

PACS: 62.20.F-, 62.20.fq, 62.30.+d, 81.40.Jj

С.В. Терехов, В.Н. Варюхин, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ НЕРАВНОВЕСНОСТИ. I. ФУНКЦИЯ НЕРАВНОВЕСНОСТИ. МОДЕЛИ КОМПЕНСАЦИИ

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2016 года

Предложен термодинамический подход к описанию неравновесного состояния синергетической системы, в которой протекают необратимые процессы. Проведена классификация систем и их состояний по отношению к взаимодействию с внешней средой. При сохранении локальной аддитивности неравновесной энтропии системы с помощью преобразования Лежандра введена функция неравновесности. Переход системы в термодинамическое равновесие сопровождается обращением в нуль функции неравновесности и ее дифференциала. Установлены способы компенсации неравновесности стохастическими процессами, в результате которых производится (утилизируется) энтропия.

Ключевые слова: термодинамическая система, неравновесность, самоорганизация, энтропия, необратимые процессы

1. Введение: самоорганизация и неравновесность

Одной из актуальных проблем современной термодинамики является развитие представлений о неравновесных системах, в которых протекают необратимые процессы и которые обмениваются с окружающей средой не только частицами и энергией (*открытая* система), но и энтропией (*синергетическая* система). Такие объекты обладают рядом уникальных свойств: их поведение существенно изменяется при удалении от термодинамического равновесия; индивидуальные изменения состояний компонентов системы сменяются ее кооперативным ответом на внешнее воздействие; ряд параметров системы достигает критических значений, при которых возникают самоорганизующиеся структуры. Поэтому в данной работе объектом исследования является синергетическая система, для которой вклад энергии пограничных явлений в общую энергию системы существенно мал по сравнению с энергетикой объемных эффектов.

Цель работы состоит в выяснении возможности описания такой системы в рамках феноменологической термодинамики путем введения новой функции состояния, описывающей отклонение характеристической термодинамической функции от ее вида при равновесии. Этот подход позволяет рассматривать как слабо-, так и сильнонеравновесные объекты, расположенные вдали от точки термодинамического равновесия. Отметим, что достижение аргументами (и сопряженными им величинами) характеристической функции своих равновесных зна-

чений должно приводить к занулению вводимой функции для получения формул классической термодинамики.

Самоорганизацией [1–3] называют процесс образования новой структуры системы, возникающей в результате кооперативного взаимодействия подсистем при пороговых значениях управляющих параметров в области нелинейного поведения или в неравновесных условиях. Этот процесс является квантом эволюционного преобразования системы в новое состояние [4]. Переструктурирование может быть диссипативным (ячейки Бенара, кольца Тейлора и др.), консервативным (образование структур кристаллов, биополимеров и т.д.) и дисперсионным (солитоны). Отличительной чертой самоорганизации является *универсальный* характер взаимосвязей между параметрами вне зависимости от природы системы [5].

Для объяснения сути процесса самоорганизации зачастую привлекают (см. [6, с. 492]) такие понятия, как открытость системы и необратимость процессов, отождествляя их с термином «неравновесность». Отметим, что степень открытости системы определяется проницаемостью ее пограничного слоя для энергии и вещества, а переструктурирование – емкостными свойствами самой системы. Например, поглощение внешнего тепла может происходить за счет возбуждения внутренних степеней свободы атомов и молекул, увеличения скорости движения частиц, протекания эндотермических реакций, возникновения внутренних течений и т.д. Следовательно, отклонение состояния системы от положения термодинамического равновесия сопровождается протеканием процессов, которые стремятся вернуть систему к устойчивому положению: или к исходному положению термодинамического равновесия при малых отклонениях, или к новому стационарному состоянию при значительном отходе системы от положения равновесия. В последнем случае энтропия неравновесной системы должна определяться не только параметрами состояния, но и характеристиками протекающих процессов.

