

И.Дъярмати
НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Теория поля и вариационные принципы

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1974

Книга венгерского ученого содержит широкое и последовательное изложение термодинамики необратимых процессов, основанное на едином подходе — теории поля. Автор предлагает общий метод решения задач термодинамики, основанный на сформулированном им вариационном принципе. Такой подход представляет не только чисто теоретический, но и практический интерес и может быть положен в основу решения самых разнообразных задач термодинамики.

Книга представляет интерес для широкого круга читателей, занимающихся термодинамикой, физикой сплошных сред, физической химией, а также для преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов физических и химических факультетов университетов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Вступительная статья	5
Предисловие к русскому изданию	20
Из предисловия к венгерскому изданию	22
Из предисловия к английскому изданию	23
Введение	25

ЧАСТЬ 1

ТЕОРИЯ ПОЛЯ И ТЕРМОДИНАМИКА

Глава I. Основные понятия теории поля	29
§ 1. Задача классической теории поля. Деформация	29
§ 2. Непрерывность	31
§ 3. Движение	32
§ 4. Материальное и пространственное описание	34
§ 5. Уравнение непрерывности материи и массы	39
§ 6. Многокомпонентные континуумы	42
Глава II. Уравнения баланса	47
§ 1. Общие уравнения баланса	47
§ 2. Уравнения баланса массы	58
§ 3. Уравнения баланса заряда	63
§ 4. Уравнения движения	65
§ 5. Уравнения баланса импульса	71
§ 6. Механическое равновесие	81
§ 7. Уравнения баланса момента количества движения	83
§ 8. Уравнения баланса кинетической энергии	88
§ 9. Уравнения баланса потенциальной энергии	96
§ 10. Уравнения баланса механической энергии	99
Глава III. Термодинамика континуума	103
§ 1. Локальные формы первого и второго законов	101
§ 2. Сохранение энергии и уравнения баланса внутренней энергии	113
§ 3. Уравнения баланса энтропии и производство энтропии	121

§ 4. Линейные кинематические конститутивные уравнения	127
§ 5. Соотношения взаимности	136
ЧАСТЬ 2	
ВАРИАЦИОННЫЕ ПРИНЦИПЫ	
О вариационных принципах вообще	142
Глава IV. Принцип наименьшего рассеяния энергии	144
§ 1. Неравновесные потенциальные функции	145
§ 2. Локальные формы принципа	149
§ 3. Гауссова форма локального принципа	155
§ 4. Применение локального принципа для проблем принуждения	159
§ 5. Интегральные формы принципа	165
Глава V. Принцип минимального производства энтропии	177
§ 1. Стационарные состояния не непрерывных систем	177
§ 2. Формулировка принципа для непрерывных систем	186
§ 3. Связь между принципами Онсагера и Пригожина	188
§ 4. Применения	191
§ 5. Обобщения	201
Глава VI. Интегральный принцип термодинамики	205
§ 1. Вывод уравнения Фурье	206
§ 2. Формулировка интегрального принципа	218
§ 3. Вывод уравнений Фика для изотермической диффузии	220
§ 4. Вывод общего уравнения движения гидродинамики	226
§ 5 Неизотермические уравнения переноса	233
§ 6 Вывод уравнений переноса в общем виде	237
§ 7. Соотношение между интегральным принципом и принципом Гамильтона	243
§ 8 Термодинамика в каноническом виде	249
§ 9. Заключение	259
Приложение. Элементы тензорного исчисления	261
§ 1. Основные положения и простейшие операции	262
§ 2. Симметрические и антисимметрические тензоры	263
§ 3 Тензорное произведение	264
§ 4 Тензорные производные	267
ДОПОЛНЕНИЕ	
Об основном принципе процессов рассеяния и его обобщении и нелинейные задачи	268
А. Общая формулировка «основного принципа процессов рассеяния» и вывод уравнений переноса	268
Б. Парциальные формы интегрального принципа	273
В. Нелинейные задачи	282
Г. Справедливость вариационного принципа в случае нелинейных проблем	287
Д. Дополнительная теорема и квазилинейная теория	289
Е. О функциональном формализме Войты	293

ВСТУПИТЕЛЬНАЯ СТАТЬЯ

В термодинамике два основных направления возникли почти одновременно: в 1822 г. появилась работа Фурье «Аналитическая теория тепла» [1], а в 1824 г. — «Размышления о движущей силе огня» Карно [2]. Обе они основывались на понятии о теплороде как неуничтожаемом флюиде (благополучно перекочевавшем и в современные учебники под видом тепловой энергии); в обеих температура рассматривалась одинаково: у Фурье как аналог потенциала, градиент которого является «теплорододвижущей силой», у Карно как тепловой потенциал, разность значений которого определяет направление перехода теплорода, возможного лишь при $T_2 > T_1$. В сущности, оба определения тождественны. Время и производные по времени содержались только у Фурье, тогда как в работе Карно время не фигурировало, что наложило отпечаток на все развитие термодинамики и дало основание Брайану поставить эпиграфом к его статье в «Энциклопедии математических наук» изречение «Термодинамика не знает времени». Далее идеи Фурье развивались в направлении нахождения уравнений динамики различных процессов; Ом [3] вывел в 1827 г. свой знаменитый закон, Фик [4] в 1855 г. — уравнения диффузии.

В 1850 г. Клаузиус нашел координату, сопряженную с температурой, и познал ее необыкновенные свойства, что сразу открыло новые возможности для развития физики тепловых явлений. Однако Клаузиус был, по-видимому, несколько смущен необычными и крайне неудобными с чисто математической точки зрения свойствами энтропии и попытался прикрыть их фильтром обратимости. Гипотеза обратимости наделяла энтропию свойствами потенциала ($\oint dS = 0$; $\text{rot } S = 0$), что открывало широкие возможности для решения мно-

жества задач, но сводило почти на нет перспективы применения великого открытия Клаузиуса, установившего роль энтропии как величины, определяющей направление всех в то время известных процессов макроскопической физики.

Понятие об обратимости и широкое использование в физике XIX века метода круговых процессов способствовало развитию у термодинамиков того времени некоторой скользкости мышления — поисков доказательства существования обратимой энтропии, придумыванию механизмов для проведения обратимых циклов и обсуждению парадоксов и противоречий, возникавших при применении этого аппарата к реальным процессам. Постепенное расширение применений метода термодинамических потенциалов, особенно после обобщения его Гиббсом, изменило это положение.

Тем временем развитие идей Фурье шло своим путем, в направлении, во-первых, теоретической разработки чисто математических вопросов и, во-вторых, в направлении приложения теории к решению практических задач. Уже в 1822 г. появилась работа Навье [5], положившая основание гидродинамике вязких жидкостей. Обобщение идей, развитых, в частности, в работах Навье и в ряде других работ, привело в дальнейшем к созданию теории необратимых процессов. Однако оба направления развивались совершенно независимо.

Прошло много времени, прежде чем стало ясно (впрочем, даже в настоящее время не всем), что «термодинамика, не знающая времени» является фактически термостатикой, а уравнения Фурье — Ома — Фика и Навье — Стокса представляют собой эмбрион будущей термодинамики. Лишь изредка появлялись работы, в которых делались попытки найти уравнения, содержащие производные по времени и выражения, отражающие необратимость [6—8].

Решительный шаг был сделан в этом направлении только в 1931 г. Онсагером [9, 10], сформулировавшим новый общий принцип, а именно принцип наименьшего рассеяния энергии. Кроме того, Онсагер выдвинул и частный принцип, представлявший собой обобщение уравнений типа Фурье. Согласно этому принципу, необ-

ратимые процессы могут быть описаны линейными дифференциальными уравнениями с постоянными коэффициентами типа:

$$J_i = \sum_l L_{il} \operatorname{grad} \Gamma_l; \quad \Gamma_l = T, -p, \mu, \dots, \quad (1)$$

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (2)$$

Условие (2), несмотря на его внешнюю скромность, сыграло громадную роль в развитии термодинамики необратимых явлений. Сам Онсагер проверил его практическую значимость в большой (выполненной совместно с Фиссом) работе, посвященной изучению необратимых явлений (электропроводности, вязкости и диффузии) в растворах электролитов [10].

Однако бурное развитие термодинамики необратимых явлений началось только после второй мировой войны, в значительной мере благодаря работам голландско-бельгийской школы (Пригожин, де Гроот, Мазур и их сотрудники). Пригожин предложил новый общий принцип — принцип наименьшего производства энтропии, оказавшийся для решения практических задач более удобным, чем принцип Онсагера. Как всегда бывает при бурном развитии какой-либо теории, основное внимание уделялось поискам новых принципов и решению новых частных задач, а не выяснению связи между принципами и сведению полученных результатов в стройную дедуктивную схему.

Венгерский физик И. Дьярмати, первые работы которого были посвящены аксиоматике классической термодинамики [11], поставил вопрос о соотношении между принципами Онсагера и Пригожина и формах уравнений последующих приближений, поскольку уравнения Онсагера являются линейным приближением. Дьярмати и его сотрудникам удалось найти общие положения неравновесной термодинамики и проверить их правильность на ряде частных задач, а также наметить пути для формулировки более точных уравнений. Это создало возможности для чисто дедуктивного изложения основ возникшей новой ветви термодинамики.

Большое значение для последующего развития неравновесной термодинамики, в частности для разработ-

ки наиболее общей ее формулировки, а также для практических применений имел, если так можно выражаться, «перевод» ее на язык теории поля. Необходимость такого шага вытекала из того, что многие, если не все, физики лишь недавно начали понимать сущность обратимой термодинамики и возможные области ее применения. Неравновесная термодинамика представляет собой общую феноменологическую или макроскопическую физику — она включает физику континуума, гидродинамику и магнитодинамику вязких сред, электродинамику, охватывает также тепловые явления в узком смысле этого слова и поверхностные явления. Большая часть этого обширного материала излагается обычно на языке теории поля, поэтому «перевод» неравновесной термодинамики на этот язык действительно был необходим. Такой «перевод» был выполнен Дьярмати, который дал также систематическое изложение найденного им нового принципа, объединяющего принципы наименьшего рассеяния энергии и наименьшего производства энтропии, и применил этот принцип к ряду задач. Весь этот круг вопросов Дьярмати осветил в своей докторской диссертации, переработанной им впоследствии в монографию, которая была издана сначала на венгерском, затем на английском языке, а теперь предлагается вниманию советских читателей.

Как показывает практика, изучение какой-нибудь научной дисциплины и особенно овладение ею в той мере, в какой это необходимо для самостоятельной работы, проходит наиболее успешно, если мы сразу знакомимся с критическим изложением принципиальных основ этой дисциплины и с общими методами решения частных задач. Такие методы, как, например, метод термодинамических потенциалов Гиббса, дают возможность любому решать задачи термостатики, не придумывая для каждой задачи особого кругового процесса, как это было ранее. Дьярмати как раз предлагает такой метод. Излагая неравновесную термодинамику на языке теории поля, он открывает внимательному читателю путь для решения любых задач, правда, пока в линейном приближении. В книге рассматриваются лишь традиционные задачи — теплопроводность, диффузия и гидродинамика

вязкой жидкости, но они решаются различными методами, что дает возможность читателю лучше понять как самые методы, так и постановку задач¹).

Следует отметить также, что «принцип Дьярмати», объединяющий сформулированные раньше принципы Онсагера и Пригожина, является вариационным принципом, т. е. записан на наиболее общем языке теоретической физики. Это облегчает его сравнение с другими общими физическими принципами. Помимо новизны излагаемых идей, достоинством книги является строгая дедуктивность изложения.

Постараемся теперь кратко осветить наиболее существенные результаты, полученные за последние годы после выхода венгерского издания книги Дьярмати им и его сотрудниками (которые заслуженно могут быть названы венгерской школой термодинамики необратимых процессов). Полученные Дьярмати и его школой результаты касаются формулировки общих принципов, их обобщения на нелинейные проблемы и решения задач о выводе уравнений для турбулентного течения.

Остановимся на обозначениях и вспомогательных уравнениях, применяемых в дальнейшем. Пусть a_i представляет собой плотность массы, заряда, энергии, импульса или других величин, характеризующих вещество, а Γ_i — обобщенные интенсивные параметры (T , $-p$, \mathbf{E} , \mathbf{H}). Тогда мы можем записать уравнение баланса для a_i таким образом:

$$\dot{a}_i + \nabla J_i = \sigma_i, \quad (3)$$

где \dot{a}_i — частная производная по времени, J_i — плотность потока и σ_i — плотность источника, т. е. количество a_i , возникшее в единице объема в единицу времени.

В термодинамике необратимых процессов, построенной в основном на постулате Онсагера о линейной связи между потоками и силами, эта связь выражается уравнениями (1) и (2), называемыми конститутивными уравнениями. Пользуясь ими, можно показать, что уравне-

¹) Большое количество задач из других областей содержится в книгах де Гроота и Мазура [12] и особенно Хазе [13]. Решение их методом Дьярмати не представляет труда и, несомненно, поможет читателю лучше овладеть этим методом.

ние баланса энтропии содержит квадратичную функцию потоков J и градиентов $\nabla\Gamma_i$ (термодинамических сил). Обобщая функцию рассеяния Рэлея, можно ввести два потенциала рассеяния:

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f L_{ik} X_i X_k, \\ \Phi &= \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f R_{ik} J_i J_k.\end{aligned}\quad (4)$$

Дьярмати сформулировал новый общий принцип, объединяющий принципы наименьшего производства энтропии Пригожина и наименьшего рассеяния энергии Онсагера. Он ввел «обобщенную функцию Онсагера — Махлупа» O_M , являющуюся разностью между производством энтропии и суммой обоих потенциалов рассеяния:

$$\sigma_s = \sum_{i=1}^f J_i X_i, \quad O_M = \sigma - (\Phi + \Psi). \quad (5)$$

Поскольку основное содержание книги Дьярмати сводится к выяснению общей значимости функции O_M и ее приложениям к решениям различных задач, здесь мы остановимся только на попытках обобщения «принципа Дьярмати» на нелинейные проблемы [16, 17]. Нелинейность может быть введена двояким образом. Так, она может возникнуть, если мы будем рассматривать коэффициенты L_{ik} и R_{ik} как функции Γ , сохраняя соотношения взаимности:

$$J_i = \sum_{k=1}^f \bar{L}_{ik}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f) \nabla\Gamma_k, \quad (6)$$

$$\nabla\Gamma_i = \sum_{k=1}^f \bar{R}_{ik}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f) J_k, \quad (7)$$

$$\bar{L}_{ik} = \bar{L}_{ki}, \quad (8)$$

$$\bar{R}_{ik} = \bar{R}_{ki}. \quad (9)$$

Дъярмати показал, что в этом случае его интегральный принцип

$$\int [\Psi + \Phi - \sigma] dV = \min \quad (10)$$

остается в силе.

С другой стороны, к нелинейной теории мы приходим, разлагая конститутивные уравнения в ряды по L_{ik} или R_{ik} и учитывая члены, следующие после первого (линейные уравнения содержат только первый член). Эти разложения имеют вид

$$J_i = \sum_{k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_k + \frac{1}{2!} \sum_{k, j=1}^f L_{ikj} \nabla \Gamma_k \nabla \Gamma_j + \dots + \\ + \frac{1}{h!} \sum_{k, j, \dots, n=1}^f L_{ikj \dots n} \nabla \Gamma_k \nabla \Gamma_j \dots \nabla \Gamma_n, \quad (11)$$

$$\nabla \Gamma_i = \sum_{k=1}^f R_{ik} J_k + \frac{1}{2!} \sum_{k, j=1}^f R_{ikj} J_k J_j + \dots \\ \dots + \frac{1}{n} \sum_{k, j, \dots, n=1}^f R_{ikj \dots n} J_k J_j \dots J_n. \quad (12)$$

При этом предполагается, что коэффициенты L_{ikn} (R_{ikn}) при произведениях термодинамических сил (потоков) постоянны и удовлетворяют соотношениям типа соотношений взаимности

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad L_{ikj} = L_{ijk} = L_{kji}, \dots; \quad R_{ik} = R_{ki}, \\ R_{ikj} = R_{kij} = R_{jkt}, \dots \quad (13)$$

Однако статистические методы обоснования соотношений (13) здесь оказываются уже неприменимыми [16], и Дъярмати замечает, что «пока соотношения взаимности высшего порядка [т. е. типа (13)] не подтверждены в каком-то приближении каким-либо точным и общим методом (или экспериментально), построенная на них теория является только пустым формализмом». Впрочем, в противовес этому пессимистическому заключению он

цитирует слова Труслелла: «Величина, присутствующая в качестве независимой переменной в одном из конститутивных уравнений, должна присутствовать и во всех остальных, если это не противоречит общим законам физики или симметрии данного вещества».

Исследование свойств квазилинейного приближения, при котором L_{ik} , R_{ik} рассматриваются как функции параметров Γ_i , привело Дьярмати к заключениям фундаментального характера, относящимся к различным формулировкам его общего принципа. Поскольку при варьировании по потокам J_i потенциал Ψ , являющийся функцией только сил, представляет собой константу, а при варьировании по силам $\nabla\Gamma_i$ константой является потенциал Φ , мы можем записать две частные формы общего принципа:

$$\delta \int_V [\sigma - \Phi]_{\nabla\Gamma} dV = \delta \int_V [\rho s^* - \Phi] dV + \delta \oint_{\Omega} J_s d\Omega = 0, \quad (14)$$

$$\delta \int_V [\sigma - \Psi]_J dV = \delta \int_V [\rho s^* - \Psi] dV + \delta \int_{\Omega} J_s d\Omega = 0, \quad (15)$$

обычно называемые соответственно представлением через потоки и представлением через силы. Оказалось, что, рассматривая коэффициенты L_{ik} , R_{ik} как функции Γ , невозможно получить из (15) квазилинейные транспортные уравнения (уравнения переноса типа уравнений баланса). С другой стороны, полный интегральный принцип (10) и в этом случае позволяет получить соответствующие уравнения переноса; это доказывает, что именно он является истинным основным принципом обратимой термодинамики.

Рассмотрение квазилинейного приближения позволило Дьярмати доказать, что в этом случае вариация суммы потенциалов рассеяния равна нулю. Приведем здесь это доказательство:

$$\begin{aligned} \delta o &= \delta_{J,o} + \delta_{\nabla\Gamma,o} + \delta_{\Gamma,o} = \\ &= \sum_{i=1}^f \frac{\partial o}{\partial J_i} \delta J_i + \sum_{i=1}^f \frac{\partial o}{\partial \nabla\Gamma_i} \delta \nabla\Gamma_i + \sum_{i=1}^f \frac{\partial o}{\partial \Gamma_i} \delta \Gamma_i. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь последний член представляет собой вариацию по Γ_i :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma_j} &= - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \Gamma_j} + \frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma_j} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{L}_{ik}}{\partial \Gamma_j} X_i X_k + \frac{\partial \bar{R}_{ik}}{\partial \Gamma_j} J_i J_k \right). \quad (17) \end{aligned}$$

Так как матрицы L_{ik} и R_{ij} являются обратными:

$$\sum_{m=1}^f \bar{L}_{im} \bar{R}_{mk} = \sum_{m=1}^f \bar{R}_{im} \bar{L}_{mk}, \quad (18)$$

имеем

$$\sum_{m=1}^f \left(\frac{\partial \bar{R}_{im}}{\partial \Gamma_j} \bar{L}_{mk} + \bar{R}_{im} \frac{\partial \bar{L}_{mk}}{\partial \Gamma_j} \right) = 0. \quad (19)$$

Умножим (19) на \bar{R}_{kl} и применим еще раз (18); это дает

$$\sum_{m=1}^f \left(\frac{\partial \bar{R}_{im}}{\partial \Gamma_j} + \bar{R}_{im} \bar{R}_{kl} \frac{\partial \bar{L}_{mk}}{\partial \Gamma_j} \right) = 0, \quad (20)$$

наконец, заменяя в (17) $\partial R_{ik}/\partial \Gamma_j$ с помощью (20), получаем

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma_j} = - \frac{1}{2} \sum_{i, k}^f \frac{\partial \bar{L}_{ik}}{\partial \Gamma_j} \left(X_i X_k - \sum_{m, l=1}^f \bar{R}_{im} \bar{R}_{kl} J_m J_l \right), \quad (21)$$

$$\delta \sigma = - \delta \Gamma (\bar{\Psi} + \bar{\Phi}) = 0. \quad (22)$$

Фаркаш и Ностициус [15] показали, что и в нелинейном случае, когда конститутивные уравнения имеют форму (11) и (12), теорема Дьярмати (21), (22) выполняется. Отсюда следует, что и тогда принцип Дьярмати является основным принципом неравновесной термодинамики.

Шандор [16] рассмотрел применение принципа Дьярмати к многокомпонентным химическим взаимодействующим системам, находящимся в неизотермических условиях, как в случае постоянных, так и в случае зависящих от Γ_i коэффициентов L_{jk} . В дальнейшем он

решил задачу для неизотермической многокомпонентной системы, не реагирующей химически, но находящейся под действием электрического и термического полей. В обоих случаях принцип Дьярмати также выполняется [16, 17]. К сожалению, пока еще не имеется данных, позволяющих судить о характере влияния различных полей на свойства коэффициентов L_{ik} .

Плодотворность принципа Дьярмати в приложении к задачам гидродинамики была показана в последнее время в работах Винчи и Бэрэцза [18, 19]. Винчи [19] решил этим методом задачу о нахождении уравнений турбулентного движения, Бэрэцз [18] проанализировал различные способы вывода транспортных уравнений гидродинамики. Мы остановимся кратко на работе Винчи. Примем, что основные параметры гидродинамики, т. е. скорость \mathbf{v} , скалярное давление p , тензор вязкого давления \mathbf{P}^v и его симметрическая часть \mathbf{P}^{vs} , слагаются из двух частей, первая из которых является средним значением данной величины, а вторая ее флюктуацией:

$$\begin{aligned}\mathbf{v} &= \bar{\mathbf{v}} + \mathbf{v}', & \mathbf{P}^v &= \bar{\mathbf{P}}^v + \mathbf{P}^{v'}, \\ p &= \bar{p} + p', & \mathbf{P}^{vs} &= \bar{\mathbf{P}}^{vs} + \mathbf{P}^{vs'};\end{aligned}\quad (23)$$

плотность ρ считается постоянной. Тогда и остальные характеристики системы — плотность лагранжиана \mathcal{L} и потенциалы рассеяния Ψ и Φ распадутся на две части, связанные со средним и флюктуационным движением. Приведем выражения для обеих частей плотности лагранжиана:

$$\begin{aligned}\mathcal{L} = T\bar{\sigma} - \bar{\Psi} - \bar{\Phi} &= -\bar{p}^v \nabla \cdot \bar{\mathbf{v}} - \bar{\mathbf{P}}^{vs} : (\bar{\nabla} \bar{\mathbf{v}})^s - \\ - \frac{\eta_v}{2} (\nabla \cdot \mathbf{v})^2 - \eta (\bar{\nabla} \bar{\mathbf{v}})^s : (\bar{\nabla} \bar{\mathbf{v}})^s &- \frac{1}{2\eta_v} \bar{p}^{v2} - \frac{1}{4\eta} \bar{\mathbf{P}}^{vs} : \bar{\mathbf{P}}^{vs},\end{aligned}\quad (24a)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{L}' = T\sigma' - \bar{\Psi}' - \bar{\Phi}' &= -p^v \nabla \cdot \mathbf{v}' - \bar{\mathbf{P}}^{vs'} : (\bar{\nabla} \mathbf{v}')^s - \\ - \frac{\eta_v}{2} (\nabla \cdot \mathbf{v}')^2 - \eta (\bar{\nabla} \mathbf{v}')^s : (\bar{\nabla} \mathbf{v}')^s &- \frac{1}{2\eta_v} p^{v'^2} - \frac{1}{4\eta} \bar{\mathbf{P}}^{vs'} : \bar{\mathbf{P}}^{vs'}.\end{aligned}\quad (24b)$$

Заметим, что, поскольку флюктуации до некоторой степени можно рассматривать как «частицы» или как

области континуума, подобные «частицам» различных компонентов, их скорости могут отличаться от средней скорости континуума. Поэтому производная dv/dt имеет довольно сложный вид:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dt} + [(v - \bar{v}) \cdot \nabla] v = \frac{dv}{dt} + (v' \cdot \nabla) v. \quad (25)$$

Это выражение подобно выражению, описывающему собственное поле скоростей при диффузии в многокомпонентных системах. В силу (25) уравнение баланса для импульсов также распадается на два уравнения:

$$\rho \frac{dv}{dt} + \nabla \cdot (\rho \bar{v}' v' + \bar{P}) = \rho f, \quad (26)$$

$$\rho \frac{dv'}{dt} + \nabla \cdot (\rho v' \bar{v} + P') - \rho \bar{v} (\nabla \cdot v') + \rho v' (\nabla \cdot v) = 0. \quad (27)$$

Принимая во внимание уравнения (26) и (27) и выражения (24а) и (24б) для \mathcal{L} и \mathcal{L}' , мы можем написать для вариационного принципа Дъярмати следующее выражение:

$$\begin{aligned} \delta \oint_V \left\{ -\bar{v} \cdot \left[\rho \frac{d\bar{v}}{dt} + \nabla \cdot (\bar{p}\delta + \rho \bar{v}' \bar{v}') - \rho f \right] - \frac{\eta_v}{2} (\nabla \cdot \bar{v})^2 - \right. \\ - \eta (\overset{0}{\nabla \bar{v}})^s : (\overset{0}{\nabla v})^s - \frac{1}{2\eta_v} p^{v12} - \frac{1}{4\eta} \overset{0}{\bar{P}}^{vs} : \overset{0}{P}^{vs} - \\ - v' \cdot \left[\rho \frac{dv'}{dt} + \nabla \cdot (p'\delta + \rho v' \bar{v}) - \rho \bar{v} (\nabla \cdot v') + \rho v' (\nabla \cdot \bar{v}) \right] - \\ - \frac{\eta_v}{2} (\nabla \cdot v')^2 - \eta (\overset{0}{\nabla v'})^s : (\overset{0}{\nabla v'})^s - \\ \left. - \frac{1}{4\eta} \overset{0}{P}^{vs} : \overset{0}{P}^{vs} \right\} dV - \delta \oint (\bar{P}^v \cdot \bar{v} + P^{v'} \cdot v') \cdot d\Omega = 0. \quad (28) \end{aligned}$$

Будем считать параметрами Γ компоненты вектора средней скорости; тогда, варьируя (28) по \bar{v}_β и $\overset{0}{\nabla v}_\beta$, приходим к уравнению:

$$\rho \frac{d\bar{v}}{dt} + \nabla \cdot (\bar{p}\delta + \rho \bar{v}' \bar{v}') - \rho f - \nabla (\eta_v \nabla \cdot \bar{v}) - \nabla \cdot [2\eta (\overset{0}{\nabla v})^s] = 0, \quad (29)$$

а варьируя по \mathbf{v}' и $\nabla \mathbf{v}'$ — к уравнению

$$\rho \frac{d\mathbf{v}'}{dt} + \nabla \cdot (p' \delta + \rho \mathbf{v}' \bar{\mathbf{v}}) - \rho \bar{\mathbf{v}} (\nabla \cdot \mathbf{v}') + \rho \mathbf{v}' (\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}}) - \nabla (\eta_v \nabla \cdot \mathbf{v}') - \nabla \cdot [2\eta (\overset{0}{\nabla \mathbf{v}'})^s] = 0. \quad (30)$$

Предположим, что в (28) и (30) вязкость η не зависит от координат, а сам континуум является несжимаемым; тогда имеем

$$\rho \frac{d\bar{\mathbf{v}}}{dt} + \nabla \cdot (\bar{p} \delta + \rho \bar{\mathbf{v}}' \bar{\mathbf{v}}') - \eta \Delta \bar{\mathbf{v}} - \rho \mathbf{f} = 0, \quad (31)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}'}{dt} + \nabla \cdot (p' \delta + \rho \mathbf{v}' \bar{\mathbf{v}}) - \eta \Delta \mathbf{v}' = 0. \quad (32)$$

Таким образом, мы пришли к общезвестным уравнениям Рейнольдса.

Бэрэцз [18] дал тщательный анализ выводов уравнений неизотермической гидродинамики, исходя из принципа Дьярмати. Его работа весьма полезна для всех желающих овладеть техникой вывода любых уравнений из принципа Дьярмати. Бэрэцз отметил, что если из объемной части лагранжиана в общем вариационном уравнении

$$\delta \int_V \left\{ - \left\{ \ln T [\rho \dot{u} + p \nabla \mathbf{v} + J_y^x : (\overset{0}{\nabla \mathbf{v}})^s] - \mathbf{v} (\rho \dot{v} + \nabla p - \rho F) - \frac{\mathcal{L}_{qq}^x}{2} (\nabla \ln T)^2 - \frac{\mathcal{L}^x}{2} (\nabla \mathbf{v})^2 - \frac{\mathcal{L}^x}{2} (\overset{0}{\nabla \mathbf{v}})^s : (\overset{0}{\nabla \mathbf{v}})^s \right\} \right\} dV - \delta \oint_{\Omega} [J_q \ln T + J_v^x \mathbf{v}] d\Omega = 0 \quad (33)$$

выделить члены, относящиеся к переносу импульса, то мы получим

$$\mathcal{L}_p = \mathbf{v} (\rho \dot{v} + \nabla p - \rho F) + \frac{\mathcal{L}^x}{2} (\nabla \mathbf{v})^2 + \frac{\mathcal{L}^x}{2} (\overset{0}{\nabla \mathbf{v}})^s : (\overset{0}{\nabla \mathbf{v}})^s. \quad (34)$$

Эту часть полного лагранжиана \mathcal{L} мы можем рассматривать как сумму диссипативного лагранжиана $\mathcal{L}_{\text{дис}}$

$$\mathcal{L}_{\text{дис}} \equiv \frac{\mathcal{L}^x}{2} (\nabla \mathbf{v})^2 + \frac{\mathcal{L}^x}{2} [(\overset{0}{\nabla \mathbf{v}})^s : (\overset{0}{\nabla \mathbf{v}})^s] \quad (35)$$

и обратимого $\mathcal{L}_{\text{обр}}$

$$\mathcal{L}_{\text{обр}} \equiv \mathbf{v} (\rho \dot{v} + \nabla p - \rho F). \quad (36)$$

Однако Бэрэцз указывает, что вариационный принцип

$$\delta \int \mathcal{L}_{\text{обр}} dV = 0 \quad (37)$$

не является истинным вариационным принципом для обратимых процессов в жидкости, поскольку такой принцип дается гамильтоновым интегралом по времени от соответствующего лагранжиана.

Вывод квазилинейных уравнений для переноса импульса и внутренней энергии был также дан Винчи [19]. В этом случае коэффициенты \mathcal{L}_{ij} , R_{ij} зависят или от параметров состояния (квазилинейный случай), или от их градиентов, т. е. от термодинамических сил (строго квазилинейный случай). Винчи показал, что, если L_{ij} удовлетворяют соотношениям Онсагера $L_{ij} = L_{ji}$ и выполняется теорема Дьярмати, согласно которой вариация суммы обоих потенциалов рассеяния, кинетического $\Phi(J)$ и силового $\Psi(X)$, равна нулю,

$$\delta(\Phi + \Psi) = 0, \quad (38)$$

то принцип Дьярмати дает правильные результаты.

Фаркаш и Ностициус [15] рассмотрели случай «истинно» нелинейных уравнений, когда потоки могут зависеть от сил или их производных любых порядков:

$$J_i = F_i(Y_1, \dots, Y_m; X_1, \dots, X_n); \quad (39)$$

здесь Y_j обозначают величины, от которых потоки зависят помимо сил X_i . Если функции F_i удовлетворяют условию:

$$\left(\frac{\partial F_t}{\partial X_k} \right)_t = \left(\frac{\partial F_k}{\partial X_t} \right)_k, \quad (40)$$

то соотношения взаимности Онсагера выполняются. Если выполняется и теорема Дьярмати, то принцип Дьярмати будет давать правильные результаты для нелинейных конститтивных уравнений. По-видимому, условия выполнимости принципа Дьярмати связаны не столько с аналитическим видом функций, определяющих конститтивные уравнения, сколько с тем, будут ли построенные с их помощью потенциалы рассеяния удовлетворять теореме Дьярмати (38). В работе [21] дано также

приложение этого метода к задаче о теплопроводности твердого стержня, не испытывающего теплового расширения.

Кратко излагая полученные за последнее время результаты, мы прежде всего стремились показать читателю, что созданное Дьярмати новое направление в термодинамике быстро и успешно развивается. Необходимо отметить, что это развитие пока идет почти исключительно в направлении создания общей феноменологической теории. Развитие физики за последние годы показало, что окружающий нас мир гораздо сложнее, чем это казалось наивным рационалистам типа Лапласа, и что наши представления о нем нуждаются в непрерывном расширении и исправлении (в чем, может быть, и состоит наибольшая привлекательность научного исследования). Возможно, что развитие термодинамики необратимых явлений поможет найти новый единый закон термодинамики, включающий и закон сохранения энергии и закон увеличения энтропии. Во всяком случае, изложение термодинамики, отражающее современное ее состояние, должно способствовать правильному пониманию сущности второго закона.

Статистическая теория необратимых процессов также быстро развивается, как это ясно из обзоров Пригожина [21] и Зубарева [22] (отметим, что вторая книга отличается последовательностью и ясностью изложения, не часто встречающимися в научной литературе последних лет).

Говоря о тенденциях, существующих в современной термодинамике, хотелось бы попутно отметить, что терминология, установившаяся в русской литературе по необратимой термодинамике, не всегда удовлетворительна. Наиболее неудачным нам представляется термин «производство энтропии», поскольку точный смысл слова «производство» подразумевает наличие действий, руководимых каким-то посторонним сознанием, тогда как энтропия возникает всегда помимо нашего желания и воли. Однако в силу сложившейся традиции в переводе сохранен термин «производство энтропии».

Предлагаемый вниманию читателя перевод выполнен с английского издания, которое, в свою очередь, без вся-

ких изменений воспроизводит венгерское издание. Поэтому в качестве дополнения мы нашли целесообразным поместить в конце книги сокращенный перевод одной из наиболее важных статей Дьярмати, опубликованной в журнале *Annalen der Physik* в 1969 г.

В заключение хотелось бы поблагодарить автора за присланные к русскому изданию предисловие и список дополнительной литературы.

B. K. Семенченко

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fourier J. B.*, Théorie analytique de la chaleur, Paris, 1822.
2. *Карно С.*, Размышления о движущей силе огня, М., 1923.
3. *Ohm G. S.*, Die galvanische Kette mathematisch bearbeitet, Berlin, 1827.
4. *Fick A.*, Über Diffusion, Berlin, 1855.
5. *Navier L. M. A.*, Mem. Acad. Sciences, **VI**, 389 (1822).
6. *Erkart C.*, Phys. Rev., **58**, 267, 919 (1940).
7. *Lohr E.*, Denkshchr. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl., **93**, 339 (1917), **99**, 11, 53 (1924).
8. *Jaumann G.*, Sitz. ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl., **120**, 2a, 385 (1911); Denkshchr. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl., **95**, 461 (1918).
9. *Onsager L.*, Phys. Rev., **37**, 405; **38**, 2265 (1931).
10. *Onsager L.*, Fuoss J., Journ. Phys. Chem., **36**, 2689 (1932).
11. *Gyarmati I.*, Acta Chim. Hung., **30**, 147 (1962).
12. *De Гроот С.*, *Мазур П.*, Неравновесная термодинамика, изд-во «Мир», М., 1964.
13. *Хазе Р.*, Термодинамика необратимых процессов, изд-во «Мир», М., 1967.
14. *Gyarmati I.*, Ann. Phys., **7**, 353 (1969) (см. дополнение).
15. *Farcas H.*, *Nostizius Z.*, Ann. Phys., **7**, 341 (1971).
16. *Sandor J.*, Acta Chim. Hung., **67**, 303 (1971).
17. *Sandor J.*, Electrochim. Acta, **17**, 673 (1972).
18. *Böröcz Sz.*, Acta Chim. Hung., **69**, 329 (1971).
19. *Vincze Gy.*, Acta Chim. Hung., **75**, 33 (1972).
20. *Gyarmati I.*, Ann. Phys. (в печати).
21. *Пригожин И.*, Неравновесная статистическая механика, изд-во «Мир», М., 1964.
22. *Зубарев Д. Н.*, Неравновесная статистическая термодинамика, М., 1971.

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Эта книга была впервые опубликована на венгерском языке издательством «Техническая литература» в Будапеште. Выпущенный издательством «Шпрингер» английский перевод, если не считать несущественных исправлений, идентичен оригиналу. Русский перевод выполнен с английского текста также без всяких изменений. Естественно, что за последние шесть лет получен ряд существенно новых результатов в области нелинейных классических теорий поля и, в частности, в построении нелинейных термодинамических теорий. Тем не менее было бы нецелесообразным отражать эти результаты в русском издании книги. Главная причина заключается в том, что ни одна из этих нелинейных термодинамических теорий не подтверждена опытом.

Что касается вариационных принципов термодинамики и особенно изложенного в гл. VI интегрального принципа, то здесь положение существенно иное. Уже в 1968 г. стало ясно, что настоящим интегральным принципом термодинамики следует считать не парциальную форму, выведенную из представления через силы (6.1), а интегральную форму универсального принципа (4.72). Этот факт весьма важен по следующим причинам. Во-первых, универсальный интегральный принцип, называемый также направляющим принципом диссиpативных процессов, указывает на существование абсолютного экстремума, в отличие от парциальной формулировки (6.1). Во-вторых, все известные до сих пор вариационные методы термодинамики (метод локального потенциала, метод Био и т. д.) получаются как частные случаи из универсального принципа при весьма сильных ограничениях. В-третьих, универсальный принцип остается верным в случае любой нелинейной термодинамической теории, если только существуют потенциалы рассеяния. Поэтому читателю, желающему более подробно

познакомиться с вариационными принципами термодинамики и применениеими универсального принципа к нелинейным проблемам, мы рекомендуем обратиться к работам, перечисленным в дополнительной литературе:

Любой автор радуется, когда его книгу переводят на иностранный язык. Автор настоящей книги особенно рад русскому изданию. Причина этого заключается в том, что в проведенных за последние годы исследованиях автору и его сотрудникам существенную помощь и поддержку оказывали многие советские ученые. Поэтому приятный долг автора поблагодарить тех советских ученых, которые непосредственно поддерживали исследования по термодинамике в Венгрии. Прежде всего я благодарю проф. В. К. Семенченко, проф. Н. Н. Сироту и проф. Я. П. Терлецкого за проявленный ими искренний интерес к нашей научной работе и поддержку, а также за то, что они предложили осуществить издание книги на русском языке. Я глубоко признателен проф. В. К. Семенченко за исправление перевода и за проявлявшееся им в течение многих лет товарищеское, дружеское отношение, и издательству «Мир» за реализацию издания.

Гёдёллэ, апрель 1973 г.

И. Дьярмати

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ВЕНГЕРСКОМУ ИЗДАНИЮ

Неравновесная термодинамика — сравнительно молодая наука. Ее основы были заложены в 1931 г. Ларсом Онсагером в его широко известных работах, которые сегодня считаются классическими. Эта теория, так же как ее классический предшественник (равновесная или обратимая термодинамика), носит прежде всего феноменологический характер, хотя основа теории — так называемые соотношения взаимности Онсагера — в настоящее время подтверждены статистическими методами, в которых используется гипотеза микроскопической обратимости. В этой книге обсуждаются лишь макроскопические основы теории. Подобный подход к неравновесной термодинамике аналогичен строгому изложению классической теории поля (механики континуума, электродинамики), с помощью которой можно получить единое описание механических, электродинамических и термических явлений. Без преувеличения можно сказать, что результаты, полученные в неравновесной термодинамике, необходимы физику, физико-химику, энергетику, исследователю плазмы, инженеру-химику, имеющему дело с процессами химического производства, исследователю кинетики реакций, а также биофизику и биологу. Широкая область применения необратимой термодинамики объясняется тем, что в *природе все макроскопические процессы необратимы*.

Фундаментом для первой части книги служат основы классической теории поля; при построении неравновесной термодинамики используется индуктивный метод. Во второй части рассматриваются вариационные принципы термодинамики и из нового интегрального принципа выводятся основные уравнения теории. Материал, изложенный во второй части, помимо некоторых мест в гл. IV и V, ранее в виде книги не публиковался. Некоторые результаты, изложенные во второй части (и во-

обще все результаты в гл. VI), получены в последние годы в ходе исследований, выполненных на факультете физической химии Политехнического университета в Будапеште.

Я хочу выразить признательность проф. Г. Шаю, проф. В. К. Семенченко, проф. Я. П. Терлецкому и проф. Г. Войте за замечания по отдельным частям книги и главным образом за то, что они подсказали мне саму идею создания этой книги.

Я благодарен также моим сотрудникам, в особенности д-ру Я. Верхашу, д-ру Х. Фаркашу и д-ру Ш. Бэрэцу, которые внимательно и критически прочитали рукопись и внесли много полезных предложений.

Иштван Дьярмати

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Хотя со времени выхода в свет этой работы в Венгрии прошло почти три года, было решено издать ее на английском языке, сделав лишь некоторые незначительные добавления. Поскольку с тех пор были выполнены дальнейшие исследования, целью которых было дальнейшее развитие точной теории нелинейных необратимых процессов, мы рекомендуем читателям, интересующимся подобными вопросами, обратиться к следующим статьям: «О наиболее общей форме интегрального принципа термодинамики» [Zs. Phys. Chem., 239, 133 (1968)] и в особенности: «Об основном принципе процессов рассения» [Ann. Phys., 7, 353 (1969)]¹⁾.

И. Дьярмати

¹⁾ См. дополнение к настоящей книге. — Прим. ред.

Введение

С точки зрения физики материя, непрерывно заполняющая Вселенную в макроскопических масштабах, обладает механическими, электромагнитными и термическими свойствами и формами движения. Одновременное описание всех этих свойств и их изменения в пространстве и времени имеет существенное значение в теоретическом и практическом отношении. Поэтому ученый, исследующий закономерности разнообразных изменений состояния материи, не может целиком полагаться на знание законов, относящихся к приближенным моделям системы, поскольку они связаны лишь с одной из перечисленных форм движения макроскопического вещества. Действительно, некоторыми свойствами или формами движения материальных систем можно пренебречь только в исключительных случаях или в таких условиях, которые практически трудно осуществимы. Сегодня макроскопическая физика, ограниченная рамками механики, электродинамики и термодинамики, едва ли в состоянии справиться с проблемами, возникающими в различных областях быстро развивающихся технических наук. В настоящее время в развитии единой теории, позволяющей одновременно описать все физические, химические и тому подобные формы движения макроскопической материи, нуждаются главным образом технические науки и промышленность. С точки зрения физика, это практическое требование означает необходимость развития единой классической теории поля, основанной на аксиомах непрерывности.

