УДК 536.75

О СТАТИСТИЧЕСКОМ ВВЕДЕНИИ ДИССИПАТИВНОЙ ФУНКЦИИ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ЛАГРАНЖИАН

А.И. ГАВРИЛОВ[1], В.Л. КОЛПАЩИКОВ[2]

[1]Кубанский государственный технологический университет
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2
[2]Институт тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова Национальной академии наук Беларуси
220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П.Бровки, 15

На основании статистической теории анализируется содержание принципа локального равновесия, являющегося идейной основой феноменологической термодинамики необратимых процессов. Показывается, что локальное уравнение баланса энтропии, построенное с использованием уравнения Гиббса, содержит в себе информацию о корреляции состояний соседних локально равновесных областей. Анализируется структура термодинамического лагранжиана, соответствующего экстремальным свойствам локально равновесной энтропии.

Ключевые слова: неравновесная статистическая функция распределения, принцип локального равновесия в термодинамике, вариационный принцип.

Если для неравновесной системы можно выделить три, существенно отличных друг от друга, временных масштаба, удовлетворяющих условию

$$\tau_c << \tau_r << \tau_h \tag{1}$$

где τ_c - время взаимодействия; τ_r - время релаксации; τ_h - характрное время процесса, то эволюция системы представляет собой результат наложения быстрых процессов релаксации на более медленный процесс рассасывания неоднородности. В этом случае вблизи каждой точки $\vec{r}$ внутри системы устанавливается локальное равновесие. Со статистической точки зрения локально равновесное состояние характеризуется функцией распределения, зависящей только от пяти интегралов движения и сопряженных им функций [1]; в феноменологической же теории введение принципа локального равновесия (ПЛР) выражается в определении автономной по времени и координатам локальной энтропии как функционала от удельных величин соответствующих экстенсивных параметров

$$s = s(u(\vec{x},t), \upsilon(\vec{x},t), c_k(\vec{x},t)) \tag{2}$$

($u(\vec{x},t)$ - удельная внутренняя энергия; $\upsilon(\vec{x},t)$ - удельный объем; $c_k(\vec{x},t)$ - массовая концентрация). Формула (2) составляет существо ПЛР, позволяющего ввести понятие локальных термодинамических параметров и обосновать возможность применения формализма классической термодинамики к неравновесным системам.

Термодинамика необратимых процессов (ТНП) в своих построениях оперирует характерным временем и огрубленными координатами в гидродинамическом масштабе [2], который выбирается с таким расчетом, чтобы исключить из рассмотрения релаксационные процессы, связанные с мелкомасштабными флуктуациями и, в конечном итоге, с корреляционными функциями. В качестве координаты гидродинамического масштаба мы примем минимальный объем, для которого возможно статистическое определение термодинамических параметров. Такие минимально возможные подсистемы будем называть элементарными ячейками и будем отождествлять их с точками $\vec{x}$ в полевом описании. При рассмотрении элементарной ячейки мы, с одной стороны, можем в полной мере опираться на принципы равновесной термодинамики, записанные в локальной форме, а с другой стороны – использовать общеизвестные уравнения баланса внутренней энергии, объема и концентраций компонентов. Вторая возможность есть следствие радикального и практически оправдывающего себя предположения о конечности скоростей изменения удельных величин внутренней энергии, объема и массовых концентраций, входящих в локальное уравнение Гиббса

$$T\dot{s} = \dot{u} + p\dot{\upsilon} - \sum_{k=1}^{N-1} \mu_k \, \dot{c}_k \qquad (3)$$

(точками обозначены производные по времени). Синтез этих двух, не совместимых с точки зрения равновесной теории подходов, приводит к тому, что элементарная ячейка находится в состоянии, не тождественном обычному равновесному, и является более содержательным понятием, чем подсистема в равновесной теории. Именно, элементарная ячейка, рассматриваемая вне связей с окружением, описывает неравновесное, но обратимое изменение состояния в точке $\vec{x}$. Такой вывод тесно связан с исходным допущением относительно класса рассматриваемых методами ТНП систем, предполагающим, что градиенты термодинамических параметров пренебрежимо малы в масштабе более мелком, чем гидродинамический (т.е. в пределах элементарной ячейки). Вполне понятно, что любая теория, статистическая или термодинамическая, учитывающая лишь особенности эволюции состояния элементарной ячейки вне ее связей с окружением, не позволяет получить уравнения переноса [3].

