

Термодинамика и статистическая физика, пер. с нем., М., 1955; Хаар Д., Вергеланд Г., Элементарная термодинамика, пер. с англ., М., 1968; Кубо Р., Термодинамика, пер. с англ., М., 1970; Сивухин Д. В., Общий курс физики, 2 изд., [ч. 2], Термодинамика и молекулярная физика, М., 1979; Гиббс Дж. В., Термодинамика. Статистическая механика, пер. с англ., М., 1982; Леонтович М. А., Введение в термодинамику. Статистическая физика, М., 1983. В. В. Лебедев, И. М. Халатников.

**ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ** — общая теория макроскопич. описания термодинамически неравновесных процессов. Её наз. также неравновесной термодинамикой или термодинамикой необратимых процессов.

Первые термодинамич. соображения были применены к необратимым процессам В. Томсоном (Кельвином) в 1854. Последоват. изучение неравновесных процессов термодинамич. методами началось с работ Л. Онсагера, установившего в 1931 соотношения взаимности для коэф. феноменол. законов, к-рым подчиняются необратимые процессы. Как самостоят. наука Т. н. п. стала развиваться в работах Дж. Мейкснера, И. Пригожина и С. де Гроота.

Классич. термодинамика даёт полное количеств. описание равновесных (обратимых) процессов, поэтому её иногда называют термостатикой. Для неравновесных процессов она устанавливает лишь неравенства, к-рые указывают направление этих процессов (напр., *Клаузиуса неравенство*). Осн. задача Т. н. п. — количеств. изучение неравновесных процессов для состояний, не сильно отличающихся от равновесных, в частности определение скоростей неравновесных процессов в зависимости от внеш. условий. В Т. н. п. системы, в к-рых протекают неравновесные процессы, рассматривают как непрерывные среды, а их параметры состояния — как полевые переменные, т. е. непрерывные ф-ции координат и времени. Для макроскопич. описания неравновесных процессов систему представляют состоящей из элементарных объёмов (физически бесконечно малых элементов среды), к-рые всё же настолько велики, что содержат очень большое число частиц. Состояние каждого выделенного элемента среды характеризуется темп-рой, плотностью, хим. потенциалами и др. термодинамич. параметрами, зависящими от координат и времени. Количеств. описание неравновесных процессов заключается в составлении ур-ний баланса для элементарных объёмов на основе законов сохранения массы, энергии и импульса, а также ур-ния баланса энтропии и феноменол. ур-ний для рассматриваемых процессов, выражающих потоки массы, импульса и энергии через градиенты термодинамич. параметров. Методы Т. н. п. позволяют сформулировать для неравновесных процессов первое и второе начала термодинамики в локальной форме (в зависимости от положения элемента среды), получить из общих принципов, не рассматривая деталей взаимодействия частиц, полную систему ур-ний переноса, т. е. ур-ния гидродинамики, теплопроводности и диффузии для простых и сложных систем (с хим. реакциями между компонентами, с учётом эл.-магн. полей и др. факторов).

**Законы сохранения.** Для многокомпонентной системы поток массы в элемент объёма равен  $\rho_k v_k$ , где  $\rho_k$  — плотность,  $v_k$  — массовая скорость потока частиц данного вида; следовательно, закон сохранения массы  $k$ -го компонента имеет вид

$$\partial \rho_k / \partial t = -\operatorname{div}(\rho_k v_k), \quad k = 1, 2, \dots, n.$$

Для суммарной плотности  $\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k$  закон сохранения имеет вид  $\partial \rho / \partial t = -\operatorname{div}(\rho v)$ , где  $v$  — гидродинамич. или массовая, скорость среды (ср. скорость переноса массы), зависящая от координат и времени. Для концентрации  $k$ -л. компонента  $c_k = \rho_k / \rho$  закон сохранения массы имеет вид

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = -\operatorname{div} J_k,$$

где  $J_k = \rho_k(v_k - v)$  — диффузионный поток,  $dt/dt = \partial/\partial t + v \cdot \nabla$

$(v \cdot \nabla)$  — полная, или субстанциональная, производная во времени.