Необратимые процессы представляют собой перестройку локальных областей (*целл*) системы, параметры которой эволюционируют от точки к точке. Необратимые процессы могут затухать за пределами целлы или компенсировать друг друга так, что на макроуровне общий процесс будет обратимым, т.е. в этом случае энтропия системы не изменяется. Следовательно, неравновесные состояния связаны с изменчивостью системы в целом по отношению к внешним воздействиям.

В этой связи выделяют стабильное, метастабильное и нестабильное состояния. Первые два вида состояний являются устойчивыми, так как им соответствует постоянство или минимум характеристического термодинамического потенциала. При переходе системы в состояние, которое характеризуется максимумом термодинамического потенциала, она попадает в область неустойчивости. В этом случае внешняя подпитка системы веществом и энергией может перевести ее в состояние динамического равновесия с внешней средой (например, маятник Капицы [7]). Следовательно, неравновесные состояния возникают как в открытых системах, так и при протекании необратимых процессов.

Вторым признаком неравновесного состояния является тип сопротивляемости системы изменениям внешней среды. Для большого числа объединений подсистем

тем характерно появление положительной обратной связи [6]. Механизмами такого поведения системы являются спонтанные флуктуации характеристик ее состояния, стремление управляющих параметров к пороговым значениям и другие явления, перемещающие систему в точку бифуркации (ветвления). За точкой ветвления система с положительной обратной связью совершает сложные автоколебательные движения между состояниями со старой и новой структурами, подстраиваясь под состояние внешней среды путем самоорганизации.

Третья особенность неравновесности состоит в нарушении соотношений, установленных для равновесных систем, в частности может разрушаться аддитивность экстенсивных величин (см., напр., [8]). Такое поведение системы связано с появлением более «длиннохвостых» степенных распределений частиц, которые порождают дополнительное слагаемое в энтропии системы в виде произведения энтропий подсистем.

В дальнейшем неравновесную систему, которая обменивается с внешней средой энергией, веществом и энтропией, будем называть синергетической. Структуры, которые возникают в такой системе при рассеивании энергии, называют диссипативными [9]. Для их существования требуется постоянный приток извне энергии и вещества (а в случае синергетической системы – еще и внешней энтропии) при неизменном росте энтропии или его компенсации процессами упорядочения в ограниченном объекте. Следует отметить, что одному и тому же набору граничных условий может соответствовать множество различных диссипативных структур. Выбор той или иной организации системы зависит от доминирующего в данный момент времени реального процесса. Доминантность процесса определяется внешними условиями, возникающими флуктуациями характеристик синергетической системы, значениями управляющих параметров и временем затухания процесса.

Самоорганизация и рождение новых структур являются следствием потери устойчивости синергетической системой при ее смещении из положения равновесия. Отметим, что такая система находится вблизи положения термодинамического равновесия, если производные по времени и пространству от термодинамических величин значительно меньше, чем отношение этих величин к характерным временам процессов или характерным размерам целл соответственно. В противном случае синергетическая система находится вдали от равновесия. Ее характеристические функции будут зависеть не только от пространственно-временных и термодинамических аргументов, но и от скоростей изменения последних координат.

Из возникающего спектра структурных единиц отбирается та, которая наиболее устойчива по отношению к происходящим изменениям во внешней среде. Завершение процесса переструктурирования отвечает переходу синергетической системы в новое устойчивое состояние (термодинамическое равновесие или стационарное состояние).

Так как явление переструктурирования наблюдается в различных системах, возникает необходимость развития термодинамической концепции понятия не-

равновесности; определения влияния скоростей изменения сопряженных к термодинамическим координатам синергетической системы на ее характеристические функции; вывода и решения уравнений для этих величин.