Статистически этот вывод можно подтвердить, записав функцию распределения для элементарной ячейки и рассуждая аналогично [1]. Локально равновесная функция распределения, позволяющая определять средние по элементарной ячейке значения динамических переменных, находится из условия экстремальности информационной энтропии

$$s_l(\vec{x},t) = -< \ln f_l(\vec{x},t) >_l . \qquad (4)$$

Значок l означает, что имеются в виду средние по элементарной ячейке и усреднение проводится с локально равновесной функцией распределения $f_l(\vec{x},t)$. Плотности гамильтониана - $H(\vec{x},t)$, числа частиц - $N_k(\vec{x},t)$ и импульса - $P(\vec{x},t)$ определяются по формулам

$$H(\vec{x},t) = \int_{V_r} h(\vec{x},t,\vec{r})\, d\vec{r} ;$$

$$N_k(\vec{x},t) = \int_{V_r} n_k(\vec{x},t,\vec{r})\, d\vec{r} ;$$

$$P(\vec{x},t) = \int_{V_r} p(\vec{x},t,\vec{r})\, d\vec{r} .$$

Здесь V_r - объем элементарной ячейки. Необычный вид микроскопических плотностей, зависящий от двух наборов координат, объясняется тем, что конечную элементарную ячейку мы считаем точкой $\vec{x}$ в полевой теории.

Методом неопределенных множителей Лагранжа при фиксированных плотностях найдем [1]

$$f_l = \exp\{-\Phi_l[F_m(\vec{x},t)] - \sum_{(m)} F_m(\vec{x},t)\, P_m(\vec{x},t)\}, \qquad (5)$$

где

$$\Phi_l = \ln \int\limits_{\Gamma_l} \exp\{-\sum_{(m)} F_m(\vec{x},t)\, P_m(\vec{x},t)\}\, d\Gamma \,.$$

В формуле (5) $P_m(\vec{x},t)$ - плотности интегралов движения, а $F_m(\vec{x},t)$ - сопряженные им параметры. Все величины записаны в сопутствующей системе отсчета для точки $\vec{x}$, которая является континуальным представлением элементарной ячейки. Интегральную функцию распределения для всей неравновесной системы можно получить, проинтегрировав выражение под знаком exp в (5) по всему объему, занимаемому системой.

Локально равновесной функции распределения (5) в статистической теории соответствует локальное уравнение Гиббса в феноменологической термодинамике необратимых процессов. Установленное соответствие позволяет придавать статистическим средним значениям, вычисленным с помощью функции (5), термодинамический смысл. Как уже подчеркивалось, локально равновесная функция распределения описывает бездиссипативное, обратимое неравновесное изменение состояния; такое же изменение состояния описывается и уравнением (3). Математически это утверждение выражается формулой

$$\Delta S_l = -\int\limits_{t_1}^{t_2} \Psi_l[S]\, dt \;, \tag{6}$$

где выделен тот факт, что изменение энтропии элементарной ячейки может происходить только благодаря существованию обратимых потоков энтропии

$\Psi_l[S]$. Аналогичный результат получен в монографии [3] из феноменологических соображений; там же указывается на тесную связь формулы (6), представляющей собой расширение понятия равновесия (т.е. локальное равновесие), с уравнением Гиббса (3).