Изменение импульса элементарного объёма может происходить за счёт движения частиц, внутр. напряжений в среде  $P_{\alpha\beta}$  и внеш. сил  $F_k$ , действующих на единицу массы  $k$ -го компонента. Закон сохранения импульса, применённый к элементарному объёму среды, позволяет получить осн. ур-ния гидродинамики (*Навье — Стокса уравнения*):

$$\rho \frac{dv_\alpha}{dt} = - \sum_{\beta=1}^3 \partial P_{\alpha\beta} / \partial x_\beta - \sum_{k=1}^n \rho_k F_{k\alpha},$$

где  $v_\alpha$  — декартовы компоненты скорости  $v$ ,  $P_{\alpha\beta} = p \delta_{\alpha\beta} + \pi_{\alpha\beta}$  — тензор напряжений,  $p$  — давление,  $\delta_{\alpha\beta}$  — символ Кронекера,  $\pi_{\alpha\beta}$  — тензор вязких напряжений.

Закон сохранения энергии для элементарных объёмов представляет собой *первое начало термодинамики* в Т. н. п. Плотность полной энергии складывается из плотности кинетич. энергии  $\rho v^2/2$ , плотности потенц. энергии и плотности внутр. энергии  $ru$  (энергии теплового движения частиц и энергии их короткодействующих взаимодействий). Для  $ru$  из закона сохранения энергии получается ур-ние баланса (первое начало термодинамики в Т. н. п.):

$$\frac{\partial ru}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho uv + J_q) - \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \sum_{k=1}^n J_k F_k,$$

где  $J_q$  — поток тепла,  $\sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \partial v_\alpha / \partial x_\beta$  — работа внутр. напряжений,  $\sum_{k=1}^n J_k F_k$  — работа внеш. сил. Следовательно, внутр. энергия  $ru$  не сохраняется, сохраняется лишь полная энергия.

**Уравнение баланса энтропии.** *Второе начало термодинамики* в Т. н. п. выражает баланс энтропии  $S = \int_V s dV$  ( $s$  — плотность энтропии на единицу массы) вследствие поступления потока энтропии  $J_s$ ,  $s_{\text{полн}}$  из окружающей среды и возникновения её в самой системе вследствие необратимых процессов с интенсивностью источника  $\sigma$  (локальное производство на единицу объёма в единицу времени):

$$dS/dt = - \int_{\Omega} J_{s, \text{полн}} d\Omega + \int_V \sigma dV,$$

$\sigma \geq 0$ ,  $d\Omega$  — элемент поверхности системы. Отсюда следует ур-ние баланса энтропии в дифференц. форме:

$$\rho ds/dt = -\operatorname{div} J_s + \sigma, \quad \text{где } J_s = J_{s, \text{полн}} - \rho sv.$$

Если имеют место необратимые процессы,  $\sigma > 0$ , энтропия (в отличие от массы, энергии и импульса) не сохраняется.

В Т. н. п. принимают, что уд. энтропия  $s$  является такой же ф-цией внутр. энергии  $u$ , уд. объёма  $w = 1/\rho$  и концентраций  $c_k$ , как и в состоянии полного термодинамич. равновесия, и, следовательно, для неё справедливы обычные термодинамич. равенства (гипотеза локального равновесия). Эту же гипотезу используют и в неравновесной статистич. термодинамике. Предполагают, что термодинамич. ф-ла  $T ds = du + p dV - \sum_k \mu_k dc_k$  остаётся справедливой и для элемента массы вдоль траектории его центра масс:

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{dV}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dc_k}{dt},$$

где все производные во времени являются полными.

Для плотности потока энтропии получается выражение, зависящее от плотности потока тепла  $J_q$  и плотности потока диффузии  $J_k$ :

$$J_s = T^{-1} (J_q - \sum_{k=1}^n \mu_k J_k),$$

а для локального производства энтропии — выражение, зависящее от потоков и градиентов термодинамич. параметров: