha} \dot{\alpha}),$$

$$\sum_{k=1}^m X_k \delta \dot{\alpha}_k = \delta \theta(X \dot{\alpha}),$$

то нетрудно найти эквивалентную форму принципа Био:

$$\delta(\lambda \theta - \Phi) = 0.$$

Принцип Циглера (принцип максимальной скорости работы диссипации) имеет следующее представление:

$$\delta(\theta - \lambda' F) = 0, \quad F \equiv (2\Phi - \theta) = 0.$$

Эта вариационная форма сводится к предыдущему условию, если считать, что  $\lambda = (1 + \lambda')/2\lambda'$ . Следовательно, принципы Био и Циглера эквивалентны.

**43.** Показать, что принцип Онзагера (2.13) является эквивалентной формой принципа Бахаревой (2.38).

**44.** Установить эквивалентность принципов Дьярмати (2.15) и Бахаревой (2.38).

**45.** Дать физическую интерпретацию вариационных форм Бахаревой (2.38), Циглера (2.28), Био (2.35), Онзагера (2.13), Дьярмати (2.29).

### 2.3. Необратимые процессы в непрерывных и прерывных (вентильных) системах

*Теплопроводность, диффузия, электропроводность*

**46.** Рассмотреть закрытую прерывную систему, состоящую из двух малых подсистем (1, 2), считая, что первая из них находится в тепловом контакте с термостатом при температуре  $T^{(1)}$ , а вторая —

### 2.3. Необратимые процессы в непрерывных и прерывных (вентильных) системах

с термостатом при температуре  $T^{(2)}$ , причем  $T^{(1)} \neq T^{(2)}$ . Подсистемы соединены капилляром, и каждая из них находится во внутреннем равновесии, хотя по отношению друг к другу они неравновесны и между ними возможен обмен массой и энергией при сохранении объема. Построить баланс энтропии и дать анализ необратимых процессов в такой системе с позиций линейной термодинамики Онзагера.

**РЕШЕНИЕ.** Запишем баланс массы, энергии и энтропии в такой системе, используя (1.7) — (1.12):

$$\begin{aligned} d_t m^{(1)} + d_t m^{(2)} &= 0, \\ d_t U^{(1)} &= d_t U_a^{(1)} + d_t U_b^{(1)}, \\ d_t U_a^{(1)} &= d_t Q_a^{(1)}, \quad d_t U_b^{(1)} = d_t Q_b^{(1)}, \\ d_t U^{(2)} &= d_t U_a^{(2)} + d_t U_b^{(2)}, \\ d_t U_a^{(2)} &= d_t Q_a^{(2)}, \quad d_t U_b^{(2)} = -d_t Q_b^{(2)}, \end{aligned}$$

$$d_t S = d_t S^{(1)} + d_t S^{(2)} = \frac{d_t U^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{d_t U^{(2)}}{T^{(2)}} - \frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} d_t m^{(1)} - \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}} d_t m^{(2)}.$$

Поскольку  $d_t m^{(1)} = -d_t m^{(2)}$ ,  $d_t Q_b^{(1)} = -d_t Q_b^{(2)}$ , то легко найти скорость изменения энтропии в виде

$$\begin{aligned} d_t S &= \frac{d_t Q_a^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{d_t Q_b^{(2)}}{T^{(2)}} + \\ &+ d_t Q_b^{(2)} \left( \frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(1)}} \right) - d_t m^{(2)} \left( \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}} - \frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} \right), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} J_s &\equiv \frac{d_t Q_a^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{d_t Q_b^{(2)}}{T^{(2)}}, \\ \Theta &\equiv d_t Q_b^{(2)} \left( \frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(1)}} \right) - d_t m^{(2)} \left( \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}} - \frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} \right) \geqslant 0. \end{aligned}$$

Этот результат можно было получить сразу, используя определения потока и производства энтропии для прерывных систем (1.15), (1.16). Далее, при выборе сил и потоков необходимо следить за тем,

чтобы они обращались в нуль в условиях равновесия. В рассматриваемом случае их можно определить в виде

$$\begin{aligned} X_Q &\equiv \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \equiv \left(\frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(1)}}\right), & J_Q &\equiv d_t Q_b^{(2)}, \\ X_m &\equiv -\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) \equiv -\left(\frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}} - \frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}}\right), & J_m &\equiv d_t m_b^{(2)}. \end{aligned}$$

При небольших отклонениях от равновесия можно считать, что между потоками и силами существует линейная зависимость:

$$\begin{aligned} J_m &= L_{mm}X_m + L_{mQ}X_Q = -L_{mm}\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) + L_{mQ}\Delta\left(\frac{1}{T}\right), \\ J_Q &= L_{Qm}X_m + L_{QQ}X_Q = -L_{Qm}\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) + L_{QQ}\Delta\left(\frac{1}{T}\right). \end{aligned}$$

Феноменологические коэффициенты в этих законах должны удовлетворять условиям  $L_{mm} > 0$ ,  $L_{QQ} > 0$ ,  $L_{mm}L_{QQ} - L_{Qm}L_{mQ} > 0$ ,  $L_{mQ} = L_{Qm}$ . Преобразуем термодинамические силы:

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{\Delta T}{T^2}, \quad -\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{\Delta\mu}{T} + \frac{\mu\Delta T}{T^2}.$$

Поскольку  $\mu = u - Ts + pv$ , где все обозначения общепринятые, а величины взяты удельными, то  $\Delta\mu = -s\Delta T + v\Delta p$ .

Подставляя этот результат в предыдущее выражение для силы  $\Delta(\mu/T)$ , легко найти

$$-\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{v\Delta p}{T} + \frac{\mu + Ts}{T} \frac{\Delta T}{T} = -\frac{v\Delta p}{T} + \frac{h\Delta T}{T^2},$$

где  $h$  — удельная энталпия. В результате линейные законы преобразуются к виду

$$\begin{aligned} J_m &= \frac{L_{mm}h - L_{mQ}}{T^2} \Delta T - \frac{L_{mm}v}{T} \Delta p, \\ J_Q &= \frac{L_{Qm}h - L_{QQ}}{T^2} \Delta T - \frac{L_{Qm}v}{T} \Delta p. \end{aligned}$$

## 2.3. Необратимые процессы в непрерывных и прерывных (вентильных) системах

Если прерывная система изотермична, т.е.  $\Delta T = 0$ , но  $\Delta p \neq 0$ , то перенос энергии в системе вызывает поток массы вещества с удельной энергией переноса

$$u^* = \frac{J_Q}{J_m} = \frac{L_{Qm}}{L_{mm}},$$

т.е. с энергией, переносимой единицей массы вещества из одной подсистемы в другую.

Если в системе осуществляется лишь перенос энергии, т.е.  $J_m = 0, J_Q \neq 0$ , то из линейных законов следует заключение о том, что в отсутствие потока массы поток тепла вызывает разность давлений

$$\Delta p = \frac{h - L_{Qm}/L_{mm}}{vT} \Delta T = \frac{h - u^*}{vT} \Delta T = -\frac{Q^*}{vT} \Delta T,$$

где  $Q^* = u^* - h$  — удельная теплота переноса.

Последнее соотношение описывает известное явление термоосмоса и свидетельствует о том, что при  $Q^* > 0$  более высокое давление развивается в той подсистеме, где температура ниже. Явление, обратное термоосмосу, называется механокалорическим эффектом. Его описание следует из линейных законов при  $J_Q = 0, J_m \neq 0$ .

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Интересным проявлением термоосмотического эффекта является эффект «фонтанирования» в жидким гелием. Было обнаружено, что если два объема с жидким Не II соединить тонким капилляром и нагревать один из них, то жидкость (сверхтекучий компонент) будет перетекать в нагреваемый объем. Если при этом объем заканчивается узкой трубкой, то жидкий гелий выбрасывается струей, образуя фонтан.

**47.** Для системы, описанной в задаче 46, провести с позиций линейной термодинамики совместный анализ явлений переноса заряда и массы, полагая, что электрохимический потенциал системы есть  $\eta = \mu + q\varphi$ , где  $q$  — заряд единицы массы вещества,  $\varphi$  — электрический потенциал.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Среди электромеханических эффектов, содержащихся в решении этой задачи, наиболее примечателен ряд эффек-

тов, в частности эффект, возникающий в изобарических условиях ( $\Delta p = 0$ ) при фиксированных значениях разности электрических потенциалов между подсистемами:  $(J_m/j)_{\Delta p=0}$  — электроосмос, где  $J_m$  — поток вещества,  $j$  — плотность электрического тока; при отсутствии электрического тока ( $j = 0$ ) и фиксированном значении  $\Delta p$ :  $(\Delta p/\Delta\varphi)_{j=0}$  — механоэлектрический эффект; при отсутствии потока вещества ( $J_m = 0$ ) и фиксированном значении  $\Delta\varphi$ :  $(\Delta p/\Delta\varphi)_{J_m=0}$  — электроосмотическое давление; при отсутствии разности потенциалов ( $\Delta\varphi = 0$ ) и фиксированном значении  $\Delta p$ :  $(j/J_m)_{\Delta\varphi=0}$  — механоэлектрический ток. Эти эффекты часто реализуются в практических условиях, например при пропускании тока через жидкий проводник в капиллярах или пористой среде, при движении жидкости через поры или капилляры и т.д.

**48.** Для прерывной системы, описанной в задаче 46, провести совместный анализ явлений переноса тепла и заряда.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Перекрестные эффекты, содержащиеся в решении этой задачи, носят название термоэлектрических эффектов, в частности эффект, возникающий при разомкнутой электрической цепи ( $j = 0$ ) и фиксированном значении перепада температур ( $\Delta T$ ) между подсистемами:  $(\Delta\varphi/\Delta T)_{j=0}$  — эффект Зеебека; при изотермических условиях ( $\Delta T = 0$ ) и фиксированном значении разности электрических потенциалов ( $\Delta\varphi$ ) между подсистемами:  $(J_Q/j)_{\Delta T=0} = \Pi$  — эффект Пельтье, где  $J_Q$  — тепловой поток,  $j$  — плотность электрического тока,  $\Pi$  — тепло Пельтье.

Третий эффект, отражающий связь двух предыдущих эффектов на основе соотношений взаимности Онзагера, известен как эффект Томсона и выражается в виде  $\Delta\varphi/\Delta T = -\Pi T^{-1} = -J_Q T^{-1} j^{-1}$ . Он свидетельствует о том, что при прохождении электрического тока в термически неоднородной системе выделяется, кроме джоулева тепла, дополнительное количество теплоты — теплота Томсона.

**49.** Показать, что молярная теплота переноса газа Кнудсена есть  $Q^* = -RT/2$ , и, используя это условие, найти известное соотношение

Кнудсена  $p^{(1)}/\sqrt{T^{(1)}} = p^{(2)}/\sqrt{T^{(2)}}$ , связывающее давление и температуру газа в двух сообщающихся объемах.

**50.** Записать соотношения Онзагера для компонент тензора теплопроводности  $\lambda_{\alpha\beta}$  изотропного кристалла в магнитном поле.

**РЕШЕНИЕ.** Пусть магнитное поле  $\mathbf{B}$  параллельно оси вращения  $z$  кристалла в правовинтовой системе отсчета, тогда из свойств симметрии среды относительно операции вращения вокруг  $z$  для тензора теплопроводности справедливы соотношения

$$\lambda_{xx}(\mathbf{B}) = \lambda_{yy}(\mathbf{B}), \quad \lambda_{xz} = \lambda_{zx} = \lambda_{yz} = \lambda_{zy} = 0,$$

$$\lambda_{xy}(\mathbf{B}) = -\lambda_{yx}(\mathbf{B}).$$

Одновременно, в соответствии с общими соотношениями Онзагера (2.9), для компонент тензора теплопроводности характерны дополнительные связи

$$\lambda_{xx}(\mathbf{B}) = \lambda_{xx}(-\mathbf{B}), \quad \lambda_{xy}(\mathbf{B}) = \lambda_{yx}(-\mathbf{B}),$$

$$\lambda_{zz}(\mathbf{B}) = \lambda_{zz}(-\mathbf{B}).$$

Сравнивая эти два набора соотношений, легко видеть, что

$$\begin{aligned} \lambda_{xy}(\mathbf{B}) &= -\lambda_{xy}(-\mathbf{B}), \\ \lambda_{xx}(\mathbf{B}) &= \lambda_{yy}(\mathbf{B}) = \lambda_{xx}(-\mathbf{B}) = \lambda_{yy}(-\mathbf{B}), \\ \lambda_{zz}(\mathbf{B}) &= \lambda_{zz}(-\mathbf{B}). \end{aligned}$$

Следовательно, диагональные компоненты  $\lambda_{xx}(\mathbf{B}), \lambda_{zz}(\mathbf{B})$  являются четными, а компонента  $\lambda_{xy}(\mathbf{B})$  нечетной функциями магнитного поля  $\mathbf{B}$ . Причем если поле отсутствует ( $\mathbf{B} = 0$ ), то нечетная функция поля должна исчезать  $\lambda_{xy}(0) = 0$  и тензор теплопроводности совпадает со своей симметричной частью. При наличии магнитного поля существование компоненты  $\lambda_{xy} \neq 0$  обуславливает возникновение в кристаллах потока тепла, не совпадающего по направлению с действующим градиентом температур. Это явление известно как эффект Риги — Ледюка.

**51.** Теплопроводность в двумерном анизотропном теле задана тензором

$$\lambda_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 7 & 3\sqrt{3} \\ 3\sqrt{3} & 13 \end{pmatrix} \frac{\text{ккал}}{\text{м} \cdot \text{час} \cdot \text{К}} \quad (\alpha, \beta = x, y).$$

Привести его к главным осям  $(\alpha', \beta')$ ; записать линейные законы теплопроводности в этих осях и суммарный тепловой поток.

*Ответ.*

$$\begin{aligned} J_{Q\alpha'} &= -16\nabla_{\alpha'} T, \\ J_{Q\beta'} &= -4\nabla_{\beta'} T. \end{aligned}$$

**52.** Тензор теплопроводности  $\lambda_{\alpha\beta}$  изотропного кристалла в магнитном поле имеет вид

$$\lambda_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{xy} & 0 \\ -\lambda_{xy} & \lambda_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{zz} \end{pmatrix} \quad (\alpha, \beta \equiv x, y, z).$$

Определить угол  $\gamma$  между вектором градиента температур  $\Delta T$  и вектором теплового потока  $J_Q$ , характерный для эффекта Риги — Ледюка, считая, что тепловой поток возможен лишь в направлении оси  $x$ . Каково значение угла  $\gamma$  при отсутствии магнитного поля?

**РЕШЕНИЕ.** Если  $\gamma$  есть искомый угол, то, рассматривая скалярное произведение  $J_Q \cdot \nabla T = |J_Q||\nabla T| \cos \gamma$  и модуль векторного произведения  $|[J_Q \nabla T]| = |J_Q||\nabla T| \sin \gamma$ , имеем

$$\gamma = \arctg \frac{|[J_Q \nabla T]|}{J_Q \cdot \nabla T}.$$

Запишем для данного случая линейные законы Онзагера:

$$\begin{aligned} J_{Qx} &= -\lambda_{xx}\nabla_x T - \lambda_{xy}\nabla_y T, \\ J_{Qy} &= \lambda_{xy}\nabla_x T - \lambda_{xx}\nabla_y T, \\ J_{Qz} &= -\lambda_{zz}\nabla_z T. \end{aligned}$$

Учитывая, что для эффекта Риги — Ледюка  $J_{Qz} = 0$ ,  $J_{Qy} = 0$  и, следовательно,  $\nabla_y T / \nabla_x T = \lambda_{xy} / \lambda_{xx}$ , легко найти

$$\gamma = \arctg \frac{J_{Qx}\nabla_y T}{J_{Qx}\nabla_x T} = \arctg \frac{\lambda_{xy}}{\lambda_{xx}}.$$

Если магнитное поле отсутствует, то тензор теплопроводности симметричен, а следовательно, и  $\gamma = 0$ .

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Эффект Риги — Ледюка, наблюдаемый при исследовании теплопроводности кристаллов, свидетельствует о том, что создание градиента температуры в направлении оси  $y$  приводит в магнитном поле к возникновению теплового потока в направлении оси  $x$  и наоборот. Этот эффект можно измерить, создавая градиент температур в направлении оси  $y$ , где приняты условия тепловой изоляции, т.е.  $J_{Qy} = 0$ .

Аналогичный характер имеет ряд дополнительных эффектов в проводниках, проявляющихся при наложении электрических, тепловых, магнитных полей. Так, в проводнике возникает градиент электрического поля вдоль оси  $y$  при пропускании тока в направлении оси  $x$  при поперечном магнитном поле — эффект Холла; появление градиента температур вдоль оси  $y$  при пропускании тока вдоль оси  $x$  и магнитном поле вдоль оси  $z$  — эффект Эттинггаузена и др. [5, 7].

**53.** Цилиндрический стержень вырезан из анизотропного кристалла таким образом, что его ось  $z$  составляет с главными осями тензора теплопроводности углы  $\beta = 30^\circ, 70^\circ, 68^\circ$ . Найти угол  $\gamma$  между нормалью к изотермическим поверхностям в стержне, совпадающей с направлением градиента температур, и осью стержня. Тензор теплопроводности кристалла в главных осях есть

$$\lambda_{\alpha\delta} = \begin{pmatrix} 0.396 & 0 & 0 \\ 0 & 0.525 & 0 \\ 0 & 0 & 0.484 \end{pmatrix} \frac{\text{ккал}}{\text{м} \cdot \text{час} \cdot \text{К}} \quad (\alpha, \delta \equiv x, y, z).$$

*Ответ.*  $\gamma \approx 5.73^\circ$

**54.** В классических опытах Фойгта по теплопроводности анизотропных кристаллов (тетрагональной, гексагональной, тригональной систем) с тензором теплопроводности вида

$$\lambda_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{xy} & 0 \\ -\lambda_{xy} & \lambda_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{zz} \end{pmatrix} \quad (\alpha, \beta \equiv x, y, z)$$

было показано, что  $\operatorname{tg} \gamma = \nabla_y T / \nabla_x T = \lambda_{xy} / \lambda_{xx} = 0$ , где  $\gamma$  — угол между векторами теплового потока и градиента температур, лежащих в главной кристаллографической плоскости кристалла. Таким образом, для кристаллов отмеченного, класса было найдено условие  $\lambda_{xy} = 0$ , свидетельствующее о симметрии тензора теплопроводности и послужившее экспериментальной основой при установлении Онзагером соотношений взаимности.

Найти соответствующее условие, показывающее справедливость соотношений Онзагера в аналогичных опытах по теплопроводности кристаллов моноклинной системы с тензором теплопроводности вида

$$\lambda_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{xy} & 0 \\ \lambda_{yx} & \lambda_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{zz} \end{pmatrix} \quad (\alpha, \beta \equiv x, y, z).$$

**Решение.** Для доказательства соотношений Онзагера  $\lambda_{xy} = \lambda_{yx}$  в случае рассматриваемого кристалла необходимо провести два опыта, аналогичных опытам Фойгта, фиксируя в одном из них  $\nabla_x T \equiv G_x$  при отсутствии потока ( $J_{Qy} = 0$ ), а в другом ( $(\nabla_y T)' = G'_y$ ) при  $J_{Qx} = 0$  (см. примечание к задаче 52). В первом случае из системы линейных уравнений Онзагера следует

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{G_y}{G_x} = -\frac{\lambda_{yx}}{\lambda_{yy}},$$

а во втором

$$\operatorname{tg} \gamma' = \frac{G'_y}{G'_x} = -\frac{\lambda_{xx}}{\lambda_{xy}},$$

где  $\gamma, \gamma'$  — измеренные в эксперименте углы между векторами теплового потока и градиента температур в первом и втором опытах. Если фиксируемые градиенты температур выбрать равными  $G_x = G'_y$ , то искомое условие для  $\lambda_{xy} = \lambda_{yx}$  состоит в следующем:

$$\operatorname{tg} \gamma \operatorname{tg} \gamma' = \frac{G_y}{G'_x} = \frac{\lambda_{xx}}{\lambda_{yy}}.$$

**55.** Записать тензор теплопроводности  $\lambda$  поляризующегося газа при наличии электрического поля с напряженностью  $E$ .

**56.** Выяснить структуру тензора теплопроводности плазмы в сильном магнитном поле.

**УКАЗАНИЕ.** Представить тензор  $\lambda$  в виде разложения в ряд по обратным степеням индукции  $\mathbf{B}$  магнитного поля и использовать соотношения Онзагера.

**57.** Линейный закон для электропроводности в анизотропной среде имеет вид  $\mathbf{I} = \sigma \cdot \mathbf{E}$ , где  $\mathbf{I}$  — вектор полного тока,  $\mathbf{E}$  — вектор напряженности электрического поля,  $\sigma$  — тензор проводимости. Записать соотношения Онзагера для компонент тензора проводимости в магнитном поле. Рассмотреть частный вид тензора проводимости, когда внешнее поле  $\mathbf{B}$  совпадает с осью  $z$  системы, а сама система изотропна при  $\mathbf{B} = 0$ .

*Ответ.* Общие соотношения Онзагера для симметричной  $\sigma^s$  и антисимметричной  $\sigma^a$  частей тензора проводимости анизотропного кристалла в магнитном поле суть

$$\sigma_{\alpha\beta}^s(\mathbf{B}) = \sigma_{\alpha\beta}^s(-\mathbf{B}), \quad \sigma_{\alpha\beta}^a(\mathbf{B}) = \sigma_{\alpha\beta}^a(-\mathbf{B}), \quad (\alpha\beta \equiv x, y, z).$$

Для изотропного кристалла (плазмы)

$$\sigma = \sigma \mathbf{U} \text{ при } \mathbf{B} = 0, \quad \sigma \text{ — скаляр;}$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{при } \mathbf{B} \neq 0, \quad \mathbf{B} \parallel \text{оси } z$$

$$(\alpha, \beta \equiv x, y, z).$$

$$\sigma_{xx}(\mathbf{B}) = \sigma_{xx}(-\mathbf{B}), \quad \sigma_{xy}(\mathbf{B}) = \sigma_{xy}(-\mathbf{B}),$$

$$\sigma_{zz}(\mathbf{B}) = \sigma_{zz}(-\mathbf{B}).$$

**58.** Закон Онзагера для электропроводности есть  $\mathbf{E} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{I}$ , где  $\mathbf{R} = \sigma^{-1} = \mathbf{R}^s + \mathbf{R}^a$  — тензор электрического сопротивления проводника. В отсутствие магнитного поля  $\mathbf{R}^a = 0$ , а при наличии магнитного поля ( $\mathbf{B} \neq 0$ )  $\mathbf{R}^a = \boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{B}$ , где  $\boldsymbol{\Omega}$  — аксиальный тензор 3-го ранга, содержащий коэффициенты Холла. Пусть тонкая пластинка вырезана

из монокристалла висмута и ее продольная ось  $x$  составляет угол  $\gamma$  с осью 2-го порядка (ось  $x$ ) кристалла, а поперечная ось  $z'$  пластинки совпадает с осью 3-го порядка (ось  $z$ ). Показать, что если матрица коэффициентов Холла в системе  $(x, y, z)$  с ориентацией магнитного поля вдоль оси  $z$  задана в виде

$$\begin{pmatrix} 0 & \Omega_{xyz} & 0 \\ -\Omega_{xyz} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

то для коэффициента Холла  $\Omega_{x'y'z'}$  отсутствует зависимость от угла  $\gamma$ .