Таким образом, мы видим, что введение ПЛР предусматривает необходимость дальнейшего анализа и последовательного развития этого понятия с целью преодоления недостатков формального локального подхода. В силу ограничений, наложенных на класс рассматриваемых систем переходом к гидродинамической шкале координат и характерному времени, мы не можем, оперируя извлеченной из общих связей элементарной ячейкой, составить представление о направленности процессов переноса. Такая информация содержится в подсистеме порядка размера неоднородности: назовем ее большой ячейкой. В пределах большой ячейки существенную роль играют градиенты термодинамических параметров, характеризующие направленность процесса переноса и его диссипативную необратимую природу. Большую ячейку в этом смысле можно считать динамической копией всей системы. Если теперь рассматривать элементарную ячейку как часть большой ячейки, то на нее будут распространяться свойства, формируемые всем коллективом элементарных ячеек, составляющих большую ячейку. Следовательно, необратимые явления – суть коллективные явления и могут быть корректно описаны только с позиций коллективных взаимодействий. В терминах теории поля это означает, что мы переходим от локального описания к нелокальному, т.е. учитываем все связи, участвующие в формировании состояния в точке $\vec{x}$. Ввиду конечности скорости распространения взаимодействия движущихся частиц, нелокальная теория тесно связана с явлением памяти. Строгая феноменологическая теория необратимых процессов, так же как и равновесная теория, должна строиться на базе статистической механики, а все подчеркнутые особенности должны быть следствиями статистических закономерностей.

К установлению неравновесной функции распределения можно прийти, например, путем следующих рассуждений. Нелокальные взаимодействия в пределах большой ячейки приводят к тому, что значения интегралов движения P_m лежат в некоторой окрестности средних локально равновесных значений $< P_m >_l$. Вероятность реализации подобных состояний может быть найдена, если локально равновесную функцию распределения уточнить введением вспомогательного флуктуационного поля, возмущающего состояние элементарной ячейки. Для этого достаточно экстремализовать энтропию (4) при условии поддержания постоянным, наряду с $< H >$, $< P >$, $< N_k >$, среднего значения параметра, описывающего поле. Если ограничиться первым членом в флуктуационном разложении, то можно прийти с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа к неравновесной функции распределения

$$f = \exp\{-\Phi - [\sum_{(m)} F_m(\vec{x},t)\, P_m(\vec{x},t) + \frac{1}{2}\sum_{(k,m)} \varphi_{km} \Delta P_m(\vec{x},t) \Delta P_k(\vec{x}',t)\, d\vec{x}']\}\,, \qquad (7)$$

причем

$$\Phi = \ln \int_{\Gamma_r} \exp\{-[\sum_{(m)} F_m\, P_m + \frac{1}{2}\sum_{(k,m)} \varphi_{km} \Delta P_m \Delta P_k\, d\vec{x}']\}\, d\Gamma\,.$$

Обозначено

$$\varphi_{km} = \frac{\delta^2 s(\vec{x},\vec{x}',t)}{\delta < P(\vec{x},t) >_l \;\delta < P(\vec{x}',t) >_l}\,;$$

$$\Delta P_m = P_m - < P_m > .$$

Плотность энтропии s мы определим ниже.

Неравновесная функция распределения (7) отличается от локально равновесной второй суммой под знаком интеграла. Это дополнительное слагаемое можно интерпретировать двояко: оно может быть результатом действия на элементарную ячейку дополнительного поля ΔP_i, поддерживающего среднее

$< \sum_{(k)} \varphi_{ik} \Delta P_k > \neq 0$, либо поля $\sum_{(k)} \varphi_{ik} \Delta P_k$, приводящего к тому, что $< \Delta P_k > \neq 0$.

В этой альтернативе кроется возможность применения двух формально равноправных представлений по силам и потокам в теории ТНП.