2. Производство аддитивной энтропии

Рассмотрим систему в термодинамическом пространстве безразмерных (параметры системы отнесены к некоторым характерным величинам) обобщенных координат: $q_1 = U$ – внутренняя энергия, $q_2 = N$ – число частиц, $q_3 = V$ – объем системы. Равновесное состояние системы поддерживается безразмерными потенциалами термодинамических полей: $\varphi_1 = 1/T$ (T – абсолютная температура) – теплового поля; $\varphi_2 = \mu/T$ (μ – химический потенциал частиц) – химического; $\varphi_3 = P/T$ (P – давление) – механического. Тогда энтропия системы определяется формулой [10]:

$$S = \sum_{i=1}^3 \varphi_i q_i, \quad (1)$$

а ее дифференциал –

$$dS = \sum_{i=1}^3 \varphi_i dq_i \quad (2)$$

при выполнении равенства, которое обеспечивает экстенсивный (аддитивный) характер энтропии:

$$\sum_{i=1}^3 q_i d\varphi_i = 0. \quad (3)$$

Равенство (3) эквивалентно уравнению Дюгема–Гиббса [11]. Оно показывает, что равновесие достигается: а) при постоянстве потенциалов термодинамических полей ($\varphi_i = \text{const}$); б) при компенсации бесконечно малого изменения одного из потенциалов термодинамических полей изменениями двух других потенциалов. Таким образом, отклонение термодинамической системы от положения равновесия характеризуется изменением ее состояния, которое связано с бесконечно малыми изменениями потенциалов термодинамических полей.

Локальная аддитивность энтропии (2) позволяет классифицировать термодинамические системы по степени их открытости: изолированная, закрытая, открытая и синергетическая (табл. 1).

На микроуровне первые три системы формируются ансамблями частиц, подчиняющимися микроканоническому, каноническому и макроканоническому распределениям [12]. Следовательно, в синергетической системе возникают такие ансамбли частиц, которые формируют стационарные состояния в результате перепутывания фазовых траекторий частиц, возникновения новых инвариантных и резонансных торов движения, замены эргодичности на перемешиваемость и т.д. На макроуровне неравновесность системы проявляется в виде: разрушения адди-

тивности экстенсивных параметров; отклонения соотношений, установленных в рамках равновесной термодинамики, от их классических формулировок; перераспределения вещества; эволюции потенциалов термодинамических полей как в термодинамическом, так и в реальном пространственно-временном континууме.

Для изолированной системы дифференциал энтропии всегда равен нулю ($dS = 0$ – обратимые процессы), поэтому изменения в такой системе имеют обратимый характер. В системах 2–4 (табл. 1) эта величина может или принимать нулевое значение, или быть положительной ($dS > 0$ – необратимые процессы). Следовательно, для величины (2) выполняется нестрогое неравенство

$$dS = \sum_{i=1}^3 \varphi_i dq_i \geq 0. \quad (4)$$

Таблица 1

Типы термодинамических систем по степени их открытости

№ п/п	Тип системы	Внутренняя энергия, q_1	Число частиц, q_2	Объем системы, q_3	Изменение энтропии, dS
1	Изолированная	const	const	const	0
2	Закрытая	change			$\varphi_1 dq_1$
3	Открытая		change	$\varphi_1 dq_1 + \varphi_2 dq_2$	
4	Синергетическая		change	$\varphi_1 dq_1 + \varphi_2 dq_2 + \varphi_3 dq_3$	

Производство энтропии наблюдается при протекании химической реакции (скалярный процесс – задается произведением химического сродства на скорость реакции), необратимого процесса (векторный процесс – задается произведением потока той или иной величины на термодинамическую силу, порождающую поток) и при течении вещества (тензорный процесс – задается произведением тензора напряжений на тензор изменений в системе). Вне зависимости от характера (скалярный, векторный или тензорный) и типа (обратимый или необратимый) процесса изменения в системе её состояние можно описать приращением и скоростью изменения энтропии.