**РЕШЕНИЕ.** Преобразование системы координат  $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$  связано с вращением системы  $(x, y, z)$  вокруг оси  $z$  на угол  $\gamma$ . Это преобразование задается матрицей

$$\begin{pmatrix} n_{x'x} & n_{x'y} & n_{x'z} \\ n_{y'x} & n_{y'y} & n_{y'z} \\ n_{z'x} & n_{z'y} & n_{z'z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

При этом общее преобразование тензора  $\Omega_{\alpha\beta\delta}$  ( $\alpha, \beta, \delta \equiv x, y, z$ ) состоит в следующем:

$$\Omega_{\alpha'\beta'\delta'} = n_{\alpha'\alpha} n_{\beta'\beta} n_{\delta'\delta} \Omega_{\alpha\beta\delta} \\ (\alpha, \beta, \delta \equiv x, y, z; \alpha', \beta', \delta' \equiv x', y', z').$$

Следовательно, с учетом матрицы коэффициентов Холла для висмута в системе  $(x, y, z)$  находим

$$\Omega_{x'y'z'} = n_{x'x} n_{y'y} n_{z'z} \Omega_{xyz} + n_{x'y} n_{y'x} n_{z'z} \Omega_{yxz}.$$

Поскольку справедливо

$$R_{yx}^a = -R_{xy}^a, \quad \frac{R_{yx}^a}{B_z} = \Omega_{yxz}, \quad \frac{R_{xy}^a}{B_z} = \Omega_{xyz},$$

то  $\Omega_{yxz} = -\Omega_{xyz}$ . В итоге легко найти

$$\Omega_{x'y'z'} = \Omega_{xyz}(\cos^2 \gamma + \sin^2 \gamma) = \Omega_{xyz},$$

что и составляет искомый результат.

**59.** Записать законы Онзагера для электропроводности анизотропного кристалла в главных осях  $(x', y', z')$  тензора электрической проводимости  $\sigma_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ), если в произвольной декартовой системе координат  $(x, y, z)$  этот тензор задан в виде

$$\sigma_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 25 & 0 & 0 \\ 0 & 7 & -3\sqrt{3} \\ 0 & -3\sqrt{3} & 13 \end{pmatrix} 10^{-7} \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \quad (\alpha, \beta \equiv x, y, z).$$

*Ответ.*

$$I_{x'} = 25 \times 10^{-7} E_{x'} a,$$

$$I_{y'} = 16 \times 10^{-7} E_{y'} a,$$

$$I_{z'} = 4 \times 10^{-7} E_{z'} a.$$

**60.** Вращающаяся с угловой скоростью  $(\omega)$  изотермическая  $n$ -компонентная система с произвольной анизотропией находится в состоянии механического равновесия. Считать, что в системе существенны лишь процессы диффузии в отсутствие всех внешних полей, кроме центробежных, и справедлива теорема Пригожина (задача 23). При этом выражение диссипативной функции представляется в следующей частной форме общего выражения (1.14):

$$\psi = \sum_{j=1}^n J_j^a X_j \geq 0,$$

$$X_j \equiv (1 - \rho v_j)(\omega^2 r + 2[v\omega]) - (\nabla \mu)_{T,p},$$

где  $v_j$  — парциальный удельный объем;  $J_j^a$  — поток  $j$ -го компонента в произвольной характеристической системе скоростей отсчета

$$v^a = \sum_{k=1}^n a_k v_k; \quad a_k \text{ — весовой множитель скорости } k\text{-го компонента.}$$

Учитывая наличие связей в системе потоков и сил в форме

$$\sum_{k=1}^n \frac{a_k}{c_k} J_k^a = 0, \quad \sum_{k=1}^n c_k (\nabla \mu_k)_{T,p} = 0,$$

$$\sum_{k=1}^n c_k (1 - \rho v_k) = 0,$$

где первая связь следует из определения диффузионного потока в произвольной характеристической системе скоростей отсчета, вторая есть соотношение Гиббса — Дюгема, а третья — тождество, рассматриваемое как следствие тождеств  $\sum_{k=1}^n c_k = 1$ ,  $\sum_{k=1}^n \rho_k v_k = 1$ , преобразовать выражение диссипативной функции к представлению, содержащему только независимые потоки и силы, и сформулировать законы Онзагера.

*Ответ.*

$$\psi = \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k^a \cdot \mathbf{X}_k^a \geq 0,$$

$$\mathbf{J}_k^a = \sum_{i=1}^{n-1} L_{ki} \mathbf{X}_i^a \quad (k = 1, 2, \dots, n-1)$$

$$\mathbf{X}_i^a \equiv \sum_{j=1}^{n-1} \left( U_{ij} + \frac{a_i}{a_n} \frac{c_j}{c_i} \right) \{(1 - \rho v_j)(\omega^2 r + 2[\mathbf{v}\boldsymbol{\omega}]) - (\nabla \mu_j)_{T,p} \}$$

$$(i = 1, 2, \dots, n-1).$$

**61.** Записать соотношения Онзагера — Казимира для компонент тензора феноменологических коэффициентов  $\mathbf{L}_{kj}$  ( $k, j = 1, 2, \dots, n-1$ ), описывающих изотермическую диффузию во вращающейся  $n$ -компонентной анизотропной системе (см. задачу 60). Рассмотреть частный вид тензора  $\mathbf{L}_{kj}$  ( $k, j = 1, 2$ ) для системы, в которой ось вращения совпадает с осью  $z$ , причем сама система изотропна в отсутствие вращения ( $\boldsymbol{\omega} = 0$ ). Показать, учитывая свойства симметрии системы и соотношения Онзагера — Казимира, что число независимых феноменологических коэффициентов тензора  $\mathbf{L}_{kj}$  ( $k, j = 1, 2$ ) равно девяти.

**РЕШЕНИЕ.** Общие соотношения Онзагера — Казимира для тензора  $\mathbf{L}_{kj}$  ( $k, j = 1, 2, \dots, n-1$ ), в случае среды с произвольной анизотропией представлены выражением (2.10):

$$\mathbf{L}_{kj}(\omega) = \tilde{\mathbf{L}}_{kj}(-\omega) \quad (k, j = 1, 2, \dots, n-1),$$

причем для симметричной

$$\mathbf{L}_{kj}^s = \frac{1}{2}(\mathbf{L}_{kj} + \tilde{\mathbf{L}}_{kj}) \quad (k, j = 1, 2, \dots, n - 1)$$

и антисимметричной

$$\mathbf{L}_{kj}^a = \frac{1}{2}(\mathbf{L}_{kj} - \tilde{\mathbf{L}}_{kj})$$

частей тензора  $\mathbf{L}_{kj}$  справедливы альтернативные соотношения

$$\mathbf{L}_{kj}^s(\boldsymbol{\omega}) = \mathbf{L}_{jk}^s(-\boldsymbol{\omega}) \quad \mathbf{L}_{kj}^a(\boldsymbol{\omega}) = -\mathbf{L}_{kj}^a(-\boldsymbol{\omega})$$

$$(k, j = 1, 2, \dots, n - 1),$$

а для изотропной среды при  $\boldsymbol{\omega} = 0$

$$\mathbf{L}_{kj} = \mathbf{L}_{kj}\mathbf{U} \quad (k, j = 1, 2, \dots, n - 1).$$

Однако в условиях вращения  $\boldsymbol{\omega} \neq 0$  в системе (изотропной при  $\boldsymbol{\omega} = 0$ ) возникают тангенциальные потоки компонентов, обусловленные силой Кориолиса. Чтобы в этом случае выяснить структуру тензора  $\mathbf{L}_{kj}$  ( $k, j = 1, 2, \dots, n - 1$ ), необходимо потоки и силы, входящие в выражение диссипативной функции (см. ответ к задаче 60), разложить на декартовы составляющие и сформулировать для каждой отдельной составляющей законы Онзагера. В случае трехкомпонентной системы ( $n = 3; k, j = 1, 2$ ) возникает следующая форма диссипативной функции:

$$\psi = J_{1x}X_{1x} + J_{1y}X_{1y} + J_{1z}X_{1z} + J_{2z}X_{2z} + J_{2y}X_{2y} + J_{2x}X_{2x} \geq 0,$$

и феноменологических уравнений:

$$J_{1x} = L_{11}^{xx} X_{1x} + L_{11}^{xy} X_{1y} + L_{11}^{xz} X_{1z} + L_{12}^{xx} X_{2x} + L_{12}^{xy} X_{2y} + L_{12}^{xz} X_{2z},$$

$$J_{1y} = L_{11}^{yx} X_{1x} + L_{11}^{yy} X_{1y} + L_{11}^{yz} X_{1z} + L_{12}^{yx} X_{2x} + L_{12}^{yy} X_{2y} + L_{12}^{yz} X_{2z},$$

$$J_{1z} = L_{11}^{zx} X_{1x} + L_{11}^{zy} X_{1y} + L_{11}^{zz} X_{1z} + L_{12}^{zx} X_{2x} + L_{12}^{zy} X_{2y} + L_{12}^{zz} X_{2z},$$

$$J_{2x} = L_{21}^{xx} X_{1x} + L_{21}^{xy} X_{1y} + L_{21}^{xz} X_{1z} + L_{22}^{xx} X_{2x} + L_{22}^{xy} X_{2y} + L_{22}^{xz} X_{2z},$$

$$J_{2y} = L_{21}^{yx} X_{1x} + L_{21}^{yy} X_{1y} + L_{21}^{yz} X_{1z} + L_{22}^{yx} X_{2x} + L_{22}^{yy} X_{2y} + L_{22}^{yz} X_{2z},$$

$$J_{2z} = L_{21}^{zx} X_{1x} + L_{21}^{zy} X_{1y} + L_{21}^{zz} X_{1z} + L_{22}^{zx} X_{2x} + L_{22}^{zy} X_{2y} + L_{22}^{zz} X_{2z}.$$

В этой системе уравнений имеется 36 феноменологических коэффициентов, причем в случае  $n$ -компонентной системы число коэффициентов будет равно  $9(n - 1)^2$ .

Если ввести тензоры

$$\mathbf{L}_{11} = \begin{pmatrix} L_{11}^{xx} & L_{11}^{xy} & L_{11}^{xz} \\ L_{11}^{yx} & L_{11}^{yy} & L_{11}^{yz} \\ L_{11}^{zx} & L_{11}^{zy} & L_{11}^{zz} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{L}_{12} = \begin{pmatrix} L_{12}^{xx} & L_{12}^{xy} & L_{12}^{xz} \\ L_{12}^{yx} & L_{12}^{yy} & L_{12}^{yz} \\ L_{12}^{zx} & L_{12}^{zy} & L_{12}^{zz} \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{L}_{21} = \begin{pmatrix} L_{21}^{xx} & L_{21}^{xy} & L_{21}^{xz} \\ L_{21}^{yx} & L_{21}^{yy} & L_{21}^{yz} \\ L_{21}^{zx} & L_{21}^{zy} & L_{21}^{zz} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{L}_{22} = \begin{pmatrix} L_{22}^{xx} & L_{22}^{xy} & L_{22}^{xz} \\ L_{22}^{yx} & L_{22}^{yy} & L_{22}^{yz} \\ L_{22}^{zx} & L_{22}^{zy} & L_{22}^{zz} \end{pmatrix},$$

то систему феноменологических уравнений можно представить также в виде

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{L}_{11} \cdot \mathbf{X}_1 + \mathbf{L}_{12} \cdot \mathbf{X}_2, \quad \mathbf{J}_2 = \mathbf{L}_{21} \cdot \mathbf{X}_1 + \mathbf{L}_{22} \cdot \mathbf{X}_2.$$

Если ось вращения системы совпадает с осью  $z$ , то в силу изотропности среды при  $\omega = 0$  система феноменологических уравнений должна быть инвариантна к операции вращения координат вокруг оси  $z$  на произвольные углы. Это означает, что тензоры  $\mathbf{L}_{11}, \mathbf{L}_{12}, \mathbf{L}_{21}, \mathbf{L}_{22}$  должны иметь структуру вида

$$\begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & 0 \\ -a_{xy} & a_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & a_{zz} \end{pmatrix},$$

и, таким образом, свойство изотропности среды устанавливает следующие связи между декартовыми компонентами отмеченных тензоров:

$$L_{11}^{xx} = L_{11}^{yy}, \quad L_{11}^{xy} = -L_{11}^{yx},$$

$$L_{11}^{xz} = L_{11}^{zx} = L_{11}^{yz} = L_{11}^{zy} = 0,$$

$$L_{12}^{xx} = L_{12}^{yy}, \quad L_{12}^{xy} = -L_{12}^{yx},$$

$$L_{12}^{xz} = L_{12}^{zx} = L_{12}^{yz} = L_{12}^{zy} = 0,$$

$$L_{21}^{xx} = L_{21}^{yy}, \quad L_{21}^{xy} = -L_{21}^{yx},$$

$$L_{21}^{xz} = L_{21}^{zx} = L_{21}^{yz} = L_{21}^{zy} = 0,$$

$$L_{22}^{xx} = L_{22}^{yy}, \quad L_{22}^{xy} = -L_{22}^{yx},$$

$$L_{22}^{xz} = L_{22}^{zx} = L_{22}^{yz} = L_{22}^{zy} = 0.$$

С учетом этих связей число независимых коэффициентов тензора  $L_{kj}$  ( $k, j = 1, 2$ ) уменьшается с 36 до 12 или, в случае  $n$ -компонентной системы, до  $3(n - 1)^2$ .

Можно видеть, что среди отличных от нуля коэффициентов имеются коэффициенты, четные в  $\omega$ -поле:

$$L_{11}^{xx}, L_{12}^{xx}, L_{21}^{xx}, L_{22}^{xx}, L_{11}^{zz}, L_{12}^{zz}, L_{21}^{zz}, L_{22}^{zz},$$

и нечетные в  $\omega$ -поле:

$$L_{11}^{xy}, L_{12}^{xy}, L_{21}^{xy}, L_{22}^{xy}.$$

Дополнительные связи между ними устанавливаются соотношениями Онзагера — Казимира (2.10), среди которых имеется только

три соотношения, не содержащиеся в предыдущих соотношениях:

$$L_{12}^{xx}(\omega) = L_{21}^{xx}(-\omega),$$

$$L_{12}^{zz}(\omega) = L_{21}^{zz}(-\omega),$$

$$L_{12}^{xy}(\omega) = -L_{21}^{xy}(-\omega).$$

В результате лишь девять коэффициентов тензора  $L_{kj}$  ( $k, j = 1, 2$ ) оказываются независимыми. Число их в случае  $n$ -компонентной системы равно  $3n(n - 1)/2$ .

**62.** Исследовать явление седиментации (см. примечание), используя законы Онзагера, приведенные в ответе к задаче 60 и описывающие распределение элементов  $n$ -компонентной изотермической системы во вращающихся полях. Считать среду изотропной, а седиментацию — равновесной.

*Ответ.*

$$(\nabla \mu_j)_{T,p} = \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial x_j} \right)_{T,p} \left( \frac{\partial x_j}{\partial c_j} \right)_{T,p} \nabla c_j = (1 - \rho v_j) \omega^2 r$$

( $j = 1, 2, \dots, n - 1$ ),  $x_j, c_j$  — молярная и массовая концентрации  $j$ -го компонента.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Седиментация представляет собой перенос вещества во внешних силовых полях — гравитационных и центробежных.

В современных ультрацентрифугах можно достигнуть ускорений  $|\omega^2 r|$ , превышающих ускорение силы тяжести в  $\sim 10^6$  раз. В этих условиях процессы седиментации, не имеющие значения в поле тяжести Земли, становятся определяющими в распределении элементов в многокомпонентных системах. Поэтому явление седиментации широко используется для разделения элементов и определения их молекулярных масс. Различают равновесную и неравновесную седиментации. Первая возникает, когда все термодинамические силы и потоки в системе взаимно скомпенсированы.

**63.** Построить линейные законы Онзагера, описывающие явление термодиффузии в изотропной бинарной системе, находящейся в состоянии механического равновесия ( $\nabla p = 0$ ). Потоки массы и концентрации считать в системе центра масс.

**УКАЗАНИЕ.** Воспользоваться выражением производства энтропии (1.14), удерживая лишь два слагаемых и проводя преобразования с помощью соотношений

$$\sum_{k=1}^2 \mathbf{J}_k = 0, \quad \sum_{k=1}^2 c_k (\nabla \mu_k)_{T,p} = 0, \quad \nabla p = 0,$$

$$T \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right) = (\nabla \mu_k)_{T,p} - \frac{h_k}{T} \nabla T \quad (k = 1, 2).$$

*Ответ.*

$$\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2 = -L_{11} \frac{\mu_{11}}{(1 - c_1)T} \nabla c_1 - L_{1Q} T^{-2} \nabla T,$$

$$\mathbf{J}'_Q = \mathbf{J}_Q + (h_2 - h_1) \mathbf{J}_1 = -L_{Q1} \frac{\mu_{11}}{(1 - c_1)T} \nabla c_1 - L_{QQ} T^{-2} \nabla T,$$

$$\mu_{11} = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T,p}, \quad L_{Q1} = L_{1Q}.$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Феноменологические коэффициенты  $L_{QQ}$ ,  $L_{11}$  связаны соответственно с коэффициентами теплопроводности  $\lambda \equiv T^{-2} L_{QQ}$  и диффузии  $D = L_{11} \mu_{11} / \rho T (1 - c_1)$ . Коэффициент  $L_{1Q}$  характеризует явление термодиффузии  $D' \equiv L_{1Q} / \rho T^2 (1 - c_1) c_1$ , означающее возникновение потока вещества при наличии градиента температуры (эффект Соре). Коэффициент  $L_{Q1}$  характеризует обратное явление — появление потока тепла при наличии градиента концентраций (эффект Дюфура), описываемое коэффициентом  $D'' = L_{Q1} / \rho T^2 (1 - c_1) c_1$ .

**64.** Построить линейные законы Онзагера, описывающие диффузию в  $n$ -компонентной поляризующейся системе, находящейся в неоднородном электромагнитном поле. Считать среду изотропной и не

совершающей движение, а электрические и магнитные поля — стационарными. Эффектами теплопроводности, вязкости, релаксации электрической и магнитной поляризаций и химическими реакциями пре-небречь.

**РЕШЕНИЕ.** Запишем общее выражение производства энтропии (1.14а) для поляризующейся среды с учетом отмеченных ограничений задачи в энергетическом представлении:

$$\psi = \theta T = - \sum_{k=1}^n J_k \cdot \{(\nabla \mu_k)_T - q_k(\mathbf{E} + c^{-1}[\mathbf{v}_k \mathbf{B}])\} \geq 0.$$

Условие механического равновесия системы следует из баланса импульса среды (см. задачу 5):

$$\sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k = \nabla p,$$

где сила, действующая на единицу массы поляризующегося компонента, соответствует (1.17) без вязкого течения ( $\nabla \mathbf{v} = 0$ ) и релаксации ( $d_t \mathbf{p}_k = d_t \mathbf{m}_k = 0$ ) и в предположении стационарности полей ( $d_t \mathbf{E} = d_t \mathbf{B} = 0$ ) и  $|\mathbf{v}| \ll c$  равна

$$\mathbf{F}_k = q_k(\mathbf{E} + c^{-1}[\mathbf{v}_k \mathbf{B}]) + \nabla \mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_k + \nabla \mathbf{B} \cdot \mathbf{m}_k.$$

Следовательно, имеем

$$\nabla p = \rho q \mathbf{E} + c^{-1}[\mathbf{I} \mathbf{B}] + \nabla \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} + \nabla \mathbf{B} \cdot \mathbf{M},$$

где использованы определения величин (на единицу объема)

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n p_k q_k &\equiv \rho q, & \mathbf{I} &\equiv \sum_{k=1}^n p_k q_k \mathbf{v}_k, \\ \mathbf{P} &\equiv \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{p}_k, & \mathbf{M} &\equiv \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{m}_k. \end{aligned}$$

Кроме этого, соотношение Гиббса — Дюгема для поляризующейся среды имеет вид (1.19):

$$\sum_{k=1}^n \rho_k (\nabla \mu_k)_T = \nabla p - \nabla \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} - \nabla \mathbf{B} \cdot \mathbf{M}.$$

Подставляя сюда выражение  $\nabla p$ , находим еще одну форму условия механического равновесия поляризующейся среды:

$$\sum_{k=1}^n \rho_k \{(\nabla \mu_k)_T - q_k(\mathbf{E} + c^{-1}[\mathbf{v}_k \mathbf{B}])\} = 0.$$

Используя это условие и применяя теорему Пригожина (см. задачу 23), преобразуем диссипативную функцию к виду

$$\psi = - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k^a \cdot \{(\nabla \mu_k)_T - q_k(\mathbf{E} + c^{-1}[\mathbf{v}_k \mathbf{B}])\} \geq 0,$$

где  $\mathbf{J}_k^a \equiv \rho_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^a)$  — диффузионный поток  $k$ -го компонента в произвольной системе характеристических скоростей  $\mathbf{v}^a$ .

Одновременно градиент химического потенциала поляризующейся среды есть (1.18):

$$(\nabla \mu_k)_T = v_k \nabla p - \nabla \mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_k - \nabla \mathbf{B} \cdot \mathbf{m}_k + (\nabla \mu_k)_{T,p,\mathbf{B},\mathbf{E}}.$$

Подставляем, далее, в выражение диссипативной функции значения  $(\nabla \mu_k)_T$ ,  $\nabla p$ , причем в последнем учитываем лишь величины, связанные с поляризацией:

$$\begin{aligned} \psi = & - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k^a \cdot \{(\nabla \mu_k)_{T,p,\mathbf{B},\mathbf{E}} - \nabla \mathbf{E} \cdot (\mathbf{p}_k - v_k \mathbf{P}) - \\ & - \nabla \mathbf{B} \cdot (\mathbf{m}_k - v_k \mathbf{M}) - q_k(\mathbf{E} + c^{-1}[\mathbf{v}^a \mathbf{B}])\} \geq 0. \end{aligned}$$

Используем связи в системе потоков и сил

$$\sum_{k=1}^n \frac{a_k}{c_k} \mathbf{J}_k^a = 0, \quad \sum_{k=1}^n c_k (\nabla \mu_k)_{T,p,\mathbf{B},\mathbf{E}} = 0,$$

и соотношения

$$\sum_{k=1}^n \rho_k (\mathbf{p}_k - v_k \mathbf{P}) = 0, \quad \sum_{k=1}^n \rho_k (\mathbf{m}_k - v_k \mathbf{M}_k) = 0,$$

где  $a_k$  — весовой множитель скорости  $k$ -го компонента, характеризующий макроскопическую скорость  $\mathbf{v}^a \equiv \sum_{k=1}^n a_k \mathbf{v}_k$ ;  $c_k = (\rho_k / \rho)$  — массовая концентрация  $k$ -го компонента.

Исключим  $n$ -й поток и  $n$ -ю силу из выражения диссипативной функции:

$$\begin{aligned}\psi = & - \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k^a \cdot \{ (\nabla \mu_k)_{T,p,\mathbf{B},\mathbf{E}} - \nabla \mathbf{E} \cdot (\mathbf{p}_k - v_k \mathbf{P}) - \\ & - \nabla \mathbf{B} \cdot (\mathbf{m}_k - v_k \mathbf{M}) + \sum_{j=1}^{n-1} \frac{a_k c_j}{c_k a_n} [(\nabla \mu_j)_{T,p,\mathbf{B},\mathbf{E}} - \\ & - \nabla \mathbf{E} \cdot (\mathbf{p}_j - v_j \mathbf{P}) - \nabla \mathbf{B} \cdot (\mathbf{m}_j - v_j \mathbf{M})] \} + \\ & + \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k^a \cdot (q_k - q_n) (\mathbf{E} + c^{-1} [\mathbf{v}^a \mathbf{B}]) \geq 0.\end{aligned}$$

Введем обозначение термодинамической силы

$$\begin{aligned}\mathbf{X}_k^a \equiv & (\nabla \mu_k)_{T,p,\mathbf{B},\mathbf{E}} - \nabla \mathbf{E} \cdot (\mathbf{p}_k - v_k \mathbf{P}) - \\ & - \nabla \mathbf{B} \cdot (\mathbf{m}_k - v_k \mathbf{M}) \quad (k = 1, 2, \dots, n-1)\end{aligned}$$

и сформулируем линейные законы Онзагера, описывающие диффузию в поляризованной среде:

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_k^a = & - \sum_{j=1}^{n-1} \left\{ L_{kj} \left[ \mathbf{X}_j + \frac{a_j}{c_j} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{c_i}{a_n} \mathbf{X}_i \right] \right\} \\ & (k = 1, 2, \dots, n-1).\end{aligned}$$

Меняя индексы во внутренней сумме

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_k^a = & - \sum_{j=1}^{n-1} \left\{ L_{kj} + \frac{c_j}{a_n} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{a_i}{c_i} L_{ki} \right\} \mathbf{X}_j \\ & (k = 1, 2, \dots, n-1).\end{aligned}$$

и делая подстановку индексов в феноменологических коэффициентах  $L_{kj} = L_{ki} U_{ij}$ , где  $U_{ij}$  — единичная матрица,  $k, i, j = 1, 2, \dots, n-1$ , находим окончательно

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_k^a = & - \sum_{i,j=1}^{n-1} L_{ki} \left( U_{ij} + \frac{a_i}{c_i} \frac{c_j}{a_n} \right) \{ \nabla \mathbf{E} \cdot (\mathbf{p}_j - v_j \mathbf{P}) + \\ & + \nabla \mathbf{B} \cdot (\mathbf{m}_j - v_j \mathbf{M}) - (\nabla \mu_i)_{T,p,\mathbf{B},\mathbf{E}} \}\end{aligned}$$

$$(k = 1, 2, \dots, n - 1).$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Можно видеть, что в поляризумой среде возникают дополнительные вклады в потоки массы элементов лишь при наличии неоднородных электрического и магнитного полей. Вещество с высокой диэлектрической проницаемостью будет стремиться распределиться в областях с высокой напряженностью поля.

**65.** Распад плазмы, возникшей в малом объеме газа, заключается в диффузионном распространении заряженных частиц по всему пространству, занимаемому газом. В силу различной подвижности электронов и ионов локальная нейтральность плазмы в общем случае нарушается и возникает пространственный заряд, создающий электрическое поле. Записать законы Онзагера для потоков частиц в электронной и ионной подсистемах с учетом сил, обусловленных электрическим и концентрационным полями в условиях частного режима развития плазмы, называемого амбиполярной диффузией, когда локальная нейтральность плазмы сохраняется в процессе ее движения.

**РЕШЕНИЕ.** Запишем, используя (1.14), диссипативную функцию, описывающую диффузию в электрическом поле  $\mathbf{E}$  :

$$\psi = - \sum_{k=1}^2 \mathbf{J}_k \cdot \{(\nabla \mu_k)_T - q_k \mathbf{E}\} \geq 0,$$

и линейные законы

$$\mathbf{J}_1 = -L_{11}\nabla\mu_1 - L_{12}\nabla\mu_2 - L_{13}q_1\mathbf{E},$$

$$\mathbf{J}_2 = -L_{21}\nabla\mu_1 - L_{22}\nabla\mu_2 - L_{23}q_2\mathbf{E},$$

где индексы относятся к электронам (1) и ионам (2). В случае амбиполярной диффузии для поддержания локальной нейтральности плазмы необходимо всюду выполнение условия равенства плотностей электронов и однозарядных ионов ( $\rho_1 = \rho_2$ ,  $q_1 = q_2$ ), равенства потоков электронов и ионов ( $\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2 = 0$ ) и равенства сил ( $\rho_1\nabla\mu_1 - \rho_2\nabla\mu_2 = \nabla\mu_1 - \nabla\mu_2 = 0$ ).

Однако в силу различия в массе электронов и ионов эти условия возможны, если оба слагаемых (концентрационное и связанное с электрическим полем) в выражении электронного потока почти компенсируют друг друга. Это выполняется при напряженности поля

$$\mathbf{E} = -\frac{L_{11} + L_{12}}{L_{13}} \frac{\nabla \mu_2}{q_1}.$$

Подстановка этого результата в линейный закон для ионов дает уравнение амбиполярной диффузии:

$$\mathbf{J}_2 \equiv \mathbf{J} = - \left( L_{21} + L_{22} + L_{23} \frac{L_{11} + L_{12}}{L_{13}} \right) \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \rho_2} \right) \nabla \rho_2 = -D \nabla \rho_2.$$

**66.** На границах изотропной изотермической бинарной системы поддерживается независимое от времени неоднородное распределение концентраций компонентов. Используя вариационный принцип Онзагера в форме (2.23), найти уравнение, описывающее распределение концентраций в объеме тела, и показать, что состояние системы, определенное принципом минимума, стабильно относительно локального возмущения концентраций.

**Решение.** Закон Онзагера для «чистой» диффузии в бинарной среде, записанный в системе центра масс, имеет вид (см. решение задачи 64 при  $n = 2$ ,  $a_1 = c_1$ ,  $a_2 = c_2$ ,  $\nabla \mathbf{E} = \nabla \mathbf{B} = 0$ )

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 = -L_{11} \left( 1 + \frac{c_1}{1 - c_1} \right) \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T,p} \nabla c_1.$$

Введем величины коэффициента диффузии и массовой концентрации:

$$D \equiv \frac{L_{11}}{\rho(1 - c)} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c} \right)_{T,p}, \quad c_1 \equiv c.$$

Следовательно, потенциал рассеяния в представлении термодинамических сил имеет вид

$$G^* = \rho \frac{D}{2} (\nabla c)^2 \geq 0.$$

Полный потенциал рассеяния в системе объема  $V$  есть

$$\int_V G^* dV = \int_V \rho \frac{D}{2} (\nabla c)^2 dV \geq 0.$$

Определим, далее, распределение концентраций в системе, удовлетворяющее принципу минимума Онзагера (2.23):

$$\delta \int_V G^* dV = \delta \int_V \rho \frac{D}{2} (\nabla c)^2 dV = 0.$$

Экстремум этого функционала (учитывая постоянные граничные условия) реализует уравнение Эйлера — Лагранжа

$$\nabla \cdot \nabla c = \nabla^2 c = \nabla \cdot \mathbf{J} = 0.$$

В данном случае оно соответствует уравнению Лапласа, описывающему стационарное распределение концентраций при условии  $D = const$ . Стационарность состояния легко показать, поскольку  $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$  и из закона сохранения массы (1.2) следует прямое условие стационарности распределения концентраций ( $\partial_t c = 0$ ).

Для доказательства устойчивости данного состояния системы по отношению к локальным возмущениям концентраций дифференцируем по времени полный потенциал рассеяния в системе

$$\partial_t \int_V \rho \frac{D}{2} \nabla c \cdot \nabla c dV = \rho D \int_V \nabla c \cdot \nabla (\partial_t c) dV.$$

Интегрируя по частям, легко найти

$$\begin{aligned} \rho D \int_V \nabla c \cdot \nabla (\partial_t c) dV &= \int_V \mathbf{J} \cdot \nabla (\partial_t c) dV = \\ &\int_{\Omega} \partial_t c \mathbf{J} \cdot d\Omega - \int_V (\partial_t c) \nabla \cdot \mathbf{J} dV. \end{aligned}$$

Поверхностный интеграл ( $\Omega$  — поверхность области) обращается в нуль, поскольку концентрации компонентов на границах области

фиксированы. В результате, используя уравнение баланса массы (1.2), легко получить условие

$$\partial_t \int_V G^* dV = - \int_V \rho (\partial_t c)^2 dV \leq 0,$$

так как  $\rho > 0$ ,  $(\partial_t c)^2 > 0$ . Следовательно, потенциал рассеяния убывает в процессе эволюции системы, пока не будет достигнуто стационарное состояние, определяемое граничными условиями. Поэтому стационарное состояние устойчиво и отвечает минимуму полного потенциала рассеяния системы.

**67.** Получить стационарное уравнение теплопроводности в изотропной среде  $\nabla \cdot \nabla(T) = 0$ , используя принцип минимального производства энтропии Пригожина (2.27), и доказать, что стационарное состояние, определенное принципом минимума, устойчиво относительно локального возмущения температур.

**68.** На основе принципа минимального производства энтропии Пригожина найти ограничение на коэффициент теплопроводности в двухфазном теле, считая, что молекулярный коэффициент теплопроводности в первой фазе равен  $\lambda$ , а во второй фазе (поры) равен нулю.

**РЕШЕНИЕ.** Пусть коэффициент теплопроводности в двухфазной среде есть

$$\lambda(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})\lambda, \text{ где } \mathbf{r} \text{ — радиус-вектор,}$$

$$\delta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{r} \in \text{фазе 1}, \\ 0 & \mathbf{r} \in \text{фазе 2}. \end{cases}$$

Тогда полное производство энтропии в системе, обусловленное теплопроводностью, есть

$$\int_V \theta dV = \int_V \lambda(\mathbf{r})(\nabla T)^2 dV = \min,$$

где  $T$  — температура,  $V$  — объем системы.

Введем средние значения градиента температуры  $\mathbf{G}$  и теплового потока  $\mathbf{q}$ .

$$\frac{1}{V} \int_V \nabla T dV \equiv \mathbf{G}, \quad \mathbf{q} \equiv -\lambda_{\text{эфф}} \mathbf{G} = - \int_V \lambda(\mathbf{r}) \nabla T dV.$$

Пусть истинное значение градиента температуры есть  $\nabla T = \mathbf{G} + \nabla T^*$ , где  $T^*$  — «геометрическая флуктуация» температуры; тогда

$$\int_V \theta dV = \lambda G^2 \eta + 2\lambda \int_V \delta(\mathbf{r}) \mathbf{G} \cdot \nabla T^* dV + \lambda \int_V \delta(\mathbf{r}) \nabla T^* \cdot \nabla T^* dV = \min,$$

где  $\eta \equiv \frac{1}{V} \int_V \delta(\mathbf{r}) dV$  — унарная корреляционная функция среды.

Если минимум этого функционала реализует флуктуация  $T^{**}$ , где  $T^* = \varepsilon T^{**}$ , а  $\varepsilon$  — вариационный параметр, то, подставляя это значение флуктуации в выражение функционала и осуществляя минимизацию

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \int_V \theta dV = 0,$$

находим

$$\varepsilon = - \left( \int_V \delta(\mathbf{r}) \mathbf{G} \cdot \nabla T^{**} dV \right) \left( \int_V \delta(\mathbf{r}) \nabla T^{**} \cdot \nabla T^{**} dV \right)^{-1}.$$

Производство энтропии принимает минимальное значение при  $\varepsilon = 1$ , и с учетом последнего выражения получаем

$$\int_V \theta dV = -\mathbf{G} \cdot \mathbf{q} = \lambda_{\text{эфф}} G^2 = \min.$$

Однако истинное значение флуктуации температуры  $T^{**}$ , минимизирующее полное производство энтропии в системе, неизвестно; поэтому оптимальная величина параметра  $\varepsilon$  должна быть отлична от единицы, и в этом смысле наилучшим ее значением служит предыдущее выражение для  $\varepsilon$ . Подставляя его в выражение для производства энтропии и учитывая, что

$$\int_V \theta dV|_{\min} \leq \int_V \theta dV|_{\varepsilon \neq 1},$$

можно найти необходимое ограничение на коэффициент теплопроводности в двухфазном теле:

$$\lambda_{\text{эфф}} \leq \lambda \left\{ \eta - \frac{\left\{ \mathbf{G} \cdot \int_V \delta(\mathbf{r}) \nabla T^* dV \right\}^2}{\mathbf{G} \cdot \mathbf{G} \int_V \delta(\mathbf{r}) \nabla T^* \cdot \nabla T^* dV} \right\} \leq \lambda \eta,$$

поскольку второе слагаемое в фигурной скобке является положительным.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Приведенное решение было предложено Прагером [24, 17] при анализе ограничений на эффективный коэффициент диффузии в диффузионном потоке растворенного вещества в растворителе, заполняющем промежуточное пространство в скоплениях твердых частиц.

**69.** Решить задачу 68, считая, что система состоит из двух фаз с коэффициентами теплопроводности  $\lambda_1, \lambda_2$ .

*Ответ.*

$$\lambda_{\text{эфф}} \lesssim \lambda_1 \eta + \lambda_2 (1 - \eta).$$

**70.** Построить, уравнения изотермической диффузии для  $n$ -компонентной среды в системе центра масс, используя интегральный вариационный принцип Дьярмати (2.29).

**РЕШЕНИЕ.** Диссипативная функция, описывающая концентрационную диффузию в  $n$ -компонентной изотермической системе, с учетом теоремы Пригожина (см. решение задачи 64) есть (1.14):

$$\psi = - \sum_{k=1}^n J_k^a \cdot \nabla \mu_k \geq 0, \quad J_k^a \equiv \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^a).$$

В случае системы центра масс  $\mathbf{v}^a \equiv \mathbf{v}$ ,  $a_k \equiv c_k$  и справедлива связь между потоками в форме  $\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0$ . Используя ее, исключим из выражения диссипативной функции  $n$ -ый поток; тогда

$$\psi = - \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k \cdot \nabla(\mu_k - \mu_n) \geq 0.$$

Потенциал рассеяния в представлении термодинамических сил (2.4) есть

$$G^* = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{n-1} L_{ik} \nabla(\mu_i - \mu_n) \cdot \nabla(\mu_k - \mu_n) \geq 0.$$

Принцип Дьярмати утверждает, что функционал

$$\int_V (\psi - G^*) dV = \max$$

имеет экстремум при варьировании по параметрам  $-(\mu_k - \mu_n)$  термодинамических сил при постоянстве потоков  $\mathbf{J}_k$ :

$$\begin{aligned} \delta \int_V (\psi - G^*) dV &= -\delta \int_{\Omega} \sum_{k=1}^{n-1} (\mu_k - \mu_n) \mathbf{J}_k \cdot d\Omega - \\ &\quad -\delta \int_V \left\{ - \sum_{k=1}^{n-1} (\mu_k - \mu_n) \nabla \cdot \mathbf{J}_k + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{n-1} L_{ik}^* \nabla(\mu_i - \mu_n) \cdot \nabla(\mu_k - \mu_n) \right\} dV = \\ &= \delta \int_V \left\{ \sum_{k=1}^{n-1} \rho c_k (\mu_k - \mu_n) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{n-1} L_{ik}^* \nabla(\mu_i - \mu_n) \cdot \nabla(\mu_k - \mu_n) \right\} dV = 0. \end{aligned}$$

При этих преобразованиях считалось, что варьирование вдоль  $\Omega$  границы системы не производится и справедлив баланс массы  $k$ -го

компонента в виде  $\rho\dot{c}_k = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k$  (см. (2.1)). Подынтегральное выражение последнего вариационного условия есть термодинамическая плотность лагранжиана в энергетическом представлении для системы с концентрационной диффузией.

В соответствии с принципом Дьярмати варьирование осуществляется по параметрам  $\delta(\mu_n - \mu_k) \neq 0$  при  $\delta\mathbf{J}_k = \delta(\rho\dot{c}_k) = 0$ . Экстремум функционала реализуют уравнения Эйлера — Лагранжа (2.30):

$$\rho\dot{c}_k - \sum_{i=1}^{n-1} \nabla \cdot L_{ki}^*(\mu_i - \mu_n) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n-1),$$

эквивалентные уравнениям Фика для многокомпонентных изотермических систем.

**71.** Построить уравнения неизотермической диффузии для бинарной среды в системе центра масс, используя вариационный принцип Дьярмати (2.29).

*Ответ.*

$$\rho\dot{c}_2 = \nabla \cdot L_{22} \nabla \left( \frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \right) - \nabla \cdot L_{2Q} \nabla \left( \frac{1}{T} \right),$$

$$\rho\nu\dot{T} = \nabla \cdot L_{Q2} \nabla \left( \frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \right) - \nabla \cdot L_{QQ} \nabla \left( \frac{1}{T} \right),$$

$$L_{Q2} = L_{2Q}, \quad \nu — теплоемкость.$$

**72.** Показать на примере диффузии в бинарной системе, что вариационный принцип Циглера (2.28) в частном случае квадратичной формы потенциала рассеяния эквивалентен линейному закону Онзагера.

**РЕШЕНИЕ.** Принцип Циглера в представлении через потоки выражается следующим вариационным условием (2.28):

$$\delta\{\theta - \lambda'F\} = 0, \quad F \equiv 2\Phi - \theta = 0,$$

где для случая диффузии в бинарной системе справедливо

$$\theta = -\mathbf{J} \cdot \nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) \geq 0, \quad \Phi = \frac{1}{2} L^{-1} \mathbf{J} \cdot \mathbf{J} \geq 0$$

здесь  $\mathbf{J}, \mu$  — поток и химический потенциал одного из компонентов системы,  $L^{-1}$  — феноменологический коэффициент.

Варьируя по потокам при постоянстве термодинамических сил, легко найти

$$\frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{J}} = -\nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) = \lambda' \frac{\partial F}{\partial \mathbf{J}}.$$

Если скалярно умножить левую и правую части этого соотношения на поток  $\mathbf{J}$ , то оказывается, что

$$\lambda' = \left( \frac{\partial F}{\partial \mathbf{J}} \cdot \mathbf{J} \right)^{-1} \theta = (L^{-1} \mathbf{J} \cdot \mathbf{J})^{-1} \mathbf{J} \cdot \nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) = 1.$$

Следовательно, из предыдущего соотношения выводится искомый результат:

$$-\nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) = L^{-1} \mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J} = -L \nabla \left( \frac{\mu}{T} \right).$$

**73.** Рассмотреть задачу 72 для случая системы, в которой осуществляется перенос тепла теплопроводностью.

**74.** Используя вариационный принцип Био в форме (2.32), (2.34), исследовать одномерный (вдоль оси  $x$ ) тепловой нагрев пластины толщиной  $l$  из материала с теплоемкостью  $\varkappa$  и теплопроводностью  $\lambda$ . В начальный момент  $t = 0$  температурное поле пластины однородно, и соответствующую температуру удобно принять за начало отсчета  $T = 0$ , а при  $t > 0$  на границе и на оси пластины реализуются условия:  $T(x = 0, t > 0) = T_0, \partial T / \partial x = 0$  при  $x = l, t > 0$ .

**РЕШЕНИЕ.** Процесс нагревания пластины целесообразно разделить на два этапа. На первом в качестве обобщенной координаты  $q_1$  считать глубину проникновения теплового фронта ( $q_1 < l$ ) и аппроксимировать температурное поле пластины функцией  $T = T_0(1 - x/q_1)^2$ . На втором этапе в качестве обобщенной координаты  $q_2$  принять температуру на границе  $x = l$ , а температурное поле в пластине в виде  $T = q_2 + (T_0 - q_2)(1 - x/l)^2$ .

Рассмотрим первый этап. Тепловой потенциал для условий данной задачи (2.32) с учетом температурного поля  $T = T_0(1 - x/q_1)^2$  есть

$$U = \frac{1}{2}\kappa\rho \int_0^{q_1} T^2 dx = \rho\kappa T_0^2 q_1 / 10.$$

Тепловое смещение  $H$ , определяемое как  $\kappa\rho T = -\partial H/\partial x$  с учетом  $H(x = q_1) = 0$ , равно

$$H = \kappa\rho T_0 \left( \frac{q_1}{3} - x + \frac{x^2}{q_1} - \frac{x^3}{3q_1^2} \right).$$

Потенциал рассеяния  $\Phi$  есть

$$\Phi = \frac{1}{2\lambda} \int_0^{q_1} \dot{H}^2 dx = \frac{13}{630} \frac{\kappa^2 \rho^2 T_0^2}{\lambda} q_1 \dot{q}_1^2.$$

Обобщенная термическая сила

$$F = (T_0 \delta H / \delta q_1)_{x=0} = \kappa\rho T_0^2 / 3.$$

Используя, далее, уравнение Лагранжа (2.32) с учетом  $U, \Phi, F$ , приходим к дифференциальному уравнению

$$\frac{13}{315} q_1 \dot{q}_1 - \frac{7}{30} a = 0, \quad a = \frac{\lambda}{\rho\kappa}.$$

Его решение с начальным условием  $q_1(t = 0) = 0$  есть  $q_1 = 3.36\sqrt{at}$ . Время окончания первого этапа нагревания пластины следует из этого решения при  $q_1 = l$  и равно  $t_1 = 0.0885l^2/a$ .

Для второго этапа нагревания пластины ( $t > t_1$ ) с учетом поля температур  $T = (T_0 - q_2)(1 - x/l)^2 + q_2$  аналогично имеем

$$U = \left( \frac{1}{10} T_0^2 + \frac{2}{15} T_0 q_2 + \frac{4}{15} q_2^2 \right) \rho\kappa l,$$

$$\Phi = \frac{34}{315} \frac{\kappa^2 \rho^2}{\lambda} l_3 q_2^2,$$

$$F = \frac{2}{3} \kappa\rho T_0 l.$$

В этом случае уравнение Лагранжа есть  $4.57\dot{q}_2t_1 = T_0 - q_2$  и его решение при  $q_2(t = t_1) = 0$  дается выражением

$$q_2 = T_0(1 - e^{-0.218(t/t_1 - 1)}).$$

**75.** Решить задачу 74, считая, что на границе области имеет место условие  $T(x = 0, t > 0) = kt$ , где  $k$  — константа.

*Ответ.*

$$t_1 = 0.0192l^2/a,$$

$$q_2 = kt - \frac{kl^2}{2a} + \left(\frac{kl^2}{2a} - kt_1\right)e^{-\frac{\pi^2}{4}\frac{a(t-t_1)}{l^2}}.$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Вариационный метод Био широко использовался для решения ряда прикладных задач теплопереноса, рассматривающих одномерный и двумерный нагрев (охлаждение) тел при тепловом ударе и плавлении (затвердевании), при наличии в системе конвекции и излучения [8, 18, 19].