Между тем в настоящее время, как известно, нельзя дать единого представления классических теорий поля — механики сплошных сред, электродинамики и термодинамики, — поскольку в нашем распоряжении до сих пор нет достаточно ясной и точной формулировки

системы аксиом термодинамики. Таким образом, для создания модели, охватывающей все упомянутые явления с помощью классических теорий поля, необходимо, чтобы термодинамика была приведена в соответствие с принципами теории поля; кроме того, необходимо, чтобы полученную таким образом теорию можно было вывести из нескольких аксиом или из одного вариационного принципа.

Некоторые авторы уже подчеркивали, что термодинамику (подобно механике и электродинамике сплошных сред) можно рассматривать как типичную теорию поля. Используя подобную концепцию, необходимо (помимо хорошо известных постулатов классической теории поля) предположить, что элементы объема или массы (целлы) сплошных сред можно рассматривать как равновесные системы, а их состояния описывать при помощи параметров равновесного состояния, не учитывая различные процессы, происходящие между соседними элементами. Как следствие этого условия, называемого локальным или цепуллярным равновесием, неравновесные состояния непрерывных сред могут быть описаны скалярным, векторным или тензорным полями макроскопических параметров состояния, которые, вообще говоря, зависят от пространственных координат и от времени. Таким образом, в термодинамике, подобно гидро- и электродинамике, изменения состояния описываются дифференциальными уравнениями в частных производных.

Чтобы пользоваться параметрами термостатики как полевыми величинами, нужно переписать основные законы равновесной теории в форме локальных уравнений. Однако эти локальные уравнения содержат также переменные механического и электродинамического характера, для которых справедливы хорошо известные из механики и термодинамики уравнения поля. Поэтому довольно трудно дать строгое введение в общую теорию поля термодинамических переменных, встречающихся в основных нелокальных законах равновесной теории тепла. Во всяком случае, в настоящее время развитие термодинамики на основе теории поля как единой теории континуума является актуальной и далеко не решенной проблемой физики.

Цель данной работы, помимо ее обзорного характера, — способствовать решению многих фундаментальных проблем. Эту цель можно достичнуть, однако, только изложив термодинамику с точки зрения основных постулатов классической теории поля. Поэтому в гл. I изложены наиболее существенные основные положения классических теорий поля.

В гл. II рассматривается полная система уравнений баланса классической теории поля как в локальной, так и в субстанциональной форме. В этой главе особое внимание уделено выводу уравнений баланса для многокомпонентных систем.

В гл. III дается наиболее общее изложение неравновесной термодинамики Онсагера (термодинамики необратимых процессов) для многокомпонентных и реагирующих гидротермодинамических систем. После локальной формулировки первого и второго законов выводится уравнение баланса энтропии, играющее центральную роль в теории необратимых процессов. Затем следует полный вывод и анализ линейных законов и соотношений взаимности Онсагера для случая произвольных анизотропных и изотропных сред.

Гл. IV посвящена основным принципам и логическим основам общей теории. Обсуждаются основные свойства неравновесных потенциалов (функций рассеяния). Даётся общая формулировка в духе теории поля вариационного принципа (принципа наименьшего рассеяния энергии), эквивалентного полной теории Онсагера. Приводятся альтернативные формы вариационного принципа, которые оказались весьма плодотворными как в теоретическом, так и в практическом отношении.

В гл. V рассматривается принцип минимального производства энтропии и разъясняется его отношение к принципу Онсагера. Показано, что принцип минимального производства энтропии не является новым вариационным принципом, не зависящим от принципа Онсагера, а представляет собой лишь его альтернативную формулировку, справедливую для стационарных состояний. При помощи различных форм вариационного принципа, справедливых для стационарных состояний, дается общая теория стационарных состояний, а также

классификация стационарных систем. Определяются общие условия стационарности для случаев теплопроводности, диффузии в многокомпонентных системах, химических реакций и т. д. и исследуется устойчивость таких состояний.

В гл. VI из вариационного принципа наименьшего рассеяния энергии, представленного через силы, выводится уравнение Фурье для теплопроводности (во всех возможных видах), полная система уравнений Фика для многокомпонентной изотермической диффузии и обобщенное уравнение Навье — Стокса для вязких течений. Вывод этих уравнений из нового, «силового», представления принципа наименьшего рассеяния энергии доказывает, что такое представление является более полезным, нежели первоначальное. Кроме того, опираясь на это новое представление, мы имеем возможность сформулировать новый интегральный принцип термодинамики. После общей формулировки интегрального принципа и введения функции Лагранжа для термодинамики показано, что уравнения Эйлера — Лагранжа, относящиеся к интегральному принципу, эквивалентны полной системе уравнений переноса. Как непосредственная иллюстрация применения интегрального принципа проводится вывод уравнений переноса, описывающих различные неизотермические явления с учетом перекрестных эффектов. Обсуждается связь между интегральным принципом термодинамики и принципом Гамильтона для полей. Наконец, после вывода канонических полевых уравнений, соответствующих интегральному принципу термодинамики, рассматривается преобразование Лежандра диссиpативных плотностей лагранжиана и гамильтониана и приводится каноническая форма интеграла рассеяния.

В приложении содержится краткая сводка используемых в книге математических соотношений. Это, как мы надеемся, облегчит понимание встречающихся в тексте векторных, тензорных и других обозначений.

Часть 1

Теория поля и термодинамика

ГЛАВА I

Основные понятия теории поля

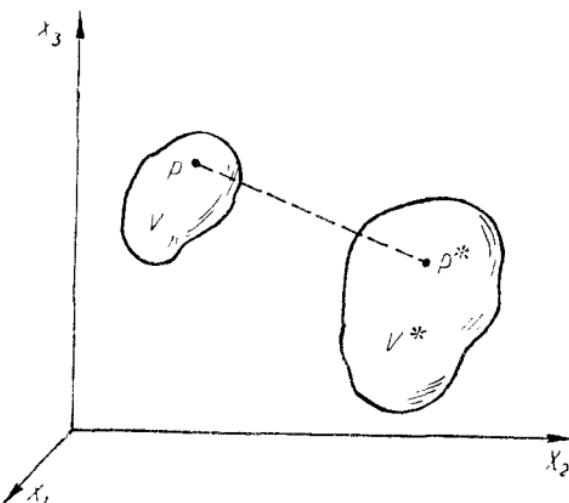
Наша основная задача состоит в том, чтобы дать формулировку основ термодинамики, соответствующую непрерывной модели физических систем. Поэтому нам необходимо овладеть основными понятиями теории поля, используемой для описания таких систем. В этой главе кратко рассматриваются основные понятия и теоремы классической теории поля, которые существенны для усвоения материала последующих глав. Хотя, с нашей точки зрения, в настоящей главе содержатся все основные сведения, необходимые для полного понимания предмета, мы считаем нужным обратить внимание читателя на превосходные монографии Труслелла и Тоупина [1] и Седова [2], в которых дается систематическое и строгое изложение классической теории поля.

§ 1. Задача классической теории поля. Деформация

Основная задача классической теории поля состоит в разработке механики, электродинамики и термодинамики непрерывных сред в трехмерном евклидовом пространстве¹⁾). Более конкретно, главной задачей

¹⁾ Конечно, более общая задача классической теории поля состоит еще и в том, чтобы дать инвариантную формулировку упомянутых выше теорий, удовлетворяющую также требованиям теории относительности в пространстве Минковского или в римановом пространстве. Однако в настоящей книге мы не будем заниматься приведением уравнений к инвариантной форме.

классической теории поля является исследование дифференциальных уравнений в частных производных, которые справедливы в евклидовом пространстве для механических, термических и электромагнитных параметров состояния, зависящих от пространственных координат и времени, причем вид соответствующих функций определяется нашими уравнениями. Для классической теории



Фиг. 1.

поля характерно использование гипотезы, согласно которой реальное пространство является евклидовым. Таким образом, всегда возможно введение декартовой системы координат.

Если i , j и k — единичные ортогональные векторы в прямоугольной декартовой системе координат, то положение двух произвольных точек в этой системе дается векторами

$$\mathbf{R} = X_1 i + X_2 j + X_3 k \quad (1.1a)$$

и

$$\mathbf{r} = x_1 i + x_2 j + x_3 k, \quad (1.1b)$$

где X_1 , X_2 , X_3 и x_1 , x_2 , x_3 — координаты точек в рассматриваемой прямоугольной общей для них системе координат.

Построим теперь математические выражения, описывающие деформацию (в физическом смысле) материаль-

ной системы. Пусть V и V^* — две области пространства, содержащие некоторое количество материи, которая распределена непрерывно, и рассмотрим деформацию, переводящую вещества области V в область V^* (фиг. 1). Предположим, что \mathbf{R} — вектор, который соответствует произвольной точке P в области V , а при деформации переходит в вектор \mathbf{r} , соответствующий точке P^* в области V^* . Такая деформация (и обратная ей) описывается преобразованиями

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{R}) \quad (1.2a)$$

и

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}(\mathbf{r}). \quad (1.2b)$$

Если вектор \mathbf{R} пробегает множество точек области V , то его образ \mathbf{r} в области V^* пробегает множество точек области V^* . Это соотношение, конечно, симметрично, и поэтому можно также сказать, что область V деформируется в V^* или, при обратной функции, V^* деформируется в V .

§ 2. Непрерывность

В классической теории поля для общей характеристики моделей физических полей, непрерывно заполненных материей, применяется аксиома непрерывности, выражающая бесконечную делимость пространства.

Аксиома непрерывности гласит: *Любая деформация может быть описана лишь однозначными преобразованиями, имеющими непрерывные производные нужного порядка [1].*

Аксиома непрерывности исключает любую нереальную с физической точки зрения деформацию, а часто и физически допустимые сингулярности. В классической теории поля, построенной на аксиоме непрерывности, подобные сингулярности представляют собой точки, кривые или поверхности, т. е. являются изолированными сингулярностями. Изучение подобных *изолированных сингулярностей*, вообще говоря, не относится к теории поля и требует отдельного рассмотрения. В других случаях достаточно потребовать, чтобы преобразование непрерывно дифференцировалось почти везде. Это условие слабее, чем аксиома непрерывности, однако в

большинстве практических случаев оно достаточно. Математически это условие означает, что абсолютная величина якобиана деформации

$$J \equiv \left| \frac{\partial(x_1, x_2, x_3)}{\partial(X_1, X_2, X_3)} \right| = \left| \det \left(\frac{\partial x_\beta}{\partial X_\alpha} \right) \right| \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \quad (1.3)$$

не становится ни бесконечно большой, ни равной нулю, т. е. выполняется условие

$$0 < J < \infty. \quad (1.4)$$

Это условие часто называют *аксиомой перманентности* материи, поскольку она говорит, что материю, находящуюся в конечном положительном объеме, невозможно путем деформации перевести в нулевой или бесконечный объем. Соотношение между элементами объема деформированной и недеформированной областей

$$dV^* = J dV \quad (1.5)$$

справедливо тогда и только тогда, когда выполняется аксиома непрерывности, поэтому неравенство (1.4) эквивалентно соотношению (1.5), т. е. условию перманентности материи. Соотношение (1.5) достаточно для формулировки условий непрерывности материи, откуда следует, что в теориях поля, подчиняющихся уравнениям непрерывности, аксиома перманентности материи имеет основополагающее значение.

§ 3. Движение

Движение непрерывной среды (деформация упругих и пластических тел, течение жидкостей, газов и т. п.) математически описывается непрерывным преобразованием трехмерного евклидова пространства в самое себя. Если движение описывается в прямоугольной декартовой системе, то прямое

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{R}, t) \quad (1.6a)$$

и обратное

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}(\mathbf{r}, t) \quad (1.6b)$$

преобразования являются движениями, если действительный параметр t в интервале

$$-\infty < t < \infty \quad (1.7)$$

соответствует астрономическому времени. При исследовании любого реального движения начальный момент времени $t = 0$ выбирается произвольно. С другой стороны, преобразование (1.6), описывающее движение, при фиксированном времени $t' = C$ представляет собой деформацию типа (1.2). Таким образом, *движение есть однопараметрическое семейство деформаций (параметром является время)*.

Сформулируем теперь аксиому непрерывности в отношении времени: *Любое преобразование, описывающее движение, имеет непрерывные частные производные по времени сколь угодно высокого порядка [1]*.

Практически достаточно, чтобы преобразование (1.6) имело непрерывные производные по времени до третьего порядка, потому что это условие, хотя оно и является более слабым, чем аксиома непрерывности, обеспечивает существование и непрерывность функций, описывающих ускорения, т. е. основные величины динамики.

Из аксиомы непрерывности следует, что при движении непрерывной среды область всегда переходит в область, поверхность в поверхность, а кривая в кривую. Другое следствие аксиомы непрерывности состоит в том, что если материя, заключенная в бесконечно малом элементе объема непрерывной среды, рассматривается как «частица»¹), то отдельные «частицы», участвующие в движении согласно (1.6), всегда остаются отдельными и сохраняют свою индивидуальность. Очевидно, что аксиома непрерывности исключает все физически нереальные движения (патологические движения). Однако известно, что одновременно с исключением физически нереальных движений из теории поля, подчиняющейся аксиоме непрерывности, исключаются и многие реальные физические движения, такие, например, как столкновение, сжатие, качение, скольжение, удар и т. д. Вообще говоря, описание движения изолированных сингулярностей (точек, кривых и поверхностей) не входит в задачу теорий поля, опирающихся на гипотезы непрерывности. В тех случаях, когда сингулярности не изолированы (например, если они не связаны строгим образом с определенными точками, кривыми, поверхностями или моментами времени), а принадлежат к так называемым «сглаженным моделям», то основные уравнения, справедливые для таких моделей, могут быть выведены из основных уравнений теории поля как предельный случай. Именно по этой причине мы обращаемся только к рассмотрению термодинамики сплошных сред, поскольку фундаментальные уравнения

¹⁾ Фиктивную «частицу» классической теории поля не следует отождествлять с частицами корпускулярных теорий, например молекулами, ионами, атомами, элементарными частицами.

так называемых «и не непрерывных» (разрывных) моделей систем, состоящих из гомогенных подсистем, получаются как предельный случай из фундаментальных уравнений теории поля¹⁾.

§ 4. Материальное и пространственное описание

В классической теории поля для описания кинематики сплошных сред используются два метода, восходящие к применяемым в гидродинамике методам Лагранжа и Эйлера. Описание Лагранжа ближе к методам механики точки, в то время как для теории поля более удобен метод Эйлера. Чтобы лучше понять разницу между двумя способами описания, условимся, что:

1) координаты X_1, X_2, X_3 вектора \mathbf{R} относятся к материальной точке («частице») в непрерывной среде;

2) координаты x_1, x_2, x_3 вектора r определяют точки евклидова пространства, непрерывно заполненного материй.

Согласно уравнению движения (1.6а), координаты X_1, X_2, X_3 , связанные с выбранной «частицей» в произвольный момент времени t , не изменяются во времени. Таким образом, «частица» представлена тройкой координат X_1, X_2, X_3 , т. е. координаты X_1, X_2, X_3 можно рассматривать как «имя», определяющее «частицу». Положение в пространстве «частицы», заданной «именем» X_1, X_2, X_3 (или \mathbf{R}) в любой момент времени t , согласно (1.6а), определяется вектором r . Короче говоря, занимаемые «частицей» \mathbf{R} с течением времени места определяются уравнением движения (1.6а), а следовательно, путь «частицы» получается из него, если \mathbf{R} — константа. Точно так же обратное преобразование (1.6б) показывает, какая «частица» \mathbf{R} находится в точке r пространства в момент времени t . Задавая различные значения тройки координат X_1, X_2, X_3 в определенный момент времени t' , при помощи преобразования (1.6а) находим положения различных «частиц» в определенный момент времени.

Методы Эйлера и Лагранжа отличаются друг от друга переменными, которые рассматриваются как основ-

¹⁾ См., например, для случая термодинамики отличную монографию де Гроота и Мазура [3].

ные и независимые при описании действительного движения.

В описаниях типа Лагранжа основными независимыми переменными считаются \mathbf{R} или $\{X_1, X_2, X_3\}$ и время t . В этом случае для динамической характеристики движения отдельных «частиц» используется уравнение движения из динамики материальных точек. Это *материальное описание* (его часто называют также *субстанциональным*), поскольку в этом случае система отсчета движется вместе с континуумом.

В описаниях типа Эйлера основными и независимыми считаются переменные \mathbf{r} или $\{x_1, x_2, x_3\}$ и время t . В этом случае движение континуума определяется относительно системы координат, фиксированной в пространстве. Такое описание часто называют *пространственным*, потому что таким образом часто задаются поля скоростей и ускорений движущегося континуума.

Определим скорость «частицы» \mathbf{R} в евклидовом пространстве. Поскольку вектор \mathbf{R} должен быть постоянным во время движения (1.6а), скорость выбранной «частицы» определяется частной производной \mathbf{r} по времени. Таким образом, по определению,

$$\mathbf{v} \equiv \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right)_{\mathbf{R}} \quad (1.8)$$

есть скорость «частицы» \mathbf{R} , и соответственно из (1.6а) получаем

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{R}, t). \quad (1.9)$$

Вообще говоря, скорость «частицы» \mathbf{R} является функцией времени. Следовательно, понятие скорости относится к «частице», и поэтому для определения скорости (1.8) требуется прежде всего описание Лагранжа (материальное).

Пространственное описание получим, исключив \mathbf{R} из (1.9) при помощи обратного преобразования (1.6б):

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t). \quad (1.10)$$

В соответствии с этим соотношением скорость в данной точке оказывается функцией времени. Следовательно, эйлерово поле скоростей движущегося континуума представляется в виде (1.10).

В теории поля часто бывает необходимо получить соотношение между материальными и пространственными описаниями. Это означает, что необходимо разработать способы, позволяющие объединить оба метода так, чтобы появилась возможность следить за движением отдельных «частиц» непрерывной среды и в то же самое время описывать изменение поля скоростей. Ниже будут приведены (в элементарном виде) уравнения, связывающие оба описания¹⁾.

Допустим, что каждой точке континуума отвечают в качестве постоянных параметров определенные скалярные, векторные и тензорные величины. Эти величины являются функциями пространственных координат и времени: к ним относятся, например, плотность вещества $\rho = \rho(\mathbf{r}, t)$, плотность электрического заряда $\rho_e = \rho_e(\mathbf{r}, t)$, давление $p = p(\mathbf{r}, t)$, температура $T = T(\mathbf{r}, t)$, скорость $v = v(\mathbf{r}, t)$, тензор давления $\mathbf{P} = P(\mathbf{r}, t)$ и т. д. Все эти величины, являющиеся с математической точки зрения функциями пространственных координат и времени, называются *полевыми величинами*. Пусть A — скаляр, соответствующий полевой величине произвольного тензорного ранга (т. е. A может быть скаляром или компонентой вектора или тензора произвольного ранга). Проанализируем изменение этой величины во времени в материальном и пространственном описаниях. Дифференцируя по времени функции

$$A = A(\mathbf{R}, t), \quad (1.11a)$$

$$A = A(\mathbf{r}, t), \quad (1.11b)$$

относящиеся к двум описаниям, и учитывая уравнения движения (1.6), получаем следующие выражения:

$$\frac{dA}{dt} = \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\mathbf{R}} + \frac{\partial A}{\partial \mathbf{R}} \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dt}, \quad (1.12a)$$

$$\frac{dA}{dt} = \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\mathbf{r}} + \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt}, \quad (1.12b)$$

для интерпретации которых рассмотрим частный случай.

¹⁾ При строгом и общем рассмотрении теории поля необходимо использовать теорию двойных тензорных полей, которую здесь мы опускаем; см. [1, стр. 337].

Как уже говорилось выше, координаты X_1, X_2, X_3 заданы в системе отсчета, которая движется вместе с «частицей». Поскольку в такой системе отсчета положение «частицы» не меняется, справедливы соотношения $d\mathbf{R}/dt = 0$ и в соответствии с (1.6а) $d\mathbf{r}/dt = (\partial\mathbf{r}/\partial t)_R$, что позволяет переписать (1.12) в следующей форме:

$$\frac{dA}{dt} = \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)_R \equiv \frac{DA}{Dt}, \quad (1.13a)$$

$$\frac{dA}{dt} = \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)_r + \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right)_R. \quad (1.13b)$$

Производная по времени в (1.13а), получающаяся при действии оператора D/Dt и имеющая указанный смысл, называется *материальной*, или *субстанциональной, производной по времени*. Легко видеть, что изменение любой полевой величины в системе координат, которая движется вместе с «частицей», описывается субстанциональной производной по времени. Если в (1.13а) под величиной A подразумеваются компоненты вектора \mathbf{r} , мы получаем как раз скорость v «частицы», определенную соотношением (1.8). Однако «частица» классической теории поля, находящаяся в \mathbf{r} , есть элемент массы, центр которого совпадает с концом вектора \mathbf{r} . Соответственно можно также сказать, что скорость v «частицы» есть скорость центра масс элемента массы. Соотношение (1.13а) показывает также, что в системе координат X_1, X_2, X_3 , связанных с «частицей», полная производная по времени полевой величины A совпадает с субстанциональной производной по времени.

Проанализируем соотношение (1.13б), которое соответствует пространственному описанию. Из него и из (1.8) получаем полное изменение в единицу времени полевой величины A в случае пространственного описания:

$$\frac{dA}{dt} = \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)_r + \mathbf{v} \cdot \nabla A. \quad (1.14)$$

Таким образом, это изменение равно сумме локального изменения $(\partial A/\partial t)_r$ в точке \mathbf{r} и конвективного изменения $\mathbf{v} \cdot \nabla A$, связанного с перемещением элемента массы, находящегося в данной точке пространства, со скоростью

центра массы v . Это соотношение показывает, что частная (локальная) производная по времени, взятая в точке r , равна полному изменению по времени полевой величины A , если центр массы «частицы», находящейся в конце вектора r , покоятся по отношению к системе координат x_1, x_2, x_3 , фиксированной в пространстве. Сравнивая (1.14) с (1.13б), получаем, что в общем случае полное изменение во времени любой полевой величины можно вычислить с помощью операторного уравнения

$$\frac{d \dots}{dt} = \frac{\partial \dots}{\partial t} + v \cdot \nabla \dots, \quad (1.15)$$

если под оператором d/dt понимать субстанциональную производную по времени. Следует заметить, что некоторые авторы (см., например, [4]) предпочитают использовать символ D/Dt для обозначения субстанциональной производной, подчеркивая таким образом, что выражение (1.13б) часто в общем случае несправедливо. Поскольку при принятых нами условиях $d/dt = D/Dt$, в дальнейшем для обозначения субстанциональной производной мы будем использовать оператор d/dt . Иногда субстанциональная производная отдельной величины будет обозначаться точкой над символом величины, например $\dot{A} \equiv dA/dt$.

Рассмотрим некоторые часто используемые понятия, которые вытекают из приведенных общих уравнений и относятся к наиболее важным частным случаем. Точка, в которой

$$v = 0, \quad (1.16)$$

называется *точкой покоя поля*. Если поле скоростей не зависит от времени, вместо (1.10) имеем

$$v = v(r), \quad (1.17)$$

т. е. получается поле скоростей, постоянное во времени. Движение, которое характеризуется таким полем скоростей, называется *устойчивым*. Понятие устойчивого движения, определенное соотношением (1.17), не следует путать с понятием стационарного движения, которое мы поясним в дальнейшем. Оно имеет глубокий и многообразный смысл, особенно в термодинамике (см. гл. V).

Понятие об устойчивом движении можно обобщить и применять не только к полю скоростей, но и к любой величине A . Следовательно, если

$$A = A(\mathbf{r}), \quad (1.18)$$

то можно сказать, что поле величины A *устойчиво*. Другие часто используемые понятия можно представить как частные случаи соотношения (1.14). По определению,

а) любая полевая величина называется *субстанциональной постоянной*, если

$$A = 0, \quad (1.19)$$

т. е. если полевая величина A в системе координат X_1, X_2, X_3 , связанных с «частицей», не зависит от времени;

б) полевая величина называется *локальной постоянной*, если

$$\frac{\partial A}{\partial t} = 0, \quad (1.20)$$

т. е. если полевая величина A постоянна в точке \mathbf{r} системы координат x_1, x_2, x_3 , связанных с пространством: *поле здесь стационарно*;

в) полевая величина называется *конвекционной постоянной*, если

$$\mathbf{v} \cdot \nabla A = 0; \quad (1.21)$$

кроме тривиального случая $\mathbf{v} = 0$, это соотношение выполняется, если \mathbf{v} и ∇A перпендикулярны друг другу или если $\nabla A = 0$. В последнем случае обычно говорят, что полевая величина A *однородна*.

§ 5. Уравнение непрерывности материи и массы

В классической теории поля мы не принимаем во внимание дискретность молекул или атомов и считаем, что материя в евклидовом пространстве распределена непрерывно, а масса рассматривается как наиболее существенная ее характеристика. Массу любого тела всегда можно охарактеризовать действительным положительным числом, которое есть мера инерции, гравитации и количества вещества, заключенных в этом теле.

Рассмотрение массы как меры количества вещества в случае континуумов означает математически, что

*масса M есть абсолютно непрерывная
функция объема V [1].*

Такое определение массы подразумевает также, что масса «тела» с нулевым объемом равна нулю, а также то, что масса системы равна сумме масс входящих в нее тел. Следует заметить, что термодинамические величины, обладающие, подобно массе, аддитивными свойствами, называются *экстенсивными* величинами.

Дадим теперь интерпретацию наиболее простой полевой величины — плотности массы ρ . Если функцию $M = M(V)$ можно продифференцировать в точке r и если предел

$$\frac{dM}{dV} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta M}{\Delta V} = \rho(r, t) \quad (1.22)$$

конечен, то полевая величина $\rho = \rho(r, t)$ представляет собой плотность массы континуума в точке r в момент t . Если функция плотности ρ известна, то общая масса тела конечного объема V дается интегралом от плотности по объему в произвольный момент времени t :

$$M(t) = \int_V \rho(r, t) dV. \quad (1.23)$$

В классической теории поля термин «частица» обозначает элемент массы $dM = \rho dV$ континуума, т. е. не совпадает ни с одной из частиц корпускулярных теорий (молекулы, ионы, атомы, элементарные частицы). С точки зрения корпускулярных теорий элемент объема dV есть так называемый «макродифференциал», т. е. эта область бесконечно мала по порядку по сравнению с V , но в то же самое время она содержит достаточно большое количество частиц, так что можно пренебречь их индивидуальным движением. Эта идея правильна, однако мы должны обратить внимание на то, что отдельные вытекающие из нее выводы (к сожалению, поддерживаемые и авторами некоторых прекрасных работ) не верны. В частности, несправедливо заключение, что основные уравнения теории поля можно вывести из основных уравнений корпускулярных теорий, относящихся к материальным точкам. Это положение неверно не только потому, что подобные выводы большей частью недостаточно обоснованы, но главным образом потому, что они

утверждают, будто теории поля (часто называемые феноменологическими, хотя эти две теории не тождественны) подчинены корпускулярным теориям и играют лишь второстепенную роль. Хотя эта точка зрения опровергается широким распространением практических применений теории поля, которые приводят к результатам более прямым путем, нежели корпускулярные теории (конечно, только в случае систем макроскопического размера), подобные вводящие в заблуждение утверждения, к сожалению, встречаются довольно часто, особенно в термодинамике. Следует иметь в виду, что соотношения между теорией поля, опирающейся на аксиому непрерывности, и корпускулярными теориями значительно сложнее, чем обычно принято считать. В настоящее время основную трудность создает противоречие между теорией поля и корпускулярными моделями. Это выражается в том, что *поле бесконечно делимо, а частица нет.*

Соотношения (1.22) и (1.23) справедливы в любой момент времени. Следовательно, они справедливы и в заданный начальный момент $t = t_0$, когда плотность, которая определяется объемом dV и находящейся в нем массой dM , равна $\rho_0 = \rho_0(\mathbf{r}, t_0)$. Если необходимо задать условие сохранения массы в определенном интервале времени $t - t_0$ при деформации $dV \rightarrow dV^*$, происходящей вследствие движения континуума, то для этого нужно знать $\rho = \rho(\mathbf{r}, t)$ как функцию времени t . Сохранение массы при деформации элемента массы, о котором идет речь, выражается, согласно (1.22), условием

$$dM = \rho_0(\mathbf{r}, t_0) dV = \rho(\mathbf{r}, t) dV^* = \text{const} \quad (1.24)$$

для деформации $dV \rightarrow dV^*$. Используя соотношение (1.5), уравнение сохранения массы (1.24) можно записать в виде

$$\rho_0 = J\rho. \quad (1.25)$$

Это уравнение называется *материальным (лагранжевым) уравнением непрерывности*. Пространственная (эйлерова) форма уравнения непрерывности будет получена в следующей главе. Там же будет доказана эквивалентность обоих уравнений.

В заключение приведем условие сохранения массы для всего континуума, который при движении, вызывающем деформацию $V \rightarrow V^*$, всегда содержит одну и ту же массу. Интегральное уравнение получается

интегрированием (1.24) по соответствующим объемам; следовательно,

$$M = \int_V \rho_0 dV = \int_{V^*} \rho dV^* = \text{const}, \quad (1.26)$$

где M — постоянная полная масса материи континуума при движении.

§ 6. Многокомпонентные континуумы

С точки зрения химии большой интерес представляет изучение континуумов, которые содержат несколько различных в химическом отношении компонентов. При описании систем, содержащих реагирующие компоненты, необходимо учитывать различные диффузионные явления, поэтому необходимо дополнить теорию химических реакций, распространив теорию однокомпонентного континуума на случай многокомпонентных континуумов.

В связи с этим рассмотрим общий случай, когда полная масса M , непрерывно распределенная в некоторой конечной области пространства V , есть сумма масс химических компонентов, количество которых равно K . Тогда

$$M = \sum_{k=1}^K M_k, \quad (1.27)$$

где M_k ($k = 1, 2, \dots, K$) — масса k -го компонента, причем предполагается, что она распределена непрерывно во всем объеме с плотностью $\rho_k = \rho_k(\mathbf{r}, t)$. Выражаясь языком теории поля, в нашем случае K «частиц» (dM_k элементов массы), присутствующих в любой внутренней точке континуума, подвергаются индивидуальным деформациям и совершают индивидуальные движения.

Следовательно, непрерывную систему необходимо теперь рассматривать как локальную суперпозицию K непрерывных сред. Согласно этому положению, плотность k -й непрерывной среды (т. е. просто k -го компонента) определяется как

$$\frac{dM_k}{dV} = \rho_k(\mathbf{r}, t) \quad (k = 1, 2, \dots, K). \quad (1.28)$$

Отсюда следует, что масса k -го компонента, находящегося во всем объеме V , равна

$$M_k(t) = \int_V \rho_k(\mathbf{r}, t) dV \quad (k = 1, 2, \dots, K). \quad (1.29)$$

Локальная суперпозиция, о которой мы только что говорили, выражается следующим соотношением для плотностей:

$$\rho = \sum_{k=1}^K \rho_k = \frac{1}{v}; \quad (1.30)$$

здесь $v = \rho^{-1}$ — удельный объем многокомпонентного континуума. Вместо условия (1.30) мы вводим весовые (или массовые) доли

$$c_k = \frac{\rho_k}{\rho} \quad (k = 1, 2, \dots, K) \quad (1.31)$$

и часто используем следующее условие:

$$\sum_{k=1}^K c_k = 1, \quad (1.32)$$

которое эквивалентно соотношению (1.30).

Очевидно, что деформация каждого компонента происходит по-разному. Поэтому элементы массы dM_k движутся по-разному и имеют различные индивидуальные скорости. Эти движения описываются, подобно (1.6), с помощью функции

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{R}_k, t), \quad (1.33)$$

где \mathbf{R}_k — «частица» континуума k -го компонента в смысле материального описания. Скорость определяется подобно (1.8); следовательно,

$$\mathbf{v}_k \equiv \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right)_{\mathbf{R}_k} \quad (k = 1, 2, \dots, K) \quad (1.34)$$

есть индивидуальная скорость «частицы» \mathbf{R}_k , относящейся к k -му компоненту. Чтобы получить индивидуальные

поля скоростей при пространственном описании, нужно исключить \mathbf{R}_k из набора функций

$$\mathbf{v}_k = \mathbf{v}_k(\mathbf{R}_k, t) \quad (k = 1, 2, \dots, K) \quad (1.35)$$

с помощью обратного преобразования $\mathbf{R}_k = \mathbf{R}_k(\mathbf{r}, t)$ (1.33):

$$\mathbf{v}_k = \mathbf{v}_k(\mathbf{r}, t) \quad (k = 1, 2, \dots, K). \quad (1.36)$$

Можно заметить, что поля скоростей континуумов, соответствующих отдельным компонентам, не независимы друг от друга, поскольку, согласно условию локальной суперпозиции (1.30) [или (1.32)], они определяют скорость \mathbf{v} центра массы в получающемся континууме. Скорость \mathbf{v} центра массы «частицы» \mathbf{R} многокомпонентного континуума определяется индивидуальными скоростями $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_k$ «частиц» $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_k$ компонентов континуума в соответствии со следующими требованиями. Сумма индивидуальной и локальной плотностей потока массы

$$\mathbf{J}_k^0(\mathbf{r}, t) = \rho_k(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_k(\mathbf{r}, t) \quad (k = 1, 2, \dots, K) \quad (1.37)$$

должна быть равна локальной плотности потока массы многокомпонентного континуума

$$\mathbf{J}^0(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t); \quad (1.38)$$

следовательно, должны выполняться соотношения

$$\rho \mathbf{v} = \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{v}_k \quad (1.39a)$$

или

$$\mathbf{v} = \sum_{k=1}^K c_k \mathbf{v}_k \quad (1.39b)$$

соответственно. Эти соотношения можно рассматривать и как определение скорости \mathbf{v} центра массы в случае многокомпонентного континуума.

С точки зрения корпускулярных теорий (например, кинетической теории Больцмана) индивидуальная скорость \mathbf{v}_k есть скорость элемента массы dM_k , который находится в момент времени t в точке \mathbf{r} пространства и содержит еще очень большое число одинаковых частиц (атомов, молекул, ионов и т. д.). Поэтому скоп-

ности v_k связаны с соответствующими корпускулярными скоростями \mathbf{v}_k следующим образом:

$$\mathbf{v}_k(\mathbf{r}, t) \leftrightarrow \langle \mathbf{v}_k(\mathbf{r}, t) \rangle = \int \mathbf{v}_k f_k(\mathbf{r}, \mathbf{v}_k, t) d^3 v_k, \quad (1.40)$$

где f_k — функция распределения скоростей для частиц k -го вида, для которых выполняется уравнение переноса Больцмана [6]. В свете корпускулярных теорий можно сказать, что поля скоростей v_k могут быть представлены как средние значения скоростей \mathbf{v}_k частиц, образующих элемент массы dM_k . Как из феноменологического, так и из молекулярного рассмотрения (которое, конечно, более наглядно, но не является необходимым для изложения теории поля) следует, что индивидуальные скорости v_k различных компонентов среды макроскопически проявляются в явлениях диффузии.

Найдем скорость диффузии и плотность потока k -го компонента. Поскольку, согласно (1.39), скорость \mathbf{v} центра массы «частицы» dM определяется индивидуальными скоростями v_k «частиц» dM_k , целесообразно задавать скорости диффузии w_k и плотности потоков $\mathbf{J}_k \equiv \rho_k w_k$ по отношению к скоростям центра массы. Следовательно, по определению,

$$w_k \equiv v_k - \mathbf{v} \quad (k = 1, 2, \dots, K) \quad (1.41)$$

и

$$\mathbf{J}_k \equiv \rho_k w_k = \rho_k (v_k - \mathbf{v}) \quad (k = 1, 2, \dots, K) \quad (1.42)$$

есть скорость диффузии и плотность потока, отнесенные к локальной скорости центра масс. В соответствии с данными определениями индивидуальное движение k -го компонента со скоростью v_k состоит из двух частей: из движения центра масс со скоростью \mathbf{v} и диффузии со скоростью w_k относительно предыдущего движения. Из (1.39) и (1.42) следует также, что не все плотности потоков диффузии независимы, поскольку в силу соотношения [получаемого суммированием (1.42)]

$$\sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k = \sum_{k=1}^K \rho_k w_k = \sum_{k=1}^K \rho_k (v_k - \mathbf{v}) = 0 \quad (1.43)$$

количество независимых плотностей потока уменьшается до $K - 1$. Это соотношение показывает, что плотности потока диффузии должны удовлетворять локальному условию, вытекающему из условия (1.39).

В заключение для скалярной полевой величины A приведем уравнение, подобное (1.14); оно относится к индивидуальному движению k -го компонента среды. Если по аналогии с (1.14) ввести субстанциональную производную по времени для k -го компонента, движущегося со скоростью v_k , то искомое уравнение принимает вид

$$\frac{d^{(k)}A}{dt} = \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)_r + v_k \cdot \nabla A. \quad (1.44)$$

Здесь $d^{(k)}/dt$ — субстанциональный дифференциальный оператор, относящийся к k -му компоненту, а $v_k \cdot \nabla A$ есть мера изменения полевой величины A вследствие конвекции k -го компонента со скоростью v_k . Позже будет использовано и уравнение

$$\frac{d^{(k)}A}{dt} - \frac{dA}{dt} = w_k \cdot \nabla A, \quad (1.45)$$

которое получается вычитанием (1.14) из (1.44). Следует подчеркнуть, что в уравнениях (1.11) и (1.21) и соответственно (1.44) и (1.45), чтобы избежать громоздких тензорных обозначений, используется предположение о том, что полевая величина A — скаляр. Если в дальнейшем некоторые из выведенных соотношений будут применяться к вектору или полевой величине более высокого тензорного ранга, то надо использовать их для всех скаляров, количество которых определяется рангом тензора. Читатель должен иметь это в виду.

ГЛАВА II

Уравнения баланса

В этой главе в локальной и субстанциональной форме даются общие уравнения баланса, имеющие основное значение в теории поля. Вначале описываются существующие между ними соотношения, а затем детально обсуждаются уравнения баланса, необходимые для развития термодинамики в терминах представлений теории поля. Подробно обсуждаются балансы массы, импульса, заряда и момента количества движения, а затем описываются различные балансы энергии для многокомпонентных систем. Эти уравнения баланса позволяют определить баланс энтропии (гл. III), который играет центральную роль в термодинамике и применяется при рассмотрении многокомпонентных и реагирующих гидротермодинамических систем, имеющих особое значение в химической промышленности, физике плазмы, биологии и т. д. После этого мы постараемся получить уравнения баланса в обобщенной форме, пригодной и для моделей систем, поскольку в настоящее время уже возникла необходимость в теоретическом термодинамическом исследовании таких моделей. Здесь прежде всего можно отметить так называемую термомеханическую теорию пластических материалов и реологических систем, а также термо- и электродинамику диэлектриков.

§ 1. Общие уравнения баланса

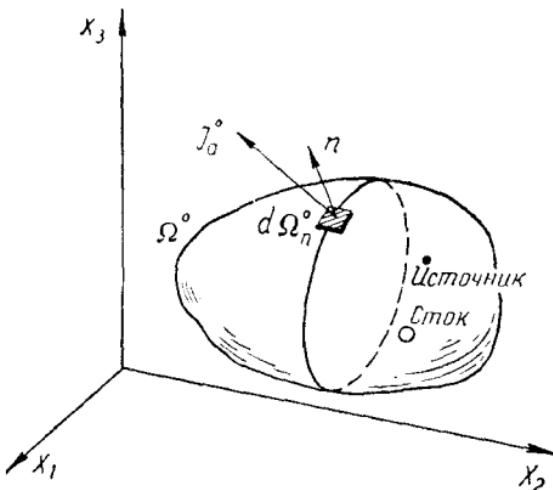
Пусть A — произвольная экстенсивная величина и a — соответствующая ей удельная величина, относящаяся к единице массы. Если полевая величина A определена в материале континуума, имеющего объем V и плотность ρ , то полное изменение величины

$$A = \int_V \rho a \, dV \quad (2.1)$$

в зависимости от времени

$$\dot{A} = \frac{d}{dt} \int_V \rho a \, dV \quad (2.2)$$

может быть вызвано, вообще говоря, двумя причинами (фиг. 2), а именно



Ф и г. 2.

1) потоком величины A внутрь объема V или из него через поверхность Ω .

2) уменьшением или увеличением величины A внутри объема V , которое связано с существованием во внутренних точках континуума источников или стоков для A .

На основе этих двух положений определяются общие уравнения баланса. В зависимости от того, какое описание мы выбираем, пространственное или материальное, получается *локальная* или *субстанциональная* форма уравнений баланса.

а. Локальные уравнения баланса. Чтобы получить общую форму локальных уравнений баланса, основанных на пространственном описании, будем исходить из предположения, что объем, для которого необходимо выразить изменение величины A , покоятся относительно внешней (эйлеровой) системы координат. В этом случае

вместо (2.2) можем написать

$$\frac{d}{dt} \int_{V^0} \rho a \, dV^0 = \int_{V^0} \frac{\partial \rho a}{\partial t} \, dV^0, \quad (2.3)$$

где интегрирование проводится по элементам объема $dV^0 = dx_1 dx_2 dx_3$, не меняющим положения в системе координат x_1, x_2, x_3 . Если в некоторой среде с плотностью ρ происходит перенос полевой величины A , то интенсивность такого переноса можно описать вектором J_a^0 :

$$J_a^0 = \rho a v_a \quad (2.4)$$

— локальной плотностью потока полевой величины A , где v_a есть скорость переноса величины A . Плотность потока J_a^0 есть количество величины A , проходящее через единицу площади поверхности в единицу времени, причем положение площади поверхности фиксировано во внешней системе координат и локальная плотность потока J_a^0 направлена нормально ей. Если обозначить плотность внутреннего источника A через σ_a , то на основании положений 1 и 2 получаем следующую интегральную (глобальную) форму уравнения баланса локального типа:

$$\int_{V^0} \frac{\partial \rho a}{\partial t} \, dV^0 = - \oint_{\Omega^0} J_a^0 \cdot d\Omega^0 + \int_{V^0} \sigma_a \, dV^0; \quad (2.5)$$

здесь $d\Omega^0 = d\Omega^0 n$ — векторный элемент поверхности, величина которого равна $d\Omega^0$, а направление определяется внешней нормалью n (фиг. 2).