Для полной вариации функционала Φ с использованием соотношений

$$\frac{\delta \Phi}{\delta F_m} = - < P_m >$$

и

$$\frac{\delta \Phi}{\delta (\sum_{(k)} f_{ik} \Delta P_k)} = -\frac{1}{2} < \Delta P_i >$$

(мы остановились на второй возможной интерпретации дополнительного слагаемого), получаем

$$\delta\Phi = -(< H > -\sum_{(k)} \mu_k < N_k >)\delta\beta + \beta \sum_{(k)} < N_k > \delta\mu_k - \sum_{(k)} \int_{V_r} < \Delta P_k > \delta(\Delta F_k)\, d\vec{x}' , \qquad (8)$$

где

$$\Delta F_k = \frac{1}{2} \sum_{(i)} \frac{\delta^2 s}{\delta(< P_i >)\delta(< P_k >)} .$$

Вводя обозначение

$$\Phi = -\beta(\vec{x}, t)\,\Omega(\vec{x}, t) ,$$

приводим уравнение (8) к виду

$$\delta(\beta\Omega) = < H > \delta\beta - \sum_{(k)} < N_k >)\delta(\beta\mu_k) + \sum_{(k)} \int_{V_r} < \Delta P_k > \delta(\Delta F_k)\, d\vec{x}' . \qquad (9)$$

Уравнение (9) можно переписать иначе:

$$\beta^{-1}\delta s = \delta < H > -\sum_{(k)} \mu_k \delta(< N_k >) - \beta^{-1} \sum_{(k)} \int_{V_r} \Delta F_k \delta(< \Delta P_k >)\, d\vec{x}' , \qquad (10)$$

если ввести определение плотности энтропии

$$\beta^{-1} s = < H > -\sum_{(k)} \mu_k < N_k > -\beta^{-1} \sum_{(k)} \int_{V_r} \Delta F_k < \Delta P_k > d\vec{x}' - \Omega . \qquad (11)$$

По поводу определения плотности энтропии следует сделать ряд замечаний. В принципиальном отношении возможно и другое определение, а именно:

$$\beta^{-1} s' = < H > -\sum_{(k)} \mu_k < N_k > - \Omega . \qquad (12)$$

Однако принятие альтернативной формы (12) приводит к исключению из общей схемы факторов, обусловленных коллективным взаимодействием. К такому заключению приводит анализ уравнения баланса для s и s'. Вычислим частные производные по времени от s и s', используя уравнение (8), определения (11), (12) и уравнения баланса для $< P_m >$:

$$\frac{\partial < P_m >}{\partial t} = -\nabla \cdot (< j_m >)$$

(j_m - поток величины P_m). Тогда получаем

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_{(m)} F_m \frac{\partial < P_m >}{\partial t} + \sum_{(m)} \int_{V_r} \Delta F_m \frac{\partial(\Delta P_m)}{\partial t} d\vec{x}' =$$

$$= -\nabla \cdot (\sum_{(m)} F_m < j_m >) + \sum_{(m)} \nabla F_m \cdot < j_m > + \sum_{(m)} \int_{V_r} \nabla(\Delta F_m) \cdot < \Delta j_m > d\vec{x}' =$$

$$= -\nabla \cdot (\beta \vec{\upsilon} p + \sum_{(m)} F_m < j_m >) + \sum_{(m)} \nabla F_m \cdot < \Delta j_m > + \sum_{(m)} \int_{V_r} \nabla(\Delta F_m) \cdot < \Delta j_m > d\vec{x}'$$

(13)

В уравнении (13) использовали соотношение [1]

$$\sum_{(m)} \nabla F_m \cdot < j_m >_l = -\nabla \cdot (\beta \vec{\upsilon} p)$$

и пренебрегли средними уклонениями потоков на границе большой ячейки.