*Фазовые превращения, релаксация, химические реакции*

**76.** Прорывная однокомпонентная система представлена двумя подсистемами ( $A, B$ ), способными обмениваться теплом, массой и зарядом. Пусть подсистема  $A$  есть изотропный кристалл, а подсистема  $B$  — его расплав. Подсистемы разделены фазовой границей ( $A \rightleftharpoons B$ ). Построить линейные законы Онзагера в такой системе, учитывая потоки тепла и заряда. Найти выражение потока теплоты, связанного с теплом Пельтье. Определить скорость движения фазовой границы, обусловленную поглощением (выделением) потока тепла Пельтье на этой границе при пропускании через систему электрического тока плотностью  $j \equiv J_e$ .

**РЕШЕНИЕ.** Уравнения Онзагера для рассматриваемой системы имеют вид

$$J_Q = -L_{QQ}\Delta\left(\frac{1}{T}\right) - L_{Qe}\Delta\left(\frac{\varphi}{T}\right),$$

$$J_e = -L_{eQ}\Delta\left(\frac{1}{T}\right) - L_{ee}\Delta\left(\frac{\varphi}{T}\right).$$

Учитывая соотношения Онзагера  $L_{Qe} = L_{eQ}$ , преобразуем эти уравнения к форме

$$\Delta\varphi = -\frac{T}{L_e}J_e - \left(\frac{L_{eQ}}{TL_{ee}} - \frac{\varphi}{T}\right)\Delta T,$$

$$J_Q = T^{-2} \left( \frac{L_{eQ}^2}{L_{ee}} - L_{QQ} \right) \Delta T + \frac{L_{Qe}}{L_{ee}} J_e.$$

Введем следующие обозначения:  $R \equiv T/L_{ee}$  — электрическое сопротивление проводника;  $\varepsilon \equiv L_{eQ}/TL_{ee}$  — термоэлектродвигущая сила при перепаде температур в 1 градус между холодным и горячим контактами проводников;  $\lambda \equiv (L_{eQ}^2 L_{ee}^{-1} - L_{QQ})T^{-2}$  — теплопроводность;  $\Pi \equiv L_{Qe}/L_{ee}$  — тепло Пельтье.

В этих обозначениях и при  $\varepsilon \gg \varphi/T$  уравнения Онзагера суть

$$\Delta\varphi = -RJ_e - \varepsilon\Delta T, \quad J_Q = -\lambda\Delta T + \Pi J_e.$$

Если система изотермична ( $\Delta T = 0$ ), то из второго уравнения следует, что

$$J_Q = \Pi J_e.$$

Используя соотношения Онзагера  $L_{Qe} = L_{eQ}$ , легко, далее, установить, что  $\Pi = \varepsilon T$ , и, следовательно, тепловой поток, обусловленный теплотой Пельтье, есть

$$J_Q = \varepsilon T J_e.$$

Пусть ток плотностью  $J_e$  подводится к рассматриваемой системе; тогда, если система изотермична ( $T = T_k$ ), возникает движение фазовой границы со скоростью

$$v \equiv \frac{dl}{dt} = \frac{T_k \varepsilon J_e - W}{\rho Q}, \quad q \approx \frac{T_k \varepsilon J_e}{\rho Q} \quad \text{при } T_k \varepsilon J_e \gg W.$$

Это выражение следует из условия теплового баланса на фазовой границе  $vQ\rho = J_Q - W$ , здесь и выше  $T_k$  и  $Q$  температура и теплота фазового перехода;  $\rho$  — плотность твердой фазы;  $W \equiv J_e^2(r_1 l_1 + r_2 l_2)/2$  — джоулева теплота, переходящая в равных долях к окружающей среде и к фазовой границе;  $r_1, r_2$  — удельные электрические сопротивления жидкой и твердой фаз. Максимальная скорость движения фазовой

границы реализуется при условии  $\partial v / \partial J_e = 0$ . Отсюда легко найти величину тока  $J_e^{\text{онм}}$ , обеспечивающую  $v(J_e^{\text{онм}}) = v_{\max}$ :

$$J_e^{\text{онм}} = \frac{T_k \varepsilon}{r_1 l_1 + r_2 l_2},$$

$$v_{\max} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2 T_k^2}{\rho Q (r_1 l_1 + r_2 l_2)} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon T_k}{\rho Q} J_e^{\text{онм}}.$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Наличие эффекта Пельтье, являющегося источником (стоком) тепла, позволяет проводить рост (плавление) кристаллов в изотермических условиях, близких к равновесным. Такой метод был предложен А. Ф. Иоффе [20] и имеет практическое значение для выращивания кристаллов полупроводников, у которых тепло Пельтье составляет заметную долю теплоты кристаллизации.

**77.** Используя вариационный принцип Био (2.32), (2.34), определить кинетику роста плоского кристалла из расплава с гладкой границей раздела фаз. Считать, что система неограничена в направлениях  $y$ ,  $z$  и ограничена в направлении роста  $0 \leq x \leq l$ . В начальный момент ( $t = 0$ ) она находится в жидком состоянии при температуре  $T = T_0$ , а координата фазовой границы  $\xi$  совпадает с границей системы  $\xi(t = 0) = 0$ . При  $t > 0$  на охлаждаемой поверхности системы ( $x = 0$ ) реализуется постоянная температура  $T = T_1 < T_0$ . На оси системы  $x = l$  выполняются условия симметрии  $\partial_x T = 0$ , а фазовая граница  $x = \xi$  является изотермической ( $T = T_k$ ). Считать, что в системе отсутствует перегрев расплава ( $T_k = T_0$ ) и движение фазовой границы связано с выполнением упрощенного энергетического баланса  $\lambda \partial_x T = \rho Q \partial_t \xi$ , где  $\lambda$  — теплопроводность кристалла,  $\rho$  — плотность расплава,  $Q$  — теплота фазового перехода.

**РЕШЕНИЕ.** Если ввести относительную температуру  $T \rightarrow T_0 - T$  и считать текущий (в процессе роста) поперечный размер кристалла  $\xi(t)$  обобщенным параметром, то уравнение Эйлера — Лагранжа (2.32) можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} + \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = T_1 \frac{\partial F}{\partial \xi} \Big|_{x=0},$$

где

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} = \kappa \rho \int_0^\xi T \frac{\partial T}{\partial \xi} dx, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = \frac{1}{\lambda} \int_0^\xi T \frac{\partial F}{\partial \xi} J_Q dx,$$

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = \rho Q - \kappa \rho \frac{\partial}{\partial \xi} \int_\xi^x T dx, \quad J_Q = \frac{\partial F}{\partial \xi} \partial_t \xi = -\lambda \partial_x T.$$

Распределение температур в области кристалла  $0 \leq x \leq \xi$  будет аппроксимироваться выражением  $T = T_0(1-x/\xi)^2$ ; тогда оказывается, что

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} = \frac{\kappa \rho T_1^2}{10}, \quad F = T_1 \left( \frac{\kappa \rho T_1}{3} + \rho Q \right),$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = \frac{\xi \dot{\xi}}{\lambda} \left\{ \rho^2 Q^2 + \frac{\kappa \rho^2 Q T_1}{3} + \frac{13 \kappa^2 \rho^2 T_1^2}{315} \right\},$$

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = Q \rho + \frac{\xi \rho T_1}{3} \left\{ \left(1 - \frac{x}{\xi}\right)^3 + 3 \frac{x}{\xi} \left(1 - \frac{x}{\xi}\right)^2 \right\}.$$

Подставляя эти результаты в уравнение Эйлера — Лагранжа, приведенное выше, приходим к дифференциальному уравнению, решение которого определяет кинетику роста кристалла:

$$\xi^2 = 2at \frac{1 + (7/30M)}{M + (13/315M) + (1/3)},$$

$$T - 1 \rightarrow T_0 - T_1, \quad M \equiv \frac{Q}{\kappa(T_0 - T_1)}, \quad a \equiv \frac{\lambda}{\rho \kappa}.$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Приведенная здесь задача относится к классу известных задач Стефана. Вариационный принцип Био применялся к решению их в работах Био [8] и Самойловича [19].

**78.** Решить задачу 77, используя вариационный принцип Био (2.32), (2.34) и считая, что на неподвижной границе системы ( $x = 0$ ) реализуются условия вида

$$q = \lambda \partial_x T|_{x=0} = -T_1 \lambda / \xi,$$

а температурное поле в растущем кристалле соответствует распределению

$$T = \frac{q \xi}{\lambda} \left( 1 - \frac{x}{\xi} \right)^2.$$

*Ответ.*

$$\frac{90}{11}M\xi + \xi^2 + \frac{3840}{121}M^2 \ln \left( 1 + \frac{11}{60} \frac{\xi}{M} \right) = 7at,$$

$$M \equiv \frac{Q\lambda}{\kappa q}, \quad a \equiv \frac{\lambda}{\rho\kappa}.$$

**79.** Система, представляющая собой полупространство, заполненное твердым телом с постоянной теплопроводностью  $\lambda$  и теплоемкостью  $\kappa$ , плавится под действием заданного теплового потока  $J_Q$ . Считается, что расплавленное вещество при этом мгновенно удаляется, а тепловой поток непосредственно подводится к границе плавления. Используя принцип Био (2.32) — (2.34), найти закон движения границы плавления в глубь вещества, принимая распределение температур в твердом теле в виде линейной зависимости  $T = T_k \left( 1 - \frac{x - q_1}{q} \right)$ , где  $T_k$  — температура плавления,  $q_1(t)$  — глубина плавления тела,  $q(t)$  — глубина проникновения в тело теплового фронта,  $x$  — координата по глубине тела,  $t$  — время.

**УКАЗАНИЕ.** В качестве обобщенной координаты выбрать функцию  $q(t)$ . Глубина плавления  $q_1(t)$ , должна определяться из дополнительного условия — энергетического баланса вида

$$J_Q = (Q + \kappa\rho T_k)\dot{q}_1 + T_k \kappa\rho \dot{q}/4 = \text{const},$$

где  $Q$  — теплота плавления,  $\rho$  — плотность,  $\kappa$  — теплоемкость.

*Ответ.* Кинетика плавления твердого тела  $q_1(t)$  находится из совместного решения двух дифференциальных уравнений:

$$\left( \dot{q} + \frac{5}{8}\dot{q}_1 \right) q = a, \quad M\dot{q}_1 + N\dot{q} = \text{const},$$

где

$$a \equiv \frac{\lambda}{\kappa\rho}, \quad M \equiv Q + \kappa\rho T_k, \quad N \equiv \frac{1}{4}\rho\kappa T_k.$$

**80.** Построить законы, описывающие кинетику фазового превращения (фаза'  $\rightarrow$  фаза'') в бинарной ( $A$ — $B$ ) прерывной системе при стационарном режиме роста. Использовать вариационный принцип Онзагера (2.15).

**Решение.** Пусть  $v$  — скорость движения фазовой границы, а  $c'_A, c''_A, c'_B, c''_B, \mu'_A, \mu''_A, \mu'_B, \mu''_B$  — концентрации и химические потенциалы компонентов в фазе' и фазе'', причем  $c'_A + c''_A = c'_B + c''_B = 1$ ; тогда диссипативная функция  $\Psi$ , обусловленная массопереносом при фазовом превращении в бинарной системе, имеет вид (1.16):

$$\begin{aligned}\Psi \equiv T\Sigma &= \sum_{i=A,B} d_t m'_i (\mu''_i - \mu'_i) = \\ &= d_t m'_A (\mu''_A - \mu'_A) - d_t m'_B (\mu''_B - \mu'_B) \geq 0.\end{aligned}$$

Введем обозначения потоков  $J_i$  и термодинамических сил  $\Delta\mu_i$ :

$$J_A \equiv d_t m'_A = \nu_A m d_t \xi, \quad \nu_A = -c''_A / c'_A, \quad m d_t \xi = v,$$

$$J_B \equiv d_t m'_B = \nu_B m d_t \xi, \quad \nu_B = -c''_B / c'_B,$$

$$\Delta\mu_A \equiv \mu''_A - \mu'_A, \quad \Delta\mu_B \equiv \mu''_B - \mu'_B,$$

с учетом которых диссипативная функция системы преобразуется к форме  $\Psi = J_A \Delta\mu_A + J_B \Delta\mu_B \geq 0$ .

Запишем, далее, энергетический потенциал рассеяния  $G^*$  в представлении термодинамических сил:

$$\begin{aligned}G^* \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,j=A,B} L_{ij} \Delta\mu_i \Delta\mu_j &= \frac{1}{2} L_{AA} (\Delta\mu_A)^2 + \\ &+ \frac{1}{2} L_{AB} \Delta\mu_A \Delta\mu_B + \frac{1}{2} L_{BA} \Delta\mu_B \Delta\mu_A + \frac{1}{2} L_{BB} (\Delta\mu_B)^2 \geq 0.\end{aligned}$$

Подставляя эти результаты в вариационное условие Онзагера — Дьярмати (2.15) и варьируя по термодинамическим силам при посто-

яностие потоков, легко найти

$$\begin{aligned}\delta(\Psi - G^*) &= \sum_{i,j=A,B} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial(\Delta\mu_i)} - \frac{\partial G^*}{\partial(\Delta\mu_i)} \right) \delta(\mu_i) = \\ &= \left( J_A - L_{AA}(\Delta\mu_A) - \frac{1}{2}L_{AB}\Delta\mu_B - \frac{1}{2}L_{BA}\Delta\mu_B \right) \delta(\mu_A) + \\ &+ \left( J_B - L_{BB}(\Delta\mu_B) - \frac{1}{2}L_{AB}\Delta\mu_A - \frac{1}{2}L_{BA}\Delta\mu_A \right) \delta(\mu_B) \geqslant 0.\end{aligned}$$

В силу произвольности вариаций  $\delta(\Delta\mu_i) \neq 0$  последнее условие эквивалентно системе уравнений Онзагера

$$vc''_A = -L_{AAC}c'_A(\Delta\mu_A) - L_{ABC}c'_A\Delta\mu_B,$$

$$vc''_B = -L_{BAC}c'_B(\Delta\mu_A) - L_{BBC}c'_B\Delta\mu_B$$

и соотношениям взаимности

$$L_{AB} = L_{BA}.$$

Кроме того,  $L_{AA} \geqslant 0$ ,  $L_{BB} \geqslant 0$ ,  $L_{AA}L_{BB} - L_{AB}^2 \geqslant 0$ , поскольку  $G^* \geqslant 0$ .

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Эти линейные законы Онзагера определяют на плоскости температура—концентрация совокупность двух линий, указывающих составы сосуществующих фаз при фиксированной скорости роста и составляющих кинетическую диаграмму фазового превращения бинарной системы в условиях, близких к равновесным. Кинетические диаграммы бинарных сплавов в форме линейных законов впервые были получены Борисовым [21].

**81.** Используя решение задачи 80, построить линейные законы Онзагера, описывающие фазовое превращение в частном случае идеальных бинарных растворов. Пренебречь перекрестными эффектами, считая  $L_{AB} = 0$ . Результаты обсудить с позиций влияния скорости роста на составы сосуществующих фаз.

**УКАЗАНИЕ.** Химический потенциал компонента  $i$  фазы есть  $\mu_i = h_i - TS_i$ , где  $h_i, S_i$  — парциальные энталпия и энтропия компонента  $i; i = A, B$ . В случае идеальных растворов

$$S_A = -R \ln c_A, \quad S_B = -R \ln c_B, \quad h_A = h_B = 0.$$

*Ответ.*

$$v(1 - c''_B) = L_{AA}(1 - c'_B) \left\{ RT \ln \frac{1 - c'_B}{1 - c''_B} + Q_A \left( 1 - \frac{T}{T_A} \right) \right\},$$

$$vc''_B = L_{BB}c'_B \left\{ RT \ln \frac{c'_B}{c''_B} + Q_B \left( 1 - \frac{T}{T_B} \right) \right\},$$

$Q_A, Q_B, T_A, T_B$  — теплоты и температуры фазового перехода чистых компонентов  $A, B$ .

**82.** Решить задачу 81 в приближении регулярных бинарных растворов. Сделать вывод о поведении линий двухфазного равновесия в зависимости от скорости фазового превращения.

**УКАЗАНИЕ.** Для регулярных растворов справедливо

$$S_i = -R \ln c_i, \quad h_i = (1 - c_i)^2 h_{\text{см}} \quad (i = A, B).$$

Так, для компонента  $A$  можно записать

$$h'_A = c'^2_B h'_{\text{см}}, \quad h''_A = c''^2_B h'_{\text{см}} + Q_A(1 - T/T_A),$$

$$S'_A = -R \ln(1 - c'_B), \quad S''_A = -R \ln(1 - c''_B),$$

где  $T_A, Q_A$  — температура и теплота фазового перехода чистого компонента  $A$ ;  $h_{\text{см}}$  — теплота смешения сплава.

*Ответ.*

$$v(1 - c''_B) = L_{AA}(1 - c'_B) \left\{ c'^2_B h'_{\text{см}} - c''^2_B h''_{\text{см}} + \right.$$

$$\left. + RT \ln \frac{1 - c'_A}{1 - c''_A} + Q_A \left( 1 - \frac{T}{T_A} \right) \right\},$$

$$vc''_B = L_{BB}c'_B \left\{ (1 - c'_B)^2 h'_{\text{см}} - (1 - c''_B)^2 h''_{\text{см}} + \right.$$

$$\left. + RT \ln \frac{c'_B}{c''_B} + Q_B \left( 1 - \frac{T}{T_B} \right) \right\}.$$

**83.** Рассмотреть термодинамическую систему, в которой осуществляется процесс последовательной кристаллизации бинарного сплава, характеризующейся наличием развитой (дендритной) фазовой границы. Используя интегральный вариационный принцип Дьярмати (2.29), построить систему уравнений переноса энергии, массы и импульса в области двухфазного состояния системы, представляющего собой совокупность растущих кристаллов-дендритов и окружающей жидкости. Считать, что в двухфазной области выполняется гипотеза квазиравновесия. Это означает, что выполняются условия равновесия в пространстве температура-концентрация-давление ( $T - c - p$ ) в жидкой части области и на поверхности растущих кристаллов, а в объеме кристаллов диффузионные процессы полностью заторможены.

**РЕШЕНИЕ.** Скорость изменения энтропии в области развитой (дендритной) фазовой границы определяется соотношением Гиббса

$$\rho d_t s = \rho \frac{1}{T} d_t u - \rho \frac{p}{T} d_t v - \rho \frac{\mu}{T} d_t c,$$

где  $\mu$  — локальный химический потенциал второго компонента системы в жидкой фазе,  $T, p$  — температура и давление в двухфазной области сплава. Скорость изменения внутренней энергии  $d_t u$  и удельного объема  $d_t v$  в двухфазной области сплава и скорость изменения концентрации второго компонента сплава  $d_t c$  в жидкой части двухфазной области обусловлены локальными изменениями и действием источников энергии  $Q\dot{\beta}$ , объема  $\Delta v\dot{\beta}$  и массы легирующего элемента сплава  $(1 - k)c\dot{\beta}$ , т.е.

$$d_t u \rightarrow (u + Q\beta)^{\cdot}, \quad d_t v \rightarrow (\Delta v\dot{\beta}), \quad d_t c \rightarrow (\beta c)^{\cdot} - kc\dot{\beta},$$

где  $Q, \Delta v$  — теплота и изменение объема среды при фазовом переходе;  $k$  — коэффициент распределения второго компонента сплава;  $(\cdot)$  — производная по времени;  $\beta(r, t)$  — единичная ступенчатая функция пространственных координат и времени, обращающаяся в нуль в твердой и равная единице в жидкой частях двухфазной области сплава.

Запишем, далее, потенциал рассеяния в представлении действующих в системе термодинамических сил  $\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$ ,  $-\nabla\left(\frac{\mu}{T}\right)$ ,  $\nabla\left(\frac{p}{T}\right)$ :

$$G = \frac{L_{QQ}}{2} \nabla\left(\frac{1}{T}\right) \cdot \nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \\ + \frac{L_{kk}}{2} \beta \nabla\left(\frac{\mu}{T}\right) \cdot \nabla\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{L_{pp}}{2} \nabla\left(\frac{p}{T}\right) \cdot \nabla\left(\frac{p}{T}\right) \geq 0,$$

где  $L_{QQ}, L_{kk}, L_{pp}$  — феноменологические коэффициенты. Наличие здесь  $\beta(r, t)$  означает обращение в нуль коэффициента  $L_{kk}$  в твердой части двухфазной области, где соответствующий перенос массы заторможен.

Подставляя выражения для  $\rho s, G$  в вариационное условие (2.29), легко найти

$$\delta \int_V \left\{ \rho \dot{u} \frac{1}{T} + \rho Q \dot{\beta} \frac{1}{T} - \rho (\beta c) \cdot \frac{\mu}{T} + \rho k c \dot{\beta} \frac{\mu}{T} - \rho \Delta v \dot{\beta} \frac{p}{T} - \right. \\ \left. - \frac{L_{QQ}}{2} \left( \nabla \frac{1}{T} \right)^2 - \frac{L_{kk}}{2} \beta \left( \nabla \frac{\mu}{T} \right)^2 - \frac{L_{pp}}{2} \left( \nabla \frac{p}{T} \right)^2 \right\} dV = 0.$$

Это условие эквивалентно системе уравнений переноса в двухфазной области сплава, соответствующих уравнениям Лагранжа — Эйлера (2.30) при варьировании по параметрам  $1/T$ ,  $-\mu/T$ ,  $p/T$  термодинамических сил:

$$\rho \varkappa \dot{T} + \rho Q \dot{\beta} - \nabla \cdot \lambda \nabla T = 0,$$

$$(\beta c) \cdot - k c \dot{\beta} - \nabla \cdot D \beta \nabla c = 0,$$

$$n_0 \dot{\beta} - \nabla \cdot m' \mu_0^{-1} \nabla p = 0,$$

где  $\lambda \equiv L_{QQ} T^{-2}$  — теплопроводность;  $\varkappa \equiv du/dT$  — теплоемкость;  $D = L_{kk} T^{-1} \rho^{-1} (\partial \mu / \partial c)$  — коэффициент диффузии;  $m' = L_{pp} \mu_0$  — локальный коэффициент проницаемости двухфазной области;  $n_0 = \Delta \rho / \rho$ ;  $\Delta \rho$  — скачок плотности среды при фазовом переходе;  $\mu_0$  — динамическая вязкость расплава.

О средней эти уравнения вдоль произвольной изотермической поверхности  $\Omega$  в двухфазной области сплава (в соответствии с гипотезой квазиравновесия величины  $T, p, c$  остаются постоянными вдоль  $\Omega$ ), получаем исходную систему уравнений переноса

$$\rho \kappa \dot{T} + \rho Q \eta - \nabla \cdot \lambda \nabla T = 0,$$

$$(\eta c)^{\cdot} - kc\dot{\eta} - \nabla \cdot D\eta \nabla c = 0,$$

$$n_0 \dot{\eta} + \nabla \cdot m \mu_0^{-1} \nabla p = 0,$$

где  $\eta \equiv \Omega^{-1} \int_{\Omega} \beta(r, t) d\Omega$  — унарная корреляционная функция двухфазной области на произвольной изотермической поверхности;  $m \equiv \Omega^{-1} \int_{\Omega} m' d\Omega$  — коэффициент проницаемости двухфазной области.