Например, производство аддитивной энтропии при пространственно-временном (t – время, \mathbf{r} – средний радиус-вектор центра масс локальной области) изменении экстенсивных характеристик определяется субстанциональной (среда считается сплошной, целла движется без ускорения) скоростью изменения энтропии:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^3 \varphi_i \frac{dq_i}{dt} = \sum_{i=1}^3 \varphi_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_i \right) - \sum_{i=1}^3 q_i \text{div}(\varphi_i \mathbf{v}) + \sum_{i=1}^3 \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i, \quad (5)$$

где $\mathbf{J}_i = q_i \mathbf{v}$ – конвективный поток i -й экстенсивной величины, $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$ – скорость перемещения центра масс клетки, $\mathbf{X}_i = \nabla \varphi_i$ – термодинамическая сила, порождаемая градиентом i -го потенциала интенсивных характеристик. Из соотношения (5) видно, что формула Дэфея–Пригожина [13] для производства энтропии синергетической системы с ненарушенной аддитивностью экстенсивных величин

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i \geq 0 \quad (6)$$

имеет место в трех случаях:

1) для несжимаемых сред ($\text{div} \mathbf{v} = 0$) экстенсивные характеристики q_i локально сохраняются ($dq_i/dt = 0 \Rightarrow q_i = C_i$)

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_i = 0, \quad (7)$$

а расходимость потоков потенциалов термодинамических полей равна нулю

$$\text{div}(\varphi_i \mathbf{v}) = 0. \quad (8)$$

Следовательно, протекание необратимых процессов в локальных областях не приводит к росту энтропии. Другими словами, транспортные процессы в клетке не вызывают изменений вокруг нее, т.е. на макроуровне наблюдается обратимый термодинамический процесс. Отметим, что уравнение (7) справедливо и для сжимаемых сред ($\text{div} \mathbf{v} \neq 0$), если скорость изменения i -й экстенсивной характеристики компенсируется расходимостью поля скоростей, т.е. при выполнении равенства $dq_i/dt = -q_i \text{div} \mathbf{v}$;

2) для каждого i -го экстенсивного аргумента справедливо уравнение

$$\varphi_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_i \right) - q_i \text{div}(\varphi_i \mathbf{v}) = 0; \quad (9)$$

3) выполняется равенство

$$\sum_{i=1}^3 \left[\varphi_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_i \right) - q_i \text{div}(\varphi_i \mathbf{v}) \right] = 0, \quad (10)$$

которое с учетом определения (4) совпадает с формулой (6).

Таким образом, транспортные процессы не являются существенным признаком неравновесного состояния термодинамической системы. Кроме того, изучение необратимых процессов в реальном пространстве-времени (R -пространстве) не позволяет исследовать кинетическую перестройку потенциалов термодинамичес-

ких полей, динамические эффекты неравновесности, возникновение волн, образование иерархических структур и т.д. Поэтому развитие существующей модели в направлении учета обобщенных термодинамических координат q_i и скоростей их изменения \dot{q}_i (термодинамическое фазовое пространство или Q -пространство) представляет собой одну из актуальных проблем неравновесной термодинамики и теории самоорганизации. В этой связи исследуем отклонение термодинамического определения энтропии от ее классической формулировки.

3. Функция неравновесности

Дополним R -пространство осями обобщенных термодинамических координат q_i и скоростей их изменения \dot{q}_i . Такой пространственный континуум будем называть расширенным или P -пространством. Дифференциал в P -пространстве обозначим буквой D для его отличия от дифференциала в R -пространстве

$$d_r = dt \frac{\partial}{\partial t} + d\mathbf{r} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + d\mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \quad (11)$$

и от дифференциала в Q -пространстве

$$d_q = \sum_{i=1}^3 \left(dq_i \frac{\partial}{\partial q_i} + d\dot{q}_i \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \right) \quad (12)$$

(для других аргументов $d_q = \sum_{i=1}^3 \left(d\varphi_i \frac{\partial}{\partial \varphi_i} + d\dot{\varphi}_i \frac{\partial}{\partial \dot{\varphi}_i} \right)$). Дифференциал D представляет собой сумму приведенных выражений (11) и (12). Его применение позволяет отслеживать изменения состояния неравновесной системы в обеих областях расширенного пространства.