Справедливость уравнения (2.5) ни для одной величины нельзя проверить непосредственно. Лишь в некоторых случаях его следствия можно сравнить с экспериментом. В сущности (2.5) и любое другое уравнение баланса есть не что иное, как одновременное определение величин $\int_{V^0} (\partial \rho a / \partial t) \, dV^0$, $\oint_{\Omega^0} J_a^0 \cdot d\Omega^0$ и $\int_{V^0} \sigma_a \, dV^0$ и их взаимосвязи.

Его значение состоит в том, что по двум величинам можно определить любую другую. Вообще говоря, в случае когда изменение A задано, можно соответственно определить величины \mathbf{J}_a^0 и σ_a . Таким образом, по определению баланс величин A может быть построен различным образом.

То, о чём мы только что говорили, особенно важно с точки зрения формулировок так называемых законов сохранения в физике. На вопрос о том, можно ли считать величину сохраняющейся для данного континуума, мы в состоянии ответить только в том случае, когда \mathbf{J}_a^0 и σ_a определены однозначно. В подобных случаях особое внимание следует обратить на положения 1 и 2, а это не очень просто, если речь идет о таких абстрактных величинах, как внутренняя энергия и энтропия. Следовательно, необходимо тщательно рассмотреть вопросы, связанные с определяющим характером уравнений баланса, особенно в случае балансов внутренней энергии и энтропии. Тот факт, что уравнения баланса для этих величин в литературе формулируются по-разному, а иногда и неверно, объясняется недостаточно тщательным анализом условий, накладываемых моделью системы.

Определим уравнение баланса (2.5) в дифференциальной форме, т. е. в форме, справедливой для любой внутренней точки континуума. Преобразуя с помощью теоремы Гаусса поверхностный интеграл в правой части (2.5) в объемный

$$\oint_{\Omega^0} \mathbf{J}_a^0 \cdot d\Omega^0 = \int_{V^0} \nabla \cdot \mathbf{J}_a^0 dV^0, \quad (2.6)$$

можно записать уравнение (2.5) в форме

$$\int_{V^0} \left(\frac{\partial \rho a}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_a^0 - \sigma_a \right) dV^0 = 0. \quad (2.7)$$

Поскольку это уравнение должно быть справедливо для любого объема, покоящегося относительно системы координат x_1, x_2, x_3 , приходим к дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial \rho a}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_a^0 = \sigma_a, \quad (2.8)$$

которое называется локальной формой дифференциального уравнения баланса для полевой величины A .

Таким образом, интегральная форма уравнения баланса (2.5) является определяющей для дифференциального уравнения (2.8); отсюда следует, что если задана величина $\partial \rho / \partial t$, то однозначно от делить плотность источника σ_a от плотности потока J_a^0 можно тогда и только тогда, когда известна дивергенция последнего, т. е. $\nabla \cdot J_a^0$. Следовательно, если величина $\partial \rho / \partial t$ задана, а дивергенция потока $\nabla \cdot J_a^0$ известна, то σ_a можно определить однозначно и недвусмысленно решить вопрос о сохранении любой полевой величины A .

Если в локальной области плотность источника σ_a некоторой величины A равна нулю, $\sigma_a = 0$, то можно говорить о локальном сохранении A . Если же $\sigma_a > 0$, то речь идет о локальном возникновении A , а если $\sigma_a < 0$, мы говорим о локальном поглощении A . Три рассмотренных случая могут реализоваться и для системы в целом, если плотность источника σ_a равна нулю, положительна или отрицательна во всем объеме V .

Применим сказанное к уравнению баланса, выражающему сохранение массы континуума. Если $A \equiv M$ — полная масса системы, то удельная масса $a \equiv 1$ и мы получаем из (2.4) локальную плотность потока массы

$$J^0 = \rho v, \quad (2.9)$$

которая уже была определена иначе соотношением (1.38). С другой стороны, для этого частного случая имеем из (2.8)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho v = 0, \quad (2.10a)$$

или

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot J^0 = 0; \quad (2.10b)$$

это уравнение выражает закон сохранения массы в произвольной внутренней точке континуума. Физический смысл локального баланса массы в отсутствие источника заключается в том, что локальное возрастание (или уменьшение) массы в единице объема континуума равно количеству массы, втекающей (вытекающей) с потоком плотности $J^0 = \rho v$. Дифференциальные уравнения (2.10) часто называют локальными или

пространственными уравнениями непрерывности. Более глубокий смысл такого названия выяснится ниже.

б. Субстанциональные уравнения баланса. Общие формы субстанциональных уравнений баланса массы, опирающихся на материальное описание, получаются, если выбранный элемент объема движется вместе со средой, которая в свою очередь движется со скоростью v относительно системы координат x_1, x_2, x_3 , фиксированной в пространстве. Совместное движение элемента массы $dM = \rho dV$ и элемента объема dV со скоростью v означает, что во время движения в элементе объема dV все время содержится постоянная масса dM . Строго говоря, во время движения в элементе объема dV всегда находится «частица» с массой dM . Такую физическую картину можно математически представить в виде условия, согласно которому при переходе от локального потока массы \mathbf{J}^0 к субстанциональному потоку массы \mathbf{J} последний должен быть равен нулю, т. е. должно выполняться условие

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}^0 - \rho v \equiv 0. \quad (2.11)$$

Это условие, конечно, не означает, что при материальном описании обращаются в нуль плотности потоков любой полевой величины A . Выше уже было показано [см. (2.4), (2.9) и (2.11)], что субстанциональную плотность потока произвольной величины A следует определять из соотношения

$$\mathbf{J}_a = \mathbf{J}_a^0 - \rho a v = \rho a (v_a - v). \quad (2.12)$$

Корректность такого определения подтверждается тем, что при $a \equiv 1$, когда величина \mathbf{J}_a равна плотности потока массы, (2.12) в соответствии с (2.11) обращается в нуль.

При материальном описании элемент объема dV все время заполнен одним и тем же элементом массы $dM = \rho dV$. Это означает, что при движении величина dM остается неизменной во времени, и поэтому вместо (2.3) мы можем написать

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho a \, dV = \int_V \rho \dot{a} \, dV, \quad (2.13)$$

поскольку субстанциональное дифференцирование по времени действует только на величину a . В этом выражении интегрирование следует проводить по объему V , движущемуся вместе с континуумом. Если принять во внимание сказанное выше (см. стр. 48), то уравнения (2.12) и (2.13) приводят к следующему уравнению баланса:

$$\int_V \rho \dot{a} dV = - \oint_{\Omega} \mathbf{J}_a \cdot d\Omega + \int_V \sigma_a dV, \quad (2.14)$$

которое называется *интегральной (глобальной) формой субстанционального уравнения баланса*, поскольку тут используется материальное описание. Применяя теорему Гаусса, получаем

$$\rho \dot{a} + \nabla \cdot \mathbf{J}_a = \sigma_a, \quad (2.15)$$

или *дифференциальную форму субстанционального уравнения баланса*.

Выведем соотношение, связывающее субстанциональное и локальное изменение удельной полевой величины a , т. е. перекинем мост от пространственного к материальному описанию. Применяя операторное уравнение (1.15) к ρ , получаем уравнение

$$\dot{\rho} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho, \quad (2.16)$$

с помощью которого из (2.10) выводится субстанциональное уравнение баланса в отсутствие источников:

$$\dot{\rho} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (2.17)$$

Это уравнение, так же как (2.10), описывает сохранение массы континуума. Повторное применение (1.15) к ρa дает

$$\frac{d\rho a}{dt} = \dot{\rho}a + \rho \dot{a} = \frac{\partial \rho a}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho a, \quad (2.18)$$

откуда, исключая $\dot{\rho}$ с помощью (2.17), приходим к уравнению

$$\rho \dot{a} = \frac{\partial \rho a}{\partial t} + \rho a \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho a. \quad (2.19)$$

Преобразуя правую часть этого уравнения с помощью тождества

$$\nabla \cdot \rho a v = \rho a \nabla \cdot v + v \cdot \nabla \rho a, \quad (2.20)$$

получаем искомую связь между субстанциональным и локальным изменением a :

$$\rho \dot{a} = \frac{\partial \rho a}{\partial t} + \nabla \cdot \rho a v. \quad (2.21)$$

Следует подчеркнуть, что в (2.21) a может быть любым скаляром или некоторой удельной полевой величиной. Следовательно, a может быть скаляром, компонентой вектора или тензора второго ранга и т. д. Если в частном случае удельная масса $a \equiv 1$, то (2.21) сводится к локальному уравнению баланса массы (2.10).

Уравнение (2.21) будет часто использоваться в дальнейшем, но один фундаментальный вопрос будет выяснен с его помощью уже теперь. Этот вопрос заключается в том, эквивалентны ли локальное (2.8) и субстанциональное (2.15) уравнения баланса друг другу. Доказать это необходимо, поскольку при выводе (2.15) мы предполагали, что плотность источника σ_a равна плотности, входящей в локальное уравнение (2.8). Необходимое подтверждение можно получить сразу же, обращаясь к (2.21). Добавляя к уравнению (2.8) члены суммы $\nabla \cdot \rho a v - \nabla \cdot \rho a v$, равной нулю, можно записать его в виде

$$\left[\frac{\partial \rho a}{\partial t} + \nabla \cdot \rho a v \right] + \nabla \cdot J_a^0 - \nabla \cdot \rho a v = \sigma_a. \quad (2.22)$$

Последнее уравнение, согласно (2.21) и (2.12), есть субстанциональное уравнение баланса. Таким образом, эквивалентность уравнений (2.8) и (2.15) доказана тождеством соответствующих источников.

Эквивалентность локального (2.10) и субстанционального (2.17) уравнений баланса, выражающих сохранение массы, также следует из предыдущего. Эти уравнения часто называют пространственными (эйлеровыми) уравнениями непрерывности. В связи с этим заметим, например, что можно доказать эквивалентность уравнения (2.17) и материального (лагранжева) уравнения

непрерывности (1.25). Рассмотрим минор $D_{\alpha\beta}$ якобиана (1.3), с помощью которого последний можно представить следующим образом:

$$\frac{\partial x_\beta}{\partial X_\alpha} D_{\alpha\gamma} = J \delta_{\beta\gamma}, \quad \delta_{\beta\gamma} = \begin{cases} 0 & \beta \neq \gamma, \\ 1 & \beta = \gamma, \end{cases} \quad (2.23)$$

где $\delta_{\beta\gamma}$ — символ Кронекера¹⁾. Пользуясь элементарными правилами теории детерминантов и соотношением (2.23), получаем для субстанциональной производной якобиана по времени

$$\begin{aligned} \frac{dJ}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial x_\beta}{\partial X_\alpha} \right) D_{\alpha\beta} = \frac{\partial v_\beta}{\partial X_\alpha} D_{\alpha\beta} = \\ &= \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\gamma} \frac{\partial x_\gamma}{\partial X_\alpha} D_{\alpha\beta} = \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta} J, \end{aligned} \quad (2.24)$$

что можно записать также в сжатой векторной форме

$$\dot{J} = J \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (2.25)$$

С помощью этого изящного соотношения, впервые выведенного Эйлером, можно сразу же показать эквивалентность (2.17) и материального уравнения непрерывности. Умножая (2.17) на якобиан J и используя (2.25), приходим к уравнению

$$\dot{\rho}J + \rho\dot{J} = 0,$$

которое также можно записать в виде

$$\frac{d\rho J}{dt} = 0 \quad (2.26a)$$

или

$$\rho J = \rho_0, \quad (2.26b)$$

если ρ_0 — распределение плотности в начальный момент времени. Таким образом, доказана эквивалентность (2.17) и (2.10) и материального уравнения непрерывности.

¹⁾ Здесь и кое-где в дальнейшем мы пользуемся условием, согласно которому по повторяющемуся индексу автоматически проводится суммирование от 1 до 3 в соответствии со стандартным правилом тензорного анализа.

Следовательно, уравнения (2.10) и (2.17) можно назвать *пространственными уравнениями непрерывности*.

Следует также отметить, что некоторые авторы используют это название для обозначения уравнений баланса произвольных полевых величин. Тут мы имеем в виду, кроме уравнений непрерывности, справедливых для массы, уравнения, относящиеся к заряду, импульсу, моменту количества движения, различным видам энергии и энтропии. В дальнейшем мы будем пользоваться названием «уравнение баланса», хотя очень распространенное название «уравнение непрерывности» в соответствии с вышесказанным тоже является правильным. Кроме того, этим названием подчеркивается то важное обстоятельство, что аксиомы непрерывности, справедливые для распределения массы, согласно теории поля, распространяются и на различные свойства непрерывно распределенной материи.

При рассмотрении сохранения произвольной полевой величины A необходимо дополнить наши предыдущие положения. Вообще говоря, уравнения баланса (2.8) и (2.15) представляют собой законы сохранения, и, следовательно, можно утверждать, что величина A сохраняется, если уравнение

$$\frac{\partial \rho a}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_a^0 = 0, \quad (2.27)$$

или эквивалентное ему уравнение

$$\rho \dot{a} + \nabla \cdot \mathbf{J}_a = 0, \quad (2.28)$$

справедливо в любой точке континуума. Само собой разумеется, что существует бесконечное число полей плотности потока $\mathbf{J}_a^0(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{J}_a(\mathbf{r}, t)$, которые можно задать таким образом, чтобы выполнялись законы сохранения (2.27) и (2.28).

В тех случаях, когда встает вопрос о сохранении некоторой интегральной величины A , т. е. величины, относящейся к системе в целом, необходимо точно указать условия изоляции, определяющие модель системы. С другой стороны, чтобы ясно сформулировать законы сохранения, желательно разделить плотность источника σ_a на «внутреннюю» σ_a^i и «внешнюю» σ_a^e в соответствии с уравнением

$$\sigma_a = \sigma_a^i + \sigma_a^e. \quad (2.29)$$

Те составляющие полной плотности источника σ_a , которые определяются неоднородностями, локально сущ-

ствующими внутри системы, относятся к «внутренней» плотности источника σ_a^i . Такие локальные внутренние неоднородности могут возникать из-за неоднородного распределения скорости, температуры, химического потенциала и т. д. Следовательно, эти внутренние неоднородности можно оценить с помощью градиентов (скорости, температуры, химического потенциала и т. д.), которые относятся к «внутренней» плотности источника σ_a^i . Эти градиенты, представляющие внутренние неоднородности, и плотности потоков, вызванных ими, — вот факторы, определяющие «внутреннюю» плотность источника σ_a^i . Таким образом, «внутренняя» плотность источника σ_a^i произвольных величин A является функцией неоднородностей внутри системы. Отсюда следует, очевидно, что необратимые процессы всегда относятся к «внутренним» плотностям источников. Все сказанное особенно важно для понимания баланса энтропии.

Совсем другое положение возникает при рассмотрении так называемой «внешней» плотности источника σ_a^e . «Внешняя» плотность источника полевой величины A возникает из-за дальнодействующего характера внешних сил, влияющих на систему, в том числе, конечно, и на внутреннюю ее часть. Тем не менее «внешние» плотности источников импульса и энергии внешних полей (гравитационного, электромагнитного и т. д.), действующих на материю системы, всегда существуют. Если принять во внимание этот факт или если заранее выбрать модель системы таким образом, чтобы внешние поля входили в систему, то сохранение полевой величины A , о которой идет речь, можно рассматривать в случае неисчезающих «внешних» плотностей источников σ_a^e . Такое положение возникает, например, при рассмотрении баланса импульса, выраженного уравнением движения континуума. Тем не менее отметим, что анализируемая модель системы в любом случае должна описываться точными и хорошо определенными условиями, причем это особенно необходимо в термодинамике, поскольку здесь мы имеем дело с большим количеством различных моделей систем.

§ 2. Уравнения баланса массы

Локальное (2.10) и субстанциональное (2.17) уравнения баланса массы справедливы в общем случае и выражают сохранение массы непрерывной системы независимо от того, состоит ли система из одного вида материи или представляет собой локальную суперпозицию непрерывных сред, включающих различные химические компоненты. Для подобных смесей необходимо дальнейшее уточнение уравнений баланса массы (2.10) и (2.17). Здесь для каждого компонента смеси записываются уравнения баланса массы, которые позволяют описывать диффузионные явления, а иногда и химические реакции. В то же время они должны быть совместны с уравнениями баланса, выражающими сохранение полной массы.

Подобное обобщение уравнений баланса массы, позволяющее рассматривать диффузионные явления и химические реакции, опирается на следующие два условия:

а) предполагается, что полная масса M континуума складывается, согласно соотношению (1.27), из K масс M_k химических компонентов;

б) предполагается, что между K компонентами происходит R химических реакций в форме локальных внутренних превращений в каждой точке системы.

В связи с вторым условием следует отметить, что в соответствии с духом теории поля химические реакции, происходящие в многокомпонентных континуумах, необходимо рассматривать как перераспределение внутренних степеней свободы молекул в любой точке континуума¹⁾.

Получим теперь уравнения баланса массы, справедливые для индивидуальных компонентов непрерывной системы из K компонентов; такие уравнения часто называют *уравнениями баланса для компонента*. Уравнение локального баланса массы k -го компонента можно сразу же получить как частный случай из общего уравнения

¹⁾ Основы подобной термодинамической теории, базирующейся на представлении о перераспределении внутренних степеней свободы, заложены в работах Пригожина и Мазура [7]; см. также [3].

баланса (2.8). Полагая в (2.8)

$$a \equiv \frac{\rho_k}{\rho} = c_k, \quad J_a^0 \equiv J_k^0, \quad \sigma_a \equiv m_k \quad (2.30)$$

и используя определение локальных плотностей потока компонентов J_k^0 (1.37), приходим к локальным уравнениям баланса для компонентов

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot J_k^0 = m_k \quad (k = 1, 2, \dots, K). \quad (2.31)$$

Как мы увидим в дальнейшем, входящие в уравнения члены m_k , соответствующие источнику, связаны простыми соотношениями со скоростями химических реакций и определяют изменение массы при химическом превращении k -го компонента в единице объема в единицу времени. Конечно, для нереагирующих (инертных) компонентов $m_k \equiv 0$.

Суммируя уравнения балансов для компонента (2.31) по всем компонентам и принимая во внимание соотношения (1.30) и (1.39), справедливые для многокомпонентного континуума, получаем уравнение

$$\sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot J_k^0 \right) = \sum_{k=1}^K m_k = 0, \quad (2.32)$$

выражающее сохранение полной массы. Это уравнение в случае многокомпонентного континуума эквивалентно уравнениям (2.10).

Нетрудно определить и субстанциональные формы уравнений баланса для компонентов. Исключим из (2.31) локальную производную $\partial \rho_k / \partial t$ с помощью операторного уравнения (1.15) и одновременно введем плотности диффузионных потоков J_h , определенные соотношением (1.42); это дает

$$\dot{\rho}_k + \rho_k \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot J_k = m_k. \quad (k = 1, 2, \dots, K). \quad (2.33)$$

Просуммировав теперь по всем компонентам и учитя соотношения (1.30) и (1.43), мы возвратимся к уравнению баланса полной массы (2.17). Этого следовало ожидать, поскольку полная масса здесь сохраняется. Уравнение

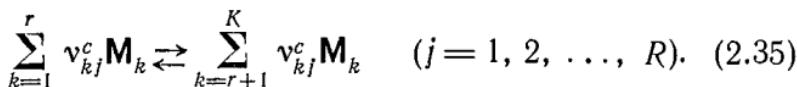
баланса компонентов (2.33) обычно записывается через массовые доли

$$\rho \dot{c}_k + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = m_k \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad (2.34)$$

поскольку такая форма более компактна, чем (2.33). Это уравнение получается из (2.33) с помощью (1.31) и (2.17). Заметим, что уравнение (2.34) вытекает непосредственно из уравнения полного баланса (2.15), если положить $a = c_k$.

Если компоненты не испытывают химических превращений или нас не интересует их описание, то все члены, соответствующие источникам в уравнениях баланса компонентов, обращаются в нуль, т. е. $m_k = 0$ для любого k . В подобных случаях масса каждого компонента M_k является индивидуальной сохраняющейся величиной. Если же между компонентами происходят химические реакции, то плотности источников компонентов m_k или по крайней мере некоторые из них не обращаются в нуль.

Рассмотрим случай, когда в каждой внутренней точке континуума происходят R химических реакций согласно стехиометрическим уравнениям



Здесь \mathbf{M}_k — молекулярная масса k -го компонента, а v_{kj}^c — стехиометрический коэффициент k -го компонента в j -й реакции. По определению, стехиометрические коэффициенты считаются положительными, если компонент стоит в правой части уравнения реакции ($k = r+1, r+2, \dots, K$) (т. е. представляет собой «продукт» реакции j), и отрицательными, если он стоит в левой части ($k = 1, 2, \dots, r$) (т. е. является «реагентом» в реакции j). Таким образом, законы сохранения массы при химических превращениях, описываемых реакцией (2.35), имеют вид

$$\sum_{k=1}^K v_{kj}^c \mathbf{M}_k = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, R); \quad (2.36)$$

при этом несущественно, зависимы друг от друга реакции (2.35) или нет. Последний вопрос можно решить, исследовав ранг так называемой стехиометрической матрицы, которую можно построить из стехиометрических коэффициентов v_{kj}^c , однако мы не будем здесь этим заниматься. Нам нужно только выразить члены m_k , обозначающие источники, через скорости химических реакций и таким образом учесть в уравнениях теории поля превращения материи, вызванные химическими реакциями.

Прежде всего вместо стехиометрических коэффициентов, используемых в химии, введем новые коэффициенты:

$$v_{kj} = \frac{v_{kj}^c M_k}{\sum_{k=r+1}^K v_{kj}^c M_k} \quad (k = 1, 2, \dots, K; j = 1, 2, \dots, R), \quad (2.37)$$

с помощью которых уравнения (2.36) можно записать в следующем виде [8]:

$$\sum_{k=1}^K v_{kj} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, R). \quad (2.38)$$

Коэффициенты v_{kj} всегда можно определить, если известны обычные химические стехиометрические коэффициенты v_{kj}^c . С другой стороны, они удобнее обычных стехиометрических коэффициентов при локальном определении скоростей химических реакций в случае континуума.

Найдем скорость j -й реакции во внутренней точке континуума. Согласно де Донде, если $\partial_j M_k$ есть изменение массы k -го компонента в j -й реакции, то соотношение между изменением массы $\partial_j M_k$ и изменением $\partial \xi_j$ координаты реакции ξ_j в j -й реакции для однородной системы с массой M описывается следующим соотношением [8, 9]:

$$\partial_j M_k = M v_{kj} \partial \xi_j \quad (k = 1, 2, \dots, K; j = 1, 2, \dots, R). \quad (2.39)$$

Это соотношение можно обобщить на случай неоднородного континуума. Пусть ΔV — элемент объема неоднородного континуума, содержащий массу $\Delta M = \rho \Delta V$.

Если в том же самом смысле ΔM_k есть элемент массы k -го компонента, то для выбранного элемента объема ΔV вместо (2.39) следует использовать соотношение

$$\partial_j \Delta M_k = \Delta M_{V,k} \partial \xi_j \quad (k=1, 2, \dots, K; j=1, 2, \dots, R). \quad (2.40)$$

Согласно этому соотношению, отнесенную к единице объема скорость j -й реакции можно уже представить в виде

$$J_j = \frac{\partial \xi_j}{\partial t} = \frac{1}{v_{k,j} \Delta V} \frac{\partial_j \Delta M_k}{\partial t} = \frac{1}{v_{k,j}} \frac{\partial_j}{\partial t} \left(\frac{\Delta M_k}{\Delta V} \right), \quad (2.41)$$

откуда в предельном случае $\Delta V \rightarrow 0$ и с учетом (1.28), по определению, получаем локальную скорость j -й реакции:

$$J_j = \frac{1}{v_{k,j}} \frac{\partial_j \rho_k}{\partial t} \quad (j=1, 2, \dots, R). \quad (2.42)$$

Для локального изменения массы k -го компонента во всех R реакциях имеем

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = \sum_{j=1}^R \frac{\partial_j \rho_k}{\partial t} = \sum_{j=1}^R v_{k,j} J_j \quad (k=1, 2, \dots, K), \quad (2.43)$$

если изменение плотности компонентов в некоторой произвольной точке пространства обусловлено лишь химическими превращениями. Однако плотности источников m_k в единице объема в единицу времени всегда определяются следующим образом:

$$m_k = \sum_{j=1}^R v_{k,j} J_j \quad (k=1, 2, \dots, K). \quad (2.44)$$

То обстоятельство, что соотношение (2.44) справедливо всегда, позволяет нам определить уравнения баланса массы и в тех случаях, когда, кроме диффузии K компонентов, в системе происходят R химических реакций в форме локальных внутренних превращений. В таких случаях уравнения баланса массы (2.31) и (2.34)

следует использовать в форме

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k^0 = \sum_{j=1}^R v_{kj} J_j \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad (2.45)$$

$$\rho \dot{c}_k + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \sum_{j=1}^R v_{kj} J_j \quad (k = 1, 2, \dots, K). \quad (2.46)$$

В этих уравнениях балансы массы химические превращения учитываются точно, если известна стехиометрия и скорости химических реакций. Отсюда с очевидностью следует, что уравнения баланса (2.45) и (2.46) имеют фундаментальное значение в теории многокомпонентных и реагирующих непрерывных систем. Можно также сказать, что эти уравнения баланса являются едва ли не самыми важными для технической химии. Примечательно, что интегрирование уравнения (2.43) дает

$$c_k(t) = c_k(0) + \sum_{j=1}^R v_{kj} \xi_j(t) \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad (2.47)$$

где $c_k(0)$ — начальные концентрации в момент времени $t = 0$. Так как уравнение (1.32) справедливо всегда, то независимы самое большее $K - 1$ из этих уравнений и величин ξ_j .

§ 3. Уравнения баланса заряда

Часто некоторые компоненты многокомпонентной макроскопической непрерывной системы обладают электрическим зарядом вследствие наличия корпускулярных носителей зарядов (ионов, электронов и т. д.). С точки зрения теории поля корпускулярные свойства заряженных частиц или дискретность микрозарядов не представляют интереса; вместо этого достаточно указать величину заряда индивидуальных компонентов на единицу массы. Поскольку электрический заряд всегда связан с частицей, имеющей массу, то для k -го компонента можно определить удельный заряд e_k ($k = 1, 2, \dots, K$), относящийся к единице массы. То же самое справедливо

для многокомпонентного континуума, где удельный заряд равен

$$e = \rho^{-1} \sum_{k=1}^K \rho_k e_k = \sum_{k=1}^K c_k e_k. \quad (2.48)$$

Разумеется, для всех незаряженных компонентов удельный заряд тождественно равен нулю, т. е. $e_k \equiv 0$.

Определим уравнения баланса, выражающие сохранение заряда в простейшем случае, когда химические реакции и обмен зарядом между компонентами не учитываются. Распространение этих уравнений на более общий случай не представляет никакого труда. Если химических реакций нет, то из (2.46) следует

$$\rho \dot{c}_k + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, K); \quad (2.49)$$

отсюда можно сразу же получить уравнение баланса, выражающее сохранение заряда. Прежде всего найдем полную плотность электрического тока \mathbf{I} , которая определяется количеством заряда, переносимого всеми компонентами. Локальная плотность тока зависит, помимо величин e_k и ρ_k , от индивидуальных скоростей компонентов \mathbf{v}_k :

$$\mathbf{I} = \sum_{k=1}^K \rho_k e_k \mathbf{v}_k = \rho e \mathbf{v} + \sum_{k=1}^K e_k \mathbf{J}_k. \quad (2.50)$$

Здесь использованы соотношения (1.42) и (2.48). Величина $\rho e \mathbf{v}$ представляет собой плотность *конвективного* электрического тока, обусловленного конвекцией центра масс со скоростью \mathbf{v} . Так называемая плотность тока *проводимости* определяется последним членом в (2.50), т. е.

$$\mathbf{i} = \sum_{k=1}^K e_k \mathbf{J}_k; \quad (2.51)$$

этот ток обусловлен движением заряженных компонентов относительно центра масс. Если уравнение баланса (2.49) умножить на e_k , т. е. на заряд k -го компонента, и просуммировать по всем компонентам, то, используя (2.50) и (2.51), приходим к уравнению баланса

$$\rho \dot{e} + \nabla \cdot \mathbf{i} = 0, \quad (2.52)$$

которое является законом сохранения заряда в субстанциональной форме.

Точно так же локальную форму закона сохранения заряда можно получить из уравнений локального баланса компонента (2.46), в которых левая часть равна нулю

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{I} = 0. \quad (2.53)$$

Из субстанционального (2.52) и локального (2.53) уравнений баланса заряда видно, что плотность тока проводимости \mathbf{i} представляет собой субстанциональный поток, а полная плотность электрического тока \mathbf{I} — локальный. Это видно также из соотношения

$$\mathbf{i} = \mathbf{I} - \rho e \mathbf{v}, \quad (2.54)$$

которое следует из определений (2.50) и (2.51) и, кроме того, из сравнения с общим уравнением (2.12). В то же время подобное сравнение показывает, что уравнения баланса зарядов (2.52) и (2.53) можно непосредственно получить из общих уравнений баланса (2.15) и (2.8), соответственно подставив $a \equiv e$, $\mathbf{J}_a \equiv \mathbf{i}$, $\mathbf{J}_a^0 \equiv \mathbf{I}$ и $\sigma_a \equiv 0$. Заметим, что приведенные здесь уравнения баланса заряда имеют особое значение в термо- и электродинамике, а также в электрохимии и физике плазмы.

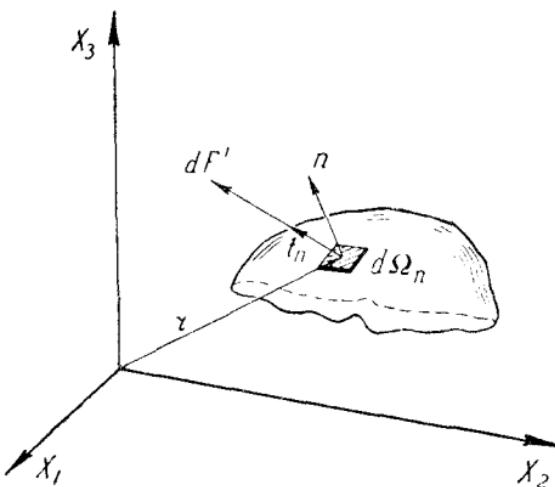
§ 4. Уравнения движения

Прежде чем заняться конкретными формами уравнений баланса импульса для различных моделей систем, мы выведем его основную форму. Такое уравнение в физике континуума является уравнением движения. Вывод этого уравнения основан на *принципе Коши* [16]. Сущность принципа напряжения Коши состоит в том, что на произвольный элемент поверхности $\Delta\Omega_n$ с внешней нормалью \mathbf{n} , прилегающий к каждой точке \mathbf{r} деформируемого континуума, действует напряжение, которое зависит в произвольный момент от расположения и ориентации элемента поверхности $\Delta\Omega_n$, т. е. от единичной нормали \mathbf{n} . Распределение напряжений описывается

вектором напряжения $t(\mathbf{r}, t; n)$. Этот вектор можно определить следующим образом:

$$\mathbf{t}_n(\mathbf{r}, t) = \lim_{\Delta\Omega_n \rightarrow 0} \frac{\Delta\mathbf{F}'}{\Delta\Omega_n} = \frac{d\mathbf{F}'}{d\Omega_n}, \quad (2.55)$$

где $\Delta\mathbf{F}'$ — поверхностная сила, действующая на $\Delta\Omega_n$. Таким образом, вектор напряжения \mathbf{t}_n является типичной полевой величиной, которая, кроме координат и времени, зависит от единичной нормали выбранного элемента поверхности (фиг. 3).



Ф и г. 3.

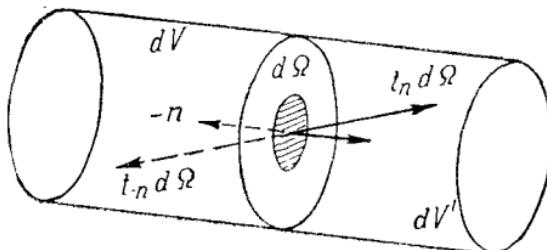
Хотя с точки зрения теории поля для вывода уравнения движения в физике континуума достаточно существования предела в (2.55), смысл его можно выяснить лишь с позиций молекулярной физики.

В недеформированном континууме расположение частиц в любой момент времени соответствует состоянию теплового равновесия. В этом случае результирующая всех сил, действующих на элемент объема континуума, равна нулю. При деформации континуума равновесие нарушается и возникают внутренние напряжения, действующие на каждый элемент поверхности $\Delta\Omega_n$; их величина на единицу поверхности определяется вектором напряжения \mathbf{t}_n . Подобные внутренние напряжения воз-

никают в результате взаимодействия частиц (молекул, атомов и ионов) и имеют очень короткий радиус действия, практически ограниченный соседними частицами. Следовательно, если мы выделим элемент объема dV континуума, то на него будет действовать только поверхность сила $d\mathbf{F}'$, возникающая вследствие взаимодействия с частицами, находящимися в соседних элементах объема. Декартовы координаты вектора этой силы определяются компонентами t_1, t_2, t_3 вектора напряжения \mathbf{t}_n , т. е.

$$d\mathbf{F}'_a = t_a d\Omega_n \quad (a = 1, 2, 3). \quad (2.56)$$

Следовательно, $d\mathbf{F}' = \mathbf{t}_n d\Omega_n$ является поверхностью силой, которая действует на элемент массы $dM = \rho dV$,



Фиг. 4.

заключенный в элементе объема dV , со стороны соседнего элемента массы $dM' = \rho dV'$. Эта сила направлена вдоль поверхности $d\Omega_n$, имеющей внешнюю нормаль \mathbf{n} . Поскольку элемент поверхности $d\Omega_n$ с внешней нормалью ($-\mathbf{n}$) принадлежит соседнему элементу объема dV' (фиг. 4), $d\mathbf{F}' = \mathbf{t}_{-n} d\Omega_n$ есть та сила, с которой элемент массы $dM = \rho dV$ действует на элемент массы $dM' = \rho dV'$ вдоль поверхности $d\Omega_n$. По закону равенства действия и противодействия эти две силы имеют равную величину, но противоположное направление, что справедливо и для вектора напряжения, т. е.

$$\mathbf{t}_n = -\mathbf{t}_{-n}. \quad (2.57)$$

Чтобы получить общее уравнение движения в физике континуума, необходимо обобщить на случай

непрерывной среды уравнение движения Ньютона из механики точки. Следовательно, нужно задать результирующую \mathbf{F}^* всех сил, действующих на вещество континуума в объеме V . Результирующая сила определяется в общем случае поверхностными силами (иногда их называют силами напряжения или контактной нагрузкой), а также объемными или внешними силами (иногда их называют посторонними силами). Эти силы действуют на каждую часть континуума (внутреннюю часть), следовательно, они пропорциональны соответственно массе и объему системы. Такой силой является, например, гравитационная сила, которая для элемента массы $dM = \rho dV$ пропорциональна соответственно массе dM и объему dV . В общем случае с такой силой внешние силовые поля действуют на элементы массы континуума. Если внешняя сила, действующая на элемент массы dM , равна $d\mathbf{F}''$, то справедливо выражение

$$d\mathbf{F}'' = \mathbf{F} dM = \rho \mathbf{F} dV, \quad (2.58)$$

где \mathbf{F} — внешняя сила на единицу массы. Пользуясь (2.56) и (2.58), результирующую элементарных поверхностных и объемных сил можно представить как

$$d\mathbf{F}^* = \rho \mathbf{F} dV + \oint_{d\Omega} \mathbf{t}_n d\Omega_n, \quad (2.59)$$

где поверхностный интеграл следует брать по всей поверхности $d\Omega$, ограничивающей объем dV . Следовательно, если \mathbf{v} — ускорение элемента массы dM , которое можно приписать действию силы $d\mathbf{F}$, то уравнение движения Ньютона механики точки для элемента массы dM , рассматриваемого как «частица», следует записать в виде

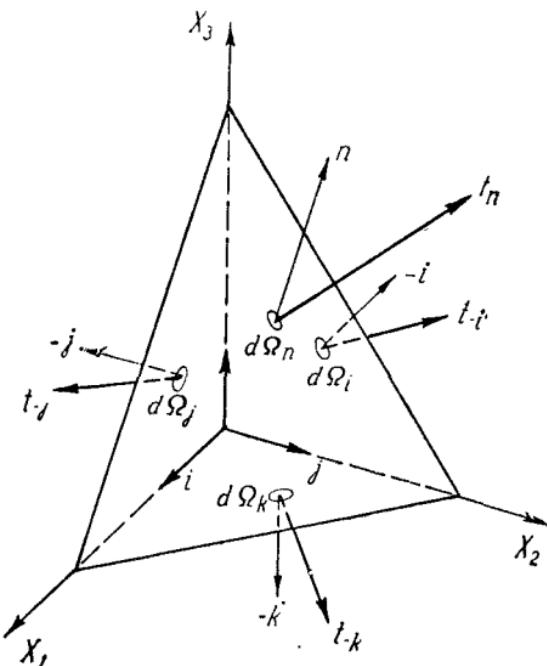
$$\rho \ddot{\mathbf{v}} dV = \rho \mathbf{F} dV + \oint_{d\Omega} \mathbf{t}_n d\Omega_n. \quad (2.60)$$

Интегральная форма уравнения движения континуума получается интегрированием этого выражения по всему объему V и граничной поверхности Ω континуума. Сле-

довательно,

$$\int_V \rho \dot{v} dV = \int_V \rho \mathbf{F} dV + \oint_{\Omega} t d\Omega \quad (2.61)$$

является интегральной формой уравнения движения континуума.



Ф и г. 5.

Теперь определим дифференциальные уравнения, справедливые для любой точки континуума. Рассмотрим элементарный тетраэдр, ограниченный поверхностями \$d\Omega_n\$, \$d\Omega_i\$, \$d\Omega_j\$, \$d\Omega_k\$, внешние нормали которых совпадают с направлениями \$n\$, \$-i\$, \$-j\$, \$-k\$ (фиг. 5). Поверхностные силы, действующие на грани тетраэдра, равны \$d\mathbf{F}' = t_n d\Omega_n\$ и \$d\mathbf{F}'_a = t_{-a} d\Omega_a\$ (\$a = i, j, k\$). Всякий взятый в произвольной точке континуума элементарный тетраэдр, на который действуют эти силы, находится в равновесии, если результирующая указанных четырех сил равна нулю, т. е. выполняется локальное условие

$$t_n d\Omega_n + t_{-i} d\Omega_i + t_{-j} d\Omega_j + t_{-k} d\Omega_k = 0. \quad (2.62)$$

Однако, согласно закону равенства действия и противодействия, справедливы соотношения

$$\mathbf{t}_i = -\mathbf{t}_{-i}, \quad \mathbf{t}_j = -\mathbf{t}_{-j}, \quad \mathbf{t}_k = -\mathbf{t}_{-k}, \quad (2.63)$$

и поэтому из условия (2.62), используя (2.63), и соотношения $d\Omega_a = n_a d\Omega_n$ ($a = i, j, k$), получаем

$$\mathbf{t}_n = n_i \mathbf{t}_i + n_j \mathbf{t}_j + n_k \mathbf{t}_k, \quad (2.64)$$

где n_i, n_j, n_k — декартовы координаты вектора единичной нормали \mathbf{n} , которые определяются направляющими косинусами вектора \mathbf{n} . Соотношение (2.64) означает, что вектор напряжения \mathbf{t}_n является однородной линейной векторной функцией единичной нормали \mathbf{n} , т. е. в любой точке континуума справедливо соотношение

$$t_\beta(\mathbf{r}, t) = n_\alpha T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3), \quad (2.65)$$

где матрице $T_{\alpha\beta}$, состоящей из девяти скалярных величин, соответствует тензор второго ранга

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}, t) \equiv [T_{\alpha\beta}] = \begin{vmatrix} T_{11} & T_{21} & T_{31} \\ T_{12} & T_{22} & T_{32} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{vmatrix}, \quad (2.66)$$

который называется *тензором напряжения*. Соотношение (2.65), которое можно записать и в тензорной форме

$$\mathbf{t} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}, \quad (2.67)$$

показывает, что если в данном участке континуума известны напряжения, определяемые элементами $T_{\alpha\beta}$ тензора \mathbf{T} напряжения, то в том же самом участке можно определить любой вектор напряжения. Три элемента $T_{\alpha\alpha}$ тензора \mathbf{T} называются нормальными напряжениями, или натяжениями, если они положительны, и нормальными давлениями, если они отрицательны. Элементы $T_{\alpha\beta}$ ($\alpha \neq \beta$) являются тангенциальными напряжениями, или напряжениями сдвига.

Дифференциальные уравнения для движения континуума можно сразу же получить из (2.61). Подставляя вектор напряжения из (2.67) в (2.61) и используя тео-

рему Гаусса о дивергенции, приходим к уравнению

$$\int_V \rho \dot{\mathbf{v}} dV = \int_V (\rho \mathbf{F} + \nabla \cdot \mathbf{T}) dV, \quad (2.68)$$

из которого, поскольку объем V произволен, следует уравнение движения

$$\rho \dot{\mathbf{v}} = \rho \mathbf{F} + \nabla \cdot \mathbf{T}, \quad (2.69)$$

прилежащее Коши. В этом компактном и изящном уравнении символ $\nabla \cdot \mathbf{T}$ обозначает тензорную дивергенцию, а $\dot{\mathbf{v}}$ — ускорение центра масс, поскольку в него входит субстанциональная производная по времени. Уравнение движения (2.69) справедливо для любого континуума, однако выражения для тензора напряжения в различных моделях континуумов, конечно, неодинаковы. Если известен вид тензора напряжения, то уравнение движения (2.69) можно использовать для описания различных моделей деформируемых тел (упругих, пластических и т. д.), гидродинамических моделей (идеальные и вязкие жидкости, турбулентные системы) и, кроме того, различных моделей электромагнитных полей.