Приведенная система уравнений незамкнута и в соответствии с условиями варьирования должна быть дополнена одним из соотношений  $\eta = f_1(T)$ ,  $\eta = f_2(c)$ ,  $\eta = f_3(p)$  или альтернативным уравнением состояния  $f(T, c, p) = 0$ .

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Система четырех последних уравнений (включая уравнение состояния двухфазной области) формулирует континуальную теорию кристаллизации сплавов, основанную на гипотезе квазиравновесия (уравнение состояния). Первая формулировка теории была дана Борисовым [22], последующее обобщение ее проведено в работах [23, 32].

**84.** Провести решение задачи 83 для случая кристаллизации  $n$ -компонентного сплава. Считать, что справедлива гипотеза квазиравновесия в  $(n+1)$ -мерном аффинном пространстве  $(T - p - c_i, i = 2, 3, \dots, n)$  и заданы коэффициенты распределения  $(k_i, i = 2, 3, \dots, n)$  легирующих элементов сплава между фазами, т. е. процесс кристаллизации сплава осуществляется вдоль некоторой траектории на фазовой поверхности  $f(T, c_i, p) = 0$ , описывающей условия равновесия в двухфазной области — на поверхности растущих кристаллов-дендритов и в окружающей жидкости.

*Ответ.*

$$\rho \varkappa \dot{T} + \rho Q \dot{\eta} = \nabla \cdot \lambda \nabla T,$$

$$(c_i \eta)^\cdot - k_i c_i \dot{\eta} = \nabla \cdot \eta \sum_{j=2}^n D_{ij} \nabla c_j \quad (i = 2, 3, \dots, n),$$

$$n_0 \dot{\eta} + \nabla \cdot m \mu_0^{-1} \nabla p = 0,$$

$$f(T, p, c_2, c_3, \dots, c_n) = 0,$$

$D_{ij}$  — матрица коэффициентов диффузии.

**85.** Используя положения линейной термодинамики, провести анализ явления релаксации объема и давления гидростатически деформированной изотропной среды. Влиянием вязких эффектов и переноса тепла пренебречь.

**РЕШЕНИЕ.** В случае единственного релаксационного процесса в системе производство энтропии и линейный закон Онзагера суть

$$\Theta = \frac{1}{T} A d_t \xi, \quad d_t \xi \equiv \dot{\xi} = \frac{L}{T} A,$$

где  $A, \xi$  — сродство и параметр релаксационного процесса;  $L$  — феноменологический коэффициент.

Если в качестве независимых переменных выбраны давление  $p$  и параметр релаксации  $\xi$ , то для неравновесного состояния вблизи равновесия  $(p_0, V_0, \xi_0)$  справедливы следующие разложения:

$$A = \left( \frac{\partial A}{\partial p} \right)_\xi (p - p_0) + \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_p (\xi - \xi_0),$$

$$(V - V_0) = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_\xi (p - p_0) + \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_p (\xi - \xi_0),$$

где  $V$  — объем системы. Подставляем их в линейный закон Онзагера  $\dot{\xi} = \frac{LA}{T}$ , исключая  $(\xi - \xi_0)$ , а затем для исключения  $\dot{\xi}$  результат складываем со вторым уравнением, продифференцированным по времени:

$$\begin{aligned} \dot{V} - \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_\xi \dot{p} &= L \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_p (V - V_0) - \\ &- L \left\{ \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_\xi \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_p - \left( \frac{\partial A}{\partial p} \right)_\xi \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_p \right\} (p - p_0). \end{aligned}$$

Преобразуем здесь выражение в фигурных скобках:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_\xi & \left\{ \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_p - \left( \frac{\partial A}{\partial p} \right)_\xi \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_\xi \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_p \left( \frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_V \right\} = \\ & = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_\xi \left\{ \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_p - \left( \frac{\partial A}{\partial p} \right)_\xi \left( \frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_V \right\} = \\ & = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_\xi \left\{ \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_p + \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{p,V} \right\} = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_\xi \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_V. \end{aligned}$$

Таким образом, оказывается, что

$$\dot{V} - \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_\xi \dot{p} = L \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_p (V - V_0) - L \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_\xi \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_V (p - p_0).$$

Этому результату можно придать более общий вид, вводя по определению набор времен релаксации для изобарно-изотермического ( $\tau_{pT}$ ) и изохорно-изотермического ( $\tau_{VT}$ ) релаксационных превращений:

$$\frac{1}{\tau_{pT}} = -\frac{L}{T} \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_p, \quad \frac{1}{\tau_{VT}} = -\frac{L}{T} \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_V.$$

Следовательно, в терминах этих величин окончательная форма дифференциального уравнения состояния релаксирующей термодинамической системы имеет вид

$$\dot{V} + \frac{V - V_0}{\tau_{pT}} + \gamma V_0 \dot{p} + \gamma V_0 \frac{p - p_0}{\tau_{VT}} = 0,$$

где  $\gamma \equiv -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_\xi$  — коэффициент изотермической сжимаемости среды при  $\xi = \text{const}$ .

Это уравнение позволяет установить при известной зависимости  $p(t)$  закономерность изменения во времени объема  $V(t)$ . В частности, если  $p = \text{const} = p_0$ , то объем системы редактирует по закону  $V - V_0 = c_1 e^{-t/\tau_{pT}}$ ; при  $V = V_0 = \text{const}$  аналогичная закономерность соответствует релаксации давления  $p - p_0 = c_2 e^{-t/\tau_{VT}}$ ; где  $c_1, c_2$  — константы.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** В упруго-деформированной среде наблюдаются интересные явления, связанные с убыванием напряжений и с ростом упругой деформации, — явления упругой релаксации и упругого последействия. Физическая интерпретация их связана с рассмотрением протекающей в упругой среде внутренней перестройки взаимного расположения частиц, оказавшихся в результате деформации в неравновесном состоянии [25].

**86.** Построить выражение производства энтропии и линейные законы Онзагера для изотропной термодинамической системы, содержащей релаксационные процессы, связанные с объемной вязкостью среды, и химические реакции.

**УКАЗАНИЕ.** Воспользоваться выражением (1.14) без учета теплопроводности, диффузии и в отсутствие внешних полей.

**87.** Провести анализ парамагнитной релаксации изотропного парамагнетика в постоянном магнитном поле, используя выражение производства энтропии в поляризующейся среде (1.14а). Считать, что влияние вязких эффектов, тепло- и массопереноса несущественно.

**РЕШЕНИЕ.** Баланс энтропии и линейный закон Онзагера в этом случае имеют вид

$$\theta = -\frac{1}{T} d_t \mathbf{M} \cdot (\mathbf{B}_0 - \mathbf{B}) \geqslant 0,$$

$$d_t \mathbf{M} = -\frac{L}{T} (\mathbf{B}_0 - \mathbf{B}) = -\frac{L(\chi + 1)}{T\chi} (\mathbf{M} - \chi \mathbf{B}),$$

где  $\mathbf{M}$  — намагниченность;  $\mathbf{B}_0, \mathbf{B}$  — равновесная и неравновесная индукции магнитного поля в веществе;  $L$  — феноменологический коэффициент;  $\chi$  — магнитная восприимчивость.

Если поле, действующее на систему, постоянно ( $\mathbf{B} = \text{const}$ ), то, интегрируя, легко найти закон изменения намагниченности во времени  $t$ :

$$\mathbf{M}(t) = \frac{\chi}{1 + \chi} \mathbf{B} (1 - e^{-t/\tau}), \quad \mathbf{M}(0) = 0,$$

где  $\tau \equiv \chi T / (\chi + 1)L$  — время релаксации.

Для процессов, характерные времена которых значительно превышают времена релаксации, справедливо

$$M = \frac{\chi}{1 + \chi} B, \quad M = \chi H, \quad B = (1 + \chi)H,$$

где  $H$  — напряженность магнитного поля.

**88.** Провести анализ явления диэлектрической релаксации диэлектрика в постоянном электрическом поле, используя производство энтропии в виде (1.14а) без учета вязких эффектов и тепло- массопереноса.

*Ответ.*  $P(t) = \varkappa E(1 - e^{-t/\tau})$ ,  $P(0) = 0$ ,  $\tau \equiv \varkappa TL$ , где  $\varkappa$  — электрическая восприимчивость;  $P(t)$  — электрическая поляризация;  $E$  — напряженность электрического поля.

**89.** Используя условия задачи 87, определить обобщенную магнитную восприимчивость явления парамагнитной релаксации при действии на систему переменного магнитного поля  $B(t)$ .

**УКАЗАНИЕ.** Применить к линейному закону Онзагера для парамагнитной релаксации фурье-преобразование. Так, если  $f(t) = M(t)$  (или  $B(t)$ ), то

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{f}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega,$$

$$\bar{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) e^{i\omega t} dt.$$

Уравнение Онзагера в фурье-образах  $\bar{M}(\omega)$ ,  $\bar{B}(\omega)$  разрешить относительно  $\bar{M}(\omega)$  в виде  $\bar{M}(\omega) = \chi_1(\omega) \bar{B}(\omega)$ , где  $\chi_1(\omega)$  — обобщенная магнитная восприимчивость парамагнетика.

*Ответ.*

$$\chi_1(\omega) = \frac{\chi}{1 + \chi} \frac{1}{1 - i\omega\tau} = \frac{\chi}{1 + \chi} \left( \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} + i \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right),$$

$$\tau \equiv \frac{\chi T}{(1 + \chi)L}, \quad \chi_1(\omega \rightarrow 0) \rightarrow \frac{\chi}{1 + \chi},$$

$$\chi_1(\omega \rightarrow \infty) \rightarrow \frac{\chi}{1 + \chi} \frac{i}{\omega\tau}.$$

**90.** Используя положения линейной термодинамики, выяснить влияние внешнего магнитного поля  $H^e$ , изменяющегося с частотой  $\omega$ , и внешнего давления  $p$  на процесс протекания химической реакции в изотропной среде. Считать, что эффекты теплопроводности и вязкости несущественны, система изотермична, а удельная намагниченность  $m_1$  и удельный объем среды  $v$  при постоянных  $p = p_0$ ,  $H^e = H_0^e$  связаны известной зависимостью вида  $m_1 = \alpha v$ , где  $\alpha = \varphi(H_0^e, p_0)$ .

**РЕШЕНИЕ.** Для рассматриваемой системы справедливы следующие уравнения:

$$Td_t s = d_t u + pd_t v - Ad_t \xi - H^e d_t m_1,$$

$$\rho_0 \partial_t u = -p_0 \rho_0 \partial_t v,$$

$$d_t \xi = \frac{L}{T} A = \beta A,$$

$$m_1 = \alpha v,$$

где  $A$  — сродство химической реакции;  $\rho_0$  — плотность среды в равновесии;  $\xi$  — степень завершенности химической реакции.

Поскольку поведение системы характеризуется набором из семи величин:  $p, A, H^e, v, s, \xi, m_1$ , то приведенную систему уравнений необходимо дополнить тремя уравнениями состояния в виде рядов Тейло-

ра, выбрав в качестве независимых переменных  $v, \xi, m_1, s$ :

$$p - p_0 = \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\xi, s, m_1} (v - v_0) + \left( \frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{v, m_1, s} (\xi - \xi_0) +$$

$$+ \left( \frac{\partial p}{\partial m_1} \right)_{\xi, v, s} (m_1 - m_{10}) + \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_{\xi, v, m_1} (s - s_0),$$

$$A = \left( \frac{\partial A}{\partial v} \right)_{\xi, s, m_1} (v - v_0) + \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{v, m_1, s} (\xi - \xi_0) +$$

$$+ \left( \frac{\partial A}{\partial m_1} \right)_{\xi, v, s} (m_1 - m_{10}) + \left( \frac{\partial A}{\partial s} \right)_{\xi, v, m_1} (s - s_0),$$

$$H^e - H_0^e = \left( \frac{\partial H^e}{\partial v} \right)_{\xi, s, m_1} (v - v_0) + \left( \frac{\partial H^e}{\partial \xi} \right)_{s, v, m_1} (\xi - \xi_0) +$$

$$+ \left( \frac{\partial H^e}{\partial m_1} \right)_{\xi, v, s} (m_1 - m_{10}) + \left( \frac{\partial H^e}{\partial s} \right)_{\xi, v, m_1} (s - s_0).$$

Коэффициенты в этих уравнениях состояния связаны соотношениями Максвелла, среди которых отметим лишь те, которые отражают влияние внешних полей на параметры химической реакции:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial v} \right)_{\xi, s, m_1} = - \left( \frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{s, v, m_1}, \quad \left( \frac{\partial A}{\partial m_1} \right)_{s, \xi, v} = - \left( \frac{\partial H^e}{\partial \xi} \right)_{s, v, m_1}.$$

Используя фурье-преобразование, перейдем от приведенной системы уравнений к системе алгебраических уравнений для фурье-образов:

$$T_0 \bar{s} = \bar{u} + p_0 \bar{v} + H_0^e \bar{m}_1,$$

$$\rho_0 \bar{u} = -p_0 \rho_0 \bar{v},$$

$$i\omega \bar{\xi} = \beta \bar{A}, \quad \beta \equiv L/T_0,$$

$$\bar{M} = \alpha \bar{v}, \quad \alpha \equiv \varphi(H_0^e, p_0),$$

$$\bar{p} = \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\xi, s, m_1} \bar{v} + \left( \frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{v, m_1, s} \bar{\xi} + \left( \frac{\partial p}{\partial m_1} \right)_{s, \xi, v} \bar{m}_1 + \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_{v, m_1, \xi} \bar{s},$$

$$\bar{A} = \left( \frac{\partial A}{\partial v} \right)_{\xi, s, m_1} \bar{v} + \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{s, v, m_1} \bar{\xi} + \left( \frac{\partial A}{\partial m_1} \right)_{s, \xi, v} \bar{m}_1 + \left( \frac{\partial A}{\partial s} \right)_{v, m_1, \xi} \bar{s},$$

$$\bar{H}^e = \left( \frac{\partial H^e}{\partial v} \right)_{\xi, s, m_1} \bar{v} + \left( \frac{\partial H^e}{\partial \xi} \right)_{s, v, m_1} \bar{\xi} + \left( \frac{\partial H^e}{\partial m_1} \right)_{s, \xi, v} \bar{m}_1 + \left( \frac{\partial H^e}{\partial s} \right)_{v, m_1, \xi} \bar{s}.$$

Из этой системы уравнений можно найти величины  $p, \bar{A}, \bar{\xi}$  как линейные функции  $\bar{v}$ :  $\bar{p} = K_p(\omega)\bar{v}$ ,

$$\bar{A} = K_A(\omega)\bar{v}, \quad \bar{\xi} = K_\xi(\omega)\bar{v},$$

где  $K_p, K_A, K_\xi$  — обобщенные восприимчивости. Так, из совместного рассмотрения третьего, четвертого и шестого уравнений системы в сравнении с  $\bar{A} = K_A(\omega)\bar{v}$  при  $\bar{s} = 0$  легко найти восприимчивость

$$K_A(\omega) = \left( \frac{\partial p}{\partial \xi} + \alpha \frac{\partial H^e}{\partial \xi} \right)_{s, m_1, v} \frac{i\omega\tau}{1 - i\omega\tau},$$

где использованы приведенные соотношения Максвелла и время релаксации  $\tau = -(\partial \xi / \partial A)_{s, m_1, v} \beta^{-1}$ . Последнее следует из решения уравнения химической реакции

$$d_t \xi = \beta \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{s, v, m_1} (\xi - \xi_0) = -\tau^{-1}(\xi - \xi_0).$$

Аналогично можно найти

$$K_\xi(\omega) = \left( \frac{\partial p}{\partial \xi} + \alpha \frac{\partial H^e}{\partial \xi} \right)_{s, v, m_1} \left( \frac{\partial \xi}{\partial A} \right)_{s, v, m_1} \frac{1}{1 - i\omega\tau}.$$

При  $\omega\tau \ll 1$  имеем  $K_A(\omega) \rightarrow 0, K_\xi(\omega) \rightarrow \text{const}$ . При  $\omega\tau \gg 1$  имеем  $K_A(\omega) \rightarrow \text{const}', K_\xi(\omega) \rightarrow 0$ .

Таким образом, восприимчивости  $K_A(\omega), K_\xi(\omega)$  отражают характер влияния внешних полей на параметры химической реакции  $A, \xi$ .

**91.** Установить термодинамические соотношения между каждыми двумя восприимчивостями из набора восприимчивостей  $K_A(\omega), K_p(\omega), K_\xi(\omega)$ , найденных в решении задачи 90.

### Вязкое и пластическое течение жидких и твердых сред

**92.** Рассмотреть изотропную непрерывную систему, в которой осуществляется единственный необратимый процесс — вязкое течение среды. Записать, используя выражение для производства энтропии (1.14) (см. ответ к задаче 25), линейные законы Онзагера в отсутствие внешних полей и тепло- массопереноса. Для этих условий построить уравнение движения вязкой среды.

**Решение.** В условиях изотропной среды все феноменологические коэффициенты в линейных законах Онзагера являются скалярами, и, следовательно, используя (1.14) (см. также решение задачи 6), можно записать

$$q = -L_{vv} \nabla \cdot v = -\eta_v \nabla \cdot v,$$

$$\Phi^a = -L_{aa}((\nabla v)^a - 2\omega_a) = -\eta_a((\nabla v)^a - 2\omega_a),$$

$$\Phi^s = -L_{ss}(\nabla v)^s = -2\eta(\nabla v)^s,$$

где  $\eta_v, \eta, \eta_a$  — коэффициенты объемной, сдвиговой и «вращательной» вязкости, положительно определенные. Подставляя эти законы в уравнение баланса импульса

$$\rho d_t v = -\nabla p - \nabla q - \nabla \cdot \Phi^a - \nabla \cdot \Phi^s,$$

легко найти уравнение движения вязкой жидкости при постоянных коэффициентах вязкости (уравнение Навье — Стокса)

$$\begin{aligned} \rho d_t v &= -\nabla p + \eta \nabla^2 v + \\ &+ \left( \eta_v + \frac{1}{3}\eta \right) \nabla \nabla \cdot v + \eta_a [\nabla(2\omega_a - [\nabla v])]. \end{aligned}$$

**93.** Построить линейные законы Онзагера для вязкого течения изотропной жидкости в магнитном поле, пренебрегая антисимметричной частью тензора давления ( $\Phi^a = 0$ ).

**Ответ.** Если направление магнитного поля  $B$  совпадает с осью  $x$ , то система линейных уравнений Онзагера, описывающих вязкое те-

чение жидкости в магнитном поле, имеет вид

$$\begin{aligned}\Phi_{xx}^s &= -2\eta_1(\nabla \mathbf{v})_{xx}^s - 2\xi \nabla \cdot \mathbf{v}, \\ \Phi_{yy}^s &= -2\eta_2(\nabla \mathbf{v})_{yy}^s - 2(\eta_1 - \eta_2)(\nabla \mathbf{v})_{zz}^s - 2\eta_4(\nabla \mathbf{v})_{yz}^s + \xi \nabla \cdot \mathbf{v}, \\ \Phi_{zz}^s &= -2(\eta_1 - \eta_2)(\nabla \mathbf{v})_{yy}^s - 2\eta_2(\nabla \mathbf{v})_{zz}^s - 2\eta_4(\nabla \mathbf{v})_{yz}^s + \xi \nabla \cdot \mathbf{v}, \\ \Phi_{yz}^s &= \eta_4((\nabla \mathbf{v})_{yy}^s - (\nabla \mathbf{v})_{zz}^s) - 2(2\eta_2 - \eta_1)(\nabla \mathbf{v})_{yz}^s, \\ \Phi_{zx}^s &= -2\eta_3(\nabla \mathbf{v})_{zx}^s - 2\eta_5(\nabla \mathbf{v})_{xy}^s, \\ \Phi_{xy}^s &= 2\eta_5(\nabla \mathbf{v})_{zx}^s - 2\eta_3(\nabla \mathbf{v})_{xy}^s, \\ q &= -2\xi(\nabla \mathbf{v})_{xx}^s - \eta_v \nabla \cdot \mathbf{v} + \xi((\nabla \mathbf{v})_{yy}^s + (\nabla \mathbf{v})_{zz}^s),\end{aligned}$$

где  $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4, \eta_5$  — коэффициенты сдвиговой вязкости, причем первые три являются четными, а остальные — нечетными функциями магнитного поля.

В отсутствие поля ( $\mathbf{B} = 0$ )  $\eta_4 = \eta_5 = \xi = 0$  и для изотропной среды существенны лишь два коэффициента вязкости  $\eta_v$ ,  $\eta = \eta_1 = \eta_2 = \eta_3$  (см. задачу 92).

**94.** Найти уравнение движения вязкой жидкости, отвечающее состоянию системы с минимальным производством энтропии. Показать, что это состояние устойчиво. Другие (кроме вязкости) диссипативные эффекты считать несущественными.

**РЕШЕНИЕ.** Диссипативная функция системы с вязким течением среды есть

$$\psi = -\mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} = L \nabla \mathbf{v} : \nabla \mathbf{v} \geq 0,$$

где  $\mathbf{P}, \nabla \mathbf{v}$  — тензоры давления и градиента скоростей в потоке;  $L > 0$  — феноменологический коэффициент. Полная диссипация в системе с объемом  $V$  равна

$$\int_V \psi dV = L \int_V \nabla \mathbf{v} : \nabla \mathbf{v} dV \geq 0, \quad L = \text{const.}$$

Принцип Пригожина соответствует вариационному условию

$$\delta \int_V \psi dV = \delta \int_V L \nabla v : \nabla v dV = 0.$$

Это условие эквивалентно уравнению Лагранжа — Эйлера

$$\nabla \cdot \nabla v = \nabla^2 v = 0.$$

Соответствие этого уравнения стационарному состоянию системы легко показать, используя уравнение баланса импульса (1.4) без учета внешних сил ( $\mathbf{F} = 0$ )

$$\rho d_t v = -\nabla \cdot \mathbf{P}$$

и дивергенцию от закона Онзагера  $\nabla \cdot \mathbf{P} = -L \nabla \cdot \nabla v$ . Сравнивая, можно видеть, что условие стационарности  $d_t v$  эквивалентно  $\nabla \cdot \nabla v = 0$ .

Покажем, что состояние с минимальной диссипацией при заданных граничных условиях устойчиво. Для этого дифференцируем полную диссипацию в системе по времени:

$$\begin{aligned} d_t \int_V \psi dV &= 2L \int_V \nabla v : \nabla (d_t v) dV = \\ &= -2L \int_V (d_t v \cdot \nabla \cdot \nabla v) dV = \\ &= -2\rho \int_V (d_t v \cdot d_t v) dV \leqslant 0. \end{aligned}$$

Этот результат показывает, что в процессе эволюции системы к стационарному состоянию полная функция диссипации системы убывает, пока система не достигнет стационарного состояния, определяемого граничными условиями, т.е. состояние с минимумом функции  $\psi$  устойчиво.

**95.** Вывести нестационарное уравнение движения вязкой жидкости (уравнение Навье — Стокса), используя интегральный вариационный принцип Дъярмати (2.29). Влиянием внешних полей пренебречь.

*Ответ.* См. решение задачи 92.

**96.** Построить баланс энтропии для элемента объема термодинамической системы, содержащей различные необратимые процессы — вязкую диссипацию механической энергии, перенос энергии и массы, перенос элементарных сдвигов (дислокаций) тела.