Локальные законы изменения характеристических функций отображаются дифференциальными уравнениями, которые представляют собой действие некоторого оператора на искомую функцию. При перемещении центра масс клетки без ускорения или независимости исследуемой функции явным образом от скорости движения центра масс локальной области транспортные уравнения в R -пространстве задаются субстанциональным оператором вида

$$\frac{d_r}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}. \quad (13)$$

Если действие оператора (13) на функцию равно нулю, то говорят о локальном сохранении физической величины, которая описывается данной функцией (см. уравнение (7)). Использование субстанционального оператора

$$\frac{d_r}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \quad (14)$$

(\mathbf{a} – ускорение центра масс локальной области) обусловлено зависимостью искомой функции от скорости движения центра масс целлы. Операторы, аналогичные (14), применялись при построении кинетических моделей Больцманом [14] и Власовым [15]. В дальнейшем для исследования процессов и явлений в P -пространстве будем использовать эволюционный оператор

$$\frac{D}{dt} = \frac{d_r}{dt} + \frac{d_q}{dt}, \quad (15)$$

когда субстанциональный оператор в R -пространстве задается формулой (13). Например, для обобщенной координаты q_k выполнение равенства

$$\frac{Dq_k}{dt} = \frac{d_r q_k}{dt} + \frac{d_q q_k}{dt} = q'_k + \dot{q}_k \quad (16)$$

указывает на то, что скорость изменения обобщенной координаты в P -пространстве состоит из суммы скоростей ее изменения в R - и Q -пространствах. Первое слагаемое в формуле (16) описывает эволюцию обобщенной координаты q_k за счет локальной скорости изменения координаты и перемещения центра масс целлы, а второе – за счет внутренних процессов.

Обращение выражения (16) в нуль указывает на сохранение обобщенной координаты в расширенном пространстве, при этом уравнение (7) принимает вид неоднородного уравнения

$$\frac{\partial q_k}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_k = \sigma_k, \quad (17)$$

где величина $\sigma_k = q_k \text{div} \mathbf{v} - \dot{q}_k$ связана с производством (утилизацией) обобщенной координаты q_k . Таким образом, расширение реального пространства позволяет описать не только явление локального сохранения экстенсивной величины, но и ее производство (утилизацию).

На примере энтропии для системы, в которой протекают векторные процессы, рассмотрим построение модели, основанной на исследовании отклонения формулы для термодинамической функции от ее классического вида. Соотношения (4)–(10) справедливы в том случае, когда сохраняется локальная экстенсивность (аддитивность) энтропии, зависящей только от обобщенных термодинамических координат q_i . При общем подходе неравновесная энтропия $S(t, \mathbf{r}, q_i, \dot{q}_i)$ является функцией пространственно-временных переменных, а в Q -пространстве – обобщенных термодинамических координат q_i и их скоростей изменения \dot{q}_i . Пусть в неравновесном состоянии энтропия сохраняет свойство аддитивности при бесконечно малых изменениях обобщенных координат. Используя преобразование Лежандра [16,17] по отношению к энтропии S неравновесной системы, введем в рассмотрение функцию неравновесности

$$W(t, \mathbf{r}, \varphi_i, \dot{q}_i) = S(t, \mathbf{r}, q_i, \dot{q}_i) - \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial S}{\partial q_i} \right)_{q_j \neq i} q_i = S(t, \mathbf{r}, q_i, \dot{q}_i) - \sum_{i=1}^3 \varphi_i q_i. \quad (18)$$

Для системы в равновесном состоянии выражение (18) обращается в нуль ($W(t, \mathbf{r}, \varphi_i, \dot{q}_i) = 0$), и формула для энтропии системы принимает классический вид (1). Отметим следующие факты: неравновесная энтропия не описывается формулой (1); свойство аддитивности соблюдается в дифференциальной форме (2), т.е. с учетом формулы (16) дифференциал энтропии в P -пространстве равен

$$DS = \sum_{i=1}^3 \varphi_i Dq_i = \sum_{i=1}^3 \varphi_i (q'_i + \dot{q}_i) dt; \quad (19)$$