§ 5. Уравнения баланса импульса

Уравнения (2.61) и (2.68) выражают закон сохранения импульса в интегральной форме: *изменение импульса материального объема во времени равно результату действующих на вещество, находящееся в объеме*. Поэтому физический смысл дифференциального уравнения (2.69) также совпадает с законом сохранения импульса. В этом особенно просто убедиться, обращаясь к другой форме уравнения движения, которая в термодинамике применяется даже чаще, чем (2.69). Уравнение (2.69) более обычно в механике. Уравнение движения можно записать в альтернативной форме, вводя тензор давления, равный тензору напряжения, взятому с противоположным знаком

$$\mathbf{P} \equiv -\mathbf{T}; \quad (2.70)$$

тогда (2.69) примет вид

$$\dot{\rho v} + \nabla \cdot \mathbf{P} = \rho \mathbf{F}. \quad (2.71)$$

Уравнение (2.71) является уравнением баланса импульса в субстанциональной форме, в чем можно убедиться, сравнивая его с общим уравнением субстанционального баланса (2.15) и учитывая, что v — удельный импульс. Действительно, уравнение (2.71) является уравнением баланса, где субстанциональная плотность потока импульса идентична тензору давления второго ранга

$$\mathbf{J}_{\text{имп}} = \mathbf{P}, \quad (2.72)$$

а плотность источника

$$\sigma_{\text{имп}}^k = \rho \mathbf{F} \quad (2.73)$$

определяется плотностью внешних сил. Плотность силы $\rho \mathbf{F}$ можно, очевидно, интерпретировать только как член, соответствующий «внешнему» источнику. Действительно, существование этого источника обусловлено именно внешними полями, действующими на континуум. Таким образом, несмотря на то, что уравнение движения (2.71) является уравнением баланса, содержащим член, соответствующий источнику, оно выражает закон сохранения импульса в дифференциальной форме. Члены, соответствующие источникам, возникающим вследствие неоднородностей внутри системы, не входят в уравнение баланса (2.71), т. е. $\sigma_{\text{имп}}^i \equiv 0$.

Субстанциональное уравнение баланса (2.71) с помощью (2.21) можно преобразовать в локальную форму

$$\frac{\partial \rho v}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{P} + \rho vv) = \rho \mathbf{F}, \quad (2.74)$$

если в (2.21) под величиной a понимать компоненты скорости центра масс, т. е. $a \equiv v_\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$). Соответственно vv в (2.74) обозначает диадное произведение, а локальная плотность потока импульса

$$\mathbf{J}_{\text{имп}}^0 = \mathbf{P} + \rho vv \quad (2.75)$$

складывается из субстанциональной (проводящей) \mathbf{P} и конвективной части $\rho \mathbf{v} \mathbf{v}$ в соответствии с общим выражением (2.12).

Рассмотрим теперь следующий вопрос: при каких условиях уравнения баланса импульса (2.71) и (2.74) можно рассматривать как уравнения баланса для континуума, полученного суперпозицией K непрерывных сред. Прежде всего получим уравнение баланса импульса, аналогичное (2.71), для k -го компонента среды. Это уравнение можно представить в виде

$$\rho_k \frac{d^{(k)} \mathbf{v}_k}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{P}_k = \rho_k \mathbf{F}_k + \rho_k \mathbf{F}_k^* \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad (2.76)$$

где производная по времени от скорости \mathbf{v}_k компонента, согласно (1.44), есть субстанциональная производная по времени, относящаяся к k -му компоненту данной среды. В (2.76) \mathbf{P}_k есть тензор давления k -го континуума, \mathbf{F}_k — внешняя сила, действующая на единицу массы k -го компонента, а \mathbf{F}_k^* можно представить себе как внутреннюю силу. Эта сила возникает из-за наличия других компонентов и, согласно корпускулярной теории, действует на единицу массы k -го компонента как результирующая короткодействующих межмолекулярных сил [17, 18]. Во всяком случае, интересующее нас обобщение можно сделать, лишь предположив, что в уравнение баланса импульса (2.76), относящееся к индивидуальному компоненту, включены внутренние силы \mathbf{F}_k^* , которым соответствуют «внутренние» источники импульса $\sigma_{\text{имп}}^i = \rho_k \mathbf{F}_k^*$.

Чтобы определить, при каких условиях уравнение баланса (2.71) справедливо и для многокомпонентных систем, исключим из (2.76) производную $d^{(k)}/dt$, воспользовавшись уравнением (1.45) с $A \equiv v_{k\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$). Это приводит к выражению

$$\frac{d^{(k)} \mathbf{v}_k}{dt} = \dot{\mathbf{v}}_k + (\mathbf{w}_k \cdot \nabla) \mathbf{v}_k \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad (2.77)$$

с помощью которого (2.76) можно переписать в виде

$$\rho_k \dot{\mathbf{v}}_k + (\mathbf{J}_k \cdot \nabla) \mathbf{v}_k + \nabla \cdot \mathbf{P}_k = \rho_k \mathbf{F}_k + \rho_k \mathbf{F}_k^* \quad (2.78)$$

$$(k = 1, 2, \dots, K).$$

Последнее уравнение можно преобразовать с помощью тождества

$$\nabla \cdot (\mathbf{J}_k \mathbf{v}_k) = \mathbf{v}_k (\nabla \cdot \mathbf{J}_k) + (\mathbf{J}_k \cdot \nabla) \mathbf{v}_k$$

к виду

$$\rho_k \dot{\mathbf{v}}_k + \nabla \cdot (\mathbf{P}_k + \mathbf{v}_k \mathbf{J}_k) = \rho_k \mathbf{F}_k + \rho_k \mathbf{F}_k^* + \mathbf{v}_k (\nabla \cdot \mathbf{J}_k) \quad (2.79)$$

$$(k = 1, 2, \dots, K).$$

Производя суммирование и используя для вычисления субстанциональной производной по времени выражение (1.39а), из которого имеем

$$\sum_{k=1}^K \rho_k \dot{\mathbf{v}}_k = \dot{\rho} \mathbf{v} + \dot{\rho} \mathbf{v} - \sum_{k=1}^K \dot{\rho}_k \mathbf{v}_k, \quad (2.80)$$

можно записать уравнение (2.78) в следующем виде:

$$\dot{\rho} \mathbf{v} + \rho \dot{\mathbf{v}} - \sum_{k=1}^K \dot{\rho}_k \mathbf{v}_k + \nabla \cdot \left\{ \sum_{k=1}^K (\mathbf{P}_k + \mathbf{J}_k \mathbf{v}_k) \right\} =$$

$$= \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{F}_k + \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{F}_k^* + \sum_{k=1}^K \mathbf{v}_k (\nabla \cdot \mathbf{J}_k). \quad (2.81)$$

Воспользуемся теперь для исключения $\dot{\rho}$ и $\dot{\rho}_k$ уравнениями (2.17) и (2.33) и учтем, что, согласно (1.41)–(1.43), справедливо соотношение

$$\sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \mathbf{v}_k = \sum_{k=1}^K \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \mathbf{v}_k = \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{w}_k \mathbf{v}_k =$$

$$= \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{w}_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) + \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{w}_k \mathbf{v} = \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{w}_k \mathbf{w}_k. \quad (2.82)$$

В результате простых преобразований уравнения (2.81) находим уравнение баланса

$$\dot{\rho} \mathbf{v} + \nabla \cdot \left\{ \sum_{k=1}^K (\mathbf{P}_k + \rho_k \mathbf{w}_k \mathbf{w}_k) \right\} =$$

$$= \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{F}_k + \sum_{k=1}^K (\rho_k \mathbf{F}_k^* + m_k \mathbf{v}_k). \quad (2.83)$$

Сравнивая это уравнение, выведенное впервые Трусделлом [1, 19] несколько иным путем, с уравнением Коши

(2.71), можно заметить, что условие, необходимое и достаточное для того, чтобы уравнение Коши выполнялось в случае многокомпонентных систем, эквивалентно следующим трем требованиям:

$$\mathbf{F} = \rho^{-1} \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{F}_k = \sum_{k=1}^K c_k \mathbf{F}_k, \quad (2.84)$$

$$\mathbf{P} = \sum_{k=1}^K (\mathbf{P}_k + \rho_k \mathbf{w}_k \mathbf{w}_k), \quad (2.85)$$

$$\sum_{k=1}^K (\rho_k \mathbf{F}_k + m_k \mathbf{v}_k) = 0. \quad (2.86)$$

Последнее условие показывает, что источник импульса, порожденный внутренними силами, уравновешивается диффузионным импульсом компонентов, возникающим в химических реакциях. Соответственно уравнение баланса импульса, справедливое для многокомпонентного континуума

$$\dot{\rho \mathbf{v}} + \nabla \cdot \mathbf{P} = \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{F}_k, \quad (2.87)$$

выражает закон сохранения полного импульса, если тензор давления определяется соотношением (2.85).

Уравнение движения Коши для непрерывных систем можно применять для самых разнообразных моделей континуумов, которые используются в механике, а также для электромагнитных континуумов. Различные модели континуумов отличаются формой тензора давления \mathbf{P} , что можно проверить экспериментально, хотя и не прямым путем. Если мы исследуем континуум только с механическими свойствами (точнее, если мы заинтересованы в том, чтобы тензор давления выражал механические свойства континуума), то тензор \mathbf{P} можно в общем случае разложить на две части. Первая часть зависит от состояния, а другая — от скорости изменения этого состояния. Это значит, что тензор механического давления \mathbf{P} состоит из равновесной части \mathbf{P}^e и неравновесной части \mathbf{P}^v , т. е.

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^e + \mathbf{P}^v. \quad (2.88)$$

Поскольку \mathbf{P}^v зависит от скорости изменения состояния и соответственно от ее градиента и поскольку вязкие силы определяются именно градиентами, \mathbf{P}^v называется *тензором вязкого давления*. Таким образом, $\mathbf{P}^v = 0$ для любого континуума в состоянии равновесия, например тензор неравновесного давления равен нулю для покоящихся газов и жидкостей. Кроме того, в таких случаях в силу изотропии тензор равновесного давления \mathbf{P}^e превращается в скаляр, т. е.

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^e = p\delta, \quad (2.89)$$

где p — скалярное гидростатическое давление, а δ — единичный тензор. Это разложение \mathbf{P} , приводимое здесь подробно для скалярного давления

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^e = \begin{bmatrix} p & 0 & 0 \\ 0 & p & 0 \\ 0 & 0 & p \end{bmatrix}, \quad (2.90)$$

показывает, что в случае неподвижных жидкостей и газов отсутствует давление сдвига (или напряжение сдвига), которое определяется элементами со смешанными индексами в тензоре давления, т. е. $P_{\alpha\beta} = 0 (\alpha, \beta = 1, 2, 3; \alpha \neq \beta)$. С другой стороны, в таких непрерывных средах нормальные давления (отрицательные нормальные напряжения) равны друг другу и гидростатическое давление определяется ими:

$$P_{\alpha\alpha} = P_{\alpha\alpha}^e = p \quad (\alpha = 1, 2, 3). \quad (2.91)$$

Выражение (2.91) показывает, что гидростатическое давление изотропно. Это подтверждается законом Паскаля, который получен экспериментально.

Соотношения (2.89) и (2.91) всегда справедливы для покоящихся жидкостей и газов. Однако для движущихся жидких и газовых систем можно также предложить модели, в которых эти соотношения являются хорошим приближением. Жидкие системы, в которых отсутствует сдвиговое напряжение, по определению, называются *невязкими (совершенными или идеальными) системами*. Следовательно, выражение для тензора давления (2.89) определяет также модель идеальной жидкой и газовой

системы. Если в уравнении движения (2.71) учесть соотношение (2.89), то получается уравнение субстанционального баланса импульса, справедливое для идеальных систем

$$\rho \dot{v} + \nabla p = \rho F, \quad (2.92)$$

или, если применить (1.15) к компонентам скорости, уравнение локального баланса импульса

$$\frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \nabla) v + \rho^{-1} \nabla p = F. \quad (2.93)$$

Эти уравнения известны под названием *гидродинамических уравнений движения Эйлера*, и в указанном ранее смысле они представляют собой уравнения баланса импульса для невязких жидких систем.

Для вязких систем форма тензора давления (2.89) и (2.90) изменяется, поскольку в этих случаях тензор вязкого давления не равен нулю. Для однородных изотропных вязких систем полный механический тензор давления имеет вид

$$P = \rho \delta + P^v, \quad (2.94)$$

где P^v в общем случае является функцией тензора $\nabla v = \text{Grad } v$. Если мы ограничимся рассмотрением ньютоновских жидкостей, для которых характерно то, что субстанциональная плотность потока импульса, определяемая тензором вязкого давления P^v , является линейной функцией тензора ∇v , то справедливо выражение

$$P^v = \left\{ \left(\frac{2}{3} \eta - \eta_v \right) \nabla \cdot v \right\} \delta - 2\eta (\nabla v)^s, \quad (2.95)$$

которое представляет собой так называемый ньютоновский тензор вязкого давления. Здесь η — сдвиговая вязкость, η_v — коэффициент объемной вязкости, а $(\nabla v)^s$ — симметрическая часть тензора градиента скорости ∇v . С помощью (2.94) и (2.95) находим полный тензор давления Ньютона

$$P = \left\{ \rho + \left(\frac{2}{3} \eta - \eta_v \right) \nabla \cdot v \right\} \delta - 2\eta (\nabla v)^s. \quad (2.96)$$

Подставляя (2.96) в (2.71) и выполняя операцию дивергенции, приходим к субстанциональной форме уравнения Навье — Стокса

$$\rho \dot{\mathbf{v}} + \nabla p - \eta \Delta \mathbf{v} - \left(\frac{\eta}{3} + \eta_v \right) \nabla \nabla \cdot \mathbf{v} = \rho \mathbf{F}. \quad (2.97)$$

Отсюда, используя (1.15), получаем локальную форму этого уравнения

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \nabla p - \eta \Delta \mathbf{v} - \left(\frac{\eta}{3} + \eta_v \right) \nabla \nabla \cdot \mathbf{v} = \rho \mathbf{F}. \quad (2.98)$$

Здесь оператор Лапласа обозначен через $\Delta \equiv \nabla^2$. Эти уравнения движения следует рассматривать как уравнения баланса импульса вязкой ньютоновской жидкости соответственно в субстанциональной и локальной форме.

Для дальнейшего анализа разложим тензор вязкого давления в (2.88) следующим образом:

$$\mathbf{P}^v = \rho^v \delta + {}^0 \mathbf{P}^v, \quad (2.99)$$

где δ — единичный тензор и

$$\rho^v = \frac{1}{3} \mathbf{P}^v : \delta = \frac{1}{3} P_{\alpha\alpha}^v \quad (\alpha = 1, 2, 3) \quad (2.100)$$

($1/3$ следа тензора \mathbf{P}^v). Согласно (2.99), след тензора ${}^0 \mathbf{P}^v$ равен нулю, т. е.

$${}^0 \mathbf{P}^v : \delta = {}^0 P_{\alpha\alpha}^v = 0 \quad (\alpha = 1, 2, 3). \quad (2.101)$$

Этот тензор можно обычным образом разложить на симметрическую ${}^0 \mathbf{P}^{vs}$ и антисимметрическую ${}^0 \mathbf{P}^{va}$ части (по определению ${}^0 \mathbf{P}^{va}$ имеет след, равный нулю):

$${}^0 \mathbf{P}^v = {}^0 \mathbf{P}^{vs} + {}^0 \mathbf{P}^{va}. \quad (2.102)$$

Следовательно, полный тензор вязкого давления разлагается таким образом:

$$\mathbf{P}^v = \rho^v \delta + {}^0 \mathbf{P}^{vs} + {}^0 \mathbf{P}^{va} = \frac{1}{3} (\mathbf{P}^v : \delta) \delta + {}^0 \mathbf{P}^{vs} + {}^0 \mathbf{P}^{va}; \quad (2.103)$$

дальнейшее разложение уже невозможно. Подобным образом можно разложить любой тензор второго ранга, и,

поскольку такое разложение будет использоваться и для других случаев, запишем его в компонентах:

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{ccc} P_{11}^v & P_{21}^v & P_{31}^v \\ P_{12}^v & P_{22}^v & P_{32}^v \\ P_{13}^v & P_{23}^v & P_{33}^v \end{array} \right] = \frac{P_{11}^v + P_{22}^v + P_{33}^v}{3} \left[\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right] + \\
 & + \left[\begin{array}{ccc} \frac{2P_{11}^v - P_{22}^v - P_{33}^v}{3} & \frac{P_{21}^v + P_{12}^v}{2} & \frac{P_{31}^v + P_{13}^v}{2} \\ \frac{P_{12}^v + P_{21}^v}{2} & \frac{2P_{22}^v - P_{11}^v - P_{33}^v}{3} & \frac{P_{32}^v + P_{23}^v}{2} \\ \frac{P_{13}^v + P_{31}^v}{2} & \frac{P_{23}^v + P_{32}^v}{2} & \frac{2P_{33}^v - P_{11}^v - P_{22}^v}{3} \end{array} \right] + \\
 & + \left[\begin{array}{ccc} 0 & \frac{P_{21}^v - P_{12}^v}{2} & \frac{P_{31}^v - P_{13}^v}{2} \\ \frac{P_{12}^v - P_{21}^v}{2} & 0 & \frac{P_{32}^v - P_{23}^v}{2} \\ \frac{P_{13}^v - P_{31}^v}{2} & \frac{P_{23}^v - P_{32}^v}{2} & 0 \end{array} \right]. \quad (2.104)
 \end{aligned}$$

Из этого разложения можно видеть, что в общем случае любая физическая величина, заданная девятью независимыми элементами тензора второго ранга, может быть определена эквивалентным образом с помощью скаляра, равного $\frac{1}{3}$ следа тензора, пятью независимыми элементами симметрической части со следом, равным нулю, и тремя независимыми элементами антисимметрической части. Последняя эквивалентна аксиальному вектору, получающемуся путем циклической перестановки соответствующих элементов тензора

$$P_{\alpha\beta}^{va} = -P_{\beta\alpha}^{va} = P_{\gamma}^{va} \quad (\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3), \quad (2.105)$$

где

$$P_{\alpha\beta}^{va} = -\frac{P_{\beta\alpha}^v - P_{\alpha\beta}^v}{2} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3). \quad (2.106)$$

Выражения (2.90) и (2.91), строго говоря, определяют только гидростатическое давление. Более общее

определение давления (справедливое также для нестатического случая) получим, приняв его равным $1/3$ следа тензора общего давления:

$$\bar{p} = \frac{1}{3} \mathbf{P} : \boldsymbol{\delta} = \frac{1}{3} P_{\alpha\alpha} \quad (\alpha = 1, 2, 3). \quad (2.107)$$

Эта величина является средним гидродинамическим (или скорее термодинамическим) давлением \bar{p} , которое, согласно (2.88), складывается из равновесного давления

$$p = \frac{1}{3} \mathbf{P}^e : \boldsymbol{\delta} = \frac{1}{3} P_{\alpha\alpha}^e \quad (\alpha = 1, 2, 3) \quad (2.108)$$

и скаляра p^v , определяемого соотношением (2.100). Следовательно, величину p^v можно назвать *вязким давлением*. Из (2.88), (2.103) и (2.108) следует, что для движущихся жидкостей и газовых систем тензор давления имеет вид

$$\mathbf{P} = (p + p^v) \boldsymbol{\delta} + \overset{0}{\mathbf{P}}^{vs} + \mathbf{P}^{va}; \quad (2.109)$$

именно в этой форме он будет использоваться в дальнейшем.

Мы не приводим здесь выражения тензора давления для других моделей непрерывных сред. Заметим, однако, что путем простого обобщения тензора давления Ньютона (2.96) можно получить тензор давления Рейнольдса для турбулентного движения и уравнения движения Рейнольдса [20]. Необходимо отметить также, что с помощью различных форм равновесной части \mathbf{P}^e тензора давления можно точно описать модели пластических, упругих и реологических систем и получить хорошее согласие с экспериментальными фактами. Хотя все эти модели различных систем имеют фундаментальное значение для физиков, реологов и химиков, занимающихся термомеханическими свойствами пластических материалов, рассмотрение таких моделей не входит в задачу настоящей работы. Основная причина этого заключается в том, что систематическое применение неравновесной термодинамики к термомеханическим и реологическим системам началось лишь несколько лет назад. Мы отсылаем читателя к фундаментальным работам Клютенберга [21].

§ 6. Механическое равновесие

Так называемые состояния механического равновесия континуума одинаково важны как с теоретической, так и с практической точки зрения. Согласно механике, состояние механического равновесия характеризуется тем, что тело, находящееся в этом состоянии, не может совершать ни поступательного (кроме прямолинейного равномерного), ни вращательного движения. Это условие выполняется, т. е. тело находится в состоянии механического равновесия, если результирующая всех сил, действующих на любой объем тела, а также результирующая всех моментов сил равны нулю.

Первое условие в случае непрерывной среды выполняется согласно (2.68), если

$$\int_V (\rho \mathbf{F} - \nabla \cdot \mathbf{P}) dV = 0 \quad (2.110)$$

(мы заменили \mathbf{T} тензором давления $-\mathbf{P}$). Поскольку объем V произволен, при равновесии в каждой точке континуума должно быть справедливо равенство

$$\rho \mathbf{F} = \nabla \mathbf{P}, \quad (2.111)$$

выражающее условие равновесия. Согласно (2.71), это условие определяет движение без ускорения, т. е. в состоянии механического равновесия $\mathbf{v} = 0$.

Условие (2.111) исключает возможность только уско-ренного поступательного движения, но допускает враща-тельное движение элементов массы континуума. Сле-довательно, оно является необходимым условием для полного механического равновесия. Чтобы получить не-обходимое и достаточное условие механического равно-весия, нужно, помимо уравнения (2.111), задать условие, выражающее отсутствие моментов сил. Для континуума момент результирующей силы относительно точки \mathbf{r} про-странственной системы координат определяется следую-щим образом:

$$\begin{aligned} \int_V \rho (\mathbf{r} \times \mathbf{F}) dV + \oint_{\Omega} (\mathbf{r} \times \mathbf{t}) d\Omega &= \\ = \int_V \rho (\mathbf{r} \times \mathbf{F}) dV - \oint_{\Omega} (\mathbf{r} \times \mathbf{P}) \cdot d\Omega; \end{aligned} \quad (2.112)$$

здесь в правой части использованы соотношения (2.67) и (2.70). Таким образом, применяя теорему о дивергенции к последнему члену выражения (2.112), находим второе условие механического равновесия

$$\int_V [\rho(\mathbf{r} \times \mathbf{F}) - \nabla \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{P})] dV = 0. \quad (2.113)$$

Используя тождество тензорного анализа

$$x_\alpha \frac{\partial P_{\gamma\beta}}{\partial x_\gamma} - x_\beta \frac{\partial P_{\gamma\alpha}}{\partial x_\gamma} = \frac{\partial}{\partial x_\gamma} (x_\alpha P_{\gamma\beta} - x_\beta P_{\gamma\alpha}) + \\ + P_{\beta\alpha} - P_{\alpha\beta} \quad (\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3), \quad (2.114)$$

или в векторной форме

$$\mathbf{r} \times \nabla \cdot \mathbf{P} = \nabla \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{P}) + \tilde{\mathbf{P}} - \mathbf{P} \quad (2.115)$$

(где $\tilde{\mathbf{P}}$ — транспонированный тензор \mathbf{P}), условие (2.113) можно переписать в виде

$$\int_V [\mathbf{r} \times (\rho \mathbf{F} - \nabla \cdot \mathbf{P}) + \tilde{\mathbf{P}} - \mathbf{P}] dV = 0. \quad (2.116)$$

Поскольку подынтегральное выражение должно обращаться в нуль для произвольного объема, одновременное выполнение условий (2.111) и (2.113) является необходимым и достаточным условием механического равновесия. Отсюда следует, что

$$\mathbf{P} = \tilde{\mathbf{P}}, \quad \text{или} \quad P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3), \quad (2.117)$$

т. е. в случае механического равновесия тензор давления является симметрическим. В других случаях симметричность тензора давления связана с сохранением моментов количества движения. Прежде чем переходить к подробному рассмотрению уравнений баланса, справедливых для моментов количества движения, следует упомянуть о часто используемой концепции механического равновесия, которую можно сформулировать, пользуясь допущениями, менее строгими, чем в только что рассмотренном случае.

Эти условия, которые на практике часто выполняются с хорошим приближением в многокомпонентных гидротермодинамических системах, впервые были при-

менены Пригожиным [22]. Механическое равновесие Пригожина относится только к многокомпонентным и невязким непрерывным средам. С другой стороны, даже в этих случаях должно выполняться только условие (2.111).

Рассмотрим многокомпонентный гидродинамический континуум, уравнение движения которого имеет вид (2.87). Механическое равновесие Пригожина характеризуется здесь не только условием $\mathbf{v} = 0$, но и условием $\mathbf{P}^v = f(\nabla \mathbf{v}) = 0$. В этом случае механическое равновесие Пригожина выражается условием

$$\nabla p = \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{F}_k, \quad (2.118)$$

которое играет очень важную роль при описании диффузии и т. п. Например, для диффузионных и термодиффузионных явлений, происходящих в закрытых системах, через определенный промежуток времени после начала эксперимента предположение о том, что условие (2.118) уже достигнуто, можно всегда считать хорошим приближением. Можно сказать, что многокомпонентная непрерывная закрытая система достигает состояния, описанного соотношением (2.118), прежде, чем процессы кондуктивного переноса становятся определяющими. Разумеется, в любом эксперименте по диффузии соотношение (2.118) может быть только приближением, поскольку из-за различия молекулярных масс компонентов условие $\mathbf{v} = 0$ не выполняется точно. Однако возникающие здесь ускорения настолько малы, что ими можно пренебречь. То же самое можно сказать о градиентах давления, возникающих вследствие этого ускорения. Во всяком случае, если внешние силы отсутствуют и выполняется условие (2.118), то градиенты давлений настолько малы, что в начале любого диффузионного процесса ими можно пренебречь.

§ 7. Уравнения баланса момента количества движения

Симметричность тензора давления в более общих случаях находится в прямой связи с законом сохранения момента количества движения. Для анализа последнего

определим так называемый «внешний» момент количества движения единицы массы, центр которой движется со скоростью v . По определению, момент количества движения относительно начала системы координат, заданной эйлеровыми координатами x_1, x_2, x_3 , равен

$$\mathbf{S}^e = \mathbf{r} \times \mathbf{v}. \quad (2.119)$$

Субстанциональная производная по времени от этого «внешнего» (или, как его часто называют, механического) момента количества движения равна

$$\dot{\mathbf{S}}^e = \mathbf{r} \times \dot{\mathbf{v}}, \quad (2.120)$$

поскольку произведение $\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{v}$ равно нулю. Для случая $\mathbf{F} = 0$, т. е. когда на континуум действуют только поверхностные силы $\nabla \cdot \mathbf{P}$, уравнение субстанционального баланса механического момента количества движения \mathbf{S}^e можно сразу же найти из (2.71). Умножим векторно (2.71) на \mathbf{r} слева; это дает

$$\rho \dot{\mathbf{S}}^e + \mathbf{r} \times \nabla \cdot \mathbf{P} = 0. \quad (2.121)$$

Сравнивая это уравнение с (2.15), можно видеть, что (2.121) еще не соответствует общему уравнению баланса. Полное соответствие можно получить, если второй член в (2.121) преобразовать с помощью (2.115), принимая также во внимание, что

$$\mathbf{P} - \tilde{\mathbf{P}} = 2\mathbf{P}^{va}, \quad (2.122)$$

где \mathbf{P}^{va} — аксиальный вектор, который определяется антисимметрической частью \mathbf{P}^{va} тензора давления в смысле (2.106). Из (2.121), учитывая (2.115) и (2.122), приходим к уравнению баланса

$$\rho \dot{\mathbf{S}}^e = \nabla \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{P}) = 2\mathbf{P}^{va}, \quad (2.123)$$

которое является уравнением субстанционального баланса механического момента количества движения; источнику соответствует член $2\mathbf{P}^{va}$. Это уравнение выведено из (2.71) при условии, что на систему не действуют внешние силы, поэтому, согласно соотношению (2.29), которое классифицирует члены, соответствующие источ-

никам, $2\mathbf{P}^{va}$ может представлять только «внутренний» источник момента количества движения. Следовательно,

$$\sigma_{Se}^t = 2\mathbf{P}^{va} \quad (2.124)$$

есть «внутренний» источник момента количества движения, и

$$\mathbf{J}_{Se} = \mathbf{r} \times \mathbf{P} \quad (2.125)$$

— субстанциональная плотность потока.

Чтобы получить локальную форму уравнения баланса механического момента количества движения, введем локальную плотность \mathbf{J}_{Se}^0 потока момента количества движения \mathbf{S}^e и воспользуемся соотношениями (2.125) и (2.12) с $a \equiv S_a^e$ ($a = 1, 2, 3$):

$$\mathbf{J}_{Se}^0 = \mathbf{r} \times \mathbf{P} + \rho \mathbf{S}^e \mathbf{v}. \quad (2.126)$$

Здесь диада $\rho \mathbf{S}^e \mathbf{v}$ есть плотность конвективного потока момента количества движения. Из (2.123), учитывая (2.126) и (2.21), приходим к локальной форме уравнения баланса момента количества движения:

$$\frac{\partial \rho \mathbf{S}^e}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{P} + \rho \mathbf{S}^e \mathbf{v}) = 2\mathbf{P}^{va}, \quad (2.127)$$

эквивалентной (2.123).

Уравнения баланса \mathbf{S}^e показывают, что плотность источника, определяемая соотношением (2.124), равна нулю тогда и только тогда, когда «внешний», или механический, момент количества движения является консервативной величиной, следовательно, если справедливо условие

$$\mathbf{P} = \tilde{\mathbf{P}}, \text{ или } \mathbf{P}^a = 0, \quad (2.128)$$

т. е. если тензор давления симметричен. Другими словами, симметричность тензора давления эквивалентна сохранению механического («внешнего») момента количества движения \mathbf{S}^e .

На протяжении всего развития термодинамики непрерывных систем моменту количества движения до последнего времени уделялось мало внимания. Причина этого

заключалась в том, что если исследования ограничивались случаем симметрического тензора давления, то баланс момента количества движения не вносит вклада в производство энтропии. Однако в последнее время Грэд [23], Мейкснер [24] и особенно Баановский и Ромотовский [25] показали, что антисимметрическая часть тензора давления относится к «внутреннему» моменту количества движения \mathbf{S}^i , изменения которого компенсируют источник внешнего механического момента количества движения. Превращение «внешних» и «внутренних» моментов количества движения друг в друга является неравновесным процессом, который дает дополнительный член в уравнении производства энтропии (гл. III). Для исследования подобных эффектов в гидродинамике применяется так называемое обобщенное уравнение Навье — Стокса, которое получается при учете антисимметрической части тензора давления [3, 25]. Превращение «внешних» и «внутренних» моментов количества движения друг в друга позволяет исследовать с помощью неравновесной термодинамики ряд других эффектов, например эффект Эйнштейна — де Гааза [24]. (Это связано с тем, что результирующий момент количества движения \mathbf{S}^i , вообще говоря, определяется отнесенными к единице массы моментами количества движения атомов и молекул, а также электронными и ядерными спинами.) Тем не менее очевидно, что необходимо исследовать уравнение баланса момента количества движения более основательно, чем это делалось до сих пор, поэтому мы перейдем к более подробному анализу приведенных выше уравнений.

Определим «внутренний» момент количества движения \mathbf{S}^i , который, по предположению, относится к внутреннему вращению выбранного элемента массы континуума. Если обозначить через Θ макроскопическое среднее внутренних моментов инерции частиц, образующих единицу массы континуума, а через ω — угловую скорость внутреннего вращения, то, по определению,

$$\mathbf{S}^i \equiv \Theta \omega \quad (2.129)$$

является удельным «внутренним» моментом количества движения. Он может изменяться только вследствие из-

менения «внешнего» момента \mathbf{S}^e , по крайней мере в том случае, когда на континуум не действуют внешние силы. Чтобы описать превращения «внешнего» и «внутреннего» моментов количества движения друг в друга с помощью неравновесной термодинамики, следует ввести аксиальный вектор

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}^e + \mathbf{S}^i, \quad (2.130)$$

обозначающий полный момент количества движения единицы массы континуума. Предполагается, что для этого вектора справедливо уравнение субстанционального баланса, выражающее закон сохранения полного момента количества движения:

$$\rho \dot{\mathbf{S}} + \nabla \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{P} + \boldsymbol{\Pi}) = 0. \quad (2.131)$$

Это уравнение справедливо для общего случая, когда необходимо учитывать пространственный перенос «внутреннего» момента количества движения, поскольку тензор $\boldsymbol{\Pi}$ является субстанциональной плотностью потока «внутреннего» момента количества движения. Таким образом,

$$\mathbf{J}_s = \mathbf{r} \times \mathbf{P} + \boldsymbol{\Pi} = \mathbf{J}_{s^e} + \boldsymbol{\Pi} \quad (2.132)$$

— субстанциональная плотность потока полного момента количества движения. Записывая это соотношение в координатах

$$J_{\alpha\beta\gamma} = x_\alpha P_{\beta\gamma} - x_\gamma P_{\beta\alpha} + \pi_{\alpha\beta\gamma} \quad (\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3), \quad (2.133)$$

можно сразу видеть, что $\boldsymbol{\Pi}$ является полярным тензором третьего ранга, асимметрическим по двум внешним индексам. [Дивергенция в (2.131) должна быть выполнена по индексу β .]

Уравнение баланса для «внутреннего» момента количества движения \mathbf{S}^i можно получить, вычитая из (2.131) уравнение баланса (2.123) для «внешнего» момента \mathbf{S}^e . Следовательно,

$$\rho \dot{\mathbf{S}}^i + \nabla \cdot \boldsymbol{\Pi} = -2\mathbf{P}^{va} \quad (2.134)$$

есть субстанциональное уравнение баланса «внутреннего» момента с «внутренним» источником

$$\sigma_{\mathbf{S}^i}^a = -2\mathbf{P}^{va}. \quad (2.135)$$

Приведенные уравнения баланса показывают, что если тензор \mathbf{P} симметричен, то члены, соответствующие «внутренним» источникам,

$$\sigma_s^t = -\sigma_{s'}^t = 2\mathbf{P}^{va} \quad (2.136)$$

обращаются в нуль. Таким образом, в подобных случаях, согласно (2.123) и (2.134), закон сохранения справедлив в отдельности для «внешнего» и «внутреннего» моментов количества движения. В общем случае, однако, выполняется лишь уравнение (2.131), выражающее закон сохранения полного момента количества движения.

Естественно, что если на единицу массы континуума действует внешняя сила \mathbf{F} , то вместо (2.131) следует использовать уравнение баланса момента количества движения:

$$\rho \dot{\mathbf{S}} + \nabla \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{P} + \Pi) = \rho (\mathbf{r} \times \mathbf{F}). \quad (2.137)$$

В этом случае уравнение выражает также закон сохранения полного момента количества движения, так как, согласно (2.29), член, соответствующий источнику в (2.137), можно интерпретировать и как плотность «внешнего» источника

$$\sigma_s^e = \rho (\mathbf{r} \times \mathbf{F}). \quad (2.138)$$

Уравнения баланса, о которых говорилось выше, можно распространить на случай многокомпонентных непрерывных сред, если предположить, что тензор давления \mathbf{P} имеет вид (2.85). Особая проблема возникает в том случае, когда парциальные тензоры давления \mathbf{P}_k сред-компонентов несимметричны. Подобные случаи до сих пор не рассматривались, хотя такое рассмотрение, вероятно, должно привести к открытию новых эффектов и в конечном счете к разработке новых методов разделения компонентов.

§ 8. Уравнения баланса кинетической энергии

Перейдем к выводу уравнения баланса для кинетической энергии поступательного (трансляционного) движения центра масс. Для общности начнем с координатной

формы уравнения баланса импульса.(2.87):

$$\rho \dot{v}_\alpha + \frac{\partial P_{\beta\alpha}}{\partial x_\beta} = \sum_{k=1}^K \rho_k F_{ka} \quad (\alpha = 1, 2, 3), \quad (2.139)$$

справедливого для многокомпонентных систем. Умножая его скалярно на скорость центра масс и используя тождество

$$\frac{\partial}{\partial x_\beta} (P_{\beta\alpha} v_\alpha) = v_\alpha \frac{\partial P_{\beta\alpha}}{\partial x_\beta} + P_{\beta\alpha} \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3), \quad (2.140)$$

приходим к уравнению субстанционального баланса кинетической энергии

$$\rho \dot{e}_t + \nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) = \tilde{\mathbf{P}} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}. \quad (2.141)$$

Здесь

$$e_t = \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 \quad (2.142a)$$

— удельная кинетическая трансляционная энергия центра масс, а

$$\dot{e}_t = \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}} \quad (2.142b)$$

— субстанциональная производная по времени. Сравнение (2.141) с общим уравнением (2.15) показывает, что

$$\mathbf{J}_{e_t} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} \quad (2.143)$$

есть субстанциональная плотность потока трансляционной кинетической энергии. Если мы предполагаем (как это часто делается в обычной гидродинамике), что тензор давления симметричен, то его можно подставить в уравнение баланса (2.141) вместо $\tilde{\mathbf{P}}$. Однако это неизбежное ограничение исключает из рассмотрения ряд эффектов.

Локальная форма уравнения баланса трансляционной кинетической энергии аналогичным образом получается из (2.74) или из (2.139) и (2.21). В обоих случаях мы приходим к локальному уравнению баланса

трансляционной кинетической энергии центра масс:

$$\frac{\partial \rho e_t}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{J}_{e_t} + \rho e_t \mathbf{v}) = \tilde{\mathbf{P}} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}, \quad (2.144)$$

сравнение которого с (2.8) показывает, что локальная плотность потока кинетической энергии равна

$$\mathbf{J}_{e_t}^0 = \mathbf{J}_{e_t} + \rho e_t \mathbf{v}, \quad (2.145)$$

где $\rho e_t \mathbf{v}$ — плотность потока кинетической энергии конвективного движения.

В приведенных уравнениях баланса полную плотность источника кинетической энергии можно разделить на две части:

$$\sigma_{e_t} = \sigma_{e_t}^e + \sigma_{e_t}^i, \quad (2.146)$$

т. е. на «внешнюю» плотность источника, которая обя-зана своим происхождением внешним силам

$$\sigma_{e_t}^e = \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v} = \rho \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}, \quad (2.147)$$

и на «внутреннюю» плотность источника

$$\sigma_{e_t}^i = \tilde{\mathbf{P}} : \nabla \mathbf{v}, \quad (2.148)$$

возникающую из-за неоднородности, которая внутри системы описывается тензором $\nabla \mathbf{v}$. Таким образом, из всего сказанного о плотности «внешних» и «внутренних» источников при рассмотрении соотношения (2.29) вытекает, что кинетическая энергия является консервативной величиной, если $\sigma_{e_t}^i = 0$. Уравнения баланса (2.141) и (2.144) показывают, что в любом случае, когда в континууме существуют внутренние неоднородности, описываемые тензором $\nabla \mathbf{v}$, трансляционная кинетическая энергия не сохраняется. В подобных случаях тензор давления ни для каких моделей континуумов не может обращаться в нуль. Соответственно в тех случаях, когда $\sigma_{e_t}^i \neq 0$, принято говорить о рассеянии кинетической энергии. С практической точки зрения особенно важен

тот случай, когда рассеяние кинетической энергии определяется вязкостной частью тензора давления \mathbf{P}^v и градиентом скорости ∇v . Классической демонстрацией подобного рассеяния кинетической энергии, вызванного вязкостью, служит эксперимент Джоуля.