**Указание.** Использовать соотношение Гиббса в форме

$$d_t s = \frac{1}{T} d_t u - \frac{p}{T} d_t v - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k}{T} d_t c_k - \frac{\mu_D}{T} d_t \rho_D$$

и уравнение непрерывности

$$\partial_t (b \rho_D) = -\nabla \cdot (b \rho_D \mathbf{v}_D), \quad \mathbf{J}_D = b \rho_D \mathbf{v}_D,$$

где  $\mu_D$  — химический потенциал области с распределенными дислокациями;  $b$  — модуль вектора Бюргерса;  $\rho_D$  — суммарная плотность дислокаций;  $\mathbf{v}_D$  — скорость движения дислокации.

*Ответ.*

$$\begin{aligned} J_s &= \frac{J_Q}{T} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k}{T} J_k - \frac{J_D}{T} \geq 0, \\ \theta &= J_Q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^n J_k \cdot \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right) - \\ &\quad - \frac{1}{T} \boldsymbol{\Phi} : \nabla \mathbf{v} - \mathbf{J}_D \cdot \nabla \left( \frac{\mu_D}{T} \right) \geq 0. \end{aligned}$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Набор явлений, обсуждавшийся в этой задаче, характерен для системы, подвергнутой пластической деформации. Как известно, последняя инициирует в твердом теле целый спектр необратимых процессов — это рассеяние механической энергии в форме вязкой диссипации и за счет зарождения и роста трещин, перенос энергии и массы, движение дефектов строения. Каждый из этих процессов имеет характерное время релаксации и вносит вклад в общее производство энтропии в системе, инициируемое необратимой деформацией.

**97.** Построить выражение производства энтропии и линейные законы Онзагера для проводящей термодинамической системы с дислокационным потоком (пластическое течение среды) и электрическим током (в поле электрического потенциала  $\varphi$ ). Использовать указание к задаче 96.

*Ответ.*

$$\theta = T^{-1} \mathbf{J}_e \cdot \mathbf{E} - \mathbf{J}_D \cdot \nabla \left( \frac{\mu_D}{T} \right) \geqslant 0,$$

$$\mathbf{J}_e = \frac{L_{ee}}{T} \mathbf{E} - L_{eD} \nabla \left( \frac{\mu_D}{T} \right),$$

$$\mathbf{J}_D = \frac{L_{D_e}}{T} \mathbf{E} - L_{DD} \nabla \left( \frac{\mu_D}{T} \right),$$

$$L_{De} = L_{eD}, \quad \mathbf{J}_e \equiv \mathbf{j}.$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Среди перекрестных эффектов, действующих в этой системе, наиболее примечателен так называемый электропластический эффект, заключающийся в возникновении дислокационного потока в кристаллическом теле под действием электрического поля. Этот эффект исследовался экспериментально в опытах по влиянию мощных импульсов электрического тока на пластическую деформацию металлов. Было обнаружено возрастание последней на десятки процентов в кристаллах Zn, Sn, Cd, In при плотностях тока  $\sim 10^3 A/\text{мм}^2$  [26]. Этот эффект может быть применен при прокатке трудно деформируемых металлов.

**98.** Сформулировать линейные законы Онзагера для термодинамической системы, содержащей процессы переноса тепла и вязкого и пластического (дислокационного) течения среды (см. задачу 96).

*Ответ.*

$$\mathbf{J}_Q = -L_{QQ} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - L_{QD} \nabla \left( \frac{\mu_D}{T} \right),$$

$$\mathbf{J}_D = -L_{DQ} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - L_{DD} \nabla \left( \frac{\mu_D}{T} \right),$$

$$\Phi = -LT^{-1} \nabla v, \quad L_{QD} = L_{DQ}.$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Эффект термопластичности — один из обсуждаемых здесь перекрестных эффектов — состоит в возникновении дислокационного потока в кристаллическом теле под действием теплового потока. Этот эффект легко наблюдать в экспериментах по выращиванию кристаллов из расплава. В этом случае с ним связан ряд следствий, в частности, появление остаточной кривизны в пластинчатых кристаллах, остаточных напряжений, от уровня которых зачастую зависит возможность получения или применения кристаллов либо необходимость их последующей обработки. Одновременно, если приняты условия, предупреждающие термопластический эффект, то возможно выращивание бездислокационных металлических кристаллов или кристаллов с контролируемой дислокационной структурой [27, 28].

**99.** Провести анализ термопластических эффектов и найти распределение остаточных напряжений (см. примечание к данной задаче) в изотропном пластинчатом кристалле, растущем из расплава в следующих геометрических, тепловых и механических условиях: 1) по-перечный (вдоль оси  $x$ ) размер  $l$  кристалла остается малым в сравнении с продольными (вдоль осей  $y, z$ ) размерами; 2) рост кристалла развивается вдоль оси  $x$ , и текущий его размер по этой оси отмечается координатой  $\xi \leq l$  границы раздела фаз; 3) пластическое течение в кристалле возможно только в плоскости фазовой границы, температура  $T_0$  которой постоянна; 4) напряжение сдвига  $\sigma_s(T)$  кристалла есть функция температуры, обращающаяся в нуль при  $T = T_0$ ; 5) кристалл предохранен от изгиба.

**РЕШЕНИЕ.** Первое условие задачи позволяет пренебречь нормальной (вдоль оси  $x$ ) компонентой  $\sigma_{xx}$  тензора напряжений, а две другие (вдоль осей  $y, z$ ) компоненты считать одинаковыми,  $\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma(x, t)$ . При этом, как следует из закона Гука

$$E\varepsilon_{xx} = \sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz}) + \alpha TE,$$

$$E\varepsilon_{yy} = \sigma_{yy} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz}) + \alpha TE,$$

$$E\varepsilon_{zz} = \sigma_{zz} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) + \alpha TE,$$

соответствующие компоненты тензора деформации суть  $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon(x, t)$ ,  $\varepsilon_{xx} = \{2\nu\varepsilon(x, t) + (1 + \nu)\alpha T\}(1 - \nu)^{-1}$ , где  $\nu, \alpha$  — коэффициенты Пуассона и теплового расширения;  $E$  — модуль продольной упругости. Сам закон Гука, с учетом принятых допущений относительно компонент тензора напряжений, в представлении динамических переменных  $\dot{\varepsilon}(x, t), \dot{\sigma}(x, t)$  принимает вид

$$\dot{\sigma}(x, t) = E_1 \dot{\varepsilon}(x, t) - \alpha E_1 \dot{T}(x, t), \quad E_1 = E/(1 - \nu).$$

Далее, обращаясь к распределению напряжений в поперечном сечении пластинчатого кристалла, отметим, что оно должно удовлетворять условию равновесия  $\int_0^\xi \sigma(x, t) dx = 0$ . Дифференцируем его по времени:

$$\int_0^\xi \dot{\sigma}(x, t) dx + \sigma(\xi) \dot{\xi} = 0.$$

Подставляя сюда закон Гука и учитывая условие задачи  $\sigma_s(T_0) = \sigma(\xi) = 0$ , легко найти новую форму условия равновесия:

$$\int_0^\xi \{\dot{\varepsilon}(x, t) - \alpha \dot{T}(x, t)\} dx = 0.$$

В отношении величины  $\dot{\varepsilon}(x, t)$  необходимо сделать дополнительные замечания. Дело в том, что скорости перемещений материальных точек кристалла при деформации должны быть совместны; для этого величину  $\dot{\varepsilon}(x, t)$  необходимо подчинить условию совместности скоростей деформаций (см., например, [33]), принимающему в случае деформации пластины вид  $d^2\dot{\varepsilon}(x, t)/dx^2 = 0$ . Интегрируя это условие, находим  $\dot{\varepsilon}(x, t) = a(t) + b(t)x$ , где  $a(t), b(t)$  — константы интегрирования. Однако по условию задачи кристалл предохранен от изгиба, и поэтому продольная скорость деформации не должна зависеть от поперечной координаты  $x$ , т.е.  $b(t) = 0$ . С учетом этого обстоятельства из условия равновесия легко найти величину  $\dot{\varepsilon}(t)$  продольной скорости

деформации:

$$\dot{\varepsilon}(t) = a(t) = \frac{1}{\xi(t)} \int_0^{\xi(t)} \alpha \dot{T}(x, t) dx.$$

Что касается напряжений, то они могут возникать в любой материальной точке системы только начиная с момента  $\tau$  присоединения ее к фазовой границе, т.е.  $\sigma(x, t) = \int_{\tau}^t \dot{\sigma}(x, t') dt'$  при  $t \geq \tau$ . Подставляя в это соотношение закон Гука и учитывая результат  $\dot{\varepsilon} = a(t)$ , приходим к распределению суммарных (термоупругих и остаточных) напряжений в растущем кристалле:

$$\frac{\sigma(x, t)}{E_1} = \alpha T_0 - \alpha T(x, t) + \int_{\tau}^t a(t') dt'.$$

Распределение остаточных напряжений следует из этого решения при  $t \rightarrow \infty$ .

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Под остаточными напряжениями понимаются напряжения, обусловленные прошедшей неоднородной пластической деформацией и остающиеся в твердых телах после снятия внешней нагрузки, в данном случае после выравнивания температур в сечении кристалла. Рассмотренная модель механического поведения растущего кристалла была предложена Хироне [29] и Инденбомом [27]. Она применима в условиях высоких скоростей кристаллизации металлов, в особенности тугоплавких.

**100.** Используя решение задачи 99, вычислить суммарные и остаточные напряжения в пластинчатом кристалле толщиной  $l$ . Для этого принять в качестве температурного поля, определяющего тепловой поток в растущем кристалле, решение однофазной задачи Стефана [29, 28]

$$T(p, \frac{x}{\xi}) = T_c + \frac{Q}{\kappa} \sqrt{\pi} p e^{p^2} \operatorname{erf} \left( p \frac{x}{\xi} \right),$$

$$\xi = p \sqrt{4at}, \quad p = \frac{\beta}{\sqrt{a}},$$

где  $Q$  — теплота кристаллизации;  $\varkappa$  — теплоемкость;  $a$  — температуропроводность;  $\beta$  — кинетический коэффициент;  $T_c$  — температура на охлаждаемой поверхности кристалла.

*Ответ.* Суммарные напряжения

$$\frac{\sigma\left(p, \frac{x}{\xi}\right)}{\sigma^T} = \sqrt{\pi} p e^{p^2} \left\{ \operatorname{erf}(p) - \operatorname{erf}\left(p \frac{x}{\xi}\right) \right\} + (e^{p^2} - 1) \ln \frac{x}{\xi}.$$

Остаточные напряжения

$$\frac{\sigma^o\left(p, \frac{x}{l}\right)}{\sigma^T} = (e^{p^2} - 1) \left(1 + \ln \frac{x}{l}\right).$$

Здесь  $\sigma^T \equiv E\alpha Q/\varkappa(1-\nu)$ ;  $E$  — модуль продольной упругости;  $\nu, \alpha$  — коэффициенты Пуассона и теплового расширения.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** В приведенном решении для  $\sigma^o(p, x/l)$  интересно отметить следующее обстоятельство. Можно видеть, что максимальные остаточные напряжения  $\sigma_m^o$  возникают в кристалле при координате  $(x/l) = 1$  и, следовательно,  $p^2 = \ln(1 + \sigma_m^o/\sigma^T)$ . Поскольку комплекс  $\sigma^T$  по порядку величины совпадает с теоретической прочностью кристалла на отрыв, то предположение  $\sigma_m^o = \sigma^T$ , рассматривающее разрушение твердого тела как термодинамический фазовый переход, ограничивает параметр роста кристалла сверху,  $p^2 < \ln 2$ .

**101.** Построить уравнение Онзагера для изотропного вязкоупругого тела, используя принцип максимальной скорости порождения энтропии Циглера (2.28). Условия деформации считать изотермическими.

**РЕШЕНИЕ.** Представим полный тензор напряжений  $\sigma_{\alpha\beta}$  в виде суммы упругой  $\sigma_{\alpha\beta}^E$  и вязкой  $\sigma_{\alpha\beta}^v$  составляющих:  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^E + \sigma_{\alpha\beta}^v$ ; тогда диссипативная функция системы и потенциал рассеяния в представлении потоков суть

$$\psi = \sigma_{\alpha\beta}^v \dot{\varepsilon}_{\alpha\beta} \geq 0, \quad \Phi^* \equiv \Phi^*(\varepsilon, \varepsilon) \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3).$$

Применяя вариационный принцип Циглера

$$\delta\{\psi - \lambda'(2\Phi^* - \psi)\} = 0$$

при варьировании по потокам ( $\dot{\varepsilon}_{\alpha\beta}$  — скорость сдвига), легко найти общий вид определяющего уравнения вязкой деформации среды:

$$\sigma_{\alpha\beta}^v = 2 \left( \frac{\partial \Phi^*}{\partial \dot{\varepsilon}_{\gamma\delta}} \dot{\varepsilon}_{\gamma\delta} \right)^{-1} \Phi^* \frac{\partial \Phi^*}{\partial \dot{\varepsilon}_{\alpha\beta}} \quad (\alpha, \beta, \gamma, \delta \equiv 1, 2, 3),$$

Для обратимой части деформации

$$\sigma_{\alpha\beta}^E = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon_{\gamma\delta} \quad (\alpha, \beta, \gamma, \delta \equiv 1, 2, 3),$$

где  $U = (1/2)C_{\alpha\beta\gamma\delta}\varepsilon_{\alpha\beta}\varepsilon_{\gamma\delta}$  — упругий потенциал на единицу объема среды, определяемый в предположении малых деформаций  $\varepsilon_{\alpha\beta}$ ;  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$  — тензор упругих констант.

Если скорости деформации  $\dot{\varepsilon}_{\alpha\beta}$  малы, то потенциалы рассеяния есть квадратичная форма  $\Phi^* = 0.5L_{\alpha\beta\gamma\delta}\dot{\varepsilon}_{\alpha\beta}\dot{\varepsilon}_{\gamma\delta}$ . Подставляя его в общее уравнение вязкой деформации, находим

$$\sigma_{\alpha\beta}^v = L_{\alpha\beta\gamma\delta}\dot{\varepsilon}_{\gamma\delta} \quad (\alpha, \beta, \gamma, \delta \equiv 1, 2, 3),$$

и, следовательно, феноменологический закон Онзагера для вязкоупругой деформации среды есть

$$\sigma_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta}\varepsilon_{\gamma\delta} + L_{\alpha\beta\gamma\delta}\dot{\varepsilon}_{\gamma\delta} \quad (\alpha, \beta, \gamma, \delta \equiv 1, 2, 3),$$

В случае малых деформаций и скоростей деформаций изотропной среды число независимых упругих констант равно двум ( $\lambda, \mu$  — постоянные Ламэ), и, следовательно,

$$U \equiv \left( \frac{1}{2}\lambda + \mu \right) J_1^2 + 2\mu J_2,$$

где  $J_1, J_2$  — инварианты деформации первого и второго порядка:

$$J_1 \equiv \varepsilon_{\delta\delta} \quad (\delta \equiv 1, 2, 3),$$

$$J_2 \equiv \frac{1}{2}(\varepsilon_{\alpha\beta}\varepsilon_{\alpha\beta} - \varepsilon_{\delta\delta}^2) \quad (\alpha, \beta, \delta \equiv 1, 2, 3),$$

Аналогично, для вязких констант  $\kappa, \eta$

$$\psi = \left( \frac{1}{2}\kappa + \eta \right) J_1^2 + 2\eta J_2,$$

$$J_1 \equiv \dot{\varepsilon}_{\delta\delta}, \quad J_2 = \frac{1}{2}(\dot{\varepsilon}_{\alpha\beta}\dot{\varepsilon}_{\alpha\beta} - \dot{\varepsilon}_{\delta\delta}^2) \quad (\alpha, \beta, \delta \equiv 1, 2, 3).$$

В результате феноменологический закон вязкоупругой деформации сводится к уравнению

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= \lambda\varepsilon_{\delta\delta}U_{\alpha\beta} + 2\mu\varepsilon_{\alpha\beta} + \kappa\dot{\varepsilon}_{\delta\delta}U_{\alpha\beta} + 2\eta\dot{\varepsilon}_{\alpha\beta} \\ &\quad (\alpha, \beta, \delta \equiv 1, 2, 3). \end{aligned}$$

где  $U_{\alpha\beta}$  — единичный тензор.

---

## ГЛАВА 3

# Нелинейная термодинамика

Известно, что состояния макроскопических систем, удаленных от термодинамического равновесия, не подчиняются описанию средствами линейной термодинамики, формализм которой справедлив лишь вблизи равновесных состояний. Исследование таких систем, направленное на установление зависимости между скоростью протекания необратимых процессов и термодинамическими силами в широкой кинетической области существования, составляет предмет нелинейной термодинамики необратимых процессов. Конкретными объектами ее приложений являются химические реакции, явления в высокоинтенсивных процессах переноса, и биологические системы.

Развитие аппарата нелинейной термодинамики идет по пути создания вариационных принципов, обобщающих принципы линейной теории на нелинейную область [9, 10] или рассматривающих новые вариационные формы [8, 11, 12]. В этой связи к настоящему времени наибольшее значение имеют принципы Био и Циглера и нелинейная и термодинамическая теория Гланцдорфа—Пригожина, в которой дана вариационная формулировка нелинейных процессов на основе аппарата локальных потенциалов, являющихся выражением универсального критерия эволюции систем [12]. Поскольку принципы Био и Циглера, справедливые и для линейных и для нелинейных процессов, уже обсуждались ранее (гл. 2, §2), то здесь в необходимом объеме приводится только обзор положений теории Гланцдорфа-Пригожина. Последняя возникла как обобщение принципа минимального производства энтропии на нелинейные процессы. Как оказалось, для описания систем, удаленных от состояния термодинамического равновесия, определяющую роль играет не производство энтропии, а скорость его изменения, названная производством избыточной энтропии. Так, если полное

производство энтропии в системе

$$\Sigma = \int_V \theta dV = \int_V \sum_{k=1}^m J_k X_k \geq 0 \quad (3.1)$$

дифференцировать по времени, то можно разделить производство избыточной энтропии на два слагаемых:

$$\begin{aligned} \partial_t \int_V \theta dV &= \int_V \sum_{k=1}^m J_k \partial_t X_k dV + \int_V \sum_{k=1}^m X_k \partial_t J_k dV = \\ &= \int_V \frac{\partial_X \theta}{\partial t} dV + \int_V \frac{\partial_J \theta}{\partial t} dV = \frac{\partial_X \Sigma}{\partial t} + \frac{\partial_J \Sigma}{\partial t}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\partial_X \theta = \sum_{k=1}^m J_k \partial X_k, \quad \partial_J \theta = \sum_{k=1}^m X_k \partial J_k,$$

где первое слагаемое дает вклад, обусловленный изменением термодинамических сил, а второе — изменением потоков. Относительно первого из этих слагаемых в теории Гланцдорфа—Пригожина доказывается утверждение, по которому производство избыточной энтропии, связанное с изменением термодинамических сил, стремится к минимуму в системе с фиксированными граничными условиями

$$\frac{\partial_X \Sigma}{\partial t} = \int_V \sum_{k=1}^m J_k \partial_t X_k dV \leq 0. \quad (3.3)$$

Знак равенства здесь относится к стационарному состоянию системы.

Это утверждение, содержащее как частный случай принцип минимального производства энтропии, называется в теории Гланцдорфа—Пригожина универсальным критерием эволюции систем. Его формулировка не требует каких-либо предположений о характере связей между потоками и силами, но опирается на гипотезу локального равновесия.

При наличии в системах конвективных переносов стационарное состояние в равной мере определяется условиями и термодинамической и механической устойчивости. Поэтому критерий (3.3), отражающий лишь первое условие, необходимо дополнить путем введения в

формализм теории гидродинамических эффектов. Это достигается в результате замены локальной энтропии  $s$  функцией  $s - 0.5T^{-1}\mathbf{v}^2$ , где  $\mathbf{v}$  — вектор скорости течения, и переходом к новой форме критерия эволюции:

$$\frac{\partial_X \Theta'}{\partial t} = \int_V \frac{\partial_X \theta'}{\partial t} dV = \int_V \left( \frac{\partial_X \theta}{\partial t} - \frac{\rho}{T} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \cdot \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \right) dV \leqslant 0. \quad (3.4)$$

Учет гидродинамических эффектов, как было показано в [12], приводит к существованию реальных условий, при которых нарушается устойчивость стационарного состояния и малые флуктуации скорости  $\mathbf{v}$  переводят систему в новое стационарное состояние, характеризующееся наличием пространственных структур. Примером последних являются ячейки Бенара в конвективных потоках неравномерно нагретого слоя жидкости. Одновременно, как оказалось, существуют условия, при которых возможно возникновение временных структур, представляющих собой упорядочение процессов во времени. Таким примером являются периодические или квазипериодические режимы течения химических реакций.

Далее, используя выражение для производства энтропии (1.14), построим конкретный вид критерия эволюции (3.4) для  $n$ -компонентной системы, в которой происходят процессы тепло- и массопереноса, релаксации и вязкого течения среды при отсутствии внешних силовых полей и поляризации вещества. Подставляя (1.14) в (3.4), после преобразования можно найти

$$\begin{aligned} \frac{\partial_X \Theta'}{\partial t} &= \int_V \frac{\partial_X \theta'}{\partial t} dV = \\ &= \int_V \left\{ \nabla \cdot \left[ -\mathbf{J}'_Q \cdot \partial_t \frac{1}{T} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}'_k \cdot \partial_t \left( \frac{\mu_k}{T} \right) + \frac{1}{T} \mathbf{P} \cdot \partial_t \mathbf{v} \right] + \right. \\ &\quad + \left[ \mathbf{J}'_Q + \left( \mathbf{P} + \rho \frac{\mathbf{v}^2}{2} \mathbf{U} \right) \cdot \mathbf{v} \right] \cdot \partial_t \left( \nabla \frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}'_k \cdot \partial_t \left( \nabla \frac{\mu_k}{T} \right) - \\ &\quad - \sum_{j=1}^l \dot{\xi}_j \partial_t \left( \frac{A_j}{T} \right) - (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbf{P}) : \partial_t \left( \nabla \frac{\mathbf{v}}{T} \right) + \mathbf{v} \cdot \nabla \left( \partial_t \frac{\rho \mathbf{v}^2}{2T} \right) \Big\} dV \leqslant 0, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где  $J'_Q \equiv \rho uv + J_Q$ ,  $J'_k \equiv \rho_k v + J_k$ .