пространство потенциалов φ_i термодинамических полей является сопряженным (касательным) пространством к термодинамическому пространству экстенсивных величин q_i . Дифференциал функции неравновесности (с учетом (19) для дифференциала неравновесной энтропии) равен

$$DW = - \sum_{i=1}^3 q_i D\varphi_i = - \sum_{i=1}^3 q_i (\varphi'_i + \dot{\varphi}_i) dt. \quad (20)$$

Функцию неравновесности $W(t, \mathbf{r}, \varphi_i, \dot{q}_i)$ можно использовать для термодинамического описания неравновесной системы в терминах потенциалов термодинамических полей. Формула (20) позволяет классифицировать неравновесные состояния системы в зависимости от изменений потенциалов термодинамических полей (табл. 2).

Таблица 2

Типы состояний термодинамической системы по степени ее неравновесности

№ п/п	Тип состояния	Тепловое поле, φ_1	Химическое поле, φ_2	Механическое поле, φ_3	Изменение функции неравновесности, dW
1	Равновесное	const	const	const	0
2	Теплообменное	change			change
3	Термохимическое		$q_1 d\varphi_1 + q_2 d\varphi_2$		
4	Неравновесное		$q_1 d\varphi_1 + q_2 d\varphi_2 + q_3 d\varphi_3$		

Из таблицы видно, что нарушение равновесности системы происходит в результате изменений потенциалов термодинамических полей в P -пространстве. В общепринятых обозначениях соотношение (20) имеет вид

$$TDW = (S - W)DT + ND\mu - VDP. \quad (21)$$

В силу того, что в равновесии функция $W = 0$ и справедливо соотношение Дюгема–Гиббса, дифференциал функции неравновесности в расширенном пространстве также обращается в нуль. Таким образом, термодинамическое равновесие достигается при выполнении равенств $\begin{cases} W = 0 \\ DW = 0 \end{cases}$. Из соотношения (21) следует, что при

приближении к равновесию величина $TW \rightarrow \text{const}$, т.е. функция W в окрестности равновесия ведет себя как линейная функция потенциала теплового поля (теплообменное неравновесие).

4. Модели компенсации неравновесности

Смещение системы из положения равновесия приводит к возникновению необратимых процессов, которые изменяют производство (утилизацию) энтропии (функции неравновесности) в P -пространстве. С учетом формул (15) и (19) дифференциал энтропии неравновесной системы в расширенном пространстве определяется формулой

$$DS(t, \mathbf{r}, q_i, \dot{q}_i) = d_r S + d_q S = \left(dt \frac{\partial S}{\partial t} + d\mathbf{r} \nabla S \right) + \sum_{i=1}^3 \left[dq_i \frac{\partial S}{\partial q_i} + d\dot{q}_i \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \right], \quad (22)$$

где $\left(\frac{\partial S}{\partial q_i} \right)_{q_j \neq i} = \varphi_i$ определяет i -й неравновесный потенциал $\varphi_i(t, \mathbf{r}, q_i, \dot{q}_i)$. Используя формулы (5) и (19), получаем соотношение

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla S + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i = \sum_{i=1}^3 \varphi_i q_i' \quad (23)$$

или

$$\frac{d_r S}{dt} = \sum_{i=1}^3 \left(\varphi_i q_i' - \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right). \quad (24)$$

Сравнение (6) и (24) показывает, что выполняется равенство

$$\sum_{i=1}^3 \left(\varphi_i q_i' - \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right) = \sum_{i=1}^3 \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i, \quad (25)$$

т.е. в случае локального сохранения экстенсивных характеристик в R -пространстве ($q_i' = 0$) последнее слагаемое в формуле (22) определяется производством энтропии.