Чтобы более детально проанализировать член, соответствующий «внутреннему» источнику кинетической энергии, разделим тензор ∇v на части, как это было сделано для тензора вязкого давления в (2.103) или в (2.104). Соответственно имеем

$$\nabla v = \frac{1}{3} (\nabla \cdot v) \delta + (\overset{\circ}{\nabla v})^s + (\nabla v)^a, \quad (2.149)$$

где

$$\nabla \cdot v = \nabla v : \delta = \frac{\partial v_\gamma}{\partial x_\gamma} \quad (\gamma = 1, 2, 3) \quad (2.150)$$

— след тензора ∇v , который является инвариантным скаляром и в соответствии с (2.17) и (2.25) равен деформации (расширению или сжатию) единицы объема континуума в единицу времени. С другой стороны, для несжимаемого континуума имеем

$$\nabla \cdot v = 0. \quad (2.151)$$

Остальные члены имеют следующий смысл. Тензор ∇v всегда можно разбить на симметрическую

$$(\nabla v)_{\alpha\beta}^s = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} \right) \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \quad (2.152)$$

и антисимметрическую части

$$(\nabla v)_{\alpha\beta}^a = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} \right) \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3), \quad (2.153)$$

т. е.

$$\nabla v = (\nabla v)^s + (\nabla v)^a. \quad (2.154)$$

Следовательно, (2.149) показывает, что

$$\begin{aligned} (\overset{\circ}{\nabla v})_{\alpha\beta}^s &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} \right) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\gamma}{\partial x_\gamma} \\ &\quad (\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (2.155)$$

является симметрическим тензором со следом, равным нулю. Символически это соотношение можно представить так:

$$(\nabla v)^s = (\overset{0}{\nabla} v)^s + \frac{1}{2} (\nabla \cdot v) \delta. \quad (2.156)$$

С другой стороны, из компонентов антисимметрического тензора (2.153) можно построить аксиальный вектор, известный в гидродинамике под названием *вихревого вектора*

$$\frac{1}{2} \nabla \times v = (\nabla v)^a. \quad (2.157)$$

С помощью (2.103) и (2.149) найдем скалярное произведение тензора вязкого давления и тензора градиента скорости

$$\mathbf{P}^v : \nabla v = p^v (\nabla \cdot v) + \overset{0}{\mathbf{P}}^{vs} : (\overset{0}{\nabla} v)^s + \mathbf{P}^{va} : (\nabla v)^a; \quad (2.158)$$

здесь использовано то обстоятельство, что скалярное произведение симметрического и антисимметрического тензоров всегда равно нулю. Опираясь на этот результат и на выражение (2.94), можно записать выражение для плотности «внутреннего» источника (2.148) трансляционной кинетической энергии более подробно:

$$\sigma_{e_t}^i = (p + p^v) \nabla \cdot v + \overset{0}{\mathbf{P}}^{vs} : (\overset{0}{\nabla} v)^s - \mathbf{P}^{va} : (\nabla v)^a, \quad (2.159)$$

где мы учли также соотношения

$$\mathbf{P}^{vs} = \tilde{\mathbf{P}}^{vs} \quad (2.160a)$$

и

$$\mathbf{P}^{va} = -\tilde{\mathbf{P}}^{va}. \quad (2.160b)$$

Часто бывает полезно записать скалярное произведение антисимметрических тензоров в виде скалярного произведения аксиальных векторов, которые могут быть из них образованы. В этом случае последний член (2.159) с помощью (2.106) и (2.157) можно преобразовать в соответствии с тождеством

$$\mathbf{P}^{va} : (\nabla v)^a \equiv -\mathbf{P}^{va} \cdot (\nabla \times v), \quad (2.161)$$

следовательно,

$$\sigma_{\varepsilon_t}^i = (p + p^v) \nabla \cdot v + \overset{0}{P^{vs}} : \overset{0}{(\nabla v)^s} + P^{va} \cdot (\nabla \times v). \quad (2.162)$$

Плотность «внутреннего» источника трансляционной кинетической энергии (2.162) относится к таким изотропным континуумам, в которых тензор давления несимметричен (поскольку антисимметрическая часть тензора вязкого давления не равна нулю). Следовательно, для таких континуумов в соответствии с (2.134) момент количества движения имеет «внутренний» источник, относящийся к внутреннему вращению с угловой скоростью ω , поэтому можно предположить наличие кинетической энергии вращения единицы массы, которой обязана своим существованием плотность «внутреннего» источника $\sigma_{\varepsilon_r}^i$. Определим обычным способом макроскопическую удельную кинетическую энергию внутреннего вращения:

$$\varepsilon_r \equiv \frac{1}{2} \Theta \omega^2, \quad (2.163a)$$

субстанциональная производная по времени от которой равна

$$\dot{\varepsilon}_r = \Theta \omega \cdot \dot{\omega}. \quad (2.163b)$$

Уравнение субстанционального баланса для этой величины получаем из (2.134), пренебрегая для простоты членом, содержащим дивергенцию, и выполняя скалярное умножение на ω :

$$\rho \dot{\varepsilon}_r = \rho \omega \cdot \dot{S}^i = -\omega \cdot 2P^{va} \quad (\equiv \hat{\omega} : P^{va}), \quad (2.164)$$

где плотность «внутреннего» источника кинетической энергии

$$\sigma_{\varepsilon_t}^i = -2\omega \cdot P^{va} \quad (\equiv \hat{\omega} : P^{va}) \quad (2.165)$$

и $\hat{\omega}$ — тензор угловой скорости. Поскольку в (2.162) при симметрическом тензоре давления последний член равен нулю и то же самое справедливо для плотности «внутреннего» источника кинетической энергии вращения в (2.165), очевидно, что последний член,

соответствующий источнику трансляционной кинетической энергии, связан с «внутренним» источником вращательной кинетической энергии. Эту связь легко выявить.

Определим полную удельную кинетическую энергию как

$$\varepsilon_k = \varepsilon_t + \varepsilon_r = \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \frac{1}{2} \Theta \boldsymbol{\omega}^2. \quad (2.166)$$

Для этой величины можно сразу же написать уравнение субстанционального баланса. Складывая уравнения (2.141) и (2.164), получаем

$$\rho \dot{\varepsilon}_k + \nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) = \sigma_{\varepsilon_k}^e + \sigma_{\varepsilon_k}^i, \quad (2.167)$$

где

$$\sigma_{\varepsilon_k}^i = (p + p^v) \nabla \cdot \mathbf{v} + \overset{0}{\mathbf{P}}^{vs} : \overset{0}{(\nabla v)^s} + \mathbf{P}^{va} \cdot (\nabla \times \mathbf{v} - 2\boldsymbol{\omega}) \quad (2.168)$$

— плотность «внутреннего» источника. Здесь последний член представляет собой источник кинетической энергии, возникающий за счет взаимного превращения кинетической энергии, трансляционного движения и кинетической энергии внутреннего вращения друг в друга. Если исключить очень редкие случаи, когда векторы \mathbf{P}^{va} и $(\nabla \times \mathbf{v} - 2\boldsymbol{\omega})$ перпендикулярны друг другу, то этот член обращается в нуль в двух существенно различных случаях. Во-первых, он равен нулю, когда тензор давления симметричен ($\mathbf{P}^a = \mathbf{P}^{va} = 0$), следовательно, когда элементы массы континуума не врачаются (этот случай уже был подробно исследован). Во-вторых, этот член равен нулю, когда

$$\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{v}, \quad (2.169)$$

следовательно, вихревой вектор $\frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{v}$ как раз равен угловой скорости $\boldsymbol{\omega}$, определяющей внутреннее вращение элементов массы континуума, подобное вращению твердого тела. Предполагая, что вихревой вектор однороден и постоянен в пространстве и равен нулю в начальный момент времени, можно утверждать, что равенство (2.169) справедливо для большей части жидкостей после очень короткого времени релаксации. При этом предпо-

ложении нет необходимости учитывать в выражении (2.168) последний член. Как будет видно в дальнейшем, в подобных случаях «внутренний» источник кинетической энергии (2.168) характеризует континуум, динамика которого подчиняется уравнению Навье — Стокса, соответствующему симметрическому тензору давления. В тех случаях, когда равенство (2.169) несправедливо, к классическому уравнению Навье — Стокса необходимо добавить еще один член, описывающий вращательную вязкость (см. гл. VI).

Прежде чем начать исследование многокомпонентного гидродинамического континуума, необходимо сделать несколько дополнительных замечаний. Уравнения баланса (2.141) и (2.144), очевидно, справедливы и для многокомпонентных непрерывных сред. Однако существенно то, что в уравнения баланса для таких сред входит не полная трансляционная кинетическая энергия

$$\varepsilon_t' \equiv \frac{1}{2} \rho^{-1} \sum_{k=1}^K \rho_k v_k^2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K c_k v_k^2, \quad (2.170)$$

а лишь кинетическая энергия центра масс $\varepsilon_t \equiv v^2/2$. Выражение (2.170) можно преобразовать с помощью (1.39) к виду

$$\varepsilon_t \equiv \frac{1}{2} v^2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K c_k v_k^2 - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K c_k (v_k - v)^2, \quad (2.171)$$

откуда для полной трансляционной кинетической энергии имеем

$$\varepsilon_t^t = \varepsilon_t + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K c_k (v_k - v)^2. \quad (2.172)$$

Последний член, используя (1.41), можно представить также в виде

$$\varepsilon_d \equiv \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K c_k w_k^2; \quad (2.173)$$

отсюда видно, что ε_d есть кинетическая энергия компонентов, обусловленная их диффузией относительно

локального центра масс. Соотношение (2.171) показывает, что при формулировке любого соотношения для кинетической энергии центра масс $e_t \equiv \frac{1}{2}v^2$ кинетическая энергия диффузии (2.173) заранее вычитается из полной трансляционной кинетической энергии (2.170). Нет никакого сомнения в том, что в большинстве случаев кинетической энергией диффузии можно пренебречь по сравнению с кинетической энергией центра масс, однако, по крайней мере в принципе, все, о чем мы говорили, следует принимать во внимание. В дальнейшем мы увидим, что для многокомпонентных систем это помогает определить удельную внутреннюю энергию.

§ 9. Уравнения баланса потенциальной энергии

Ограничим наше рассмотрение консервативными внешними полями, которые можно охарактеризовать скалярным потенциалом φ_k на единицу массы компонентов. Пусть соответственно справедливы уравнения

$$\mathbf{F}_k = -\nabla\varphi_k \quad (2.174a)$$

и

$$\frac{\partial\varphi_k}{\partial t} = 0; \quad (2.174b)$$

исследуем при этих условиях уравнение баланса потенциальной энергии

$$\varphi = \sum_{k=1}^K c_k \varphi_k \quad (2.175a)$$

или

$$\rho\varphi = \sum_{k=1}^K \rho_k \varphi_k. \quad (2.175b)$$

Прежде всего выясним, при каких условиях (2.174a) совместимо с условием (2.84) для удельных сил и, далее, с выражением, связывающим результирующую силу \mathbf{F} со скалярным потенциалом φ :

$$\mathbf{F} = -\nabla\varphi. \quad (2.176)$$

Из (2.84), (2.174а) и (2.176) следует, что справедливо соотношение

$$\nabla \varphi = \sum_{k=1}^K c_k \nabla \varphi_k. \quad (2.177)$$

Поскольку очевидно, что φ удовлетворяет условию

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\beta \partial x_\alpha} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3), \quad (2.178)$$

необходимое и достаточное условие совместности уравнений (2.174а), (2.84) и (2.176) имеет вид

$$\sum_{k=1}^K \left[\frac{\partial c_k}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_\beta} - \frac{\partial c_k}{\partial x_\beta} \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_\alpha} \right] = \sum_{k=1}^K \frac{\partial (c_k, \varphi_k)}{\partial (x_\alpha, x_\beta)} = 0. \quad (2.179)$$

Легко показать, что это условие выполняется для гравитационного и электростатического полей, однако в последнем случае, разумеется, лишь при том дополнительном условии, что удельные заряды компонентов c_k постоянны.

Найдем уравнение баланса потенциальной энергии φ . Умножая локальное уравнение баланса для компонентов (2.31) на φ_k , суммируя по всем компонентам и используя (2.174а), (2.44) и (2.175), получаем уравнение локального баланса

$$\frac{\partial \rho \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot \sum_{k=1}^K \varphi_k \mathbf{J}_k^0 = \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k^0 \cdot \mathbf{F}_k + \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^R \varphi_k v_{kj} J_j. \quad (2.180)$$

Исключая с помощью (1.37) и (1.42) плотности потоков компонентов \mathbf{J}_k^0 , приходим к уравнению баланса, записанному через диффузионные плотности потока \mathbf{J}_k :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\sum_{k=1}^K \varphi_k \mathbf{J}_k + \rho \varphi \mathbf{v} \right) = \\ = - \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v} - \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k + \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^R \varphi_k v_{kj} J_j. \end{aligned} \quad (2.181)$$

Сравнивая это уравнение баланса с (2.8), можно показать, что локальная плотность потока потенциальной энергии равна

$$\mathbf{J}_\varphi^0 = - \sum_{k=1}^K \varphi_k \mathbf{J}_k + \rho \varphi \mathbf{v}, \quad (2.182)$$

где $\rho \varphi \mathbf{v}$ — член, описывающий конвекцию. Если обратиться к (2.29), то такое сравнение позволяет сделать вывод, что первые два члена в правой части (2.181) следует рассматривать как члены, соответствующие «внешним» источникам, а двойную сумму в последнем члене считать членом, соответствующим «внутреннему» источнику потенциальной энергии. Следовательно,

$$\sigma_\varphi^e = - \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v} - \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k = - \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k \quad (2.183)$$

и

$$\sigma_\varphi^t = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^R \varphi_k v_{kj} J_j \quad (2.184)$$

представляют собой соответственно плотности «внешнего» и «внутреннего» источника потенциальной энергии. Интересно, что плотность «внутреннего» источника обращается в нуль во всех случаях, когда за счет химической реакции выполняется условие

$$\sum_{k=1}^K \varphi_k v_{kj} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, R). \quad (2.185)$$

Выполнение этого условия для гравитационного поля обеспечивается сохранением массы, а для электростатического — сохранением заряда.

Нетрудно вывести и уравнение субстанционального баланса. Действительно, (2.181) при использовании (2.21) ведет прямо к уравнению субстанционального баланса для случая $a \equiv \varphi$:

$$\rho \dot{\varphi} + \nabla \cdot \sum_{k=1}^K \varphi_k \mathbf{J}_k = \sigma_\varphi^e + \sigma_\varphi^t. \quad (2.186)$$

Это соответствует общему уравнению (2.15), если, по определению,

$$\mathbf{J}_\varphi = \sum_{k=1}^K \varphi_k \mathbf{J}_k = \sum_{k=1}^K \varphi_k \mathbf{J}_k^0 - \rho \varphi \mathbf{v} \quad (2.187)$$

является субстанциональной плотностью потока потенциальной энергии, а σ_φ^e и σ_φ^t задаются соотношениями (2.183) и (2.184).

§ 10. Уравнения баланса механической энергии

Определим удельную механическую энергию как сумму трансляционной кинетической энергии ε_t , вращательной кинетической энергии ε_r и потенциальной энергии φ . Следовательно, величина

$$\varepsilon_m \equiv \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \frac{1}{2} \Theta \omega^2 + \varphi \quad (2.188)$$

представляет собой удельную механическую энергию. Относительно этой величины ε_m необходимо сразу же сделать два замечания. Во-первых, она равна полной механической энергии единицы массы только в том случае, когда континуум содержит один компонент. В случае многокомпонентного континуума в выражение для полной механической энергии следует включить полную трансляционную кинетическую энергию, определяемую выражением (2.170). Это будет сделано позднее. Во-вторых, поскольку удельная потенциальная энергия φ в (2.188) может быть не только механической энергией, но может, например, иметь электрическое происхождение, название «механическая энергия», обычно применяемое для ε_m , не совсем правильно.

Складывая (2.167) и (2.186), получаем следующее уравнение субстанционального баланса:

$$\rho \dot{\varepsilon}_m + \nabla \cdot \mathbf{J}_{\varepsilon_m} = \sigma_{\varepsilon_m}, \quad (2.189)$$

где

$$\mathbf{J}_{\varepsilon_m} = \sum_{k=1}^K \varphi_k \mathbf{J}_k + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} \quad (2.190)$$

— плотность субстанционального потока энергии, а

$$\begin{aligned}\sigma_{\varepsilon_m} &= \sigma_{\varepsilon_t} + \sigma_{\varepsilon_r} + \sigma_{\varepsilon_\varphi} = \sigma_{\varepsilon_t}^i + \sigma_{\varepsilon_t}^e + \sigma_{\varepsilon_r}^i + \sigma_{\varepsilon_\varphi}^i + \sigma_{\varepsilon_\varphi}^e = \\ &= (p + p^v) \nabla \cdot v + {}^0 \mathbf{P}^{vs} : (\nabla v)^s + \mathbf{P}^{va} \cdot (\nabla \times v - 2\omega) - \\ &\quad - \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k + \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^R \varphi_k v_{kj} J_j \quad (2.191)\end{aligned}$$

— плотность источника механической энергии. При выводе этого подробного уравнения использовались также выражения (2.186), (2.183) и (2.184), в соответствии со смыслом которых величину

$$\begin{aligned}\sigma_{\varepsilon_m}^i &= (p + p^v) \nabla \cdot v + {}^0 \mathbf{P}^{vs} : (\nabla v)^s + \mathbf{P}^{va} \cdot (\nabla \times v - 2\omega) + \\ &\quad + \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^R \varphi_k v_{kj} J_j \quad (2.192)\end{aligned}$$

в выражении (2.191) следует рассматривать как плотность «внутреннего» источника механической энергии. Плотностью «внешнего» источника можно считать лишь величину

$$\sigma_{\varepsilon_m}^e = \sigma_{\varepsilon_t}^e + \sigma_{\varphi}^e = - \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k. \quad (2.193)$$

Уравнение локального баланса механической энергии можно быстро вывести с помощью уравнений локального баланса (2.144) и (2.181):

$$\frac{\partial \rho \varepsilon_m}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{\varepsilon_m}^0 = \sigma_{\varepsilon_m}, \quad (2.194)$$

где

$$\mathbf{J}_{\varepsilon_m}^0 = \sum_{k=1}^K \varphi_k \mathbf{J}_k + \mathbf{P} \cdot v + \rho \varepsilon_m v \quad (2.195)$$

есть локальная плотность потока энергии с конвективным членом $\rho \varepsilon_m v$.

Как уже отмечалось, для многокомпонентного континуума удельная механическая энергия ε_m , определяемая выражением (2.188), не равна полной удельной ме-

ханической энергии, поскольку в ε_m входит лишь кинетическая энергия центра масс ε_t вместо полной трансляционной кинетической энергии ε_t^t , определяемой выражением (2.172). Следовательно, для многокомпонентного континуума полная удельная механическая энергия в соответствии с (2.172) должна быть равна

$$\varepsilon_m^t = \varepsilon_t + \varepsilon_d + \varepsilon_r + \varepsilon_\varphi = \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K c_k \mathbf{w}_k^2 + \frac{1}{2} \Theta \boldsymbol{\omega}^2 + \varphi; \quad (2.196)$$

эта величина связана с величиной

$$\varepsilon_m = \varepsilon_m^t - \varepsilon_d. \quad (2.197)$$

определенной выражением (2.188). Таким образом, в любом уравнении баланса, справедливом для ε_m , кинетическая энергия диффузии заранее вычитается из полной механической энергии. Это следует иметь в виду во всех случаях, когда в уравнения баланса для энергетических величин вместо полной трансляционной кинетической энергии ε_t^t входит только кинетическая энергия центра масс $\varepsilon_t = \mathbf{v}^2/2$.

В заключение определим локальную плотность потока полной механической энергии аналогично плотности потока $\mathbf{J}_{\varepsilon_m}^0$ (2.195). Очевидно, она имеет вид

$$\mathbf{J}_{\varepsilon_m}^0 = \sum_{k=1}^K \varphi_k \mathbf{J}_k + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \rho \varepsilon_m^t \mathbf{v}, \quad (2.198)$$

где первая сумма определяет плотность потока потенциальной энергии, взятой для всех компонентов, $\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}$ — поток энергии, возникающий вследствие механической работы, производимой над системой поверхностными силами, и, наконец, $\rho \varepsilon_m^t \mathbf{v}$ — конвекционный член, связанный с конвекцией полной энергии.

В нашем обсуждении были рассмотрены только консервативные внешние поля. Однако механические и электростатические силы \mathbf{F}_k могут иметь любой вид, и потому очевидно, что в основных уравнениях теории поля можно учитывать действие внешних полей, имеющих самую различную природу. Это дает непосредственную

возможность дополнить основные уравнения механики непрерывных сред основными уравнениями неконсервативных (электромагнитных) внешних полей. Если теперь полученный набор основных уравнений дополнить соотношениями, которые выводятся из первого и второго законов термодинамики, то мы сможем построить теорию поля, представляющую собой органическое сочетание трех классических физических дисциплин и справедливую для обширного класса явлений. Теперь возможно даже построить единую теорию поля для континуума, позволяющую одновременно описывать механические, электромагнитные и тепловые изменения состояния. Отметим, например, успешное развитие термоэлектродинамики поляризующихся сред [3, 26].

ГЛАВА III

Термодинамика континуума

Точные основы термодинамической теории необратимых процессов были заложены уже в 1931 г. в классической работе Онсагера [27]. Благодаря обобщающим работам Пригожина [22, 28], Мейкснера [4, 29], Денбига [30], Хаазе [31, 32], Дъярмати [33], Фитса [18], Гуминского [34], Риссельберга [35] и в особенности благодаря монографиям де Гроота [3, 8] теперь у нас есть хорошо обоснованная теория, которая в то же время применима для решения практических проблем. При изложении этой теории (которую часто называют необратимой термодинамикой, неравновесной термодинамикой или теорией Онсагера) в терминах представлений теории поля первая задача состоит в том, чтобы переформулировать в локальной форме основные законы классической термодинамики (обратимой или равновесной теории, которой более всего подходит название «термостатика»). Для такой формулировки, кроме постулатов классической теории, необходимо лишь сделать допущение о том, что для элементов объема (целлов) континуума справедливы гипотезы локального (целлюлярного) равновесия. Поэтому, рассмотрев локальную формулировку первого и второго законов, мы перейдем к гипотезе локального равновесия и обсудим пределы ее применимости в случае неравновесных систем. После обсуждения основных проблем дается общее полное развитие теории, по крайней мере для моделей многокомпонентных гидротермодинамических систем. Определяются уравнения баланса внутренней энергии и соответственно конкретные формы уравнений баланса энтропии, который играет центральную роль в термодинамике. Далее выводится общая линейная теория Онсагера, затем рассматривается принцип Кюри и соотношения взаимности Онсагера.

§ 1. Локальные формы первого и второго законов

а. Первый закон. Рассмотрим систему, которая находится в консервативном внешнем поле и изолирована от окружения в отношении любого вида близкодействующих сил. Первым интегралом уравнений движения для макроскопических координат и импульсов такой системы является интеграл энергии

$$E_m = E_k + E_p = \text{const}, \quad (3.1)$$

где E_k и E_p — макроскопическая кинетическая и потенциальная энергия системы. Эта постоянная величина является полной механической энергией, для которой справедлив закон сохранения или его дифференциальная форма

$$dE_m = 0. \quad (3.2)$$

Уравнения (3.1) и (3.2) дают макроскопическую формулировку закона сохранения энергии. Однако исследования термических явлений, молекулярной структуры тел и динамики этой структуры показывают, что кроме механической энергии, которая определяется макроскопическими импульсами и координатами, каждое тело обладает дополнительным запасом энергии. Вследствие этого в термодинамике к энергии E_m (3.1) добавляется энергетическая функция U , которая определяется только внутренним микросостоянием системы. Эта функция U называется *внутренней энергией*. В соответствии со сказанным полное содержание энергии в системе (с макроскопической и микроскопической точек зрения) равно

$$E^t = E_m + U, \quad (3.3)$$

где функция U определяется (по крайней мере если говорить строго) очень большим числом микропараметров. Статистическая физика занимается определением зависимости внутренней энергии от микропараметров частиц, из которых состоит система. В феноменологической термодинамике уравнение (3.3) является только определением функции U , правильность которого обеспечивается основным законом сохранения энергии. Если рассматривается система, взаимодействующая с окружающей сре-

дой, то условие сохранения полной энергии записывается в дифференциальной форме:

$$dE^t = dE_m + dU = 0. \quad (3.4)$$

Согласно первому закону термодинамики, если в системе одновременно производится работа и осуществляется теплообмен с окружающей средой, то изменение dU внутренней энергии равно¹⁾

$$dU = dQ + dW. \quad (3.5)$$

Здесь dW — элементарная работа, производимая всеми силами, действующими на систему, а dQ — элементарный теплообмен, обусловленный термическим взаимодействием системы с окружающей средой, т. е. dQ — элементарное количество тепла, которое система получает ($dQ > 0$) или теряет ($dQ < 0$).

Соотношение (3.5) является общей формулировкой первого закона для элементарного изменения состояния системы. Как мы увидим в дальнейшем при изложении термодинамики континуума, локальное

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_u^0 = \sigma_u \quad (3.6)$$

и субстанциональное

$$\rho \dot{u} + \nabla \cdot \mathbf{J}_u = \sigma_u \quad (3.7)$$

уравнения баланса для удельной внутренней энергии u [они сразу же получаются из общих уравнений балансов (2.8) и (2.15) путем замены $a \equiv u$] должны быть представлены таким образом, чтобы они были совместны с уравнением

$$du = dq + dw, \quad (3.8)$$

¹⁾ Здесь оператор d обозначает, что, вообще говоря, элементарные изменения энергии (тепло, работа и т. д.) являются не полными дифференциалами, а формами дифференциальных выражений Пфаффа для параметров равновесного состояния. Хотя это замечание существенно, а использованное нами обозначение общепринято в равновесной термодинамике, мы не будем его употреблять в дальнейшем.

которое подобно общему уравнению (3.5), но относится к удельным величинам. Конкретные формы уравнений баланса (3.6) и (3.7) будут выведены позже.

б. Второй закон. Чтобы получить уравнение баланса энтропии, играющее центральную роль в неравновесной термодинамике, мы должны исходить из уравнения

$$dS = d_r S + d_i S, \quad (3.9)$$

которое определяет элементарные изменения энтропии в общем виде и было сформулировано еще Клаузиусом. В этом глобальном уравнении dS — полное изменение энтропии системы. Эта величина складывается из внешнего (или обратимого) изменения энтропии

$$d_r S = \frac{d_r Q}{T}, \quad (3.10)$$

связанного с обратимым обменом тепла $d_r Q$ между системой и окружающей средой при абсолютной температуре T , и положительного изменения энтропии

$$d_i S \geq 0, \quad (3.11)$$

которое обусловлено необратимыми процессами, происходящими внутри системы и равно нулю в обратимом или равновесном случае. Если в (3.11) стоит знак равенства, то наши соотношения относятся к обратимым процессам. В случае неравновесных процессов приведенные соотношения справедливы в общей форме и выражают теорему Карно — Клаузиуса, т. е. второй закон (закон возрастания энтропии).

В термодинамике континуума общее соотношение (3.9) должно быть сформулировано в локальной форме; это позволяет сразу получить искомый баланс энтропии. Рассмотрим континуум с плотностью ρ и удельной энтропией s . В этом случае к выражению

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_r S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}, \quad (3.12)$$

которое следует из (3.9), можно добавить выражение

$$S = \int_V \rho s \, dV, \quad (3.13)$$

описывающее полную энтропию систем, а также выражение

$$\frac{d_r S}{dt} = - \oint_{\Omega} \mathbf{J}_s \cdot d\mathbf{\Omega} \quad (3.14a)$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dV \geqslant 0. \quad (3.14b)$$

Здесь \mathbf{J}_s — субстанциональная плотность потока энтропии, а σ — производство энтропии, т. е. возникновение энтропии за единицу времени в единице объема, которое, согласно соотношению (3.11), для необратимых процессов является положительно определенной.

Из общих уравнений баланса (2.8) и (2.15), если положить $a \equiv s$, а также непосредственно из соотношений (3.13) и (3.14) следует, что (3.12) представляет собой глобальное уравнение баланса энтропии и, следовательно, в произвольной внутренней точке континуума ему соответствует локальное

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s^0 = \sigma \geqslant 0 \quad (3.15)$$

или субстанциональное

$$\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \sigma \geqslant 0 \quad (3.16)$$

уравнение баланса. Разность между локальной \mathbf{J}_s^0 и субстанциональной \mathbf{J}_s плотностями потока энтропии дается, согласно (2.12), выражением

$$\mathbf{J}_s = \mathbf{J}_s^0 - \rho s \mathbf{v}, \quad (3.17)$$

где $\rho s \mathbf{v}$ — конвективный поток энтропии. С помощью рассмотренного ниже метода можно убедиться, что уравнения баланса энтропии (3.15) и (3.16) являются локальными эквивалентами глобального уравнения баланса (3.12) и включают также второй закон, где член σ , соответствующий источнику энтропии, удовлетворяет неравенству $\sigma \geqslant 0$. Конкретный вид уравнений баланса энтропии будет получен позже.

в. Условие целикулярного (локального) равновесия. Основной проблемой термодинамики является нахожде-

ние уравнений баланса энтропии для конкретных моделей систем. Однако конкретные уравнения баланса энтропии получаются только после приведения в соответствие уравнений баланса для основных механических и электромагнитных величин и уравнений, относящихся к термодинамическим величинам (внутренняя энергия, энтропия и т. д.).

Точные соотношения между термическими и нетермическими переменными можно получить из классической (термостатической) теории. Однако, к сожалению, соотношения, о которых идет речь, в соответствии с духом классической теории и границами ее применимости строго справедливы лишь для равновесных систем. Кроме того, согласно классической теории теплоты, такие величины, как температура, энтропия и т. п., для неравновесных состояний не определяются. Эта трудность преодолевается с помощью гипотезы цепллюлярного (локального) равновесия. Она дает возможность применять параметры термостатического равновесного состояния и соотношения, существующие между ними, для неравновесных систем. Понятие о цепллюлярном равновесии непрерывных систем включает в себя гипотезу, согласно которой континуум является суммой элементарных областей (целл), где выполняется условие равновесия. Гипотеза дает хорошее приближение, несмотря на то, что в полной системе возможны необратимые и неравновесные процессы.

С математической точки зрения вопрос заключается в том, является ли описание термостатического состояния, справедливое для равновесных систем, справедливым и для любой элементарной области континуума. Предполагается, что при цепллюлярном равновесии к единице массы континуума применимо соотношение Гиббса, включающее первый и второй законы для равновесных систем, в его обычной форме, т. е.

$$du = Tds - pdv + \sum_{k=1}^K \mu_k dc_k, \quad (3.18)$$

где μ_k — химический потенциал k -го компонента. Субстанциональная производная по времени от этого соот-

ношения, которую можно записать в форме

$$\dot{s} = \frac{1}{T} \dot{u} + \frac{p}{T} \dot{v} - \sum_{k=1}^K \frac{\mu_k}{T} \dot{c}_k, \quad (3.19)$$

не означает никаких дополнительных ограничений. Здесь зависимость удельной энтропии от пространственных координат и времени нельзя рассматривать как заданную в явном виде: она задана через зависимости от координат и времени переменных $u = u(\mathbf{r}, t)$, $v = v(\mathbf{r}, t)$ и $c_k = c_k(\mathbf{r}, t)$, т. е. косвенным образом. Поскольку изменение переменных u , v , c_k задается соответствующим уравнением баланса, очевидно, что существует возможность с помощью этих уравнений и соотношения (3.19) определить конкретные формы уравнения баланса энтропии.

Из соотношения Гиббса (3.18), которое справедливо только для многокомпонентных гидротермодинамических систем, можно определить уравнение баланса энтропии лишь для самих этих систем. Если мы хотим определить уравнение баланса энтропии для других, более общих моделей, то необходимо модифицировать и дополнить соотношение (3.18). С таким случаем мы сталкиваемся при рассмотрении термомеханических систем — моделей различных упругих и пластических материалов [21], электромагнитных явлений в поляризующихся средах [3, 26, 32] и т. д. Все эти случаи описываются обобщенным соотношением Гиббса

$$du = \sum_{i=1}^f \Gamma_i^* da_i, \quad (3.20)$$

где Γ_i^* — термостатическая интенсивная величина, соизменяющаяся с элементарным обратимым изменением удельного параметра a_i [например, в (3.18): T , $-p$, μ_k и т. д.]. Нам необходимо доказать, что в общем случае различные элементарные обратимые изменения удельной энергии $d\omega_i$ всегда можно записать в виде $d\omega_i = \Gamma_i^* da_i$. Такой подход аналогичен доказательству выражения $d_r Q = TdS$ (или $dq = Tds$) для элементарного обратимого теплового эффекта, основанному на аксиоматике

Каратеодори. Обобщение точной аксиоматики Каратеодори должно, очевидно, состоять в доказательстве справедливости соотношения (3.20) для любых обратимых изменений энергии [36, 37]. В силу этого (3.20) называется энергетической картиной (или энергетическим представлением) обобщенного соотношения Гиббса. Соответствующая энтропийная картина

$$ds = \sum_{i=1}^f \Gamma_i da_i \quad (3.21)$$

получается, если выбрать в (3.20) $\Gamma_1^* \equiv T$ и $a_1 \equiv s$:

$$du = T ds + \sum_{i=2}^f \Gamma_i da_i; \quad (3.22)$$

при этом для ds имеем выражение

$$ds = \frac{1}{T} du - \sum_{i=2}^f \frac{\Gamma_i^*}{T} da_i. \quad (3.23)$$

Приравнивая коэффициенты перед величинами da_i в (3.21) и (3.23), находим

$$\Gamma_1 \equiv \frac{1}{T}, \quad \Gamma_i \equiv -\frac{\Gamma_i^*}{T} \quad (i = 2, 3, \dots, f). \quad (3.24)$$

Здесь Γ_i ($i = 1, 2, \dots, f$) являются интенсивными величинами, относящимися к энтропийной картине [например, в (3.19): $1/T, \rho/T, -\mu_k/T$ ($k = 1, 2, \dots, K$)]. Если известны уравнения субстанционального баланса (2.15) для величин a_i , то из субстанциональной производной соотношения Гиббса (3.21)

$$\dot{s} = \sum_{i=1}^f \Gamma_i \dot{a}_i \quad (3.25)$$

нетрудно определить уравнение баланса энтропии во всех случаях. В дальнейшем мы ограничимся определением уравнения баланса энтропии только для многокомпонентных гидротермодинамических систем. Для

этого нам достаточно соотношений (3.18) и (3.19), однако обобщенные соотношения (3.20) — (3.25), которые включают и (3.18) и (3.19), понадобятся нам в дальнейшем.

Постулат о локальном равновесии для любой малой области континуума означает, что предполагается справедливость не только соотношения Гиббса, но и всех остальных термостатических соотношений. Так, например, мы допускаем также, что существует удельная функция Гиббса (удельный термодинамический потенциал)

$$g = \sum_{k=1}^K \mu_k c_k \quad (3.26)$$

и справедливо известное соотношение

$$dg = -s dT + v dp + \sum_{k=1}^K \mu_k dc_k, \quad (3.27)$$

из которого с помощью (3.18) можно получить уравнение Гиббса — Дюгема

$$\sum_{k=1}^K c_k d\mu_k = -s dT + v dp, \quad (3.28a)$$

или в другой форме

$$\sum_{k=1}^K \rho_k d\mu_k = -\rho s dT + dp. \quad (3.28b)$$

Это соотношение также имеет фундаментальное значение для термодинамики многокомпонентных систем и может быть представлено (для пространственных изменений переменных μ_k , T и p) в виде

$$\sum_{k=1}^K \rho_k \nabla \mu_k = -\rho s \nabla T + \nabla p. \quad (3.29)$$

Мы не станем приводить здесь остальные термостатические соотношения, однако необходимо подчеркнуть, что гипотеза о целлюлярном равновесии эквивалентна

предположению о справедливости всех уравнений равновесной термодинамики для бесконечно малых элементов массы неравновесных систем.

Постулат о локальном равновесии, очевидно, ограничивает область применимости развивающейся теории. С микроскопической точки зрения область применимости теории можно установить, только сравнивая ее выводы с экспериментом. Раньше существовало мнение, что предположение о локальном равновесии является довольно сильным требованием, которое выполняется лишь в системах, очень мало отличающихся от равновесных. Однако в настоящее время благодаря успехам необратимой термодинамики, с одной стороны, и на основании кинетических исследований Мейкснера [38], Пригожина [39] и Рейка [40] — с другой, можно с уверенностью утверждать, что локальное равновесие существует и в системах, весьма далеких от равновесия. Не описывая подробностей этих исследований, сошлемся на результаты Мейкснера. Мейкснер установил, что элементы объема одноатомного газа можно рассматривать как равновесные малые области, если изменение температуры и скорости на расстоянии длины свободного пробега малы по сравнению с величинами абсолютной температуры и скорости звука. Для газа в нормальном состоянии это означает, что его можно рассматривать как систему равновесных малых областей до температурного градиента, составляющего приблизительно 10^5 °С/см, т. е. что до этого предела можно применять методы равновесной термодинамики. В настоящее время принято считать, что гипотеза о целлюлярном равновесии применима всегда, за исключением случая турбулентных явлений, быстрых процессов в плазме и ударных волн. Конечно, с точки зрения теории поля применимость условия целлюлярного равновесия для сингулярностей (кривых, плоскостей) априори может зависеть и от многих других факторов. В качестве примера можно назвать пограничный слой полупроводников и т. п. Тем не менее пример Мейкснера и результаты необратимой термодинамики доказывают, что гипотеза локального равновесия, если отбросить особые случаи, является реалистическим приближением.

§ 2. Сохранение энергии и уравнения баланса внутренней энергии

Наша задача состоит в том, чтобы найти конкретные формы уравнений баланса (3.6) и (3.7) внутренней энергии. Уравнения баланса механической энергии были получены в предыдущей главе [см. (2.189) и (2.194)], а глобальной формой закона сохранения полной энергии, включающей внутреннюю энергию, является соотношение (3.4). Поэтому разумно попытаться получить уравнения баланса внутренней энергии из уравнения сохранения полной энергии с помощью уравнений баланса механической энергии. Однако в подобных случаях возникают трудности, связанные с учетом диффузионной кинетической энергии (2.173). Действительно, определение полной удельной энергии, по крайней мере на первый взгляд, можно дать в двух эквивалентных формах.

Определим полную удельную энергию обычным способом, т. е. как сумму удельной механической (2.188) и удельной внутренней энергий, иначе говоря, рассмотрим величину

$$\epsilon \equiv \epsilon_m + u = \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \frac{1}{2} \Theta \boldsymbol{\omega}^2 + \varphi + u. \quad (3.30)$$

Она удовлетворяет уравнению локального баланса без источников

$$\frac{\partial \rho \epsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_\epsilon^0 = 0, \quad (3.31)$$

которое выражает сохранение энергии [3, 4, 8, 18, 22, 31, 32]. Вычитание соответствующих частей (2.194) из (3.31) приводит к уравнению баланса

$$\frac{\partial \rho (\epsilon - \epsilon_m)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{J}_\epsilon^0 - \mathbf{J}_{\epsilon_m}^0) = - \sigma_{\epsilon_m}. \quad (3.32)$$

Сравнивая его с (3.6), (3.30) и (2.195), видим, что (3.32) является локальным уравнением баланса внутренней энергии с локальной плотностью потока внутренней энергии

$$\mathbf{J}_u^0 = \mathbf{J}_\epsilon^0 - \mathbf{J}_{\epsilon_m}^0 = \mathbf{J}_\epsilon^0 - \sum_{k=1}^K \varphi_k \mathbf{J}_k - \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} - \rho \epsilon_m \mathbf{v} \quad (3.33)$$

и плотностью источника

$$\begin{aligned}\sigma_u = -\sigma_{e,m} = -\tilde{\mathbf{P}} : \nabla \mathbf{v} + 2\omega \cdot \mathbf{P}^{va} + \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k - \\ - \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^R \varphi_k v_k / J_j.\end{aligned}\quad (3.34)$$

Если предположить, что при химической реакции выполняется условие (2.185), и если определить как *тепловой поток* величину, получающуюся при вычитании из \mathbf{J}_u^0 плотности конвективного потока внутренней энергии $\rho u \mathbf{v}$

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_u^0 - \rho u \mathbf{v} = \mathbf{J}_e - \sum_{k=1}^K \varphi_k \mathbf{J}_k - \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} - \rho e \mathbf{v}, \quad (3.35)$$

то из (3.32) и (2.191) получается следующее уравнение локального баланса для внутренней энергии:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mu}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{J}_q + \rho u \mathbf{v}) = -\tilde{\mathbf{P}} : \nabla \mathbf{v} + 2\omega \cdot \mathbf{P}^{va} + \\ + \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k.\end{aligned}\quad (3.36)$$

Это уравнение баланса представляет собой первый закон термодинамики в локальной форме. Однако к более привычной форме первого закона мы приходим, если преобразуем (3.36) с помощью (2.21) к субстанциональной форме. Таким путем, выбирая в (2.21) $a \equiv u$, находим из (3.36)

$$\rho \dot{u} + \nabla \cdot \mathbf{J}_q = -\tilde{\mathbf{P}} : \nabla \mathbf{v} + 2\omega \cdot \mathbf{P}^{va} + \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k. \quad (3.37)$$

Сравнение этого субстанционального уравнения баланса с (2.15) показывает, что поток тепла, введенный соотношением (3.35), совпадает с субстанциональной плотностью потока внутренней энергии

$$\mathbf{J}_q \equiv \mathbf{J}_u. \quad (3.38)$$

Это соотношение следует рассматривать как точное определение понятия потока тепла, которым весьма сво-

бодно пользуются в экспериментальной физике и теплотехнике.

Путем небольших преобразований и упрощений члена, соответствующего источнику σ_u , уравнение баланса внутренней энергии (3.37) нетрудно представить как некую более простую форму первого закона. Действительно, ограничиваясь случаем симметрического тензора давлений и используя только разложение (2.94), находим

$$\sigma_u = -\mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k = -p \nabla \cdot \mathbf{v} - \mathbf{P}^v : \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k; \quad (3.39)$$

это соотношение, конечно, содержит меньше информации, чем (3.34). Вводя теперь в закон сохранения массы (2.17) вместо ρ удельный объем $v = \rho^{-1}$, имеем

$$\rho \dot{v} - \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (3.40)$$

Потребуем теперь, чтобы поток тепла \mathbf{J}_q в соответствии с духом теории «теплового флюида» удовлетворял уравнению баланса

$$\rho \dot{q} + \nabla \cdot \mathbf{J}_q = 0, \quad (3.41)$$

выражающему сохранение «теплового флюида» (величина $dq = q dt$ есть количество тепла, переданное единице массы). Тогда уравнение баланса внутренней энергии (3.37) с помощью (3.39) — (3.41) можно представить в виде

$$\dot{u} = \dot{q} - p \dot{v} - v \mathbf{P}^v : \nabla \mathbf{v} + v \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k. \quad (3.42)$$

Для последующего необходимо запомнить, что тождество (3.38) представляет собой точное определение потока тепла \mathbf{J}_q . Уравнение теплового баланса без источников (3.41) служит лишь для того, чтобы получить уравнения баланса внутренней энергии (3.36) и (3.37) в форме, подобной (3.42), поскольку последняя лучше согласуется с представлениями, применяемыми при

формулировке первого закона в экспериментальной физике. Разумеется, при сравнении уравнения (3.8), выражающего первый закон, с уравнением баланса внутренней энергии (3.42) можно заметить, что последнее есть не что иное, как первый закон в локальной форме, определяющий изменение удельной внутренней энергии как сумму производимой работы и подведенного тепла dq :

$$dw = \left(-p\dot{v} - v\mathbf{P}^v : \nabla v + v \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k \right) dt. \quad (3.43)$$

Здесь первый член в правой части совпадает с работой расширения единицы массы континуума, второй член описывает работу, производимую против сил трения, и, наконец, сумма, стоящая в последнем члене, определяет работу внешних сил. Поскольку этот член с помощью (1.42) и (2.84) можно представить в виде

$$\begin{aligned} v \left(\sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k \right) dt &= v \left(\sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{w}_k \cdot \mathbf{F}_k \right) dt = \\ &= v \left(\sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k - \rho \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \right) dt, \end{aligned} \quad (3.44)$$

то очевидно, что сумма в последнем члене (3.43) определяет работу диффузии относительно центра масс. Выражение (3.44) показывает, что работа диффузии есть разность между полной работой, выраженной первой суммой, и работой результирующей внешней силы \mathbf{F} , действующей на центр масс. Это и должно быть так, поскольку работу $(\rho \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}) dt$, производимую над центром масс, нельзя считать изменением внутренней энергии континуума. Действительно, согласно соотношению (2.147), это изменение определяется плотностью внешнего источника трансляционной кинетической энергии центра массы.