Совершенно аналогично находим

$$\frac{\partial s'}{\partial t} = -\nabla \cdot (\beta \vec{\upsilon} p + \sum_{(m)} F_m < j_m >) + \sum_{(m)} \nabla F_m \cdot < \Delta j_m > + \sum_{(m)} \int_{V_r} \nabla(\Delta F_m) \cdot < \Delta j_m > d\vec{x}' -$$

$$- \frac{\partial}{\partial t} (\sum_{(m)} \int_{V_r} \Delta F_m \Delta P_m d\vec{x}').$$

Таким образом, изменение во времени энтропии s' соответствует изменению энтропии s за вычетом субстанциональной производной по времени от величины, которая соответствует избыточной энтропии и обусловливается коллективным взаимодействием. В силу указанной особенности в дальнейшем будет использоваться только определение (11) и соответствующие ему термодинамические соотношения.

Необходимо отметить, что введение какого-либо нового параметра в локально равновесную функцию распределения с целью получения неравновесной функции распределения приводит к одновременному появлению источника энтропии, обусловленного изменением средних значений старых параметров, и источника, формируемого непосредственно новыми параметрами. Разорвать эту причинно-следственную связь невозможно, т.е. появление одного источника неизбежно влечет за собой появление другого, однако, если для неравновесных величин использовать локально равновесные соотношения (такие, например, как соотношение (12)), то влияние самого нового параметра на основные термодинамические соотношения и уравнения баланса устраняется, и остается лишь изменение результата осреднения. Подобный прием можно назвать выделением аддитивной составляющей неравновесной энтропии. Это связано с тем, что неравновесным средним от интегралов движения всегда можно сопоставить локально равновесные средние, рассчитанные для другого момента времени или для другой точки пространства (в зависимости от метода огрубления). Поскольку для локально равновесного состояния справедливо уравнение Гиббса, то с его помощью, следовательно, можно описать и изменение неравновесных средних от интегралов движения. Для средних от уклонений $<\Delta P_m>$ приведенные рассуждения не справедливы: для их описания требуется не одно локально равновесное состояние, а два. В случае, если эти состояния совпадают, то, как видно из самого определения ΔP_m, их средние становятся тождественно равными нулю. Локально такие величины можно описывать только в терминах сил и потоков, используя понятие градиента

$$Grad(<\Delta P_m>) = \lim_{\Delta\vec{x}\to 0}\frac{<P_m(\vec{x}+\Delta\vec{x},t)>_l - <P_m(\vec{x},t)>_l}{\Delta\vec{x}}.$$

Выделение аддитивной составляющей представляет собой операцию непоследовательную, так как вуалируется сам фактор, вызывающий отклонение средних от их локально равновесных значений. Одновременно становится ясно в каком смысле следует говорить о возможности применения уравнения Гиббса в рамках теории ТНП.

Рассмотрим теперь вопрос о возможности применения полученного результата для формулировки полевого вариационного принципа ТНП. Отправной точкой нам послужит уравнение (10). Совершая переход в сопутствующей системе отсчета от вариаций к субстанциональным производным для соответствующих термодинамических величин, рассчитанных на единицу массы, получаем аналог уравнения Гиббса с учетом коллективного взаимодействия:

$$\beta^{-1}\dot{s} = \dot{u} + p\dot{\upsilon} - \sum_{(k)} \mu_k \dot{c}_k + \beta^{-1} \sum_{(k)} \int_{V_r} \Delta F_k < \Delta\dot{\pi}_k > d\vec{x}' . \tag{14}$$

Здесь точкой обозначена субстанциональная производная по времени. Вводя аналог феноменологических соотношений ТНП

$$\Delta j_m = \sum_{(k)} L_{mk} \Delta X_k$$

(L_{mk} - феноменологические коэффициенты, связывающие потоки и силы ΔX_k), формулу (14) можно записать в виде

$$T(\rho\dot{s}) = T(\rho\dot{s}_{ad}) + \frac{1}{2} T \int_{V_r} \sum_{(m,k)} L_{mk}(\vec{x},\vec{x}') : \Delta X_k(\vec{x}',t) \Delta X_m(\vec{x},t) d\vec{x}' , \tag{15}$$