Отсутствие свойств полного дифференциала у формы  $\partial_X \Theta$  требует при исследовании стационарных состояний систем отыскания таких условий, при которых форма  $\partial_X \Theta$  приобретает эти свойства. Подобные исследования привели Пригожина и Гланцдорфа к концепции локального потенциала. Последний является функционалом

$$\varphi \equiv \int_V \theta(f^0, f) dV$$

в пространстве двух множеств функций  $(f^0, f)$ , соответствующих осредненным стационарным решениям  $f^0$  уравнений переноса энергии, массы и импульса и отвечающих локальным значениям флюктуирующих величин. Здесь  $\theta(f^0, f)$  есть локальное производство энтропии, в котором некоторые функции заменены их стационарными значениями в смысле, отмеченном выше. В частности, если нелинейность системы обусловлена зависимостью физических свойств ее от термодинамических параметров, то локальный потенциал есть производство энтропии в представлении термодинамических сил, в котором феноменологические коэффициенты  $L_{ij}$  заменены их значениями  $L_{ij}^0$  в стационарном состоянии:

$$\varphi \equiv \int_V \theta dV = \int_V \sum_{i,j=1}^m L_{ij}^0 X_i X_j dV = \int_V \sum_{i=1}^m J_i^0 X_i dV.$$

Пригожиным и Гланцдорфом было показано, что скорость изменения локального потенциала вблизи стационарного состояния системы соответствует эволюционному критерию (3.3), (3.4) и определена полуотрицательно:

$$\partial_t \varphi \equiv \int_V \sum_{i=1}^m J_i^0 \partial_t X_i dV \leq 0.$$

Отсюда следует, что локальный потенциал убывает во времени по мере приближения системы к стационарному состоянию и достигает в этом состоянии минимального значения. Условие экстремума можно

записать в следующей вариационной форме, варьируя по флюктуирующими параметрам  $f$  системы:

$$\delta\{\varphi(f^0, f)\}_{f=f^0} = 0 \rightarrow \left. \frac{\partial \varphi}{\partial f} \right|_{f=f^0} = 0, \quad \delta f \neq 0. \quad (3.6)$$

Таким образом, реализация нелинейной теории Гланцдорфа—Пригожина состоит в установлении общего критерия эволюции рассматриваемой системы, построении локального потенциала и реализации экстремума его на множестве флюктуирующих величин  $f$  при заданных граничных условиях и дополнительных условиях  $f = f^0$ .

### 3.1. Критерий эволюции Гланцдорфа—Пригожина

**102.** Показать, что критерий Гланцдорфа—Пригожина приводит к принципу минимального производства энтропии (см. гл. 2, §2) в частном случае состояний систем, близких к равновесному.

**УКАЗАНИЕ.** Использовать линейные законы, условие постоянства феноменологических коэффициентов и соотношения взаимности Онзагера.

**103.** Доказать справедливость критерия Гланцдорфа—Пригожина для процесса теплопроводности в системе с фиксированными на границах температурами.

**РЕШЕНИЕ.** Полное производство энтропии в такой системе с объемом  $V$  есть (см. (1.14))

$$\Theta = \int_V \theta dV = \int_V \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) dV \geqslant 0.$$

Переходя здесь к выражению полного производства избыточной энтропии  $\partial\Theta/\partial t$  и выделяя часть ее  $\partial\Theta_X/\partial t$ , зависящую от изменения термодинамических сил, преобразуем последнюю с помощью теоремы

Остроградского—Гаусса:

$$\begin{aligned}\frac{\partial_X \Theta}{\partial t} &= \int_V \mathbf{J}_Q \cdot \partial_t \left( \nabla \frac{1}{T} \right) dV = \\ &= \int_V \partial_t \left( \frac{1}{T} \right) \mathbf{J}_Q \cdot d\Omega - \int_{\Omega} \partial_t \left( \frac{1}{T} \right) \nabla \cdot \mathbf{J}_Q dV.\end{aligned}$$

Поверхностный интеграл вдоль границ  $\Omega$  с фиксированной температурой обращается в нуль, а объемный интеграл с учетом локального баланса внутренней энергии  $\rho \varkappa \partial_t T = -\nabla \cdot \mathbf{J}_Q$ , где  $\rho, \varkappa$  — плотность и теплоемкость, принимает вид, иллюстрирующий справедливость критерия Гланцдорфа—Пригожина:

$$\frac{\partial_X \Theta}{\partial t} = - \int_V \rho \varkappa T^{-2} (\partial_t T)^2 dV \leqslant 0.$$

**104.** Показать справедливость критерия Гланцдорфа—Пригожина для процесса диффузии в бинарной системе с фиксированными вдоль границ концентрациями.

**105.** Используя метод локального потенциала Гланцдорфа—Пригожина, построить нелинейное стационарное уравнение теплопроводности.

**РЕШЕНИЕ.** Для рассматриваемой задачи критерий эволюции (3.3) имеет вид

$$\frac{\partial_X \Theta}{\partial t} = \partial_t \varphi = \int_V \left\{ -\nabla \cdot \left[ \mathbf{J}_Q \partial_t \left( \frac{1}{T} \right) \right] + \mathbf{J}_Q \cdot \partial_t \left( \nabla \frac{1}{T} \right) \right\} dV \leqslant 0.$$

Учитывая, что  $\mathbf{J}_Q = L_{QQ} \nabla \left( \frac{1}{T} \right)$ , и используя теорему Остроградского—Гаусса, находим

$$\partial_t \varphi = - \int_{\Omega} \partial_t \left( \frac{1}{T} \right) \mathbf{J}_Q \cdot d\Omega + \frac{1}{2} \int_V L_{QQ} \partial_t \left( \nabla \frac{1}{T} \right)^2 dV \leqslant 0.$$

При фиксированной температуре на границе  $\Omega$  области поверхности интеграл обращается в нуль и, следовательно, локальный потенциал принимает вид

$$\varphi = \frac{1}{2} \int_V L_{QQ}^0 \left( \nabla \frac{1}{T} \right)^2 dV = \int_V \mathcal{L}' dV,$$

где верхний индекс «0» отмечает неварьируемые величины, значения которых совпадают со значениями в стационарном состоянии системы.

Минимум функционала  $\varphi$ , определяемый вариационным условием  $\delta\varphi = 0$ , реализует уравнение Лагранжа—Эйлера

$$\frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial(1/T)} - \nabla \cdot \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial(\nabla 1/T)} = 0,$$

которое в данном случае принимает вид искомого уравнения теплопроводности

$$\nabla \cdot L_{QQ} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) = 0.$$

**106.** Построить с помощью метода локального потенциала нелинейное уравнение диффузии в изотермической бинарной системе с фиксированными граничными условиями.

*Ответ.*

$$\nabla \cdot L_{22} \nabla \mu_2 = 0.$$

**107.** Построить локальный потенциал для  $n$ -компонентной системы объемом  $V$ , в которой происходят термодиффузионные процессы в отсутствие внешних сил и при фиксированных граничных условиях.

*Ответ.*

$$\begin{aligned} \varphi = & \int_V \left\{ L_{QQ}^0 \left( \nabla \frac{1}{T} \right)^0 \cdot \left( \nabla \frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^n L_{Qk} \left\{ \left( \nabla \frac{\mu_k}{T} \right)^0 \cdot \left( \nabla \frac{1}{T} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \left( \nabla \frac{1}{T} \right)^0 \cdot \left( \nabla \frac{1}{T} \right) \right\} + \sum_{k,j=1}^n L_{kj}^0 \left\{ \left( \nabla \frac{\mu_j}{T} \right)^0 \cdot \left( \nabla \frac{\mu_k}{T} \right) \right\} \right\} dV, \end{aligned}$$

где индекс «0» отмечает неварьруемые величины.

**108.** Записать эволюционный критерий (3.5) для частной системы, в которой возможен лишь единственный процесс вязкого течения среды. Использовать соотношение  $d_t \mu = \rho^{-1} d_t p$  и линейный закон Онзагера для вязкого течения, пренебрегая «вращательной» вязкостью (см. решение задачи 92).

**РЕШЕНИЕ.** Запишем критерий эволюции (3.5) с учетом условия  $d_t \mu = \rho^{-1} d_t p$  и разложения  $\mathbf{P} = p\mathbf{U} + \boldsymbol{\Phi}$ :

$$\frac{\partial_X \Theta'}{\partial t} = \partial_t \varphi = \frac{1}{T} \int_V \left\{ \nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \partial_t \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \partial_t \mathbf{p}) - \rho \mathbf{v} \cdot \partial_t (\rho^{-1} \nabla p) - \right. \\ \left. - (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + p\mathbf{U} + \boldsymbol{\Phi}) : \partial_t (\nabla \mathbf{v}) + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \left( \partial_t \frac{v^2}{2} \right) \right\} dV \leqslant 0.$$

Если пренебречь «вращательной» вязкостью  $\eta_a = 0$ , то линейный закон вязкого течения есть (см. решение задачи 92)

$$\boldsymbol{\Phi} = -2\eta(\nabla \mathbf{v})^s - \eta_v(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{U} =$$

$$= -2\eta(\nabla \mathbf{v})_s - \left( \eta_v - \frac{2}{3}\eta \right) (\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{U},$$

где  $(\nabla \mathbf{v})_s = (\nabla \mathbf{v})^s + \text{Sp}(\nabla \mathbf{v})\mathbf{U}$ ,  $\text{Sp}(\nabla \mathbf{v}) = \frac{1}{3}\nabla \cdot \mathbf{v}$ . Используя этот закон, преобразуем слагаемое

$$-\boldsymbol{\Phi} : \partial_t (\nabla \mathbf{v}) =$$

$$= 2\eta(\nabla \mathbf{v})_s : \partial_t (\nabla \mathbf{v}) + \left( \eta_v - \frac{2}{3}\eta \right) (\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{U} : \partial_t (\nabla \mathbf{v}) =$$

$$= \eta \partial_t \{ (\nabla \mathbf{v})_s : (\nabla \mathbf{v}) \} + \frac{1}{2} \left( \eta_v - \frac{2}{3}\eta \right) \partial_t (\nabla \mathbf{v})^2,$$

а затем и искомый критерий эволюции

$$\partial_t \varphi = \frac{1}{T} \int_V \left\{ \nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \partial_t \mathbf{v} + \mathbf{v} \partial_t \mathbf{p}) - \rho \mathbf{v} \cdot \partial_t (\rho^{-1} \nabla p) - \right. \\ \left. - \rho \mathbf{v} \mathbf{v} : \partial_t (\nabla \mathbf{v}) + p \partial_t (\nabla \mathbf{v}) + \eta \partial_t ((\nabla \mathbf{v})_s : (\nabla \mathbf{v})) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left( \eta_v - \frac{2}{3}\eta \right) \partial_t (\nabla \cdot \mathbf{v})^2 + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \left( \partial_t \frac{v^2}{2} \right) \right\} dV \leqslant 0.$$

**109.** Используя результат задачи 108, показать, что из вариационного условия (3.6) при варьировании по скорости  $v$  движения, дополнительных условиях  $v = v^0$ ,  $p = p^0$ ,  $\eta = \eta^0$ ,  $\eta_v = \eta_v^0$ ,  $\rho = \rho^0$  и фиксированных граничных условиях следует стационарное нелинейное уравнение движения вязкой среды, где  $v^0, p^0, \eta_v^0, \eta^0, \rho^0$  – неварьируемые параметры.

**Решение.** Применяя теорему Остроградского–Гаусса и учитывая обращение в нуль поверхностного интеграла при фиксированных значениях скорости  $v$  на границе области и дополнительных условиях  $v = v^0$ ,  $p = p^0$ ,  $\eta = \eta^0$ ,  $\eta_v = \eta_v^0$ ,  $\rho = \rho^0$ , нетрудно найти выражение локального потенциала системы

$$\begin{aligned} \varphi = \frac{1}{T} \int_V \left\{ -\rho^0 v^0 \rho^{-1} \cdot \nabla p - \rho^0 v^0 v^0 : (\nabla v) - p^0 (\nabla \cdot v) + \right. \\ \left. \eta^0 \{(\nabla v)_s : (\nabla v)\} + \frac{1}{2} \left( \eta_v^0 - \frac{2}{3} \eta^0 \right) (\nabla \cdot v)^2 + \right. \\ \left. + \rho^0 v^0 \cdot \nabla \left( \frac{v^2}{2} \right) \right\} dV = \int_V \mathcal{L} dV. \end{aligned}$$

Стационарное значение локального потенциала  $\varphi$  при варьировании по  $v$  реализует уравнение Лагранжа–Эйлера

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v} - \nabla \cdot \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\nabla v)} = 0,$$

которое в данном случае при учете условий  $v = v^0$ ,  $p = p^0$ ,  $\rho = \rho^0$ ,  $\eta = \eta^0$ ,  $\eta_v = \eta_v^0$  после варьирования есть

$$\rho v \cdot \nabla v + \nabla p - \nabla \cdot 2\eta(\nabla v)_s - \nabla \left( \eta_v - \frac{2}{3}\eta \right) \nabla \cdot v = 0.$$

Поскольку  $(\nabla v)_s = \nabla v + \nabla \tilde{v})/2$ , где  $\nabla \tilde{v}$  – транспонированный тензор градиента скорости, то  $\nabla \cdot 2\eta(\nabla v)_s = \nabla \cdot \eta \nabla v + \nabla \eta \nabla \cdot v$ , и, следовательно, искомое уравнение движения среды есть

$$-\rho v \cdot \nabla v - \nabla p + \nabla \cdot \eta \nabla v + \nabla \left( \eta_v - \frac{1}{3}\eta \right) \nabla \cdot v = 0.$$

### 3.2. Принципы Био и Циглера для нелинейных процессов

**110.** Используя принцип Био (2.32)–(2.34), исследовать нагрев полубесконечного тела, занимающего область  $x \geq 0$ . Считать теплоемкость тела линейной функцией температуры:  $\kappa(T) = \kappa_0(1 + T/T_1)$ , а другие теплофизические свойства тела постоянными в процессе нагрева. На поверхности тела  $x = 0$  с момента начала нагрева  $t \geq 0$  поддерживается постоянная температура  $T = T_1$ . Предполагается, что температурное поле в теле распределяется в соответствии с функцией  $T = T_1(1 - x/q)^2$ , где  $q$  — глубина проникновения в тело теплового фронта.

**РЕШЕНИЕ.** Примем в качестве обобщенной координаты величину  $q$ . Поскольку теплоемкость  $\kappa(T)$  задана в функции температуры, удобно ввести моменты теплоемкости, имеющие смысл величин локального теплосодержания и локального теплового потенциала:

$$\bar{\kappa} \equiv \int_0^T \kappa dT = \kappa_0 T + \frac{1}{2} \kappa_0 \frac{T^2}{T_1},$$

$$\bar{\kappa}_1 \equiv \int_0^T \kappa T dT = \frac{1}{2} \kappa_0 T^2 + \frac{1}{3} \kappa_0 \frac{T^3}{T_1},$$

и определить температурный потенциал  $U$ , тепловое смещение  $H$ , потенциал рассеяния  $\Phi$  и тепловую силу  $F$  в виде

$$U = \rho \int_0^q \bar{\kappa}_1 dx = \frac{31}{210} \rho \kappa_0 T_1^2 q,$$

$$H = \rho \int_x^q \bar{\kappa} dx = \rho \kappa_0 T_1 q \left\{ \frac{1}{3} \left(1 - \frac{x}{q}\right)^3 + \frac{1}{10} \left(1 - \frac{x}{q}\right)^5 \right\},$$

$$\Phi = \frac{1}{2\lambda} \int_0^q \dot{H}^2 dx \approx 0.0324 \rho^2 \kappa_0^2 T_1^2 q \dot{q}^2 \frac{1}{\lambda},$$

$$F = \left( \frac{T_1 \delta H}{\delta q} \right)_{x=0} = \frac{13}{39} \rho \kappa_0 T_1^2.$$

Подставляя эти результаты в уравнение Лагранжа—Эйлера (2.32), легко найти дифференциальное уравнение  $0.0324q\ddot{q} = a/7$ , где  $a =$

$\lambda/\varkappa_0\rho$ , интеграл которого при  $q(t = 0) = 0$  есть решение задачи  $q \approx 2.97\sqrt{at}$ .

**111.** В рамках условий задачи 110 рассмотреть нагрев тела в форме неограниченной пластины толщиной  $l$ . Считать, что поверхность пластины при  $x = l$  теплоизолирована,  $(\partial T/\partial x)_{x=l} = 0$  (см. решения задач 74, 110).

**112.** Используя вариационный принцип Циглера (2.28), найти общую форму нелинейного закона теплопроводности.

**РЕШЕНИЕ.** Производство энтропии и потенциал рассеяния в системе, где имеется единственный процесс теплопроводности, суть

$$\theta = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \geqslant 0,$$

$$\Phi \equiv \Phi(\mathbf{J}_Q, \mathbf{J}'_Q).$$

Обращаясь, далее, к принципу Циглера в представлении потоков

$$\delta\{\theta - \lambda'(2\Phi - \theta)\} = 0$$

и варьируя по  $\mathbf{J}_Q$  при постоянстве  $\nabla(1/T)$ , можно найти

$$\nabla \left( \frac{1}{T} \right) = \lambda' \left( \frac{\partial 2\Phi}{\partial \mathbf{J}_Q} - \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \right) = \frac{2\lambda'}{1 + \lambda'} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{J}_Q}.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{2\lambda'}{1 + \lambda'} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{J}_Q} \cdot \mathbf{J}_Q \right) \theta.$$

Объединяя последние два выражения и учитывая, что  $2\Phi = \theta$ , приходим к наиболее общей форме феноменологического закона теплопроводности:

$$\nabla \left( \frac{1}{T} \right) = 2 \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{J}_Q} \cdot \mathbf{J}_Q \right)^{-1} \Phi \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{J}_Q}.$$

Его альтернативная формулировка может быть дана на основе использования потенциала рассеяния  $G$  в представлении термодинамических сил (см. (2.28а)):

$$J_Q = 2 \left( \frac{\partial G}{\partial X} \cdot X \right)^{-1} G \frac{\partial G}{\partial X},$$

$$X \equiv \nabla \left( \frac{1}{T} \right).$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** В представлении обобщенных сил и потоков нелинейные уравнения Циглера следуют из условия (2.28а) при варьировании по силам

$$J_k = \frac{2\lambda'}{1 + \lambda'} \frac{\partial G}{\partial X_k} = 2 \left( \frac{\partial G}{\partial X_k} X_k \right)^{-1} G \frac{\partial G}{\partial X_k},$$

$$(k = 1, 2, \dots, m),$$

где  $m$  – число термодинамических сил.

Циглером было показано [11], что развитая им нелинейная теория потенциальна лишь в случае принадлежности потенциалов рассеяния  $G$  к классу квазиоднородных функций. К последним относятся потенциалы, удовлетворяющие функциональному уравнению

$$\frac{\partial G}{\partial X_k} X_k = f(G)$$

$$(k = 1, 2, \dots, m).$$

В этом случае законы Циглера приводятся к виду

$$J_k = \frac{2G}{f(G)} \frac{\partial G}{\partial X_k}$$

$$(k = 1, 2, \dots, m).$$

что эквивалентно существованию потенциала

$$\varphi = \int \frac{2G}{f(G)} dG$$

и наличию обобщенных соотношений взаимности

$$\frac{\partial J_k}{\partial X_j} = \frac{\partial J_j}{\partial X_k}$$

$$(k, j = 1, 2, \dots, m),$$

Кроме того, по определению диссипативной функции системы справедливо условие

$$\Psi \equiv \sum_{k=1}^n J_k X_k = \sum_{k=1}^n \frac{\partial \varphi}{\partial X_k} X_k \geq 0.$$

Если потенциал рассеяния  $G$  относится к классу однородных функций Эйлера  $r$ -го порядка, то  $f(G) = rG$  и уравнения Циглера принимают частный вид

$$J_k = \frac{2}{r} \frac{\partial G}{\partial X_k}$$

$$(k = 1, 2, \dots, m).$$

Важный класс однородных функций составляют выпуклые однородные полиномы степени  $r$ :

$$G = \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_m = r} L_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_m}^{1, 2, \dots, m} X_1^{\alpha_1} X_2^{\alpha_2} \dots X_m^{\alpha_m} \geq 0,$$

где суммирование распространено на всевозможные наборы целых неотрицательных чисел  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$ , сумма которых равна  $r$  – четному числу, поскольку  $G \geq 0$ ;  $L_{\alpha_1, \dots, \alpha_m}^{(1, 2, \dots, m)}$  – кинетические коэффициенты, удовлетворяющие некоторым дополнительным соотношениям в силу требования  $G \geq 0$  (см. решение задачи 114). Так, если в данной задаче считать  $G = LX^4$ , где  $X = \nabla(1/T)$ , то уравнение Циглера для теплопроводности есть

$$J = \frac{2}{r} \frac{\partial G}{\partial X} = 2L \left( \nabla \frac{1}{T} \right)^3.$$

**113.** Построить нелинейный закон, описывающий кинетику фазового превращения фаза'  $\rightarrow$  фаза'' в однокомпонентной системе. Использовать вариационный принцип Циглера (2.28а)

**РЕШЕНИЕ.** Пусть  $d_t m' \equiv J$  – скорость фазового превращения, а  $\mu', \mu''$  – химические потенциалы фаз; тогда диссипативная функция системы и потенциал рассеяния в представлении термодинамических сил, обусловленные фазовым переходом, суть (см. задачу 80)

$$\Psi \equiv d_t m'(\mu'' - \mu') = J\Delta\mu \geq 0,$$

$$G^* = G^*(\Delta\mu) \geq 0.$$

Обращаясь к вариационному условию  $\delta(\Psi - \lambda'F') = 0$ ,  $F' \equiv 2G^* - \Psi = 0$  и варьируя по термодинамическим силам  $\Delta\mu$ , легко установить искомый закон фазового превращения

$$J = 2 \left( \frac{\partial G^*}{\partial(\Delta\mu)} \Delta\mu \right)^{-1} G^* \frac{\partial G^*}{\partial(\Delta\mu)}.$$

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Это весьма общая форма закона, описывающего кинетику фазовых превращений. Пусть потенциал рассеяния  $G$  задан в классе однородных полиномов порядка  $r$  (см. примечание к задаче 112). В простейшем случае, когда  $r = 2$ , имеет место линейный закон  $J = L^{(2)}\Delta\mu$ , отражающий, в частности, кинетику роста металлических кристаллов в условиях, близких к равновесию [30]. Если  $r = 4$ , то приходим к нелинейному закону  $J = 2L^{(4)}(\Delta\mu)^3$ , который, например, описывает кинетику сверхпроводящего перехода проводника в магнитном поле в условиях, удаленных от равновесия. Так,  $J = 2L^{(4)}(\partial\Delta\mu/\partial H)^3(\Delta H)^3$ , где  $\Delta H \equiv H_c - H$ ;  $H$  – напряженность магнитного поля;  $H_c$  – критическое значение  $H$  при температуре  $T$ , когда разрушается сверхпроводящее состояние. Этот вид закона роста сверхпроводящей фазы был экспериментально установлен Фабером [31].

**114.** Построить нелинейные законы, описывающие кинетику фазового превращения фаза'  $\rightarrow$  фаза'' в бинарной системе  $A - B$ . Исполь-

зователь вариационный принцип Циглера и считать потенциал рассеяния заданным в классе однородных полиномов порядка  $r = 4$  (см. примечание к задаче 112, а также решения задач 113, 80).