Вернемся к затронутому ранее вопросу относительно полной энергии многокомпонентного континуума. Прежде всего подчеркнем, что для многокомпонентного континуума энергия ϵ (3.30) не равна полной удельной энергии такого континуума, поскольку в ϵ и ϵ_m не входит кинетическая энергия диффузии ϵ_d (2.173). Следо-

вательно, величину ε нельзя рассматривать как полную удельную энергию по той же самой причине, по которой величина ε_m , если исключить частный случай однокомпонентных систем, не равна полной удельной механической энергии. Из сказанного ясно, что для многокомпонентного континуума полная удельная энергия не равна ε , а имеет вид

$$\varepsilon^t \equiv \varepsilon_m^t + u = \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \frac{1}{2} \Theta \omega^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K c_k w_k^2 + \varphi + u, \quad (3.45)$$

поскольку в ней должна входить и кинетическая энергия диффузии.

Две возможности выбора полной удельной энергии (3.30) и (3.45), как нетрудно понять, обусловлены тем, что существуют две различные возможности выбора (2.188) и (2.196) полной удельной механической энергии. Очевидно, что величины ε_m и ε , в которые не входит кинетическая энергия диффузии, в случае многокомпонентного континуума нельзя рассматривать как полную удельную энергию. Вопрос о том, являются ли ε и ε^t полными удельными энергиями, для которых обязательно должно существовать уравнение баланса без источника, выражающее сохранение энергии, имеет очень важное значение, а отнюдь не является делом свободного выбора. Поэтому все приведенные в литературе [3, 4, 8, 18, 22, 31, 32] выводы, опирающиеся на уравнение баланса (3.31), которое выражает необходимый закон сохранения удельной энергии ε , следует считать неполными, хотя в дальнейшем мы увидим, что в большинстве случаев выводы, основанные на (3.31), остаются в сущности неизменными и при строгом подходе. Тем не менее рассмотрение, которое использовалось до сих пор, не позволяет получить полную информацию об энергетических соотношениях в случае многокомпонентных систем, и, поскольку оно может ввести в заблуждение, его следует дополнить и исправить. Необходимые добавления и исправления будут сделаны в дальнейшем.

Очевидно, что адекватные уравнения баланса внутренней энергии можно в принципе вывести корректно, потребовав, чтобы для полной энергии ε^t (3.45)

существовало уравнение баланса без источников

$$\frac{\partial \rho \varepsilon^t}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{\varepsilon_t}^0 = 0, \quad (3.46)$$

выражающее сохранение энергии. Отсюда, используя (3.45) и (2.198), можно написать локальное уравнение баланса внутренней энергии

$$\frac{\partial \rho (\varepsilon^t - \varepsilon_m^t)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{J}_{\varepsilon_t}^0 - \mathbf{J}_{\varepsilon_m^t}^0) = -\sigma_{\varepsilon_m} = \sigma_u. \quad (3.47)$$

Это уравнение отличается от (3.32) лишь тем, что удельная внутренняя энергия u теперь, согласно (3.45), определяется как

$$u = \varepsilon^t - \varepsilon_m^t, \quad (3.48)$$

а соответствующая локальная плотность потока описывается уравнением

$$\mathbf{J}_u^0 = \mathbf{J}_{\varepsilon_t}^0 - \mathbf{J}_{\varepsilon_m^t}^0. \quad (3.49)$$

Из (2.198) и (3.49) получаем для локальной плотности потока полной энергии выражение

$$\mathbf{J}_{\varepsilon^t}^0 = \sum_{k=1}^K \varphi_k \mathbf{J}_k + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \rho \varepsilon_m^t \mathbf{v} + \mathbf{J}_u^0, \quad (3.50)$$

которое, согласно определению (2.196) величины ε_m^t , по-прежнему содержит конвективную плотность потока $\rho \varepsilon_m^t \mathbf{v}$ кинетической энергии диффузии (2.173) относительно движения центра масс.

Практически соотношения (3.45) и (3.50) эквивалентны подобным соотношениям (3.30) и (3.35). Однако с теоретической точки зрения важно получить закон сохранения энергии для реальной полной энергии ε^t , а не для ε . Примечательно, что определение удельной внутренней энергии (3.30) согласуется с (3.45) или с (3.48), поскольку удельная внутренняя энергия берется как разность. Согласно любому определению, внутренняя энергия представляет собой некоторую удельную величину энергии, которая не содержит кинетической энер-

гии диффузии, связанной с макроскопическим диффузионным движением компонентов. Другими словами, введенная нами выше удельная внутренняя энергия в обоих случаях зависит только от микропараметров и в соответствии с обычным пониманием внутренней энергии включает в себя вклады тепловых возбуждений и взаимодействий между частицами.

Мы уже говорили о том, что в литературе при определении уравнения баланса внутренней энергии обычно исходят из закона сохранения (3.31) для ε [3, 4, 8, 18, 22, 31, 32]. Это связано, по-видимому, с тем, что уравнения баланса механической энергии ε_m [например, (2.189) или (2.194)] были получены раньше; таким образом, существовала возможность вывести уравнение баланса внутренней энергии, пользуясь только ими. Иначе говоря, до сих пор мы ограничивались механическими уравнениями баланса для энергетических величин, содержащих только кинетическую энергию центра масс $\varepsilon_t \equiv v^2/2$ и не включающих в себя кинетическую энергию диффузии. Действительно, уравнения баланса для полной удельной трансляционной кинетической энергии ε_t^t (2.170) можно записать непосредственно лишь тогда, когда их можно вывести из уравнений баланса импульса типа (2.76). Однако такой непосредственный вывод до сих пор неизвестен. Таким образом, хотя соотношения (3.45)–(3.50) и дополняют набор привычных уравнений и приводят к более точной (и в принципе правильной) картине баланса внутренней энергии, необходимы дальнейшие исследования в этой области. На следующих примерах мы покажем, к каким ошибкам может привести неясная постановка условий.

Будем считать полной энергией величину ε , определенную соотношением (3.30). Вычтем из (3.30) удельную механическую энергию (2.196), определив таким образом удельную внутреннюю энергию

$$\varepsilon - \varepsilon_m^t = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^K c_k w_k^2 + u = u^*. \quad (3.51)$$

Точно так же, используя (3.31) и (2.188), приходим к другому определению внутренней энергии

$$\varepsilon^t - \varepsilon_m = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K c_k w_k^2 + u = u^{**}. \quad (3.52)$$

Очевидно, что ни u^* , ни u^{**} не являются корректными значениями внутренней энергии. Наш пример показывает, насколько большую осторожность следует проявлять при интерпретации локальной внутренней энергии. Действительно, в превосходной в остальном монографии де Гроота и Мазура [3] мы находим два различных

определения удельной внутренней энергии: первое, которое следует из (3.30),

$$\varepsilon - \varepsilon_m = u \quad (3.53)$$

— правильное и эквивалентное (3.48) [или, скорее, (3.30)] и второе, (3.51), — неправильное. По-видимому, авторы упустили из вида, что если в полную механическую энергию включена кинетическая энергия диффузии, как это и должно быть, то ее нужно учесть и в полной энергии. Мы сделали это в определении (3.45). Хотя на основании приведенных выше соображений мы считаем, что подошли ближе к определению правильного уравнения баланса внутренней энергии для многокомпонентных систем, следует еще раз подчеркнуть, что в этой области необходимы дальнейшие исследования.

Уравнения баланса (3.36) и (3.37), а также (3.42), выражающие первый закон в локальной форме, показывают, что в общем случае внутренняя энергия не сохраняется. Если, например, плотность источника σ_u в уравнении субстанционального баланса (3.37) записать подробно на основании соотношения $\sigma_u = -\sigma_{e_m}$, вытекающего из (3.32), и затем учесть (2.191) и (2.185), то получаем плотность источника

$$\begin{aligned} \sigma_u = & -(p + p^v) \nabla \cdot v - \overset{0}{P^{vs}} : (\overset{0}{\nabla v})^s - \mathbf{P}^{va} \cdot (\nabla \times v - 2\omega) + \\ & + \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k. \end{aligned} \quad (3.54)$$

В этом выражении

$$\sigma_u^i = -(p + p^v) \nabla \cdot v - \overset{0}{P^{vs}} : (\overset{0}{\nabla v})^s - \mathbf{P}^{va} \cdot (\nabla \times v - 2\omega) \quad (3.55)$$

является плотностью «внутреннего», а

$$\sigma_u^e = \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k \quad (3.56)$$

— плотностью «внешнего» источника в соответствии с (2.192) и (2.193), так как очевидно, что $\sigma_u^i = -\sigma_{e_m}^i$ и $\sigma_u^e = -\sigma_{e_m}^e$.

Существенно отметить, что в выражении для плотности «внутреннего» источника (3.55) все члены, за исключением члена $p\nabla \cdot v = \rho \dot{v}$, связанного с работой расширения, относятся к работе вязких сил. Таким об-

разом, из (3.55) можно видеть, что в классическом эксперименте Джоуля с вращающимися лопастями макроскопическая кинетическая энергия масс, вращающих лопасти, превращается через работу вязких сил в кинетическую энергию молекул жидкости, т. е. во внутреннюю энергию.

§ 3. Уравнения баланса энтропии и производство энтропии

С помощью приведенных выше уравнений баланса можно определить уравнения баланса энтропии, играющие в неравновесной термодинамике центральную роль. Определим конкретную форму уравнения баланса энтропии (3.16) для достаточно общей модели многокомпонентной гидротермодинамической системы. Подставим \dot{u} из (3.37) в уравнение Гиббса (3.19) и одновременно исключим из него \dot{c}_k с помощью уравнения баланса компонентов (2.46); это дает

$$\rho \dot{s} + \frac{\nabla \cdot \mathbf{J}_q}{T} - \sum_{k=1}^K \frac{\mu_k}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_k = - \frac{\sum_{j=1}^R \sum_{k=1}^K \mu_k v_{kj} J_j + \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k - \tilde{\mathbf{P}} : \nabla \mathbf{v} + 2\omega \cdot \mathbf{P}^{va}}{T}. \quad (3.57)$$

Уравнение (3.57) не соответствует уравнению субстанционального баланса энтропии типа (3.16). Если, однако, преобразовать дивергенцию с помощью соотношений

$$\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_q = \nabla \cdot \frac{\mathbf{J}_q}{T} - \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \quad (3.58)$$

и

$$\frac{\mu_k}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \nabla \cdot \frac{\mu_k \mathbf{J}_k}{T} - \mathbf{J}_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad (3.59)$$

а затем записать подробно два последних члена в (3.57) в соответствии с выражением (3.54) для плотности источника σ_u , то получим уравнение субстанционального

баланса энтропии

$$\rho \dot{s} + \nabla \cdot \frac{\sum_{k=1}^K \mu_k \mathbf{J}_k}{T} = \frac{\sum_{j=1}^R J_j A_j^* + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q^* + \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k^* + p^v X_v^* + {}^0 \mathbf{P}^{vs} : \mathbf{X}_v^{s*} + \mathbf{P}^{va} \cdot \mathbf{X}_v^{a*}}{T}. \quad (3.60)$$

Здесь величины A_j^* , \mathbf{X}_q^* , \mathbf{X}_k^* , X_v^* , \mathbf{X}_v^{s*} , \mathbf{X}_v^{a*} представляют собой так называемые термодинамические силы. По определению, они имеют следующий смысл.

Химическое сродство для j -й реакции

$$A_j^* \equiv - \sum_{k=1}^K \mu_k v_{kj} \quad (j = 1, 2, \dots, R) \quad (3.61)$$

является скалярной термодинамической силой, сопряженной со скаляром J_j — скоростью j -й химической реакции.

Полярный вектор

$$\mathbf{X}_q^* \equiv - \frac{\nabla T}{T} = - \nabla \ln T \quad (3.62)$$

представляет собой термодинамическую силу, обусловливающую явление теплопроводности¹⁾ и сопряженную с полярным вектором плотности потока тепла \mathbf{J}_q . Иногда эту силу обозначают \mathbf{X}_u^* [4], исходя из общего определения плотности потока тепла (3.38).

Термодинамические силы диффузии, включающие в себя также произвольные внешние силы \mathbf{F}_k , записываются следующим образом:

$$\mathbf{X}_k^* \equiv \mathbf{F}_k - T \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \quad (k = 1, 2, \dots, K); \quad (3.63)$$

эти силы сопряжены с плотностью потока диффузии \mathbf{J}_k .

Скалярная сила вязкости

$$X_v^* \equiv - \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (3.64)$$

¹⁾ Скорее, энтропопроводности, поскольку (3.57) — (3.60) определяют поток энтропии. — Прим. ред.

сопряжена с вязким давлением p^v как со скалярным потоком импульса, который обусловливает явления, связанные с объемной вязкостью сжимаемых жидкостей.

Тензорная сила вязкости

$$\overset{0}{X}_v^{s*} = -(\overset{0}{\nabla} \mathbf{v})^s, \quad (3.65)$$

сопряженная с симметрической частью тензора вязкого давления второго ранга $\overset{0}{P}^{vs}$ со следом, равным нулю, вызывает явления вязкого сдвига.

Наконец, аксиальный вектор

$$X_v^{a*} = -(\nabla \times \mathbf{v} - 2\omega) \quad (3.66)$$

сопряжен с аксиальным вектором \mathbf{P}^{va} , образованным антисимметрической частью тензора вязкого давления, который представляет собой термодинамическую силу, вызывающую необратимый процесс, по крайней мере в любой жидкой системе, где не выполняется закон сохранения момента количества движения.

Сравнивая (3.60) с общим уравнением баланса (3.16), можно видеть, что субстанциональная плотность потока энтропии равна

$$J_s = \frac{J_q - \sum_{k=1}^K \mu_k J_k}{T}, \quad (3.67)$$

а умноженное на T производство энтропии σ , или так называемое рассеяние энергии, определяется как

$$T\sigma = \sum_{i=1}^R J_i A_i^* + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q^* + \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k^* + \\ + p^v X_v^* + \overset{0}{\mathbf{P}}^{vs} : \overset{0}{X}_v^{s*} + \mathbf{P}^{va} \cdot \mathbf{X}_v^{a*}. \quad (3.68)$$

Такое количество энергии рассеивается в единице объема в единицу времени в многокомпонентных реагирующих неизотермических вязких гидротермодинамических системах, если в них происходят неравновесные процессы, о которых шла речь. С другой стороны, эта энергия была уже обнаружена в более простых частных случаях;

Клаузиус (см. [5]) назвал ее *некомпенсированным теплом*. Согласно неравенствам (3.11) и (3.14б), выражающим второй закон для неравновесных превращений, рассеяние энергии $T\sigma$ и соответственно производство энтропии

$$\begin{aligned} \sigma = \sum_{j=1}^R J_j \frac{A_j^*}{T} + \mathbf{J}_q \cdot \frac{\mathbf{X}_q^*}{T} + \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \frac{\mathbf{X}_k^*}{T} + \\ + p^v \frac{X_v^*}{T} + {}^0 \mathbf{P}^{vs} : \frac{{}^0 \mathbf{X}_v^{s*}}{T} + \mathbf{P}^{va} \cdot \frac{\mathbf{X}_v^{a*}}{T} \geqslant 0 \quad (3.69) \end{aligned}$$

должны быть положительно определенными величинами.

Остановимся теперь на важной проблеме представления. Рассеяние энергии $T\sigma$ есть положительно определенная величина, которая является локальной мерой неравновесности и определяется адекватным набором

термодинамических потоков J_j , \mathbf{J}_q , \mathbf{J}_k , p^v , ${}^0 \mathbf{P}^{vs}$, \mathbf{P}^{va} и соответствующих сил (3.61)–(3.66) согласно билинейной форме (3.68). Термодинамические силы (3.61)–(3.66) непосредственно определяют рассеяние энергии $T\sigma$. Таким образом, если мы намереваемся непосредственно определить выражение для производства энтропии, то целесообразно ввести новые величины — термодинамические силы:

$$A_j \equiv \frac{A_j^*}{T} = - \sum_{k=1}^K \frac{\mu_k}{T} v_{kj} \quad (j = 1, 2, \dots, R), \quad (3.70)$$

$$\mathbf{X}_q \equiv \frac{\mathbf{X}_q^*}{T} = - \frac{1}{T^2} \nabla T = \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \quad (3.71)$$

$$\mathbf{X}_k \equiv \frac{\mathbf{X}_k^*}{T} = \frac{\mathbf{F}_k}{T} - \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad (3.72)$$

$$X_v \equiv \frac{X_v^*}{T} = - \frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (3.73)$$

$${}^0 \mathbf{X}_v^s \equiv \frac{{}^0 \mathbf{X}_v^{s*}}{T} = - \frac{1}{T} {}^0 (\nabla \mathbf{v})^s, \quad (3.74)$$

$$\mathbf{X}_v^a \equiv \frac{\mathbf{X}_v^{a*}}{T} = - \frac{1}{T} (\nabla \times \mathbf{v} - 2\omega), \quad (3.75)$$

с помощью которых производство энтропии можно представить в виде

$$\begin{aligned}\sigma = \sum_{j=1}^R J_j A_j + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k + p^v X_v + \\ + \overset{0}{\mathbf{P}}^{vs} : \overset{0}{\mathbf{X}}_v + \overset{0}{\mathbf{P}}^{va} \cdot \overset{0}{X}_v \geqslant 0. \quad (3.76)\end{aligned}$$

В дальнейшем силы, обозначенные звездочкой, мы будем называть термодинамическими силами, относящимися к рассеянию энергии $T\sigma$. Поэтому если мы используем их в наших расчетах и непосредственно определяем рассеяние энергии, то можно сказать, что мы работаем в *энергетическом представлении*. Если же мы стремимся непосредственно определить σ , пользуясь силами (3.70) — (3.75), то можно сказать, что мы работаем в *энтропийном представлении*¹⁾. Оба представления имеют свои преимущества и недостатки при решении различных вопросов. Очевидно, что эти представления можно преобразовать друг в друга с помощью формул (3.70) — (3.75). Поэтому до тех пор, пока нас не вынуждают особых обстоятельства, мы ограничимся анализом одного представления. В дальнейшем мы остановим свой выбор на *энтропийном представлении* (3.76).

Согласно (3.76), производство энтропии включает в себя четыре члена, соответствующих источникам, относящимся к неравновесным процессам, имеющим существенно различную физическую природу. Эти источники определяются билинейными формами от плотностей и сил, имеющих различные тензорные ранги. Так, источник энтропии, обусловленный химическими реакциями, определяется как сумма билинейных форм скаляров J_j и A_j :

$$\sigma_c \equiv \sum_{j=1}^R J_j A_j. \quad (3.77)$$

¹⁾ В полезности этих новых названий для различных представлений мы убедимся в гл. V и VI.

Производство энтропии, относящееся к теплопроводности, определяется произведением полярных векторов \mathbf{J}_q и \mathbf{X}_q :

$$\sigma_q \equiv \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q. \quad (3.78)$$

Точно так же производство энтропии, обусловленное диффузией, есть сумма скалярных произведений полярных векторов \mathbf{J}_k и \mathbf{X}_k , т. е.

$$\sigma_d \equiv \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k. \quad (3.79)$$

Наконец, производство энтропии, обусловленное вязкими явлениями

$$\sigma_v \equiv p^v X_v + \overset{0}{\mathbf{P}}^{vs} : \overset{0}{\mathbf{X}}_v^s + \overset{0}{\mathbf{P}}^{va} \cdot \mathbf{X}_v^a, \quad (3.80)$$

определяется билинейной формой от плотностей потока импульса и соответствующих термодинамических сил, относящихся к явлениям объемной вязкости, сдвиговой вязкости и вязкости внутреннего вращения. Выражение для полного производства энтропии (3.76) справедливо в случае, когда одновременно происходят четыре вышеупомянутых процесса. Его можно получить как сумму значений производства энтропии в каждом из этих процессов. Следовательно, в общем случае σ можно рассматривать как билинейную форму от f независимых скалярных потоков J_i и скалярных сил X_i , т. е.

$$\sigma = \sum_{i=1}^f J_i X_i. \quad (3.81)$$

На первый взгляд кажется, что в рассматриваемое выражение (3.81) для производства энтропии дают вклад $f = R + 3 + 3K + 1 + 5 + 3$ независимых компонентов скалярных потоков и сил. Однако это не так, поскольку диффузионные плотности потока \mathbf{J}_k должны удовлетворять локальному дополнительному условию (1.43), с помощью которого можно исключить из (3.79) плотность потока любого компонента, например \mathbf{J}_K . Следовательно, выражая производство энтропии, обусловленное диффу-

зией, через независимые плотности потока и силы, получаем

$$\sigma_d \equiv \sum_{k=1}^{K-1} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}'_k, \quad (3.82)$$

где

$$\mathbf{X}'_k \equiv \frac{\mathbf{F}_k - \mathbf{F}_K}{T} - \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_K}{T} \right) \quad (k = 1, 2, \dots, K-1) \quad (3.83)$$

— диффузионные силы, сопряженные с независимыми плотностями потоков. Соотношение (3.82) показывает, что количество билинейных форм, образованных из декартовых компонент независимых потоков и сил, в соответствии с (1.43) уменьшается до $f = R+3 + 3(K-1) + 1 + 5 + 3$.

§ 4. Линейные кинематические конститутивные уравнения

При термодинамическом равновесии производство энтропии σ равно нулю, и, таким образом, независимые компоненты скалярных сил и сопряженные с ними компоненты скалярных потоков одновременно также обращаются в нуль. Это условие, а также наиболее общая связь между независимыми потоками и силами выражаются в линейном приближении с помощью линейных кинематических конститутивных уравнений (законов) Онсагера:

$$J_i = \sum_{k=1}^f L_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (3.84)$$

Здесь скаляры J_i и X_k обозначают независимые скалярные термодинамические потоки и силы, а в случае векторных и тензорных процессов — все декартовы компоненты соответствующих тензорных и векторных величин, входящих в билинейные выражения для производства энтропии (3.76).

В дальнейшем мы будем часто называть «потоками» скалярные потоки, а в векторном и тензорном случае — плотности потоков их скалярных компонент. В выражении (3.76), которое справедливо для многокомпонентных

и реагирующих гидротермодинамических систем, число скалярных компонент независимых потоков и сил равно $f = R + 3 + 3(K - 1) + 1 + 5 + 3$; следовательно, прямоугольная матрица коэффициентов проводимости содержит $f^2 = R^2 + 9K^2 + 6KR + 18R + 54K + 81$ скалярных элементов. Коэффициенты Онсагера L_{ik} , разумеется, являются функциями локальных параметров состояния: температуры, давления, химических потенциалов, зависящих от концентраций, или, возможно, напряженности магнитного поля и т. п. Однако в линейной теории коэффициенты считаются не зависящими от потоков и сил, входящих в конститтивные линейные уравнения (3.84), т. е. от градиентов параметров локального состояния.

Мы утверждаем, что предыдущее справедливо также для потоков и сил (3.68), но в этом случае необходимо использовать линейные конститтивные уравнения

$$J_i = \sum_{k=1}^f L_{ik}^* X_k^* \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (3.85)$$

относящиеся к энергетическому представлению. Коэффициенты Онсагера в линейных уравнениях (3.84), соответствующих энтропийному представлению, и в уравнениях (3.85), соответствующих, согласно (3.70) — (3.75), энергетическому представлению, относящемуся к силам, должны быть связаны соотношениями

$$L_{ik} = T L_{ik}^* \quad (i, k = 1, 2, \dots, f), \quad (3.86)$$

поскольку потоки в обоих представлениях идентичны. Теперь приведем конкретную форму линейных кинематических конститтивных уравнений (3.84) для систем, обладающих совершенно произвольными анизотропными свойствами, а в дальнейшем и для случая изотропных тел.

а. Анизотропный случай. Большая часть гидротермодинамических систем изотропна, однако иногда при решении общих задач, а также при рассмотрении определенной категории систем (например, ионизованной газо-

вой плазмы в магнитных полях) необходимо знать конкретные формы основных линейных кинематических уравнений для случая произвольных анизотропных систем. Используя соотношения (3.82) и (3.83), приведем окончательный вид выражения для производства энтропии

$$\begin{aligned} \sigma = & \sum_{j=1}^R J_j A_j + p^v X_v + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \\ & + \sum_{k=1}^{K-1} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}'_k + \mathbf{P}^{va} \cdot \mathbf{X}_v^a + \overset{0}{\mathbf{P}}^{vs} : \overset{0}{\mathbf{X}}_v^s \geqslant 0, \quad (3.87) \end{aligned}$$

которое содержит только независимые параметры. В этом выражении члены, описывающие производство энтропии для отдельных необратимых процессов, расположены так, что ранг входящих в них тензоров потоков и сил возрастает слева направо. Учитывая ранг тензоров потоков и сил, а также их полярный и аксиальный характер и принимая во внимание взаимодействие всех декартовых компонент независимых потоков и сил, выраженное при описании перекрестных эффектов коэффициентами со смешанными индексами, получаем следующую схему основных линейных уравнений (3.84):

$$\begin{aligned} J_j = & \sum_{r=1}^R \overset{(ss)}{L}_{jr}^{cc} A_r + \overset{(ss)}{L}_j^{cv} X_v + \overset{(sv)}{L}_j^{cq} \cdot \mathbf{X}_q + \\ & + \sum_{k=1}^{K-1} \overset{(sv)}{L}_{jk}^{cd} \cdot \mathbf{X}'_k + \overset{(sa)}{L}_j^{cv} \cdot \mathbf{X}_v^a + \overset{(st)}{L}_j^{cv} : \overset{0}{\mathbf{X}}_v^s \quad (j = 1, 2, \dots, R), \\ p^v = & \sum_{r=1}^R \overset{(ss)}{L}_{vr}^{vc} A_r + \overset{(ss)}{L}^{vv} X_v + \overset{(sv)}{L}^{vq} \cdot \mathbf{X}_q + \\ & + \sum_{k=1}^{K-1} \overset{(sv)}{L}_k^{vd} \cdot \mathbf{X}'_k + \overset{(sa)}{L}^{vv} \cdot \mathbf{X}_v^a + \overset{(st)}{L}^{vv} : \overset{0}{\mathbf{X}}_v^s, \\ \mathbf{J}_q = & \mathbf{L} \sum_{r=1}^R \overset{(vs)}{L}_r^{qc} A_r + \overset{(vs)}{L}^{qv} X_v + \overset{(vv)}{L}^{qq} \cdot \mathbf{X}_q + \\ & + \sum_{k=1}^{K-1} \overset{(vv)}{L}_k^{qd} \cdot \mathbf{X}'_k + \overset{(va)}{L}^{qv} \cdot \mathbf{X}_v^a + \overset{(vt)}{L}^{qv} : \overset{0}{\mathbf{X}}_v^s, \quad (3.88) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J_t &= \sum_{r=1}^R \overset{(vs)}{\mathbf{L}_{tr}^{dc}} A_r + \overset{(vs)}{\mathbf{L}_t^{dv}} X_v + \overset{(vv)}{\mathbf{L}_t^{dq}} \cdot X_q + \\
 &+ \sum_{k=1}^{K-1} \overset{(vv)}{\mathbf{L}_{tk}^{dd}} \cdot X'_k + \overset{(va)}{\mathbf{L}_t^{dv}} \cdot X_v^a + \overset{(vt)}{\mathbf{L}_t^{dv}} : \overset{0}{\mathbf{X}_v^s} \quad (i = 1, 2, \dots, K-1), \\
 \mathbf{P}^{va} &= \sum_{r=1}^R \overset{(as)}{\mathbf{L}_r^{vc}} A_r + \overset{(as)}{\mathbf{L}^{vv}} X_v + \overset{(av)}{\mathbf{L}^{vq}} \cdot X_q + \\
 &+ \sum_{k=1}^{K-1} \overset{(av)}{\mathbf{L}_k^{vd}} \cdot X'_k + \overset{(aa)}{\mathbf{L}^{vv}} \cdot X_v^a + \overset{(at)}{\mathbf{L}^{vv}} : \overset{0}{\mathbf{X}_v^s}, \\
 \overset{0}{\mathbf{P}^{vs}} &= \sum_{r=1}^R \overset{(ts)}{\mathbf{L}_r^{vc}} A_r + \overset{(ts)}{\mathbf{L}^{vv}} X_v + \overset{(tv)}{\mathbf{L}^{vq}} \cdot X_q + \\
 &+ \sum_{k=1}^{K-1} \overset{(tv)}{\mathbf{L}_k^{vd}} \cdot X'_k + \overset{(ta)}{\mathbf{L}^{vv}} \cdot X_v^a + \overset{(tt)}{\mathbf{L}^{vv}} : \overset{0}{\mathbf{X}_v^s}. \tag{3.88}
 \end{aligned}$$

В этой тензорной форме линейных кинематических уравнений верхний (заключенный в скобки) индекс тензора проводимости обозначает тип тензора парных сопряженных потоков и сил, а боковой индекс (не заключенный в скобки) указывает физический смысл этого сопряжения. Например, тензор удельной проводимости $\overset{(sv)}{\mathbf{L}^{vq}}$ описывает перекрестный эффект теплопроводности (q) и плотности вязкого потока (v), т. е. сопрягает скалярные и векторные процессы в соответствии с заключенной в скобки парой индексов (sv). Следовательно, в общем случае верхние индексы (ss), (sa), (ta), (tt), ... обозначают тип пары: скаляр — скаляр, скаляр — аксиальный вектор, симметрический тензор со следом, равным нулю, — аксиальный вектор и т. д. Нижние индексы j и r , так же как и раньше, относятся к химическим реакциям, а индексы i и k — к компонентам.

Ранг тензоров коэффициентов линейной удельной проводимости и их полярный или аксиальный характер указаны в следующей таблице:

Ранг тензора	Полярные векторы	Аксиальные векторы
0 (скаляр)	$(ss) L_{jr}^{cc}, L_j^{cv}, L_r^{vc}, L^{vv}$	
1 (вектор)	$(sv) L_j^{cq}, L^{vq}, L_{jk}^{cd}, L_k^{vd}, L_r^{qc}, L_{ir}^{dc}, L_i^{qv}, L_i^{dv}$	$(sa) L_j^{cv}, L^{vv}, L_r^{vc}, L^{vv}$
2 (тензор)	$(vv) L_k^{qd}, L_i^{dq}, L_{ik}^{dd}, L_j^{cv}, L^{vv}, L_r^{vc}, L^{vv}, L^{vv}$	$(va) L_i^{qv}, L_i^{dv}, L^{vd}, L_k^{vd}$
3 (тензор)	$(vt) L_i^{qv}, L_i^{dv}, L^{vq}, L_k^{vd}$	$(at) L^{vv}, L^{vv}$
4 (тензор)	$(tt) L^{vv}$	

б. Принцип Кюри. Основное содержание принципа Кюри состоит в следующем: благодаря возможной пространственной симметрии в анизотропных системах число коэффициентов в линейных уравнениях уменьшается таким образом, что не все декартовы компоненты потоков зависят от компонент сил [41]. Этот принцип особенно важен в случае изотропных систем; теорема, которая может быть сформулирована для этого случая, и есть так называемый принцип Кюри. Как показали де Гроот и Мазур [3], в изотропных системах декартовы компоненты термодинамических сил различного тензорного ранга и вида преобразуются при вращении и инверсии таким образом, что сохраняются только связи между потоками и силами одинакового тензорного ранга. Иначе это можно выразить следующим образом: при применении линейных законов к изотропным системам все тензоры превращаются в скаляры, умноженные на единичный тензор δ , т. е.

$$L = L\delta, \quad (3.89)$$

где L — соответствующий скаляр. Итак, для изотропных систем принцип Кюри может быть сформулирован

следующим образом: в изотропных системах явления, которые описываются термодинамическими силами и потоками различного тензорного ранга и вида (по крайней мере в случае взаимодействий, которые описываются с помощью конститутивных линейных уравнений), не влияют друг на друга.

в. Изотропный случай. Последовательное применение принципа Кюри к линейным кинематическим уравнениям (3.88) приводит к выводу, что для изотропного континуума следует использовать линейные конститутивные уравнения:

$$J_j = \sum_{r=1}^R L_{jr} A_r + L_j^{cv} X_v \quad (j = 1, 2, \dots, R), \quad (3.90)$$

$$p^v = \sum_{r=1}^R L_r^{vc} A_r + \overset{(ss)}{L} X_v, \quad (3.91)$$

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \mathbf{X}_q + \sum_{k=1}^{K-1} L_{qk} \mathbf{X}'_k, \quad (3.92)$$

$$\mathbf{J}_i = L_{iq} \mathbf{X}_q + \sum_{k=1}^{K-1} L_{ik} \mathbf{X}'_k \quad (i = 1, 2, \dots, K-1), \quad (3.93)$$

$$\mathbf{P}^{va} = \overset{(aa)}{L} \mathbf{X}_v^a, \quad (3.94)$$

$$\overset{0}{\mathbf{P}}{}^{vs} = \overset{(tt)}{L} \mathbf{X}_v^s. \quad (3.95)$$

Они уже содержат только скалярные коэффициенты. Здесь у всех коэффициентов, которые без сомнения можно выделить, боковые индексы, показывающие физическую природу коэффициентов, опущены [за исключением индексов (qq) , относящихся к теплопроводности, которые поставлены внизу]. Точно так же из-за скалярного характера коэффициентов верхние (заключенные в скобки) индексы, указывающие на тензорный характер, опущены везде, за исключением коэффициентов L , L и $\overset{(ss)}{L}$ в вязкостных законах.

Конститутивные линейные уравнения (3.90)–(3.95), относящиеся к изотропному случаю, показывают, что в

изотропном континууме взаимодействия происходят лишь между неравновесными процессами одинакового вида и тензорного ранга. Хотя смысл коэффициентов, приведенных в (3.90) — (3.95), очевиден, особенно если принять во внимание конкретный вид сил, определенный в (3.70) — (3.75), необходимо обсудить значение коэффициентов L_{qq} и $L^{(ss)}_{(aa)}$, $L^{(tt)}$, относящихся к чистой теплопроводности и вязким явлениям. Поскольку, согласно закону Фурье для теплопроводности

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \nabla T, \quad (3.96)$$

где λ — коэффициент теплопроводности, сравнение (3.92) и (3.96) показывает, что коэффициент Онсагера L_{qq} в энтропийном представлении связан с обычным коэффициентом теплопроводности соотношением

$$L_{qq} = T^2 \lambda. \quad (3.97)$$

Подобно этому, сравнение ньютоновских линейных законов для вязких явлений с основными линейными уравнениями Онсагера (3.91), (3.94) и (3.95) для вязкости приводит к следующим тождествам:

$$L^{(ss)}_{(aa)} = T \eta_v, \quad L^{(tt)} = 2T \eta, \quad L^{(aa)} = T \eta_r, \quad (3.98)$$

где η_v , η и η_r — соответственно коэффициенты объемной, сдвиговой вязкости и вращательной вязкости. Если вместо (3.90) — (3.95) использовать конститутивные линейные кинематические уравнения в энергетическом представлении (3.85), то в соответствии с (3.86) необходимо разделить коэффициенты Онсагера L_{qq} и т. п., полученные в энтропийном представлении, на T . Так, например,

$$L_{qq}^* = T^{-1} L_{qq} = T \lambda \quad (3.99)$$

является коэффициентом Онсагера для чистой теплопроводности в энергетическом представлении.

Вытекающие из принципа Кюри линейные уравнения, приведенные к виду (3.90) — (3.95), ведут к дальнейшим важным следствиям. Действительно, согласно принципу Кюри, связь между термодинамическими силами и потоками различного тензорного ранга и вида в изотропном

случае отсутствует. Следовательно, выражение (3.87) для производства энтропии можно разбить на четыре части разного характера, каждая из которых, согласно второму закону, должна быть положительно определенной величиной. Поэтому если рассмотреть четыре величины, а именно производство энтропии, вызванное

а) скалярными силами и потоками

$$\sigma^{(s)} = \sum_{j=1}^R J_j A_j + p^v X_v \geq 0, \quad (3.100)$$

б) потоками и силами, имеющими вид полярных векторов,

$$\sigma^{(v)} = \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \sum_{k=1}^{K-1} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}'_k \geq 0, \quad (3.101)$$

в) потоками и силами, имеющими вид аксиальных векторов,

$$\sigma^{(a)} = \mathbf{P}^{va} \cdot \mathbf{X}_v^a \geq 0, \quad (3.102)$$

и, наконец, г) производство вязкой энтропии, определяемое симметрическими тензорами со следом, равным нулю,

$$\sigma^{(t)} = \overset{0}{\mathbf{P}}^{vs} : \overset{0}{\mathbf{X}}_v^s \geq 0, \quad (3.103)$$

то каждая из них в отдельности должна быть положительно определенной величиной. Другими словами, согласно второму закону и одновременно в соответствии с принципом Кюри, необходимо, чтобы выполнялось не только условие

$$\sigma = \sigma^{(s)} + \sigma^{(v)} + \sigma^{(a)} + \sigma^{(t)} \geq 0, \quad (3.104)$$

но и чтобы для всех процессов, не взаимодействующих друг с другом, производство энтропии было положительно определенной величиной.

Разъясним сказанное с помощью важного примера из химической кинетики. Пусть производство энтропии σ_c описывается выражением (3.100) без члена, учитывавшего вязкость, которым в реальных случаях можно пренебречь. Если в системе происходит лишь одна хими-

ческая реакция, то сродство и скорость реакции должны иметь одинаковый знак, поскольку величина

$$\sigma_c = JA \geq 0, \quad (3.105)$$

согласно второму закону, должна быть положительно определенной.

Иная ситуация возникает в том случае, когда в системе одновременно протекает несколько реакций. Здесь условие

$$\sigma_c = \sum_{j=1}^R J_j A_j \geq 0 \quad (3.106)$$

может выполняться, несмотря на то, что для некоторой части одновременно протекающих реакций справедливо, например, соотношение

$$\overset{(1)}{\sigma_c} = \sum_{j=1}^r J_j A_j \leq 0. \quad (3.107)$$

Это возможно в том случае, когда в то же самое время для другой группы производство энтропии

$$\overset{(2)}{\sigma_c} = \sum_{j=r+1}^R J_j A_j \geq 0 \quad (3.108)$$

имеет такую положительную величину, что производство энтропии σ_c во всей реагирующей системе является положительно определенной величиной в соответствии с (3.106). Это, однако, возможно лишь при выполнении условия

$$\overset{(2)}{\sigma_c} \geq |\overset{(1)}{\sigma_c}|, \quad (3.109)$$

которое для случая двух одновременно протекающих реакций можно записать в виде

$$J_2 A_2 \geq |J_1 A_1|. \quad (3.110)$$

Указанное условие допускает, очевидно, следующие возможности:

$$J_1 A_1 \leq 0 \quad (3.111a)$$

и

$$J_2 A_2 \geq 0. \quad (3.111b)$$

Первая формула соответствует случаю, когда реакция протекает в направлении, противоположном средству. Поскольку полное производство энтропии должно быть положительно определено величиной, этот случай возможен только тогда, когда производство энтропии во второй из одновременно протекающих реакций покрывает уменьшение энтропии при реакции, происходящей в направлении, противоположном средству.

Все сказанное относительно химических реакций можно, внеся соответствующие изменения, обобщить также и на другие необратимые процессы. Так, например, если в системе одновременно происходят перенос тепла и диффузия, то, согласно второму закону, должно выполняться соотношение (3.101). Конечно, может оказаться, что направление потока тепла совпадает с направлением возрастания градиента температур, если связанное с этим процессом уменьшение энтропии возмещается возрастанием энтропии, вызванным диффузией. Хотя эти и другие подобные случаи имеют большое значение для теории и практики, мы вынуждены отказаться от их дальнейшего исследования. В любом случае, когда классифицирован тензорный ранг и вид необратимых процессов, принцип Кюри облегчает применение второго закона, позволяя более детально рассмотреть отдельные процессы при соблюдении общего условия о положительной определенности производства энтропии для всего процесса в целом.

§ 5. Соотношения взаимности

С помощью принципа Кюри можно, используя пространственную симметрию системы, уменьшить число независимых коэффициентов в основных линейных уравнениях. Соотношения взаимности Онсагера — Казимира, которые следуют из инвариантности как классических, так и квантовомеханических уравнений движения отдельных частиц относительно обращения времени, приводят к дальнейшему уменьшению количества коэффициентов в линейных законах. Соотношения, о которых идет речь, впервые были получены Онсагером [27] для

случая так называемых переменных « α »-типа, т. е. таких переменных, которые являются четными функциями скоростей молекул. Позднее Казимир [42] модифицировал соотношения взаимности и установил их справедливость также для так называемых « β »-параметров, т. е. параметров, являющихся нечетными функциями скоростей частиц. Общая форма соотношений Онсагера — Казимира, включающая оба случая (в скалярной форме и в случае равенства нулю магнитного поля и угловых скоростей), имеет вид

$$L_{ik} = \varepsilon_i \varepsilon_k L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, f), \quad (3.112)$$

где f — количество независимых скалярных потоков и сил, входящих в конститутивные линейные кинематические уравнения. Здесь $\varepsilon_i = \varepsilon_k = 1$, если коэффициенты L_{ik} относятся к перекрестным эффектам, которые можно описать или только α -параметрами, или только β -параметрами, тогда как в «смещанных» случае $\varepsilon_i = 1$ и $\varepsilon_k = -1$. Таким образом, поскольку

$$\varepsilon_i \varepsilon_k = \begin{cases} 1 & \text{Онсагер,} \\ -1 & \text{Казимир,} \end{cases}$$

мы говорим соответственно о симметричных соотношениях взаимности Онсагера и антисимметричных соотношениях взаимности Казимира. В предположении, что среди f независимых параметров число α -параметров равно $1, 2, \dots, m$, а число β -параметров равно $m+1, \dots, f$, соотношения взаимности Онсагера и Казимира (для случая, когда магнитное поле и угловая скорость равны нулю) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \text{Онсагер } L_{ik} &= L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, m), \\ \text{Казимир } L_{iv} &= -L_{vi} \quad (i = 1, 2, \dots, m; \\ &\quad v = m+1, \dots, f), \quad (3.113) \\ \text{Онсагер } L_{\lambda v} &= L_{v\lambda} \quad (\lambda, v = m+1, \dots, f). \end{aligned}$$

Здесь мы не имеем возможности доказать справедливость этих соотношений. Однако следует отметить, что их справедливость связана с гипотезой микроскопической обратимости, которая обычно обосновывается при помощи флуктуационной теории (см., например, [3, 4], а также оригинальные работы [27, 42]). Следовательно, справедливость соотношений взаимности основана, по крайней мере на сегодняшний день, на гипотезах, базирующихся на механике, которая в сущности чужда термодинамике. С другой стороны, очевидно также, что доказательства с помощью теории флуктуаций, использующие математический аппарат теории стохастических процессов, нельзя рассматривать как строго статистические, по крайней мере в точном гиббсовском смысле¹⁾. Поэтому в феноменологической термодинамике, если мы хотим оставаться верными духу этой теории, соотношения взаимности следует рассматривать или как экспериментально подтвержденные аксиомы, или попытаться дать их непосредственный феноменологический вывод. Хотя в последние годы делалось много попыток в таком направлении [36, 43—46], необходимы дальнейшие исследования. Действительно, абсолютно справедливо мнение Труслелла [47]: «Если соотношения взаимности верны, то должна существовать и возможность их чисто феноменологического вывода».