где через s_{ad} мы обозначили аддитивную составляющую неравновесной энтропии. Для этой составляющей может быть сформулирован вариационный принцип, основанный на экстремальности локально равновесной энтропии по аналогии с равновесной термодинамической теорией [4,5]:

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \int_V \rho\dot{s}_{ad}\, dVdt = \delta \int_{t_1}^{t_2} \int_V [\rho\dot{s} - \frac{1}{2} \int_{V_r} \sum_{(m,k)} L_{mk}(\vec{x},\vec{x}') : \Delta X_k(\vec{x}',t) \Delta X_m(\vec{x},t) d\vec{x}'] dVdt . \tag{16}$$

Следовательно, налицо явно выраженная нелокальность полевой теории необратимых процессов. Предлагаемая интерпретация смысла вариационного принципа И.П. Выродова в рамках сделанных предположений является наиболее общей. Достижение большей общности возможно при учете флуктуационных полей более высокого порядка и явлений памяти. Подобное обобщение коснется лишь формы учета коллективного взаимодействия (в частности, вида феноменологических соотношений), но не фундаментального экстремального свойства аддитивной составляющей s_{ad}, которое всегда будет существовать, являясь отражением принципа локального равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика.- М.: Наука, 1971.- 416 с.

2. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. В кн.: Н.Н. Боголюбов. Избранные труды по статистической физике.- М.: МГУ, 1979.- с. 5- 114.

3. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.- М.: Мир, 1973.- 280 с.

4. Выродов И.П. Аксиоматика термодинамики необратимых процессов и вариационные принципы. В кн.: Термодинамика и кинетика биологических процессов.- М.: Наука, 1980, с. 205-214.

5. Выродов И.П. О вариационных принципах феноменологической термодинамики необратимых процессов в аспекте замкнутой системы аксиом // ЖФХ, 1982, т. 56, с.1329-1342.

REFERENCES

1. Zubarev D.N. Neravnovesnaja statisticheskaja termodinamika.- M.: Nauka, 1971.- 416 s.

2. Bogoljubov N.N. Problemy dinamicheskoj teorii v statisticheskoj fizike. V kn.: N.N. Bogoljubov. Izbrannye trudy po statisticheskoj fizike.- M.: MGU, 1979.- s. 5- 114.

3. Glensdorf P., Prigozhin I. Termodinamicheskaja teorija struktury, ustojchivosti i fluktuacij.- M.: Mir, 1973.- 280 s.

4. Vyrodov I.P. Aksiomatika termodinamiki neobratimyh processov i variacionnye principy. V kn.: Termodinamika i kinetika biologicheskih processov.- M.: Nauka, 1980, s. 205-214.

5. Vyrodov I.P. O variacionnyh principah fenomenologicheskoj termodinamiki neobratimyh processov v aspekte zamknutoj sistemy aksiom // ZhFH, 1982, t. 56, s.1329-1342.

ON THE INTRODUCTION OF STATISTICAL DISSIPATION FUNCTION THE THERMODYNAMIC LAGRANGIAN

AI GAVRILOV[1], VL KOLPASCHIKOV[2]

[1]Kuban State Technological University
2, Moskovskaya st., Krasnodar, Russian Federation, 350072
[2]A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus
15, P. Brovka Str., Minsk, Belarus, 220072

The meaning of the local equilibrium principle, as ideal basis of irreversible thermodynamics, is analyzing by means of statistical theory. It's demonstrating, that local entropy balance equistion, constracted by means Gibbs equistion, consist the information about the correlations of the local equilibrium regions around. The structure of the thermodynamic Lagrange function, according to extremal properties of the local equilibrium entropy, is analyzing.

Key words: non-equilibrium statistical distribution function, local equilibrium principle in thermodynamics, variational principle.