**РЕШЕНИЕ.** Используем обозначения потоков и сил, принятые в задаче 80, и выпишем выражение диссипативной функции для рассматриваемой системы:

$$\Psi = J_A \Delta \mu_A + J_B \Delta \mu_B = J_A X_A + J_B X_B \geq 0.$$

Потенциал рассеяния  $G$  в представлении двух термодинамических сил по условию задачи есть однородный полином порядка  $r = 4$ :

$$G^* = \frac{1}{2} (L_{40}^{AA} X_A^4 + L_{31}^{AB} X_A^3 X_B + L_{22}^{AB} X_A^2 X_B^2 + \\ + L_{22}^{BA} X_B^2 X_A^2 + L_{13}^{BA} X_A X_B^3 + L_{04}^{BB} X_B^4) \geq 0.$$

Здесь удобно ввести обозначение

$$L_{22}^{AB} + L_{22}^{BA} \equiv L_{22}^{AB}.$$

Требование неотрицательности потенциала рассеяния  $G$  означает, что

$$\frac{\partial^2 G}{\partial X_A^2} = 6L_{40}^{AA} X_A^2 + 3L_{31}^{AB} X_A X_B + L_{22}^{AB} X_B^2 \geq 0,$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial X_B^2} = L_{22}^{AB} X_A^2 + 3L_{13}^{BA} X_A X_B + 6L_{04}^{BB} X_B^2 \geq 0,$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial X_A^2} \frac{\partial^2 G}{\partial X_B^2} - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial X_A \partial X_B} \right)^2 \geq 0;$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial X_A \partial X_B} = 3L_{31}^{AB} X_A^2 + 2L_{22}^{AB} X_A X_B + 3L_{13}^{BA} X_B^2.$$

Общий закон, описывающий кинетику фазовых превращений, найден в решении задачи 113 и имеет в данном случае вид

$$J_k = 2 \left( \frac{\partial G^*}{\partial X_k} X_k \right)^{-1} G^* \frac{\partial G^*}{\partial X_k}.$$

$$(k = A, B)$$

Подставляя сюда выражение потенциала рассеяния  $G^*$ , приходим к искомой системе нелинейных законов:

$$J_k = -v \frac{c''_A}{c_A} = 2L_{40}^{AA}X_A^3 + \frac{3}{2}L_{31}^{AB}X_A^2X_B + L_{22}^{AB}X_AX_B^2 + \frac{1}{2}L_{13}^{BA}X_B^3,$$

$$J_B = -v \frac{c''_B}{c_B} = \frac{1}{2}L_{31}^{AB}X_A^3 + L_{22}^{AB}X_A^2X_B + \frac{3}{2}L_{13}^{BA}X_AX_B^2 + 2L_{04}^{BB}X_B^3,$$

составляющих кинетическую диаграмму нелинейного фазового превращения в бинарной системе для условий протекания, далеких от равновесия. Эти законы содержат пять кинетических коэффициентов:  $L_{40}^{AA}, L_{31}^{AB}, L_{22}^{AB}, L_{13}^{BA}, L_{04}^{BB}$ , которые должны находиться из эксперимента. Обобщенные соотношения взаимности

$$\frac{\partial J_A}{\partial X_B} = \frac{\partial J_B}{\partial X_A}$$

не дают здесь дополнительных связей между коэффициентами и удовлетворяются тождественно.

**ПРИМЕЧАНИЕ.** Выбор потенциала рассеяния  $G^*$  в форме однородного полинома порядка  $r = 2$  с двумя термодинамическими силами  $m = 2$  приводит к линейным законам Онзагера, описывающим кинетические диаграммы бинарных систем в условиях превращения, близких к равновесным. Этот результат совпадает с решением задачи 80.

---

## Приложение

**Символика величин.** В книге для обозначения величин различного тензорного ранга используется следующая символика. Скалярные величины обозначены курсивом ( $s$  – скаляр), произвольные векторы — полужирным курсивом ( $v$  – вектор с декартовыми компонентами  $v_\alpha (\alpha = 1, 2, 3)$ ), тензоры второго ранга — прямым полужирным шрифтом ( $P$  — тензор второго ранга с компонентами  $P_{\alpha\beta} (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$ ), тензоры более высоких рангов обозначаются либо как тензоры второго ранга, если это возможно по тексту, либо представляются в компонентах  $A_{\alpha\beta\gamma\delta\dots} (\alpha\beta\gamma\delta = 1, 2, 3)$ . Для единичного тензора и его матрицы использовано обозначение

$$\mathbf{U} \rightarrow U_{\alpha\beta} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3);$$

для единичного вектора и его декартовых компонент

$$\mathbf{n} \rightarrow n_\alpha;$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots = 1, 2, 3$  – индексы, отмечающие декартовы компоненты тензорных величин;

$i, j, k, l = 1, 2, \dots, n$  – индексы, отмечающие принадлежность величины к конкретному компоненту;

$i, j, k, l = 1, 2, \dots, m$  – индексы, отмечающие конкретную термодинамическую силу или поток.

Ступенчатые функции:

$$\beta(a) = \begin{cases} 1, & a \in 1, \\ 0, & a \in 2, \end{cases} \quad \text{sgn}(a) = \begin{cases} -1, & a < 0, \\ 1, & a > 0. \end{cases}$$

**Символика операций.** Внешнее произведение двух векторов называется векторной диадой (тензор второго ранга):

$$v\omega \rightarrow (v\omega)_{\alpha\beta} = v_\alpha \omega_\beta \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3).$$

Внешнее произведение вектора на тензор (тензор третьего ранга):

$$\mathbf{v} \mathbf{P} \rightarrow (\mathbf{v} \mathbf{P})_{\alpha\beta\gamma} = v_\alpha P_{\beta\gamma},$$

и двух тензоров (тензор четвертого ранга):

$$\mathbf{P} \mathbf{P} \rightarrow (\mathbf{P} \mathbf{P})_{\alpha\beta\gamma\delta} = P_{\alpha\beta} P_{\gamma\delta}.$$

Внутреннее (свертка) или скалярное произведение векторов и тензоров:

$$\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\omega} \rightarrow \sum_{\alpha=1}^3 v_\alpha \omega_\alpha,$$

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{P} \rightarrow (\mathbf{v} \cdot \mathbf{P})_\beta = \sum_{\alpha=1}^3 v_\alpha P_{\alpha\beta},$$

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{v} \rightarrow (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v})_\alpha = \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} v_\beta \quad (\alpha = 1, 2, 3),$$

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{T} \rightarrow (\mathbf{P} \cdot \mathbf{T})_{\alpha\gamma} = \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} T_{\beta\gamma} \quad (\alpha\gamma = 1, 2, 3).$$

Двукратное скалярное произведение двух тензоров второго ранга есть скаляр;

$$\mathbf{P} : \mathbf{T} \rightarrow \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \mathbf{P}_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta},$$

$$\mathbf{P} : \mathbf{P} \rightarrow \sum_{\alpha,\beta=1}^3 P_{\alpha\beta}^2,$$

$$\mathbf{U} : \mathbf{U} \rightarrow \sum_{\alpha,\beta=1}^3 U_{\alpha\beta}^2 = 3.$$

Свертка тензора с единичным тензором называется следом тензора:

$$\mathbf{P} : \mathbf{U} \rightarrow \sum_{\alpha,\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} U_{\alpha\beta} = \text{Sp } \mathbf{P} = \sum_{\gamma=1}^3 P_{\gamma\gamma}.$$

В случае тензоров произвольного ранга  $q$  используется  $q$ -кратная свертка тензоров:

$$\mathbf{A}(\cdot)\mathbf{B} \rightarrow \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \dots, \delta=1}^3 A_{\alpha\beta\gamma\dots\delta} B_{\alpha\beta\gamma\dots\delta}.$$

Транспонирование тензора:

$$P_{\alpha\beta} = \tilde{P}_{\beta\alpha}, \quad \widetilde{v\omega} = \omega v, \quad \widetilde{\mathbf{P} \cdot \mathbf{T}} = \tilde{\mathbf{T}} \cdot \tilde{\mathbf{P}}$$

$$(\alpha, \beta = 1, 2, 3).$$

Тензор симметричен, если

$$\mathbf{P} = \tilde{\mathbf{P}} \rightarrow P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha}$$

$$(\alpha, \beta = 1, 2, 3),$$

и антисимметричен, если

$$\mathbf{P} = -\tilde{\mathbf{P}} \rightarrow P_{\alpha\beta} = -P_{\beta\alpha}$$

$$(\alpha, \beta = 1, 2, 3).$$

Каждый тензор ранга  $q \geq 2$  можно разделить на симметричную ( $s$ ) и антисимметричную ( $a$ ) части:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^s + \mathbf{P}^a,$$

$$\mathbf{P}^s = \frac{1}{2}(\mathbf{P} + \tilde{\mathbf{P}}) \rightarrow P_{\alpha\beta}^s = \frac{1}{2}(P_{\alpha\beta} + P_{\beta\alpha})$$

$$(\alpha, \beta = 1, 2, 3).$$

$$\mathbf{P}^a = \frac{1}{2}(\mathbf{P} - \tilde{\mathbf{P}}) \rightarrow P_{\alpha\beta}^a = \frac{1}{2}(P_{\alpha\beta} - P_{\beta\alpha})$$

$$(\alpha, \beta = 1, 2, 3).$$

Векторное произведение векторов:

$$[\mathbf{v}\omega] \rightarrow [\mathbf{v}\omega]_\gamma = v_\alpha \omega_\beta - \omega_\alpha v_\beta$$

$$(\alpha, \beta = 1, 2, 3).$$

Тензор ортогонального преобразования, отражающего произвольный элемент симметрии среды, имеет обозначения

$$\boldsymbol{\Gamma} \rightarrow \Gamma_{\alpha\alpha'}\Gamma_{\beta\beta'} \dots \quad (\alpha, \alpha', \beta, \beta' = 1, 2, 3).$$

При действии его на любую тензорную величину последняя преобразуется по закону:

$$\boldsymbol{L}' = \pm \Gamma^q(\cdot) \rightarrow L'_{\alpha'\beta'\gamma'} \dots = \pm \sum_{\alpha'\beta'\gamma'}^3 \Gamma_{\alpha\alpha'}\Gamma_{\beta\beta'} \dots \Gamma_{\gamma\gamma'},$$

$(+)$  – полярные тензоры,  $(-)$  – аксиальные тензоры,  $(\cdot)$  –  $q$ -кратная свертка.

$d_t$ ,  $(\cdot)$ ,  $\partial_t$  – операторы полной и частной производной по времени:

$$d_t \boldsymbol{v} \equiv \dot{\boldsymbol{v}} \rightarrow (d_t \boldsymbol{v})_\alpha \equiv (\dot{\boldsymbol{v}})_\alpha, \quad \partial_t \boldsymbol{v} \rightarrow (\partial_t \boldsymbol{v})_\alpha \\ (\alpha = 1, 2, 3).$$

Пространственные производные записываются с помощью оператора  $\nabla$  (набла):

$$\nabla \equiv \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \rightarrow \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \equiv \partial_\alpha \equiv \nabla_\alpha.$$

Внешнее произведение с вектором  $\nabla$  есть градиент:

$$\nabla c \rightarrow (\nabla c)_\alpha = \frac{\partial c}{\partial r_\alpha} \equiv \partial_\alpha c \quad (\alpha = 1, 2, 3),$$

$$\nabla \boldsymbol{v} \rightarrow (\nabla \boldsymbol{v})_{\alpha\beta} = \frac{\partial v_\beta}{\partial r_\alpha} \equiv \partial_\alpha v_\beta \quad (\alpha = 1, 2, 3).$$

Скалярное произведение с вектором  $\nabla$  есть дивергенция:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{v} \rightarrow \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial v_\alpha}{\partial r_\alpha},$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{P} \rightarrow (\nabla \cdot \boldsymbol{P})_\beta = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial r_\alpha} = \sum_{\alpha=1}^3 \partial_\alpha P_{\alpha\beta} \quad (\beta = 1, 2, 3),$$

$$\nabla \cdot \nabla \equiv \nabla^2 \rightarrow \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha^2}.$$

Векторное произведение с вектором  $\nabla$  есть ротор:

$$[\nabla \mathbf{v}] \rightarrow [\nabla \mathbf{v}]_\gamma = \nabla_\alpha v_\beta - \nabla_\beta v_\alpha = \frac{\partial v_\beta}{\partial r_\alpha} - \frac{\partial v_\alpha}{\partial r_\beta}$$

$$(\alpha, \beta = 1, 2, 3).$$

Операторные соотношения:

$$\nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) = \mathbf{P} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v},$$

$$[\mathbf{v} [\omega \mathbf{u}]] = \boldsymbol{\omega}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{u}) - \mathbf{u}(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\omega}),$$

$$\mathbf{v} \cdot [\omega \mathbf{u}] = -\mathbf{v} \cdot [\mathbf{u} \boldsymbol{\omega}] = -\mathbf{u} \cdot [\boldsymbol{\omega} \mathbf{v}] = -\boldsymbol{\omega} \cdot [\mathbf{v} \mathbf{u}] \text{ и т.д.,}$$

$$\mathbf{v} \cdot [\mathbf{v} \boldsymbol{\omega}] = 0.$$

**Формы выражения концентрации  $i$ -го компонента в системе:**

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \text{ — массовая плотность;}$$

$$c_i = \frac{\rho_i}{\rho} \text{ — массовая концентрация;}$$

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1, \quad \rho = \sum_{i=1}^n \rho_i;$$

$$x_i = \frac{m_i}{M_i V} \text{ — молярная плотность;}$$

$$M_i \text{ — молярная масса;}$$

$$N_i = \frac{x_i}{x} \text{ — молярная концентрация:}$$

$$\sum_{i=1}^n N_i = 1, \quad x = \sum_{i=1}^n x_i;$$

$$v_i \text{ — удельный объем;}$$

$$v_i^M = M_i v_i \text{ — молярный удельный объем;}$$

$y_i = \frac{v_i}{v}$  – объемная концентрация:

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1, \quad \sum_{i=1}^n v_i = v = \rho^{-1}.$$

**Системы характеристических скоростей отсчета.** Если средняя скорость частиц  $k$ -го компонента системы есть  $v_k$ , то количественное представление о диффузии дает рассмотрение относительного движения частиц со скоростью  $v_k - v^a$ , где  $v^a$  – некоторая макроскопическая скорость. По определению диффузионный поток частиц  $i$ -го компонента есть величина  $J_i \equiv \rho_i(v_i - v^a)$ , выражающая количество вещества, проходящего в единицу времени по нормали через единицу площади, движущейся со скоростью  $v^a$ .

Характеристическая скорость выбирается как взвешенная средняя от скорости всех компонентов

$$v^a \equiv \sum_{i=1}^n a_i v_i, \quad \sum_{i=1}^n a_i = 1,$$

где  $a_i$  – нормированный вес скорости  $i$ -го компонента. Существует несколько характеристических скоростей отсчета. Использование их определяется спецификой рассматриваемой задачи и соображениями простоты уравнений переноса в той или иной системе скоростей отсчета.

Скорость центра масс:

$$v^a \equiv v, \quad a_i = c_i, \quad v \equiv \sum_{i=1}^n c_i v_i, \quad J_i \equiv \rho_i(v_i - v);$$

средняя молярная скорость:

$$v^a \equiv v^m, \quad a_i = N_i, \quad v^m \equiv \sum_{i=1}^n N_i v_i, \quad J_i^m \equiv \rho_i(v_i - v^m);$$

средняя объемная скорость:

$$v^a \equiv v^0, \quad a_i = \rho_i v_i, \quad v^0 \equiv \sum_{i=1}^n \rho_i v_i v_i, \quad J_i^0 \equiv \rho_i(v_i - v^0);$$

скорость частиц сорта  $n$ :

$$\mathbf{v}^a \equiv \mathbf{v}_n, \quad a_i = \delta_{in}, \quad \mathbf{v}_n \equiv \sum_{i=1}^n \delta_{in} \mathbf{v}_i, \quad \mathbf{J}_i^n \equiv \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_n).$$

---

## Литература

- [1] *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes.— Phys.Rev., 1931, v. 37, p. 405–426; Reciprocal relations in irreversible processes.— Phys.Rev., 1931, v. 38, p. 2265–2279.
- [2] *Денбиг К.* Термодинамика стационарных необратимых процессов: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1954.
- [3] Сб. Термодинамика необратимых процессов (лекции на летней Международной школе физики им. Э. Ферми): Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1962.
- [4] *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1960.
- [5] *Гроот С., де Мазур П.* Неравновесная термодинамика: Пер. с англ. — М.: Мир, 1964.
- [6] *Лыков А. В., Михайлов Ю. А.* Теория тепло- и массопереноса. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963.
- [7] *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов: Пер. с нем. — М.: Мир, 1967.
- [8] *Био М.* Вариационные принципы в теории теплообмена: Пер. с англ. — М.: Энергия, 1975.
- [9] *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика (теория поля и вариационные принципы): Пер. с англ. — М.: Мир, 1974.
- [10] *Бахарева И. Ф.* Нелинейная неравновесная термодинамика. — Саратов: Изд. Саратовского университета, 1976.
- [11] *Циглер Г.* Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механики сплошной среды: Пер. с англ. — М.: Мир, 1966.

- [12] Гланцдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флюктуаций: Пер. с англ.– М.: Мир, 1973.
- [13] Гроот С., де. Термодинамика необратимых процессов: Пер. с англ.– М.: Гостехиздат, 1956.
- [14] Гуров К. П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. — М.: Наука, 1978.
- [15] Базаров И. П. Термодинамика. — М.: Высшая школа, 1976.
- [16] Зубарев Д. П. Неравновесная статистическая термодинамика,– М.: Наука, 1971.
- [17] Шехтер Р. Вариационный метод в инженерных расчетах: Пер. с англ.– М.: Мир, 1971.
- [18] Мучник Г. Ф., Поляков Ю. А. Теплофизика высоких температур, 1964, № 3, с. 41–44.
- [19] Самойлович Ю. А. Теплофизика высоких температур, 1969, № 11, с. 34–40.
- [20] Ноффе А. Ф. Избранные труды. — М.: Наука, 1975, т. 2, с. 314–318.
- [21] Борисов В. Т. ДАН СССР, 1962, т. 142, № 1, с. 69–71.
- [22] Борисов В. Т. ДАН СССР, 1961, т. 136, № 3, с. 583–586.
- [23] Журавлев В. А. Изв. АН СССР: Металлы, 1975, № 5, с. 93–99.
- [24] Praeger S. Physica, 1963, v. 29, p. 129–140.
- [25] Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. — М.: Атомиздат, 1975.
- [26] Троицкий О. Л., Розно А. Г. — ФТТ, 1970, т. 12, № 1, с. 203–210.
- [27] Инденбом В. Л. — Изв. АН СССР: Сер. физ., 1973, т. 37, № 11, с. 2258–2267.

- [28] Журавлев В.А., Генкин В.Я. — Прикладная механика, 1974, т.10, № 4, с. 8–13.
- [29] Журавлев В.А., Фидельман В.Р. — ИФЖ, 1972, т. 23, № 3, с. 519–527.
- [30] Борисов В. Т. В сб.: Рост и дефекты металлических кристаллов.— Киев: Наукова думка, 1972, с. 30–37.
- [31] Линтон Э. А. Сверхпроводимость: Пер. с англ. — М.: Мир, 1964.
- [32] Журавлев В. А. — Кристаллография, 1979, № 2. с. 366–368.
- [33] Боли Б., Уэйнер Дж. Теория температурных напряжений: Пер. с англ.— М.: Мир, 1964.

---

# Предметный указатель

- Баланс внешнего момента количества движения 21  
— внутреннего момента количества движения 21  
— внутренней энергии 13, 23  
— заряда 12, 14, 20  
— импульса 12  
— массы 12, 14  
— полного момента количества движения 13  
— энтропии 13, 15
- Вектор Умова—Пойнтинга 20  
Величины интенсивные 9  
— экстенсивные 9
- Гипотеза квазиравновесия 104, 105, 106
- Диаграммы кинетические 102, 139  
Диада векторная 55, 140  
— тензорная 56, 141  
Диссипативная функция 37  
Диффузия амбиполярная 85  
— во вращающейся системе 75  
— в поляризующейся системе 82
- Задача Стефана 99, 121  
Законы линейные 36  
— нелинейные 134, 138
- Кинетика плавления 100
- роста 137  
— сверхпроводящего перехода 137
- Коэффициенты стехиометрические 10  
— феноменологические 36
- Критерий эволюции 125, 126, 128
- Лагранжа функция термодинамическая 44
- Лагранжиана термодинамическая плотность 44
- Метод Иоффе 97
- Обобщенные восприимчивости 112  
— магнитная 110  
— электрическая 110  
— потоки 18  
— силы 18  
— соотношения взаимности 51, 136
- Опыты Фойгта 71
- Остаточные напряжения 118
- Поляризация магнитная 16, 82, 110  
— электрическая 16, 82
- Потенциал локальный 127  
— тепловой 46
- Потенциалы рассеяния 37
- Поток дислокационный 117  
— энтропии 13, 15
- Принцип Био 45, 58  
— Гамильтона 45  
— Дъярмати 45, 58

- Кюри 38, 54
- локального равновесия 28
- микроскопической обратимости 48, 50
- Онзагера 39, 58
- Пригожина 42, 58
- Циглера 43, 58
- Производство энтропии локальное 13, 15, 17, 18
  - полное 15, 18
- Равновесие механическое 27
  - термодинамическое 27
- Растворы идеальные 102
  - регулярные 103
- Релаксация давления 107
  - магнитная 109, 110
  - объема 107
  - электрическая 109
- Седиментация неравновесная 80
  - равновесная 80
- Сила термическая 45
- Системы непрерывные 11
  - прерывные 11
- Смещение тепловое 46
- Соотношение Гиббса 9, 10, 30, 83
  - Кнудсена 68
- Соотношения взаимности Казимира 38
  - Онзагера 37
- Структуры пространственные 126
- Тензор натяжения Максвелла 20
- Теорема Пригожина 34, 75
- Теоретическая прочность кристалла 121
- Теплота Пельтье 96
  - Томсона 68
- Термоосмос 67
- Термопластичность 118
- Уравнение Гиббса—Дюгема 18, 34, 76
  - Лагранжа—Эйлера 39, 45, 60
  - Навье—Стокса 35, 114, 115
- Устойчивость стационарного состояния 60, 62, 87
- Функции квазиоднородные 135
  - однородные 136,
- Характеристические скорости 145
- Электроосмос 67
- Эффект Дюфура 81
  - Зеебека 68
  - механокалорический 67
  - механоэлектрический 67
  - Пельтье 68
  - Риги—Ледюка 69
  - Соре 81
  - фонтанирования 67
  - Холла 71
  - электропластический 118
  - Эттинггаузена 71
- Эффекты гидродинамические 126
- Ячейки Бенара 126

**Виталий Анатольевич Журавлев**

ТЕРМОДИНАМИКА  
НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ  
В ЗАДАЧАХ И РЕШЕНИЯХ

*Авторская редакция*

*Технический редактор С. И. Зянкина*

*Корректор Е. Ф. Осипова*

*Компьютерная подготовка Д. В. Русских*

Лицензия ЛР № 020411 от 16.02.97. Сдано в производство 20.09.98.  
Формат 60 × 84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печать офсетная. Уч. изд. л. 7, 32. Усл. печ. л. 8, 82.

Заказ № 40

Тираж 1000 экз.

Издательский дом «Удмуртский университет», 426011, г. Ижевск,  
ул. Майская, 23. Отпечатано в издательском доме «Удмуртский  
университет», 426011, г. Ижевск, ул. Майская, 23.