С помощью общих соотношений взаимности (3.113) можно сразу же получить для конкретных случаев соотношения взаимности для коэффициентов конститутивных линейных уравнений, содержащих независимые потоки и силы.

а. Анизотропный случай. Поскольку силы и потоки в линейных уравнениях (3.88) независимы, можно непосредственно записать соответствующие соотношения взаимности. Однако следует учесть, что в (3.88) вязкие силы X_v , X_v^a и X_v^s являются переменными β -типа, поскольку скорость v — типичный β -параметр. Поэтому если мы будем рассматривать систему коэффициентов (3.88) как гиперматрицу, то все ее диагональные блоки

¹⁾ Необходимо отметить недавние успешные исследования, проведенные Я. П. Терлецким и его соавторами, которые показали, что точные теоремы для флуктуаций и корреляций могут быть получены общими методами статистической механики, т. е. точным методом Гиббса [87—92].

симметричны:

$$\begin{aligned}
 & \stackrel{(ss)}{L}_{rj}^{cc} = \stackrel{(ss)}{L}_{jr}^{cc} \quad (r, j=1, 2, \dots, R) \quad \left\{ \frac{1}{2} R (R-1) \right\}, \\
 & \stackrel{(vv)}{L}_{qq}^{qq} = \stackrel{(\tilde{v}\tilde{v})}{L}_{qq}^{qq}, \quad \{3\}, \\
 & \stackrel{(vv)}{L}_{ik}^{dd} = \stackrel{(\tilde{v}\tilde{v})}{L}_{ki}^{dd} \quad (i, k=1, 2, \dots, K-1) \quad \left\{ \frac{3(K-1)(3(K-1)-1)}{2} \right\}, \quad (3.114) \\
 & \stackrel{(aa)}{L}_{vv}^{vv} = \stackrel{(\tilde{a}\tilde{a})}{L}_{vv}^{vv}, \quad \{3\}, \\
 & \stackrel{(tt)}{L}_v^{vv} = \stackrel{(\tilde{t}\tilde{t})}{L}_{vv}^{vv}, \quad \{10\}.
 \end{aligned}$$

Здесь транспонированные относительно пространственных координат тензоры отмечены значком «тильда», а в фигурных скобках справа указано число соотношений взаимности, относящихся к скалярным коэффициентам. В этом же смысле блоки, лежащие вне главной диагонали и состоящие из скалярных элементов тензоров различного ранга, транспонированы:

$$\begin{aligned}
 & \stackrel{(vs)}{L}_j^{qc} = \stackrel{(sv)}{L}_j^{cq} \quad (j=1, 2, \dots, R) \quad \{3R\}, \\
 & \stackrel{(vs)}{L}_{ij}^{dc} = \stackrel{(sv)}{L}_{ji}^{cd} \quad (j=1, 2, \dots, R; i=1, 2, \dots, K-1) \quad \{3R(K-1)\}, \\
 & \stackrel{(vv)}{L}_i^{dq} = \stackrel{(\tilde{v}\tilde{v})}{L}_i^{qd} \quad (i=1, 2, \dots, K-1) \quad \{9(K-1)\}, \quad (3.115) \\
 & \stackrel{(as)}{L}_{vv}^{vv} = \stackrel{(sa)}{L}_{vv}^{vv} \quad \{3\}, \\
 & \stackrel{(ts)}{L}_{vv}^{vv} = \stackrel{(\tilde{s}\tilde{t})}{L}_{vv}^{vv} \quad \{5\}, \\
 & \stackrel{(ta)}{L}_{vv}^{vv} = \stackrel{(\tilde{a}\tilde{t})}{L}_{vv}^{vv} \quad \{15\}
 \end{aligned}$$

или отрицательно трансционированы относительно друг друга:

$$\begin{aligned}
 & \stackrel{(ss)}{L_j^{vc}} = -\stackrel{(ss)}{L_j^{cv}} \quad (j = 1, 2, \dots, R) \quad \{R\}, \\
 & \stackrel{(vs)}{L^{qv}} = -\stackrel{(sv)}{L^{vq}} \quad \{3\}, \\
 & \stackrel{(vs)}{L_i^{dv}} = -\stackrel{(sv)}{L_i^{vd}} \quad (i = 1, 2, \dots, K-1) \quad \{3(K-1)\}, \\
 & \stackrel{(as)}{L_j^{vc}} = -\stackrel{(sa)}{L_j^{cv}} \quad (j = 1, 2, \dots, R) \quad \{3R\}, \\
 & \stackrel{(ts)}{L_j^{vc}} = -\stackrel{(\tilde{s}\tilde{t})}{L_j^{cv}} \quad (j = 1, 2, \dots, R) \quad \{5R\}, \quad (3.116) \\
 & \stackrel{(av)}{L^{vq}} = -\stackrel{(\tilde{v}\tilde{a})}{L^{qv}} \quad \{9\}, \\
 & \stackrel{(tv)}{L^{vq}} = -\stackrel{(\tilde{v}\tilde{t})}{L^{qv}} \quad \{15\}, \\
 & \stackrel{(av)}{L_i^{vd}} = -\stackrel{(\tilde{v}\tilde{a})}{L_i^{dv}} \quad (i = 1, 2, \dots, K-1) \quad \{9(K-1)\}, \\
 & \stackrel{(tv)}{L_i^{vd}} = -\stackrel{(\tilde{v}\tilde{t})}{L_i^{dv}} \quad (i = 1, 2, \dots, K-1) \quad \{15(K-1)\}.
 \end{aligned}$$

Соотношения (3.114) и (3.115) являются соотношениями Онсагера, а (3.116) — соотношениями взаимности Казимира. Отметим, что в (3.114) два последних соотношения Онсагера, а в (3.115) три последних соотношения Онсагера являются явной формой последнего соотношения в общих соотношениях (3.113). Следовательно, они вытекают из соотношения, справедливого для связи между чистыми β -параметрами.

б. Изотропный случай. Применим теперь общие соотношения Онсагера — Казимира (3.113) к скалярным коэффициентам в конститутивных линейных уравнениях (3.90) — (3.95). Для этих скалярных коэффициентов

можно непосредственно записать

$$\begin{aligned} L_{jr} &= L_{rj} \quad (r, j = 1, 2, \dots, R), & \left\{ \frac{1}{2} R(R - 1) \right\}, \\ L_l^{vc} &= -L_j^{cv} \quad (j = 1, 2, \dots, R), & \{R\}, \\ L_{iq} &= L_{qi} \quad (i = 1, 2, \dots, K - 1), & \{K - 1\}, \\ L_{ik} &= L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, K - 1), & \left\{ \frac{1}{2}(K - 1)(K - 2) \right\}. \end{aligned} \tag{3.117}$$

Соотношения взаимности показывают, что коэффициенты, описывающие перекрестные эффекты между химическими реакциями и объемной вязкостью, удовлетворяют антисимметричным соотношениям Казимира, поскольку средства A_i являются силами α -типа, а вязкая сила $X_v = -\nabla \cdot v/T$ относится к β -типу. Очевидно, что эти соотношения взаимности можно непосредственно получить также, применяя принцип Юри к конститутивным линейным кинематическим уравнениям (3.88) с учетом соотношений взаимности (3.114)–(3.116).

Часть 2

Вариационные принципы

О ВАРИАЦИОННЫХ ПРИНЦИПАХ ВООБЩЕ

Как известно, в некоторых областях физики, где достигнута высокая степень точности, помимо генетических и индуктивных методов исследования все большее значение приобретают дедуктивные математические методы. Другими словами, конструктивные методы наряду с генетическим аксиоматическим методом используются при разработке теории и ее практическом применении, а также в преподавании. Кратко говоря, сущность конструктивного аксиоматического метода заключается в дедуктивном построении физической дисциплины, которое в основном осуществляется при помощи вариационного исчисления.

Вариационное исчисление является на редкость всеобъемлющим математическим методом. С его помощью можно разобраться в мельчайших деталях различных физических вопросов и вывести относящиеся к ним фундаментальные уравнения из вариационных принципов, выражающих точные физические законы. Поскольку благодаря вариационной технике стал возможен прогресс в некоторых областях физики, вариационное исчисление можно рассматривать как важный метод, имеющий также эвристическое значение. Если еще

учесть, что при постановке задачи в вариационной форме вместо дифференциальных уравнений, описывающих различные проблемы, мы отыскиваем решение с помощью прямых методов вариационного исчисления, то нет надобности дальше доказывать практические преимущества вариационного метода.

Наиболее характерные черты вариационных принципов состоят в следующем:

1. *Вариационный принцип всегда содержит положения, относящиеся к модели системы в целом.*

2. *Он относится к экстремуму скалярной функции, что априори обеспечивает инвариантность описания.*

3. *Он всегда включает в себя дифференциальные уравнения, представляющие собой фундаментальные уравнения исследуемой области науки вместе с граничными условиями, условиями перехода и условиями принуждения.*

В настоящей работе мы не можем останавливаться на основных свойствах вариационных принципов и на их исторической и гносеологической роли. (В связи с этим см. работы [48—50].)

ГЛАВА IV

Принцип наименьшего рассеяния энергии

Точно так же, как основные уравнения механики и электродинамики выводятся из известных вариационных принципов (принцип д'Аламбера, принцип наименьшего принуждения Гаусса, которые являются дифференциальными принципами) или из вариационных принципов, понимаемых в более узком смысле (принцип наименьшего действия Мопертье и в особенности принцип Гамильтона, которые являются интегральными принципами), основные уравнения термодинамики можно вывести из одного-единственного вариационного принципа. Этот принцип был впервые сформулирован Онсагером и назван *принципом наименьшего рассеяния энергии* [27]. Первая его формулировка относилась к частному случаю теплопроводности в анизотропной среде; обобщения удалось достичь только после того, как в 1953 г. Онсагер и Махлуп [51], затем в 1957 г. Тисса и Маннинг [52] распространяли принцип на случай адиабатически изолированных не непрерывных систем. То обстоятельство, что первоначально принцип был сформулирован для частных случаев, препятствовало его дальнейшей разработке и широкому практическому применению. Это видно хотя бы из того, что в большинстве монографий принцип наименьшего рассеяния энергии даже не упоминается [3, 8, 18, 22, 30, 32]; исключение составляет работа [4], которая, однако, тоже не отражает полностью содержания оригинальных работ.

Важные вопросы (даже если принять во внимание более ранние, но не опубликованные результаты [36]) были поставлены Оно [53] в 1961 г. К тому времени *принцип наименьшего производства энтропии*, установленный Пригожиным [54, 39, 22, 28], уже широко применялся, однако связь этого принципа с принципом Онсагера еще не была проанализирована. Оно был пер-

вым, кто попытался выяснить соотношение между принципом минимального производства энтропии и принципом наименьшего рассеяния энергии. Он находился в довольно трудном положении, поскольку известные к тому времени конкретные формулировки принципа Онсагера делали невозможным общий анализ. Основная особенность конкретных формулировок заключалась в том, что варьирование проводилось по потокам при условии постоянства сил, поэтому Оно был прав, считая, что различие между принципами Онсагера и Пригожина заключается в условиях вариации. Действительно, основная особенность принципа Пригожина состоит в том, что варьирование производится одновременно по потокам и силам. Выводы Оно вызвали живой интерес (Дьярмати [55—58], Киркальди [59]). Интересно, что альтернативное представление принципа Онсагера, в котором варьирование производится по потокам при условии постоянства сил, было уже известно раньше (Дьярмати [36]). Хотя окончательное выяснение характера связи между принципами Пригожина и Онсагера закончено лишь недавно [60], упомянутые выше исследования способствовали общему развитию принципа Онсагера и расширению области его применения, а также установлению нового интегрального принципа термодинамики.

В дальнейшем при изложении принципа наименьшего рассеяния энергии мы будем следовать работам [55—58]. Первоначальные формулировки Онсагера [27, 51], данные для частных случаев, выводятся из новых и более общих формулировок. Мы увидим, что общая формулировка принципа во всех отношениях соответствует духу теории поля. Поэтому уравнения теории поля уже содержатся в принципе наименьшего рассеяния энергии; таким образом, им можно пользоваться для исследования всех процессов, обсуждавшихся в предыдущих главах.

§ 1. Неравновесные потенциальные функции

Рассмотрим билинейное выражение для производства энтропии

$$\sigma(\mathbf{J}, \mathbf{X}) = \sum_{t=1}^f J_t X_t \geqslant 0, \quad (4.1)$$

где f — количество независимых скалярных потоков J_i и сил X_i . Поскольку производство энтропии можно всегда представить в виде суммы произведений соответствующего числа потоков и сопряженных с ними сил, соотношение (4.1) справедливо в самом общем случае независимо от того, даны или нет линейные соотношения, связывающие потоки и силы. В случае конститутивных линейных уравнений

$$J_i = \sum_{k=1}^f L_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (4.2)$$

используя соотношения взаимности Онсагера для коэффициентов

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, f), \quad (4.3)$$

величину σ также можно представить в виде однородного квадратичного выражения, содержащего термодинамические силы, т. е.

$$\sigma = \sum_{i, k=1}^f L_{ik} X_i X_k \geq 0. \quad (4.4)$$

В отличие от (4.1) это выражение основано уже на справедливости конститутивных линейных уравнений (4.2). Поскольку, согласно второму закону, производство энтропии σ должно быть положительно определенной величиной (по крайней мере для неравновесных процессов), все диагональные элементы симметрической матрицы $L_{ik} + L_{ki}$ положительны, а для недиагональных элементов должны выполняться следующие соотношения: $L_{ii} L_{kk} \geq 1/4 (L_{ik} + L_{ki})$.

Иногда используются альтернативные формы выражений (4.2) — (4.4), куда вместо коэффициентов проводимости L_{ik} входят коэффициенты сопротивления R_{ik} . Вводя матрицу сопротивлений R_{ik} , обратную матрице L_{ik} , получаем

$$\sum_{m=1}^f L_{im} R_{mk} = \sum_{m=1}^f R_{im} L_{mk} = \delta_{ik} \quad (i, k = 1, 2, \dots, f), \quad (4.5)$$

где δ_{ik} — символ Кронекера; тогда вместо выражений (4.2)–(4.4) имеем

$$X_t = \sum_{k=1}^f R_{tk} J_k \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (4.6)$$

$$R_{tk} = R_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, f), \quad (4.7)$$

$$\sigma = \sum_{t, k=1}^f R_{tk} J_t J_k \geq 0. \quad (4.8)$$

Выражения (4.2)–(4.4) и их альтернативные формы (4.6)–(4.8) эквивалентны друг другу. Этот факт является исходным положением для наших дальнейших рассуждений.

Опираясь на справедливость соотношений симметрии (4.3) и (4.7), мы можем рассматривать выражения (4.4) и (4.8) как неравновесные потенциальные функции. Однако другие неравновесные потенциальные функции могут быть получены непосредственно из так называемых *функций рассеяния*, впервые введенных Рэлеем [61] и Онсагером [27, 51]. Теперь определим в общем виде с помощью однородных квадратичных форм локальные аналоги этих функций:

$$\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{X}) = \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f L_{ik} X_i X_k \geq 0 \quad (4.9)$$

и

$$\Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J}) = \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f R_{ik} J_i J_k \geq 0. \quad (4.10)$$

Более точно эти функции можно назвать *локальными потенциалами рассеяния*. Если справедливы конститутивные линейные уравнения, эти функции равны половине производства энтропии. Следовательно, Ψ и Φ , подобно σ , являются локальной мерой неравновесности и отличаются друг от друга лишь способом описания неравновесного состояния. Действительно, $\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{X})$ зависит от сил, которые определяют само неравновесное состояние, а $\Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J})$ является функцией потоков

(обобщенных скоростей) и характеризует параметры состояния.

Потенциальный характер функций Ψ и Φ соответственно для потоков и сил можно понять, обращаясь к конститутивным линейным уравнениям

$$J_t = \frac{\partial \Psi}{\partial X_t} = \sum_{k=1}^f L_{tk} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (4.11)$$

$$X_t = \frac{\partial \Phi}{\partial J_t} = \sum_{k=1}^f R_{tk} J_k \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (4.12)$$

вытекающим из (4.9) и (4.10), и к соотношениям

$$\frac{\partial \Psi}{\partial X_t \partial X_k} = \frac{\partial J_t}{\partial X_k} = L_{tk} = L_{kt} = \frac{\partial J_k}{\partial X_t} = \frac{\partial \Phi}{\partial X_k \partial X_t} \quad (4.13)$$

$$(i, k = 1, 2, \dots, f),$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial J_t \partial J_k} = \frac{\partial X_t}{\partial J_k} = R_{tk} = R_{kt} = \frac{\partial X_k}{\partial J_t} = \frac{\partial \Phi}{\partial J_k \partial J_t} \quad (4.14)$$

$$(i, k = 1, 2, \dots, f),$$

выражающим соотношения взаимности. Следовательно, первые производные функции рассеяния содержат конститутивные линейные уравнения, а равенство вторых смешанных производных друг другу эквивалентно соотношениям взаимности Онсагера. Таким образом, потенциалы Ψ и Φ построены на основе линейной теории Онсагера; они включают в себя ее исходные утверждения, т. е. конститутивные линейные уравнения и соотношения взаимности для коэффициентов. С другой стороны, согласно (4.13) и (4.14), наличие соотношений взаимности, очевидно, означает, что в линейной теории Онсагера f -мерное «абстрактное пространство» силовых параметров $\{X_1, X_2, \dots, X_f\}$ и потоков $\{J_1, J_2, \dots, J_f\}$ свободно от вращений (вихрей); таким образом, Ψ и Φ для таких «абстрактных пространств» действительно являются потенциальными функциями.

Иногда вместо функций Ψ и Φ , которые имеют размерность энтропии, удобнее пользоваться потенциалами

рассеяния

$$\Psi^* \equiv T\Psi = \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f L_{ik}^* X_i^* X_k^* \geq 0, \quad (4.15a)$$

$$\Phi^* \equiv T\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f R_{ik}^* J_i J_k \geq 0, \quad (4.15b)$$

которые непосредственно относятся к рассеянию энергии $T\sigma$. Практика показывает, что для неизотермических случаев целесообразнее использовать потенциалы рассеяния в энтропийном представлении, а для изотермических — в энергетическом.

§ 2. Локальные формы принципа

Принцип наименьшего рассеяния энергии сначала будет сформулирован в локальной форме [55—57]. Такой метод соответствует духу теории поля, и мы увидим, что с помощью вариационного принципа наименьшего рассеяния энергии можно получить всю неравновесную термодинамику. Прежде всего рассмотрим выражение принципа через потоки, которое, как уже отмечалось, было предложено Онсагером для нелокальных конкретных случаев. Необходимо подчеркнуть, что Онсагер [27, 51] не дал локальной формы вариационных принципов даже для частных случаев. Формулировкой интегрального принципа мы займемся позднее, после того как дадим описание всех локальных представлений.

a. Представление через потоки. Чтобы прийти к представлению через потоки, воспользуемся выражением

$$[\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - \Phi] = [\sigma(\mathbf{J}, \mathbf{X}) - \Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J})], \quad (4.16)$$

которое получается из уравнения субстанционального баланса энтропии (3.16), и проварырем его по потокам J_i при условии постоянства сил X_i . Само собой разумеется, что в (4.16) производство энтропии σ рассматривается, согласно (4.1), как функция потоков J_i и сил X_i . В то же время потенциал рассеяния рассматривается

как функция, которая определяется только потоками J_i через однородные квадратичные формы в соответствии с (4.10). Варьируя, получаем

$$\delta [\sigma(J_i, X_i) - \Phi(J_i, J_k)]_{X_i} = \\ = \sum_{k=1}^f \left\{ \frac{\partial}{\partial J_k} [\sigma(J_i, X_i)]_{X_i} - \frac{\partial}{\partial J_k} [\Phi(J_i, J_k)] \right\} \delta J_k. \quad (4.17)$$

Однако, поскольку из (4.1) следует, что

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial J_k} \right)_{X_i} = X_k \quad (k = 1, 2, \dots, f), \quad (4.18)$$

уравнение (4.17) можно на основании (4.12) записать в следующей форме:

$$\delta [\sigma - \Phi]_X = \sum_{k=1}^f \left(X_k - \frac{\partial \Phi}{\partial J_k} \right) \delta J_k = 0; \quad (4.19)$$

это необходимое условие экстремума. Потенциал рассеяния Φ , согласно (4.10), является однородной квадратичной положительно определенной функцией независимых потоков J_i , поэтому экстремум, который задается условием (4.19), может быть только максимумом. Очевидно также, что этот максимум является прямым следствием теоремы Карно — Клаузуса, т. е. второго закона. В любом случае локальный вариационный принцип, записанный в виде

$$[\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - \Phi]_X = [\sigma - \Phi]_X = \max, \quad (4.20)$$

эквивалентен линейным конститтивным уравнениям (4.12); кроме того, он содержит соотношения взаимности Онсагера непосредственно в виде (4.7). Интересно, что если определить потенциал рассеяния Φ соотношением (4.10), то конститтивные линейные уравнения (4.12) автоматически удовлетворяют условию экстремума (4.19). Другими словами, наличие линейных соотношений (4.12) и соотношений взаимности (4.7) является априори достаточным (однако, по крайней мере в общем

случае, не необходимым) условием для выполнения условия экстремума (4.19).

б. Представление через силы. Помимо представления через потоки, принцип наименьшего рассеяния энергии можно сформулировать иначе. Альтернативную формулировку мы будем называть в дальнейшем *представлением через силы*, поскольку при подобной формулировке используется силовая функция рассеяния Ψ и производится варьирование по силам при постоянных потоках. Возможность формулировки принципа с помощью представления через силы очевидна, поскольку σ — симметрическая билинейная форма относительно потоков и сил; кроме того, нет никаких сомнений в том, что фундаментальные уравнения линейной теории Онсагера (4.2)–(4.4) и (4.10) в принципе эквивалентны альтернативным формам (4.6)–(4.9). По меньшей мере удивительно, что формулировка принципа с помощью представления через силы была дана лишь в 1957 г. [36]. Еще позже стало ясно, что с практической точки зрения представление через силы удобнее представления через потоки [55, 56]. Чтобы получить представление принципа через силы, нужно вместо (4.16) проварировать по силам при постоянных потоках выражение

$$[\rho \dot{s} + \nabla \cdot J_s - \Psi] = [\sigma(J, X) - \Psi(X, X)]; \quad (4.21)$$

это дает

$$\begin{aligned} \delta [\sigma(J_i, X_i) - \Psi(X_i, X_k)]_{J_i} &= \\ &= \sum_{k=1}^f \left\{ \frac{\partial}{\partial X_k} [\sigma(J_i, X_i)]_{J_i} - \frac{\partial}{\partial X_k} [\Psi(X_i, X_k)] \right\} \delta X_k. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Из (4.1) следует

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial X_k} \right)_{J_i} = J_k \quad (k = 1, 2, \dots, f). \quad (4.23)$$

Таким образом, если использовать (4.11), соотношение (4.22) приводит к условию экстремума

$$\delta [\sigma - \Psi]_J = \sum_{k=1}^f \left(J_k - \frac{\partial \Psi}{\partial X_k} \right) \delta X_k = 0, \quad (4.24)$$

которое эквивалентно локальному принципу экстремума

$$[\rho \delta + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - \Psi]_J = [\sigma - \Psi]_J = \max. \quad (4.25)$$

Эта альтернативная форма принципа Онсагера эквивалентна конститутивным линейным уравнениям (4.11) и включает в себя также соотношения взаимности непосредственно в виде (4.3). Другими словами, наличие линейных соотношений и соотношений взаимности априори достаточно, но (по крайней мере в общем случае) не необходимо для выполнения условия экстремума (4.24).

Теоретическая эквивалентность представления принципа наименьшего рассеяния энергии через потоки и через силы несомненна. С практической точки зрения следует отдать предпочтение представлению через силы по сравнению с представлением через потоки; в этом мы убедимся, познакомившись с результатами, полученными в гл. V и VI.

в. Универсальная локальная форма принципа. Существование альтернативных форм представления принципа наименьшего рассеяния энергии наводит на мысль объединить оба представления в универсальной форме [55—57]. К универсальной локальной форме принципа привела попытка ответить на вопрос, впервые поставленный Пригожиным [62]: справедлив ли принцип экстремума Гаусса в неравновесной термодинамике? В дальнейшем будет показано, в каком смысле можно говорить об объединении представления принципа Онсагера через потоки и через силы в универсальный принцип и, кроме того, как можно придать универсальному принципу форму, аналогичную форме принципа Гаусса в механике.

Чтобы объединить обе формы представления, приведем еще раз выражение для представлений через потоки и через силы вместе с условиями вариации:

$$\delta [\sigma(\mathbf{J}, \mathbf{X}) - \Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J})]_X = 0, \quad \mathbf{X} = \text{const}, \quad \delta \mathbf{X} = 0, \quad \delta \mathbf{J} \neq 0, \quad (4.26)$$

$$\delta [\sigma(\mathbf{J}, \mathbf{X}) - \Psi(\mathbf{X}, \mathbf{X})]_J = 0, \quad \mathbf{J} = \text{const}, \quad \delta \mathbf{J} = 0, \quad \delta \mathbf{X} \neq 0. \quad (4.27)$$

Поскольку в первом случае мы варьируем только по потокам, а во втором — только по силам, в (4.26) всегда можно добавить или вычесть произвольную положительно определенную функцию, зависящую только от сил. Точно так же в (4.27) можно вычесть или добавить произвольную функцию, зависящую только от потоков. В качестве такой функции в первом случае мы выберем функцию $\Psi(\mathbf{X}, \dot{\mathbf{X}})$, а во втором случае — функцию $\Phi(\mathbf{J}, \dot{\mathbf{J}})$. Это возможно, поскольку из условия варьирования $\delta\dot{\mathbf{X}} = 0$ в представлении через потоки (4.26), очевидно, следует $\delta\Psi = 0$, а в представлении через силы (4.27) автоматически выполняется условие $\delta\Phi = 0$, поскольку $\delta\dot{\mathbf{J}} = 0$. Условия вариации можно выбирать произвольно, поэтому представления (4.26) и (4.27) можно также записать в единой универсальной форме:

$$\delta[\sigma - (\Psi + \Phi)] = 0. \quad (4.28)$$

После определения условий варьирования единая форма вариационного принципа превращается в одно из представлений (4.26) или (4.27). Кроме того, справедливо и то, что, поскольку мы варьируем (4.28) по потокам и силам одновременно, но независимо, в универсальном принципе (4.28) содержится теория Онсагера в обоих представлениях.

Легче всего это понять, если вместо (4.16) и (4.21) одновременно проварировать по потокам и силам выражение

$$\begin{aligned} [\rho\dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - (\Psi + \Phi)] &= \\ &= \{\sigma(\mathbf{J}, \mathbf{X}) - [\Psi(\mathbf{X}, \dot{\mathbf{X}}) + \Phi(\mathbf{J}, \dot{\mathbf{J}})]\}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Не повторяя выполненных раньше преобразований, не трудно видеть, что условие локального экстремума (4.28) приводит к принципу локального экстремума

$$\sigma - (\Psi + \Phi) = \max. \quad (4.30)$$

Действительно, переписав (4.28) с помощью (4.1), (4.9) и (4.10) в явном виде, получаем

$$\delta \left[\sum_{i=1}^f J_i X_i - \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f L_{ik} X_i X_k - \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f R_{ik} J_i J_k \right] = 0. \quad (4.31)$$

Одновременное варьирование этого выражения по потокам и силам приводит к соотношению

$$\sum_{i=1}^f (\delta J_i X_i + \delta X_i J_i) - \sum_{i, k=1}^f L_{ik} X_k \delta X_i - \sum_{i, k=1}^f R_{ik} J_k \delta J_i = 0,$$

т. е.

$$\sum_{i=1}^f \left(X_i - \sum_{k=1}^f R_{ik} J_k \right) \delta J_i + \sum_{i=1}^f \left(J_i - \sum_{k=1}^f L_{ik} X_k \right) \delta X_i = 0. \quad (4.32)$$

Отсюда ясно видно, что экстремальный принцип (4.28) содержит линейную теорию Онсагера и в форме представления через потоки и в форме представления через силы. Легко показать, что принцип экстремума остается справедливым и в нелинейных случаях, если существуют потенциальные функции более общего вида, чем (4.9) и (4.10) [56].

Сказанное выше необходимо дополнить двумя замечаниями. Прежде всего принцип экстремума (4.28) не является в действительности вариационным принципом неравновесной термодинамики; это лишь локальный дифференциальный принцип, который обязательно должен выполняться в каждой точке континуума. Это станет совершенно очевидным, когда мы рассмотрим гауссову форму, которая эквивалентна (4.28). Тем не менее локальный дифференциальный принцип (4.28) эквивалентен всей теории Онсагера; кроме того, его можно широко применять при рассмотрении проблем, связанных с локальными принуждениями.

Второе наше замечание касается того, что локальный дифференциальный принцип был открыт первоначально [55, 56] независимо от работ Онсагера и Махлупа [51] (работа была предпринята для разрешения проблемы, поставленной Пригожиным). Однако легко видеть, что в (4.30) речь идет об экстремуме локальной функции Онсагера — Махлупа (сокращенно ОМ); следовательно,

$$\sigma \equiv \sigma - (\Psi + \Phi). \quad (4.33)$$

Интегральный эквивалент этой функции был получен Онсагером и Махлупом [51] для случая адиабатически

изолированных систем. В любом случае сжатые формы локальных дифференциальных принципов

$$\delta\sigma = 0 \quad (4.34)$$

и соответственно

$$\sigma = \max \quad (4.35)$$

дают больше информации, чем общий принцип, сформулированный Онсагером и Махлупом, не только потому, что последний относится к частному случаю, но главным образом потому, что *Онсагер и Махлун никогда не варьировали по силам!* Универсальная форма принципа наименьшего рассеяния энергии допускает вариацию как по потокам, так и по силам. Другими словами, мы рассматриваем универсальные условия экстремума (4.28) и (4.34) и принципы экстремума (4.30) и (4.35) во всех отношениях как обобщенную форму частных представлений (4.26) и (4.27), включающую, кроме того, условия варьирования [55—57].

§ 3. Гауссова форма локального принципа

В 1954 г. Пригожин [62] на основании принципа наименьшего производства энтропии пришел к заключению, что гауссов принцип наименьшего принуждения с соответствующими изменениями справедлив и в термодинамике. Пригожин не дал точного решения задачи, но установил, что для диагональных форм конститтивных линейных уравнений (4.6) (которые всегда можно получить с помощью ортогонального преобразования) принцип минимального производства энтропии означает, что должно выполняться условие

$$\sigma = \sum_{i=1}^f R_{ii} J_i^2 = \sum_{i=1}^f \frac{J_i^2}{L_{ii}} = \min. \quad (4.36)$$

Допуская, что коэффициенты проводимости имеют одинаковую величину, Пригожин пришел к выводу об аналогичности принципа

$$\overline{J_i^2} = \min \quad (4.37)$$

(относящегося к средней величине потоков и скоростей) принципу Гаусса в механике. Однако Пригожин понимал, что его приближение слишком грубо и что, кроме того, аналогия между (4.37) и принципом Гаусса не совсем ясна. Поэтому он суммировал свои результаты следующим образом [62]: «Этот принцип по основаниям, не вполне ясным, все же можно было бы назвать принципом наименьших скоростей».

«Принцип» (4.37) несомненно неясен и практически бесполезен. Однако предположение Пригожина стимулировало разработку представлений принципа Онсагера через потоки и через силы настолько, что с его помощью можно теперь исследовать вопрос о существовании термодинамического принципа экстремума в форме, аналогичной принципу Гаусса в механике. Поскольку принцип Гаусса подобен принципу наименьших квадратов (т. е. в него входят квадраты разности двух величин), представлялось правдоподобным, что с помощью потенциалов рассеяния

$$\Phi \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f R_{ii} J_i^2, \quad (4.38a)$$

$$\Psi \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f R_{ii}^{-1} X_i^2, \quad (4.38b)$$

которые определяются диагональными формами линейных соотношений (4.6), можно дать в явном виде представления принципа Онсагера (4.26) и (4.27), получив выражение, содержащее полные квадраты. Легко показать, что частные представления с помощью потоков или сил в отдельности не оправдывают наших надежд [56]. Другими словами, выражения (4.26) и (4.27), полученные с помощью потенциалов рассеяния (4.38), не обнаруживают сходства с принципом наименьших квадратов, каковым является принцип Гаусса.

Иначе обстоит дело в случае универсальной формы (4.28), вывод которой мы описали. Действительно, универсальную форму (4.28) принципа наименьшего рассея-

ния с помощью потенциалов рассеяния (4.38) можно записать в виде

$$\delta \left[\sum_{i=1}^f J_i X_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \left(\frac{X_i^2}{R_{ii}} + R_{ii} J_i^2 \right) \right] = \\ = \delta \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^f R_{ii} \left(J_i - \frac{X_i}{R_{ii}} \right)^2 \right] = 0. \quad (4.39)$$

Из этого уравнения с учетом знака минус следует, что для неравновесных процессов, происходящих в континууме и описываемых линейной теорией Онсагера, выполняется следующее условие:

$$C = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f R_{ii} \left(J_i - \frac{X_i}{R_{ii}} \right)^2 = \min. \quad (4.40)$$

Можно видеть, что этот экстремальный принцип, точно так же как принцип наименьшего принуждения Гаусса, аналогичен принципу наименьших квадратов [48, 49, 63]. Величину C , определенную соотношением (4.40), можно рассматривать, исходя из аналогии с принципом Гаусса, как «принуждение», или, точнее, как «локальное принуждение». Иначе говоря, сравнение (4.40) с принципом Гаусса показывает, что в термодинамике роль (инертных) масс играют сопротивления. Таким образом, полный «словарь» соответствующих механических и термодинамических величин имеет следующий вид:

m — масса	$\leftrightarrow R$ — сопротивление,
a — ускорение	$\leftrightarrow J$ — скорость (поток),
F — ньютоновская сила	$\leftrightarrow X$ — термодинамическая сила.

Хотя формально «словарь» полностью выражает аналогию между принципом Гаусса и экстремальным принципом (4.40), из него нельзя сделать никаких дальнейших заключений о сущности связи между фундаментальными принципами механики и термодинамики. Может быть, более важно то обстоятельство, что наш «словарь» выявляет наиболее существенное различие между

фундаментальными уравнениями термодинамики и основными уравнениями механики. Это различие заключается в следующем: в термодинамике нет ньютоновских сил, пропорциональных ускорению и массе, а существуют лишь обобщенные (не ньютоновские) силы, которые, согласно линейным конститутивным кинематическим уравнениям (4.6), пропорциональны сопротивлениям и обобщенным скоростям (потокам).

Все вышесказанное показывает, что в термодинамике справедлив принцип, аналогичный дифференциальному принципу Гаусса в механике, и что он является частной формой общего локального принципа (4.28). Принцип минимума (4.40) можно применять для решения локальных термодинамических проблем принуждения, точно так же как принцип наименьшего принуждения Гаусса — для решения проблем принуждения в механике. Ниже мы убедимся в этом путем применения принципа (4.40) к конкретным случаям. При этом будут, конечно, использоваться не диагональные, а общие формы (4.2) и (4.6) линейных кинематических уравнений. В этом общем случае с потенциалами рассеяния (4.9) и (4.10) получаем из (4.28)

$$C \equiv \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f R_{ik} \left(J_i - \sum_{s=1}^f L_{is} X_s \right) \left(J_k - \sum_{r=1}^f L_{kr} X_r \right) = \min. \quad (4.41)$$

Такую форму можно уже практически применять достаточно широко. Конечно, в отсутствие локальных принуждений минимум «принуждения» C равен нулю, как и в принципе Гаусса. Это представляется правдоподобным, поскольку, как это видно из сравнения (4.28) и (4.41), «принуждение» C равно локальной функции ОМ (4.33), взятой с противоположным знаком, т. е. $C \equiv -\sigma$. В этом отношении принцип максимума (4.35) и принцип минимума (4.41) являются альтернативными формами наиболее общего локального дифференциального принципа наименьшего рассеяния энергии. Если же существуют локальные принуждения, то минимум (4.41) не равен нулю, поэтому принцип Гаусса для термодинамики мож-

но сформулировать следующим образом (Дьярмати [55—57]).

Если заданы свободные термодинамические силы и условия локального принуждения, то в любой термодинамической системе возможны лишь такие необратимые процессы, для которых «принуждение» С минимально.

Мы приведем теперь некоторые практические применения принципа, которые впервые рассматривались Верхашем [64—66]. Дальнейшее обсуждение является в некотором отношении более общим, чем оригинальное.

§ 4. Применение локального принципа для проблем принуждения

Локальный экстремальный принцип (4.41) позволяет осуществить точное рассмотрение проблем, в которых играет роль локальное термодинамическое принуждение (в частности, диффузионное, электрохимическое и т. д.); эти проблемы важны также и с практической точки зрения. Прежде всего коснемся несложного вопроса из области электрохимии, при решении которого конкретная форма линейных конститутивных уравнений Онсагера определяется с помощью экстремального принципа (4.41).

Рассмотрим раствор электролита, состоящий из K компонентов, и будем считать, что плотность электрического тока в любой точке системы исчезающе мала. Подобные условия часто возникают в диффузионных и термодиффузионных электрохимических системах, когда силы диффузии определяются соотношением (3.72). Обращение в нуль плотности тока проводимости (2.51), т. е. условие

$$\mathbf{i} = \sum_{k=1}^K e_k \mathbf{J}_k = 0, \quad (4.42)$$

означает локальное принуждение, которое следует учесть при применении экстремального принципа (4.41). Из-за наличия ограничения (4.42) определение конститутивных кинематических уравнений, справедливых для нашей электролитической системы, является экстремальной

задачей, которую можно решить с помощью принципа минимума (4.41). Короче говоря, мы должны определить такое минимальное значение «принуждения» C (4.41), которое совместимо с ограничением (4.42), накладываемым на плотность потоков диффузии J_k условием обращения в нуль тока проводимости.

Эта экстремальная задача легко решается с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа. Если умножить (4.42) на векторный множитель λ и результат прибавить к «принуждению» C (4.41), то частные производные полученного выражения по компонентам $J_{k\alpha}$ ($\alpha = x_1, x_2, x_3$) должны быть равны нулю:

$$\frac{\partial}{\partial J_{k\alpha}} \left(C + \lambda \cdot \sum_{k=1}^K e_k J_k \right) = 0 \quad (\alpha = x_1, x_2, x_3). \quad (4.43)$$

Используя (4.5) и (4.41), это условие можно переписать в виде

$$\sum_{i=1}^K (R_{ki} J_i - X_k + \lambda e_k) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad (4.44)$$

откуда получаем

$$J_i = \sum_{k=1}^K L_{ik} (-\lambda e_k + X_k) \quad (i = 1, 2, \dots, K). \quad (4.45)$$

Отождествляя множитель $-\lambda$ с напряженностью электрического поля, $E \equiv -\lambda$, находим из (4.45)

$$J_i = \sum_{k=1}^K L_{ik} (E e_k + X_k) \quad (i = 1, 2, \dots, K), \quad (4.46)$$

т. е. известное для электролитических систем линейное соотношение, если X_k является силой диффузии (3.72). Из этого вывода ясно, что в соответствии с (4.42) электрическую силу $E e_k$, которая, помимо свободных сил X_k , входит в (4.46), можно рассматривать как *силу принуждения*. Поэтому в (4.46) сила

$$X_k^0 = E e_k + X_k \quad (k = 1, 2, \dots, K) \quad (4.47)$$

является результирующей свободной термодинамической силы и силы принуждения. По-видимому, нет нужды

напоминать, что условие (4.42), согласно которому ток равен нулю, можно легко реализовать в растворах электролитов, а возникающий потенциал — измерить методом компенсации. В таких случаях к электролитической системе необходимо приложить внешний компенсирующий потенциал; тогда измерения будут выполняться при условии (4.42), что обеспечивает в локальной области существование силы принуждения

$$X'_k = E e_k \quad (k = 1, 2, \dots, K). \quad (4.48)$$

Чтобы изучить проблемы принуждения в более общем виде, рассмотрим самую общую форму конститутивных линейных кинематических уравнений (4.2), в которые входят скалярные потоки и силы. Допустим, что, помимо свободных сил X_h , действующих на систему, существует также локальное принуждение, которое приводит к линейной зависимости между потоками

$$\sum_{k=1}^f a_k J_k = b, \quad (4.49)$$

где коэффициенты a_k и b по-прежнему могут быть функциями параметров локального (равновесного) состояния.