Применение элементарных преобразований к первой сумме в правой части равенства (24) позволяет привести его к виду

$$\frac{d_r S}{dt} = -\frac{d_r W}{dt} - \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} q_i + \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right). \quad (26)$$

Формула (26) отображает связь между производными энтропии и функции неравновесности в R -пространстве. Аналогичное рассмотрение в расширенном пространстве дифференциала функции неравновесности (20) приводит к выражению

$$\frac{d_r W}{dt} = -\frac{d_r S}{dt} - \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} q_i + \frac{\partial W}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right). \quad (27)$$

Следствием из формул (26) и (27) является выполнение равенства

$$\sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial W}{\partial \dot{q}_i} \right) \ddot{q}_i = 0 \quad (28)$$

(или в частном случае $\frac{\partial W}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} = \zeta_i$), которое указывает на тождественность реакции ζ_i системы на изменения энтропии и функции неравновесности.

Подстановка формулы (26) в первое равенство (22) приводит к соотношению

$$\frac{DS}{dt} = -\frac{DW}{dt} + \frac{d_q S}{dt} - \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \frac{d_q \varphi_i}{dt} \right) q_i, \quad (29)$$

где (по формуле (22)) величина

$$\frac{d_q S}{dt} = \sum_{i=1}^3 \left(\varphi_i \dot{q}_i + \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right). \quad (30)$$

Из формул (22) и (29) следует связь между производством функции неравновесности в P -пространстве и производством энтропии в R -пространстве

$$-\frac{DW}{dt} = \frac{d_r S}{dt} + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \frac{d_q \varphi_i}{dt} \right) q_i. \quad (31)$$

Подстановка формулы (26) в (31) с учетом вида оператора (12) для функции неравновесности (выражение в скобках формулы (12)) приводит к тому, что

$$\frac{d_q W}{dt} = \sum_{i=1}^3 \left(-\dot{\varphi}_i q_i + \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right). \quad (32)$$

Уравнение (32) в иной форме записи сводится к равенству (28). Формулы (29) и (31) определяют модель компенсации изменений в P -пространстве энтропии и функции неравновесности производством энтропии и неравновесности в двух его подпространствах.

Пусть для всех потенциалов выполняется уравнение

$$\xi_i = \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \frac{d_q \varphi_i}{dt} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \dot{\varphi}_i = 0, \quad (33)$$

откуда следует очевидный вывод: стационарность потенциалов термодинамических полей ($\partial \varphi_i / \partial t = 0$) является причиной того, что они постоянны ($\dot{\varphi}_i = 0$) в Q -области расширенного пространства. На макроуровне это условие определяет переход системы в стационарное состояние. Выполнение соотношения (33) позволяет описать необратимые процессы в неравновесной системе моделью перекрестной компенсации асимметричного вида. Она базируется на принципе: производство энтропии в реальном пространстве-времени тормозится процессами упорядочения и переструктурирования в расширенном пространстве, которые проявляются в снижении роста функции неравновесности. В этом случае выполняются равенства

$$-\frac{DW}{dt} = \frac{d_r S}{dt}; \quad \frac{DS}{dt} = -\frac{DW}{dt} + \frac{d_q S}{dt}. \quad (34)$$

Из первой формулы (34) видно, что неравновесность определяется производством энтропии, а не протеканием необратимых процессов или степенью открытости системы. Отсутствие производства энтропии при протекании необратимых процессов возможно, например, когда перпендикулярны векторы потока и термодинамической силы одного типа.

Формулы (34) показывают, что модель перекрестной компенсации симметричного типа реализуется при дополнительном условии, когда производства энтропии и неравновесности совпадают в термодинамической фазовой области расширенного пространства, т.е.

$$\frac{d_q W}{dt} = \frac{d_q S}{dt}. \quad (35)$$

Формула (35) отображает постоянство разности между энтропией и функцией неравновесности в термодинамическом фазовом пространстве (Q -пространстве). В этом случае перераспределение энергии, вещества и потенциалов термодинамических полей в реальном R -пространстве тормозит производство энтропии и убыль неравновесности в P -пространстве.

В заключение отметим, что модель полной компенсации определяется формулами

$$\frac{DS}{dt} = -\frac{DW}{dt}; \quad \frac{d_q S}{dt} = \sum_{i=1}^3 \xi_i q_i,$$

которые указывают на сохранение величины $W + S$ (инварианта движения) в P -пространстве (первая формула).

5. Заключение

Анализ понятий «открытость системы» и «необратимые процессы» показывает их нетождественность понятию «неравновесность». Развитие неравновесности вынуждает термодинамическую систему переструктурироваться и перейти в новое устойчивое состояние (самоорганизация). В этой связи проведены классификации типов систем и их состояний (см. табл. 1 и 2), возникающих при взаимодействии с внешней средой. Термодинамический подход к описанию неравновесности позволяет ввести новую функцию состояния, полученную из энтропии неравновесной системы с помощью преобразования Лежандра. Эта функция и ее дифференциал обращаются в нуль при переходе в состояние термодинамического равновесия, а энтропия системы описывается классическим выражением.

Рассмотрены варианты компенсации возникающей неравновесности системы хаотическими процессами, т.е. производством энтропии. Отметим, что установленные формулы (26)–(35) определяют кинетические аспекты изменений потенциалов термодинамических полей в расширенном пространстве с возможностью возникновения динамических эффектов. Они также показывают, что в терминах потенциалов можно проводить изучение неравновесных состояний термодинамической системы и находить зависимости термодинамических величин от скоростей изменения термодинамических аргументов. Таким образом, анализ термодинамической концепции неравновесности показывает перспективность рассмотрения этого понятия в плане отклонения термодинамических функций состояния от их классических выражений в неравновесных условиях.

1. Дж. Николис, И. Пригожин, Самоорганизация в неравновесных системах, Мир, Москва (1979).
2. А.И. Олемской, Д.О. Харченко, Самоорганизация самоподобных стохастических систем. Регулярная и хаотическая динамика, Институт компьютерных исследований, Ижевск (2007).
3. Д.О. Харченко, В.О. Харченко, А.В. Дворниченко, Процессы упорядочения сложных систем, Наукова думка, Киев (2011).
4. В. Эбелинг, А. Энгель, Р. Файстель, Физика процессов эволюции, Едиториал УРСС, Москва (2001).
5. С.В. Терехов, ФТВД **22**, № 1, 33 (2012).
6. М.К. Гусейханов, О.Р. Раджабов, Концепции современного естествознания, Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», Москва (2007).
7. П.Л. Капица, ЖЭТФ **21**, 588 (1951).

8. *C. Tsallis*, Entropy **13** (10), 1765 (2011).
9. *И. Пригожин, Д. Кондепуди*, Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур, Мир, Москва (2002).
10. *М.В. Коробов*, http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_4549.html.
11. *С.В. Терехов*, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
12. *И.А. Квасников*, Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория равновесных систем. Статистическая физика, Едиториал УРСС, Москва (2002).
13. *Л.М. Мартюшев, В.Д. Селезнев*, Принцип максимальности производства энтропии в физике и смежных областях, ГУО ВПО УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2006).
14. *К. Черчиньяни*, Теория и приложения уравнения Больцмана, Мир, Москва (1978).
15. *А.А. Власов*, Нелокальная статистическая механика, Наука, Москва (1978).
16. http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_mathematics/2690/ЛЕЖАНДРА.
17. *В.И. Арнольд*, Математические методы классической механики, Наука, Москва (1989).

S.V. Terekhov, V.N. Varyukhin, T.N. Melnik, V.M. Yurchenko

THERMODYNAMIC CONCEPT OF NON-EQUILIBRIUM.

I. FUNCTION OF NON-EQUILIBRIUM. COMPENSATION MODELS

A thermodynamic approach to description of a non-equilibrium state of a synergetic system where irreversible processes take place is proposed. The systems and the states are classified with respect to the interaction with the environment. In the case when local additivity of the non-equilibrium entropy of the system is conserved, a function of non-equilibrium is introduced by Legendre transformation. Transition of the system to thermodynamic equilibrium is accompanied by vanishing function of non-equilibrium and its differential. The methods of non-equilibrium compensation by stochastic processes associated with entropy production (utilization) are found.

Keywords: thermodynamic system, non-equilibrium, self-organization, entropy, irreversible processes