Для решения этой общей проблемы можно воспользоваться методом, совершенно аналогичным примененному в предыдущей задаче. Обозначим множитель Лагранжа, который здесь является скаляром, через λ . Используя принцип минимума (4.41), получаем результат, подобный (4.45):

$$J_i = \sum_{k=1}^f L_{ik} (-\lambda a_k + X_k) \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (4.50)$$

где J_k и X_k обозначают скалярные компоненты потоков и свободных сил. Множитель Лагранжа определяется из уравнения

$$\sum_{i, k=1}^f a_i L_{ik} (-\lambda a_k + X_k) = b, \quad (4.51)$$

которое следует из (4.50) и (4.49). Вводя новые величины

$$a_k^0 = \sum_{i=1}^f a_i L_{ik}, \quad (4.52a)$$

$$X_k^0 = -\lambda a_k + X_k, \quad (4.52b)$$

это условие можно записать в краткой форме, подобно (4.49):

$$\sum_{k=1}^f a_k^0 X_k^0 = b. \quad (4.53)$$

Новые силы X_k^0 , так же как в (4.47), являются результирующими силами принуждения:

$$X'_k = -\lambda a_k \quad (k = 1, 2, \dots, f). \quad (4.54)$$

и свободных сил X_k . Разумеется, до тех пор пока множитель Лагранжа λ не определен, силы принуждения остаются неизвестными. Однако λ всегда можно найти из (4.51), так как, согласно выражению

$$\lambda = \frac{\sum_{i, k=1}^f a_i L_{ik} X_k - b}{\sum_{i, k=1}^f L_{ik} a_i a_k} = \frac{\sum_{k=1}^f a_k^0 X_k - b}{\sum_{k=1}^f a_k^0 a_k}, \quad (4.55)$$

вытекающему из (4.51), λ определяется в случае заданных свободных сил X_k принципом минимума (4.41) и принуждением (4.49).

Принимая во внимание соотношения (4.49) и (4.53), мы можем суммировать наши результаты следующим образом: если в системе из-за наличия локального принуждения существует линейная зависимость между потоками, то такая же зависимость существует и между результирующими силами X_k^0 (равными сумме свободных сил и сил принуждения).

Этот вывод можно интерпретировать плачево. Чтобы получить альтернативную интерпретацию, подставим выражение для множителя λ (4.55) в линейное уравнение

(4.50); это приводит к следующему выражению:

$$J_t = \sum_{k=1}^f L'_{ik} X_k - b \frac{\sum_{j=1}^f L_{ij} a_j}{\sum_{r,s=1}^f L_{rs} a_r a_s} \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (4.56)$$

где введены новые коэффициенты проводимости

$$L'_{ik} = L_{ik} - \frac{\sum_{j,s=1}^f L_{ij} L_{ks} a_j a_s}{\sum_{r,s=1}^f L_{rs} a_r a_s} \quad (i, k = 1, 2, \dots, f). \quad (4.57)$$

Согласно (4.56), если $b = 0$, т. е. если линейная зависимость (4.49) однородна, то потоки J_k выражаются через свободные силы X_k с помощью коэффициентов проводимости L'_{ik} . Очевидно, следует ожидать, что коэффициенты L'_{ik} не будут независимыми. Действительно, умножая коэффициенты L'_{ik} в (4.57) на a_i и суммируя, получаем

$$\sum_{k=1}^f a_i L'_{ik} = 0. \quad (4.58)$$

Это соотношение, как и (4.53), является следствием условий (4.49), которые справедливы для потоков. Поэтому наши результаты можно суммировать следующим образом: *если для потоков существует локальное принуждение типа (4.49), то его влияние можно выразить либо с помощью соотношения (4.53), справедливого для сил X_k , либо с помощью ограничения (4.58), справедливого для преобразованных коэффициентов L'_{ik} .* Следовательно, ограничения (4.53) и (4.58) эквивалентны друг другу и оба вытекают из линейной зависимости (4.49).

Если вместо неоднородного соотношения (4.49) ограничиться однородной линейной зависимостью, которая встречается в большинстве случаев, то во всех приведенных формулах следует положить $b = 0$. Случай диффузионной K -компонентной системы является важным

примером такой однородной линейной зависимости, поскольку для плотностей потока диффузии J_k всегда существует локальное принуждение (1.43). Для подобных случаев можно доказать следующую важную теорему.

Однородная линейная зависимость, существующая между потоками, не влияет на выполнение соотношений взаимности Онсагера.

Доказательство этой теоремы можно найти в литературе [3, 4]. Однако следует заметить, что возможны такие случаи принуждения, когда вместо принуждения для потоков существует локальное принуждение для сил. Такое принуждение имеется при механическом равновесии, описываемом условием (2.118), которое приблизительно выполняется в многокомпонентных гидродинамических системах. Действительно, как было впервые показано Пригожиным [22], из соотношения Гиббса — Дюгема для изотермического случая

$$\sum_{k=1}^K \rho_k (\nabla \mu_k)_T = \nabla p \quad (4.59)$$

и из (2.118) следует

$$\sum_{k=1}^K \rho_k \{(\nabla \mu_k)_T - F_k\} = - \sum_{k=1}^K \rho_k X''_k = 0, \quad (4.60)$$

где X''_k — реальные силы диффузии. Соотношение (4.60) определяет линейное однородное локальное принуждение для диффузионных свободных сил. В этом случае принцип минимума гауссова типа (4.41) можно применять точно так же, как в проблемах с принуждениями вида (4.42) или (4.49). Поскольку этот случай очень прост, мы не станем его обсуждать. Одновременно приведем без доказательства следующую важную теорему [3].

Если как между силами, так и между потоками существуют однородные линейные соотношения, то феноменологические коэффициенты определяются неоднозначно, а соотношения взаимности Онсагера не обязательно выполняются. Однако коэффициенты всегда

можно выбрать так, чтобы соотношения взаимности оставались справедливыми.

Доказательство этой теоремы важно с точки зрения практики. Оно было дано де Гроотом и Мазуром [3]. Заметим, что под силами в этой теореме нужно понимать свободные силы. Следовательно, локальное принуждение

$$\sum_{k=1}^f b_k X_k = 0, \quad (4.61)$$

о котором идет речь в теореме, относится к свободным силам X_k , как в соотношении (4.60). Не следует путать локальное принуждение типа (4.61), априори вытекающее из физической природы свободных сил, и соотношения типа (4.53), справедливые для результирующих сил (свободные силы + силы принуждения не только в случае $b = 0$). Последнее есть следствие условия (4.49), которое для потоков априори обусловлено физическими причинами.

§ 5. Интегральные формы принципа

До сих пор мы исследовали локальные формы принципа наименьшего рассеяния энергии, которые на самом деле являются дифференциальными принципами. Это особенно ясно видно из гауссовой формы, так как принцип наименьшего принуждения Гаусса можно рассматривать как прототип дифференциальных принципов [49, 63]. Теперь, очевидно, необходимо установить справедливость локального принципа в интегральной форме, применимой для всего континуума; это было сделано Онсагером [27, 51] для случая адиабатически изолированной не непрерывной системы и анизотропной теплопроводности с помощью представления через потоки. Общая формулировка глобального (или интегрального) принципа с помощью одновременного представления через потоки и силы была получена недавно (Дьярмати [55, 56]). В дальнейшем приводится интегральная форма принципа, соответствующая обоим локальным представлениям.

Вариация полной энтропии континуума по времени, как это следует из (3.13), имеет вид

$$\dot{S} = \int_V \rho \dot{s} dV. \quad (4.62)$$

Эта вариация, согласно (3.12) и (3.14), состоит из двух величин, S^* и \mathcal{P} . Величина

$$\dot{S}^*[(J_s)_n] = -\frac{d_i S}{dt} = \int_V \nabla \cdot J_s dV = \oint_{\Omega} J_s d\Omega, \quad (4.63)$$

являющаяся линейным функционалом от $(J_s)_n$, обусловлена существованием обмена между системой и окружающей средой через поверхность, ограничивающую систему, а \mathcal{P} есть полное производство энтропии

$$\mathcal{P} = \frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dV \geq 0, \quad (4.64)$$

представляющее собой положительно определенную величину. Вводя интегральные величины локальных функций рассеяния (4.9) и (4.10)

$$\Phi(J, J) = \int_V \Phi(J, J) dV \geq 0, \quad (4.65a)$$

$$\Psi(X, X) = \int_V \Psi(X, X) dV \geq 0 \quad (4.65b)$$

и используя их вместе с (4.64), можно определить интегральную функцию ОМ:

$$\mathcal{O} = \int_V o dV = \mathcal{P} - (\Psi + \Phi) = \dot{S} + \dot{S}^* - (\Psi + \Phi), \quad (4.66)$$

где учтено, что уравнение баланса энтропии (3.16) с помощью (4.62) и (4.64) можно представить в интегральной форме

$$\dot{S} + \dot{S}^* = \mathcal{P} \geq 0. \quad (4.67)$$

Эта форма есть, конечно, не что иное, как соотношение (3.12), выражающее теорему Карно — Клаузиуса.

Интегральные величины позволяют также записать в интегральной форме условия локального экстремума. В различных представлениях эти условия выглядят следующим образом.

Представление через потоки:

$$\delta \int_V [\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - \Phi]_X dV = \delta \int_V [\sigma - \Phi]_X dV = 0, \quad (4.68)$$

$$\delta \mathbf{X} = 0, \quad \delta \mathbf{J} \neq 0,$$

которое, используя соотношения (4.62) и (4.65а), можно также записать в виде

$$\delta[\dot{S} + \dot{S}^* - \Phi]_X = \delta[\mathcal{P} - \Phi]_X = 0, \quad \delta \mathbf{X} = 0, \quad \delta \mathbf{J} \neq 0. \quad (4.69)$$

Эта формулировка для случая анизотропной теплопроводности принадлежит Онсагеру [27].

Представление через силы:

$$\delta \int_V [\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - \Psi]_J dV = \delta \int_V [\sigma - \Psi]_J dV = 0, \quad (4.70)$$

$$\delta \mathbf{J} = 0, \quad \delta \mathbf{X} \neq 0,$$

которое с помощью уравнений (4.62) и (4.65б) можно также записать в виде

$$\delta[\dot{S} + \dot{S}^* - \Psi]_J = \delta[\mathcal{P} - \Psi]_J = 0, \quad \delta \mathbf{J} = 0, \quad \delta \mathbf{X} \neq 0. \quad (4.71)$$

Это представление впервые введено Дъярмати [36, 55, 56].

Интегральная форма универсального принципа:

$$\delta \int_V [\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - (\Psi + \Phi)] dV = \delta \int_V [\sigma - (\Psi + \Phi)] dV =$$

$$= \delta \int_V \sigma dV = 0, \quad \delta \mathbf{J} \neq 0, \quad \delta \mathbf{X} \neq 0, \quad (4.72)$$

которую можно также записать на основании (4.62) — (4.66) следующим образом:

$$\delta[\dot{S} + \dot{S}^* - (\Psi + \Phi)] = \delta[\mathcal{P} - (\Psi + \Phi)] = \delta \mathcal{O} = 0, \quad (4.73)$$

$$\delta \mathbf{J} \neq 0, \quad \delta \mathbf{X} \neq 0.$$

Чтобы избежать излишних повторений формул, мы не приводим интегральных принципов, следующих из локальных выражений (4.20), (4.25) и (4.30) и относящихся к приведенным выше интегральным экстремальным условиям. Однако следует подчеркнуть, что, потребовав для описываемых вариаций выполнения условий (4.68) — (4.73), мы обеспечиваем существование соответствующего максимума. Это является очевидным следствием и того, что, согласно теореме Карно — Клаузиуса, полное производство энтропии (4.64) и интегральные потенциалы рассеяния всегда являются положительно определенными величинами.

а. Частные формы принципа для адиабатически изолированных систем. Если континуум объемом V адиабатически изолирован граничной поверхностью Ω , то общие формы вариационного принципа сводятся к частным. Согласно условию адиабатической изоляции, нормальная компонента плотности потока энтропии должна обращаться в нуль, т. е. на всей граничной поверхности должно выполняться условие

$$(J_s)_n = 0. \quad (4.74)$$

Таким образом, на основании (4.63) и (4.67) для адиабатически изолированной системы имеем

$$\dot{S}^* [(J_s)]_n = 0 \quad (4.75a)$$

и

$$\dot{S} = \mathcal{P}. \quad (4.75b)$$

Для таких систем из условий экстремума (4.69), (4.71) и (4.73) следуют выражения

$$[\dot{S} - \Phi]_x = \max, \quad (4.76a)$$

$$[\dot{S} - \Psi]_J = \max \quad (4.76b)$$

и

$$\mathcal{O}^{\text{ад}} = [\dot{S} - (\Psi + \Phi)] = \max, \quad (4.77)$$

где $\mathcal{O}^{\text{ад}}$ — редуцированная форма функции ОМ (4.66) для адиабатически изолированных систем.

Развивая стохастическую теорию флюктуационных явлений в адиабатически изолированных «стареющих» системах, Онсагер и Махлуп определили лишь частную форму (4.77) функции ОМ (4.66). В аналогичных исследованиях, предпринятых Тиссой и Маннингом, также был получен этот частный вид функции ОМ [52]. Изложим здесь в сжатой форме эти результаты.

Рассмотрим адиабатически изолированную «стареющую» систему. Обозначим равновесные значения экстенсивных параметров состояния такой системы через $A_1^0, A_2^0, \dots, A_f^0$, а неравновесные — через A_1, A_2, \dots, A_f ; последние соответствуют случаю, когда мгновенные состояния системы флюктуируют около состояния стабильного равновесия. Неравновесное состояние можно описать теперь с помощью отклонений от состояния равновесия

$$\alpha_i = A_i - A_i^0 \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (4.78)$$

т. е. неравновесная энтропия определяется функцией

$$S = S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_f). \quad (4.79)$$

Если величины α_i достаточно малы, то энтропию можно разложить в ряд вокруг состояния равновесия ($\alpha_i = 0$) и ограничиться членами второго порядка. Для отклонения энтропии $\Delta S = S - S_0$ в первом приближении получается положительно определенная квадратичная форма

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f S_{ik} \alpha_i \alpha_k \leqslant 0 \quad (S_{ik} = S_{ki}). \quad (4.80)$$

Беря от нее производную по времени, находим производство энтропии

$$\mathcal{P} \equiv \dot{S} = - \sum_{i, k=1}^f S_{ik} \dot{\alpha}_i \alpha_k = \sum_{i=1}^f X_i \dot{\alpha}_i. \quad (4.81)$$

Интегральное выражение для производства энтропии подобно локальному (4.1); так, оно билинейно относительно сил

$$X_i \equiv \Delta \Gamma_i = \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_i} = - \sum_{k=1}^f S_{ik} \alpha_k \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (4.82)$$

[которые идентичны отклонениям $\Delta\Gamma_i = \Gamma_i - \Gamma_i^0$ интенсивных величин в соотношении Гиббса (3.21)] и относительно потоков

$$J_i \equiv \dot{a}_i \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (4.83)$$

которые в этом случае совпадают с производными экстенсивных параметров по времени. Записывая с помощью этих сил и потоков конститутивные линейные кинематические уравнения

$$\dot{a}_i = \sum_{k=1}^f \bar{L}_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (4.84a)$$

$$X_i = \sum_{k=1}^f \bar{R}_{ik} \dot{a}_k \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (4.84b)$$

и соотношения взаимности

$$\bar{L}_{ik} = \bar{L}_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, f), \quad (4.85a)$$

$$\bar{R}_{ik} = \bar{R}_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, f), \quad (4.85b)$$

получаем полную систему фундаментальных уравнений теории. Естественно, эти уравнения являются интегральными формами аналогичных локальных уравнений; следовательно, проводимости \bar{L}_{ik} и сопротивления \bar{R}_{ik} равны усредненным по пространству локальным величинам.

Описанным способом можно непосредственно построить теорию флуктуаций в адиабатически изолированных «стареющих» системах, а также термодинамическую теорию не непрерывных систем, состоящих из двух или более однородных подсистем. Для ознакомления с первой из этих теорий мы рекомендуем, помимо оригинальных статей [27, 51, 52], работу [67], тогда как вторая теория развита в работах [33, 43, 68]. В этих работах можно найти термодинамические дифференциальные уравнения для не непрерывных систем, очень полезные с практической точки зрения.

Представим теперь принцип в форме, впервые предложенной Онсагером. Если записать представления (4.76a) и (4.76b) с помощью (4.82) и (4.83), то можно видеть, что, так же как в локальных случаях, подробно

разобранных выше, линейные соотношения (4.84) вместе с соотношениями взаимности (4.85) включены в соответствующий вариационный принцип. Так, например, для представления через потоки, впервые описанного Онсагером [27], получается принцип

$$[\dot{S}(a, \dot{a}) - \Phi(a, \dot{a})] = \max. \quad (4.86)$$

Даже для этого частного случая Онсагер не дал представления через силы (4.76б). Однако вместе с Махлупом он вывел форму универсального принципа для частного случая, связанного с флюктуационной теорией. Покажем кратко, каким образом это можно сделать.

При одновременной вариации по потокам и силам универсальный принцип (4.77) содержит в себе обе группы конститутивных линейных уравнений (4.84) и полный набор соотношений взаимности (4.85). Таким образом, принимая во внимание (4.81) — (4.83), можно записать (4.77) в развернутой форме:

$$\mathcal{C}^{\text{ад}}(a, \dot{a}) = \{\dot{S}(a, \dot{a}) - [\Psi(X, X) + \Phi(a, \dot{a})]\} = \max \quad (4.87)$$

(где явно указаны независимые переменные). Очевидно, что конститутивные линейные уравнения (4.84) точно совпадают с уравнениями Эйлера — Лагранжа для этого вариационного принципа. Эти уравнения являются определяющими, в чем легко убедиться, обращаясь к обычным дифференциальным уравнениям первого порядка

$$\sum_{k=1}^f (\bar{R}_{ik} \dot{a}_k + S_{ik} a_k) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (4.88)$$

которые Онсагер и Махлуп [51] получили, комбинируя (4.82) и (4.84б). Однако в соответствии с духом флюктуационной теории Онсагер и Махлуп лишили линейные кинематические уравнения их определяющей роли. Действительно, основная идея Онсагера заключалась в том, что среднее изменение флюктуаций в адиабатически изолированной «стареющей» системе подчиняется обычным макроскопическим законам, например закону Фурье, закону Фика, закону Ома и т. д. Согласно этой концепции, конститутивные линейные кинематические уравнения (4.84) можно рассматривать как усредненные законы,

справедливые только для определенного промежутка времени, когда не принимаются во внимание флуктуации. Поэтому Онсагер и Махлуп [51] дополнили уравнение (4.84б), добавив «случайные» силы ε_i , т. е. заменили уравнение (4.84б) стохастическим уравнением типа Ланжевена

$$\sum_{k=1}^f \bar{R}_{ik} \dot{\alpha}_k = X_i + \varepsilon_i \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (4.89)$$

Теперь предстоит решить, каким образом определить изменение параметров α_i во времени под влиянием случайных сил ε_i . Онсагер и Махлуп применили метод, который мы не станем здесь описывать, и, используя общую теорию марковских процессов гауссова типа, показали (см. также [4, 52]), что наиболее вероятная траектория параметров во времени определяется уравнением

$$\int_{t_1}^{t_2} \mathcal{O}^{\text{ад}} [\alpha(t), \dot{\alpha}(t)] dt = \max, \quad (4.90)$$

выражающим принцип наименьшего рассеяния энергии. Следует отметить, что Онсагер и Махлуп рассматривали принцип (4.90), несмотря на его универсальность, лишь как выражение, в котором вариацию следует производить исключительно по потокам. С другой стороны, справедливо и то, что формулировка (4.90) включает в себя (помимо особых условий, связанных с моделью адиабатически изолированной системы) также некоторые особые требования теории стохастических процессов (распределение Гаусса, марковский характер, стационарность, обратимость и т. д.).

Уже из сделанных выше замечаний видно, что продуктивность вариационного принципа наименьшего рассеяния энергии основывается, с одной стороны, на общей локальной формулировке принципа, а с другой стороны, на одновременной вариации по потокам и силам. В дальнейшем мы увидим, что представление через силы, т. е. вариация по силам, которая никогда не рассматривалась Онсагером и его последователями, позволяет широко

применять этот принцип. Преимущество локальной формулировки по сравнению с интегральной состоит в том, что последнюю для любой модели системы можно вывести из первой, тогда как обратное несправедливо.

6. Частные формы принципа для стационарных систем. Стационарное состояние систем, открытых по отношению к окружению (перенос тепла, перенос вещества), характеризуется тем, что параметры состояния подобной системы не меняются во времени. Поэтому в стационарном состоянии для открытой системы

$$\dot{S} = 0, \quad (4.91)$$

т. е. полная энтропия системы постоянна. С другой стороны, из уравнения баланса (4.67) и условия стационарности (4.91) получается редуцированное уравнение баланса энтропии

$$\dot{S}^* [(J_s)_n] = \mathcal{P}. \quad (4.92)$$

Согласно этому уравнению, стационарное состояние может сохраняться только при условии, что количество энтропии, уходящей из системы через граничную поверхность, полностью восполняется за счет производства энтропии. В соответствии с (4.63) стационарное состояние локально определяется тем, что нормальная компонента плотности потока энтропии имеет неизменное стационарное значение

$$(J_s)_n = (J_s)_n^{\text{стаци}}. \quad (4.93)$$

Принимая во внимание предыдущее и используя условие стационарности (4.91), интегральные формы вариационного принципа (4.69), (4.71) и (4.73) можно представить в виде частных экстремальных принципов

$$[\dot{S}^* - \Phi]_x = \max, \quad (4.94a)$$

$$[\dot{S}^* - \Psi]_J = \max, \quad (4.94b)$$

$$\mathcal{O}^{\text{стаци}} = [\dot{S}^* - (\Psi + \Phi)] = \max, \quad (4.95)$$

где для универсальной формы вводится особая функция ОМ $\mathcal{O}^{\text{стаци}}$, применяемая только в стационарном случае.

Стационарные формы принципа наименьшего рассеяния энергии можно привести к более наглядному виду. В случае представления через потоки такое преобразование было впервые осуществлено Онсагером [27]. Используя локальные выражения (4.9) и (4.10), а затем интегральные выражения (4.64) и (4.65), приходим к следующему виду уравнения баланса энтропии (4.92), справедливому для стационарного случая:

$$\dot{S}^* = \mathcal{P} = 2\Phi = 2\Psi. \quad (4.96)$$

С помощью (4.96) выводятся уравнения

$$2[\dot{S}^* - \Phi] = \dot{S}^*, \quad (4.97a)$$

$$2[\dot{S}^* - \Psi] = \dot{S}^*. \quad (4.97b)$$

Если не учитывать множителя 2, то левая часть уравнений (4.97) совпадает с соответствующим выражением в принципе максимума (4.94), справедливом в стационарном случае. Фиксируя нормальную компоненту плотности потока энтропии на границах системы согласно (4.93), мы фиксируем и \dot{S}^* ; таким образом из (4.94a) и (4.94b) получаются принципы минимума

$$\Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J}) = \min, \quad \delta\Phi = 0, \quad \delta\mathbf{J} \neq 0, \quad (4.98)$$

$$\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{X}) = \min, \quad \delta\Psi = 0, \quad \delta\mathbf{X} \neq 0. \quad (4.99)$$

Здесь одновременно записаны и условия вариации.

Следуя Онсагеру [27], в первом случае можно сказать, что в стационарных условиях (4.91) и (4.93) стационарное распределение потоков необратимых процессов определяется принципом минимума (4.98), где плотность потока энтропии на граничной поверхности фиксирована. Следует отметить, что для того, чтобы зафиксировать $(\mathbf{J}_s)_n$, $(\mathbf{J}_q)_n$ и все $(\mathbf{J}_k)_n$ в гидротермодинамических системах, в которых существует поток тепла \mathbf{J}_q и поток вещества \mathbf{J}_k ($k = 1, 2, \dots, K$) через граничную поверхность, необходимо зафиксировать температуру T и все химические потенциалы μ_k . Точно так же принцип минимума (4.99), сформулированный в представлении через силы, определяет стационарное распределение сил при стационарных условиях (4.91) и (4.93). Принцип ми-

нимума (4.98) непосредственно определяет стационарное распределение потоков и вместе с тем задает (конечно, косвенным образом, через линейные кинематические уравнения) и стационарное распределение сил. Точно так же, хотя принцип минимума (4.99) непосредственно определяет только стационарное распределение сил, косвенно, благодаря линейным кинематическим уравнениям, он дает и стационарное распределение потоков. Следует, может быть, заметить, что вариационный принцип Онсагера называется принципом наименьшего рассеяния энергии, поскольку в стационарном случае он выражается соответствующим минимумом потенциалов рассеяния. Если говорить точнее, то принцип наименьшего рассеяния энергии обязан своим названием принципу (4.98), сформулированному как условие минимума функции Φ [27].

Обратимся, наконец, к универсальному принципу (4.95). Определим часть локальной функции ОМ (4.33), которая задается суммой локальных потенциалов рассеяния, т. е.

$$\varphi(\mathbf{J}, \mathbf{X}) = \Psi(\mathbf{X}; \mathbf{X}) + \Phi(\mathbf{J}; \mathbf{J}). \quad (4.100)$$

Эту функцию можно считать *универсальным локальным потенциалом*. Рассмотрим теперь универсальный принцип (4.95), справедливый для стационарного состояния, при условии, что величина \dot{S}^* фиксирована. Тогда, как можно видеть, (4.95) сводится к экстремальному принципу

$$\mathcal{G} = \int_V \varphi \, dV = \Psi + \Phi = \min, \quad (4.101)$$

где \mathcal{G} — интегральный эквивалент универсального локального потенциала (4.100). Разумеется, в универсальном принципе минимума (4.101), точно так же как и во всех принципах, записанных в универсальной форме, вариация производится одновременно (но независимо) и по потокам, и по силам. Очевидно также, что универсальный стационарный принцип объединяет частные формулировки (4.98) и (4.99). Действительно, принцип (4.101) в случае постоянных сил и вариации по потокам

становится идентичным принципу (4.98), а в случае постоянства потоков и вариации по силам — принципу (4.99).

Теперь мы привели все возможные представления принципа наименьшего рассеяния энергии и для стационарных систем. В следующей главе будет описан принцип минимального производства энтропии, справедливый для стационарных систем. Однако, как мы увидим, этот принцип не является новым и независимым от принципа наименьшего рассеяния энергии, а представляет собой лишь универсальный принцип (4.101), сформулированный на «языке» производства энтропии.

ГЛАВА V

Принцип минимального производства энтропии

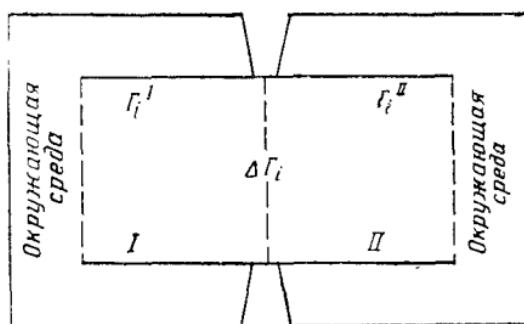
Принцип минимального производства энтропии был впервые сформулирован независимо от принципа наименьшего рассеяния энергии Пригожиным для случая не непрерывных систем [50, 22], а позднее был обобщен де Гроотом [8]. Полная формулировка этого принципа была дана Гланцдорфом и Пригожиным [69], которые, изучая дифференциальные свойства производства энтропии, распространили принцип на процессы рассеяния, происходящие в не непрерывных системах, и, кроме того, определили границы его применимости.

Придерживаясь исторической последовательности, сначала рассмотрим принцип для случая не непрерывных систем. Это дает нам возможность постепенно распространить его от простых случаев на более сложные, а также в более наглядной форме ввести понятие порядка стационарности, весьма плодотворное с практической точки зрения. Затем мы сформулируем принцип в общем виде и выясним его связь с принципом наименьшего рассеяния энергии. Последнее является результатом недавних исследований (Дъярмати [56, 60]). Будет показано, что принцип минимального производства энтропии не является новым и независимым принципом, а лишь альтернативной формулировкой на «языке» производства энтропии принципа Онсагера, которая справедлива для стационарных состояний. С помощью этого принципа мы строго определим условие стационарности для процессов рассеяния и исследуем стабильность стационарных состояний.

§ 1. Стационарные состояния не непрерывных систем

Хотя для стационарных состояний представление (4.98) принципа наименьшего рассеяния энергии через потоки было известно уже в 1931 г., Пригожин стремился

найти другую, не совпадающую с Φ функцию, обладающую тем характерным свойством, что в стационарном состоянии она имеет экстремум. Так как термостатическое равновесное состояние характеризуется максимумом энтропии и нулевым производством энтропии, разумно предположить, что стационарные состояния открытых относительно потоков систем определяются производством энтропии, которое соответствует некоторым за-



Фиг. 6.

данным дополнительным условиям. Таким образом, принцип минимального производства энтропии представляет собой общий критерий стационарности и несомненно является наиболее плодотворным принципом иеравновесной термодинамики, по крайней мере в настоящее время. Прежде всего рассмотрим этот принцип для не непрерывной модели системы, состоящей из двух однородных подсистем.

Пусть система состоит из двух однородных подсистем I и II (равновесных), но в целом является иеравновесной (фиг. 6). В таком случае неоднородности имеются только на границе двух подсистем, т. е. термодинамические силы $X_i \equiv \Delta\Gamma_i = \Gamma_i^I - \Gamma_i^{II}$ внутри отдельных подсистем не зависят от пространственных координат и, следовательно, они существуют только вдоль граничных поверхностей двух подсистем. Предположим также, что подсистемы открыты относительно окружающей их среды. Это означает, что в определенном стационарном состоянии имеется j потоков между подсистемами и их окружением и, конечно, вдоль граничных поверхностей подсистем, причем эти

потоки сохраняют во времени постоянную величину, т. е.

$$J_i^0 = \text{const} \quad (i = 1, 2, \dots, j). \quad (5.1)$$

Для обеспечения постоянства потоков необходимо, чтобы и соответствующие сопряженные силы, действующие между подсистемами и окружающей средой, сохраняли постоянную величину

$$X_i^0 = \text{const} \quad (i = 1, 2, \dots, j). \quad (5.2)$$

Выполнение этого условия достигается за счет искусственного принуждения (термостат и т. п.). Конечно, постоянство всех параметров состояния всей системы, состоящей из двух подсистем, обеспечивается условиями (5.1) и (5.2) только в том случае, когда $j = f$, т. е., например, когда все независимые силы искусственно фиксированы вдоль границ системы. Если это не так, т. е. $j < f$, то необходимое условие стационарности состояния определяется при помощи принципа минимального производства энтропии.

Если мы выберем в качестве модели для исследования не непрерывную систему, то можно использовать без каких-либо существенных изменений аппарат, предложенный в гл. IV, § 5, п. «а», для адиабатически изолированных систем (см., например, [8, 43, 54]). Следовательно, производство энтропии во всей системе можно записать при помощи (4.81) и (4.84а) в представлении через силы в следующей форме:

$$\mathcal{P} = \sum_{i, k=1}^f \bar{L}_{ik} X_i X_k. \quad (5.3)$$

Рассмотрим минимум этого выражения при условии (5.2), предполагая, что из всех сил X_1, X_2, \dots, X_f только X_1, X_2, \dots, X_j искусственно фиксированы вдоль границ системы, тогда как остальные $X_{j+1}, X_{j+2}, \dots, X_f$ могут свободно изменяться. В таком случае для того, чтобы выполнялось необходимое условие существования состояния с минимальным производством энтропии, требуется выполнение условия

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial X_i} = 0 \quad (i = j + 1, j + 2, \dots, f) \quad (5.4)$$

для сил $X_{j+1}, X_{j+2}, \dots, X_f$, величина которых вдоль граничной поверхности системы не поддерживается искусственно с помощью внешнего принуждения. Так как \mathcal{P} — положительно определенная величина, существование такого минимума производства энтропии обеспечивается условием эстремума (5.4), которое совместимо с дополнительным условием (5.2). Из необходимого условия (5.4) существования этого минимума с учетом (5.3) вытекает соотношение

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial X_i} = \sum_{k=1}^f (\bar{L}_{ik} + \bar{L}_{ki}) X_k = 2 \sum_{k=1}^f \bar{L}_{ik} X_k = 2J_i = 0 \quad (5.5)$$

$$(i = j + 1, j + 2, \dots, f),$$

если предположить справедливость основных постулатов линейной теории Онсагера, т. е. если допустить:

- 1) выполнение линейных кинематических уравнений $(J_i = \sum_{k=1}^f \bar{L}_{ik} X_k)$,
- 2) постоянство коэффициентов $(\bar{L}_{ik} = \text{const})$,
- 3) существование соотношений взаимности $(\bar{L}_{ik} = \bar{L}_{ki})$.

Эти условия однозначно задают стационарное состояние системы, так как в состоянии с минимальным производством энтропии, определенном условиями (5.1) и (5.2), постоянство первых j потоков и j сил обеспечивается тем, что силы X_1, X_2, \dots, X_j искусственно поддерживаются постоянными. Остальные силы $X_{j+1}, X_{j+2}, \dots, X_f$ также не изменяются, поскольку в соответствии с (5.5) и линейными конститутивными уравнениями спряженные потоки равны нулю. Таким образом, постоянство каждого параметра во времени обеспечивается заданными условиями, т. е. система стационарна.

Приведенные выше условия стационарности и соответственно вывод принципа минимального производства энтропии для случая одной фиксированной силы были предложены Пригожиным [50, 22]. Общая формулировка была дана де Гроотом [8], который ввел также важное понятие порядка стационарности. Это понятие, основанное на (5.5), позволяет дать более четкую классификацию стационарных систем. Согласно де Грооту [8]:

Термодинамическая система находится в стационарном состоянии j -го порядка, если из f независимых сил j искусственно фиксированы и при этом система находится в состоянии с минимальным производством энтропии. В этом случае отсутствуют потоки, сопряженные с силами, не фиксированными искусственно, и, таким образом, все параметры состояния системы принимают постоянные во времени значения.

Нужно различать два частных случая. 1) Все силы искусственно фиксированы, т. е. $j = f$. Этот случай до мельчайших подробностей соответствует искусственно созданному стационарному состоянию, однако он не представляет интереса ни с теоретической, ни с практической точки зрения. 2) Ни одна сила не фиксирована, т. е. $j = 0$, но условие минимального производства энтропии выполняется. Такая система может быть только замкнутой равновесной системой, поскольку из условия (5.5) вытекает, что все потоки равны нулю и, следовательно, производство энтропии также равно нулю. Итак, стационарное состояние нулевого порядка соответствует термостатическому равновесному состоянию замкнутой системы, в которой производство энтропии равно нулю.

Если справедливы основные постулаты линейной теории Онсагера, то необходимое условие существования состояния с минимальным производством энтропии (5.4) вместе с соответствующими дополнительными условиями определяет в системе стационарное состояние любого порядка. Теперь очень простым способом найдем достаточное условие существования минимума. Это условие относится к стабильности стационарных состояний, и с его помощью принцип Ле-Шателье — Брауна, хорошо известный из термостатики, можно распространить на необратимые процессы.

Рассмотрим малое возмущение δX_m нефиксированных сил

$$X_m = X_m^0 + \delta X_m \quad (m = j + 1, j + 2, \dots, f), \quad (5.6)$$

где X_m^0 — значение силы в стационарном случае. Конститтивные линейные кинематические уравнения,

относящиеся к сопряженным потокам,

$$J_n = \sum_{m=1}^f \bar{L}_{nm} X_m = \sum_{m=1}^f \bar{L}_{nm} X_m^0 + \sum_{m=j+1}^f \bar{L}_{nm} \delta X_m = J_n^0 + \delta J_n \quad (n = j+1, j+2, \dots, f) \quad (5.7)$$

принимают вид

$$J_n = \sum_{m=j+1}^f \bar{L}_{nm} \delta X_m = \delta J_n \quad (n = j+1, j+2, \dots, f), \quad (5.8)$$

так как невозмущенные потоки в силу условия (5.5) равны нулю, т.е.

$$J_n^0 = \sum_{m=1}^f \bar{L}_{nm} X_m^0 = 0 \quad (n = j+1, j+2, \dots, f). \quad (5.9)$$

Принимая это во внимание, можно разделить производство энтропии на две части:

$$\mathcal{P} = \sum_{i, k=1}^f \bar{L}_{ik} X_i^0 X_k^0 + \sum_{n, m=j+1}^f \bar{L}_{nm} \delta X_n \delta X_m. \quad (5.10)$$

Здесь

$$\mathcal{P}^0 = \sum_{i, k=1}^f \bar{L}_{ik} X_i^0 X_k^0 \geq 0 \quad (5.11)$$

— минимальное производство энтропии, соответствующее стационарному состоянию, тогда как

$$\delta \mathcal{P} = \sum_{n, m=j+1}^f \bar{L}_{nm} \delta X_n \delta X_m \geq 0 \quad (5.12)$$

— мера отклонения производства энтропии от стационарного состояния. Минимум \mathcal{P} в стационарном состоянии обеспечивается тем, что $\delta \mathcal{P}$ — положительно определенная величина. Учитывая (5.8), выражение (5.12) можно переписать в виде

$$\delta \mathcal{P} = \sum_{n=j+1}^f \delta J_n \delta X_n \geq 0. \quad (5.13)$$

Подробный анализ этого выражения дает нам возможность исследовать стабильность стационарного состояния

и приводит к обобщению принципа Ле-Шателье — Брауна [8, 36], о котором мы упоминали выше.

Когда замкнутая термодинамическая система имеет возможность перейти в равновесное состояние, производство энтропии уменьшается со временем, и в то же время энтропия системы приближается к максимальному значению, соответствующему равновесному состоянию. Когда система достигает равновесия, условия

$$\mathcal{P} = 0, \quad (5.14a)$$

$$S_0 = \max \quad (5.14b)$$

определяют статическое равновесное состояние.

С подобной же ситуацией мы встречаемся, когда открытая система претерпевает изменения и приходит в стационарное состояние j -го порядка. В этом случае отклонение $\delta\mathcal{P}$ от минимального значения \mathcal{P}^0 производства энтропии, характеризующего стационарное состояние, уменьшается с течением времени, а само стационарное состояние определяется условиями

$$\delta\mathcal{P} = 0, \quad (5.15a)$$

$$\mathcal{P}^0 = \min. \quad (5.15b)$$

Чтобы описать приближение системы к стационарному состоянию, необходимо подробнее проанализировать дифференциальные свойства производства энтропии.

В 1954 г. Гланцдорф и Пригожин [69] впервые доказали следующую важную теорему, включающую в себя несколько частных теорем.

1. Из выражения для производства энтропии, билинейного относительно независимых потоков и сил,

$$\mathcal{P} = \sum_{i=1}^f J_i X_i \geqslant 0 \quad (5.16)$$

следует, что изменение \mathcal{P} во времени всегда можно разложить на две части:

$$d\mathcal{P} = \sum_{i=1}^f J_i dX_i + \sum_{i=1}^f X_i dJ_i. \quad (5.17)$$

Первый член связан с изменением сил, а второй — с изменением потоков, т. е.

$$d\mathcal{P} = d_X \mathcal{P} + d_J \mathcal{P}; \quad (5.18)$$

здесь использованы обычные обозначения

$$d_X \mathcal{P} \equiv \sum_{i=1}^f J_i dX_i, \quad (5.19a)$$

$$d_J \mathcal{P} \equiv \sum_{i=1}^f X_i dJ_i. \quad (5.19b)$$

2. Если справедливы основные постулаты линейной теории, то можно доказать, что изменения производства энтропии вследствие изменения сил равно изменению производства энтропии вследствие изменения потоков и каждое из этих изменений равно половине полного изменения производства энтропии, т. е.

$$2d_X \mathcal{P} = 2d_J \mathcal{P} = d\mathcal{P}. \quad (5.20)$$

Эту теорему можно сразу же доказать. Действительно, в преобразованиях, приводящих к равенству

$$\begin{aligned} d_X \mathcal{P} &\equiv \sum_{i=1}^f J_i dX_i = \sum_{i, k=1}^f \bar{L}_{ik} X_k dX_i = \sum_{i, k=1}^f X_k (\bar{L}_{ik} dX_i) = \\ &= \sum_{k, i=1}^f X_k (\bar{L}_{ki} dX_i) = \sum_{k=1}^f X_k dJ_k \equiv d_J \mathcal{P}, \end{aligned} \quad (5.21)$$

использовались только три основных постулата линейной теории. Необходимо подчеркнуть, однако, что в более общем случае, когда хотя бы один из трех основных постулатов не выполняется, равенство (5.21) несправедливо. Тогда нельзя доказать и справедливость (5.20).

3. Если соотношение (5.17) записано в виде

$$\frac{d\mathcal{P}}{dt} = \sum_{i=1}^f J_i \frac{dX_i}{dt} + \sum_{i=1}^f X_i \frac{dJ_i}{dt} = \frac{d_X \mathcal{P}}{dt} + \frac{d_J \mathcal{P}}{dt}, \quad (5.22)$$

то очевидно, что изменение производства энтропии во времени можно определить во всех случаях, когда известны дифференциальные уравнения, описывающие изме-

нения во времени потоков и сил. Сущность теоремы Глансдорфа и Пригожина заключается в том, что в случае чисто диссипативных процессов справедливо выражение

$$\frac{d\mathcal{P}}{dt} \leqslant 0, \quad (5.23)$$

т. е. производство энтропии уменьшается во времени, если система приближается к стационарному состоянию, определяющемуся не зависящими от времени граничными условиями. Равенство выполняется в стационарном случае, когда производство энтропии принимает минимальное значение, совместимое с не зависящими от времени граничными условиями.

Условие (5.23) по-разному выражает принцип минимального производства энтропии для различных моделей систем, и его можно доказать с различной строгостью. Наиболее простое и полное доказательство условия (5.23) можно провести для не непрерывных систем, предположив справедливость основных постулатов линейной теории. Так как в этом случае выполняется соотношение (5.21), то с его помощью и используя (5.22) можно продемонстрировать справедливость неравенства

$$\frac{d\mathcal{P}}{dt} = 2 \frac{d_{X\mathcal{P}}}{dt} = 2 \frac{d_{J\mathcal{P}}}{dt} \leqslant 0 \quad (5.24)$$

при условии, что справедливы соотношения

$$\frac{d_{X\mathcal{P}}}{dt} = \sum_{i=1}^f J_i \frac{dX_i}{dt} \leqslant 0 \quad (5.25a)$$

или

$$\frac{d_{J\mathcal{P}}}{dt} = \sum_{i=1}^f X_i \frac{dJ_i}{dt} \leqslant 0 \quad (5.25b)$$

(возможно, независимо друг от друга). Доказательство соотношения (5.25a) для случая многокомпонентной неизотермической и не непрерывной системы принадлежит Оно [53], тогда как общее доказательство было дано де Гроотом и Мазуром [3]. Дьярмати и Олах [68] непосредственно применили дифференциальные уравнения,

справедливые для сил и потоков, и одновременно доказали в общем виде (5.25а) и (5.25б) для не непрерывных систем.

§ 2. Формулировка принципа для непрерывных систем

Излагая выше принцип минимального производства энтропии, мы пользовались общим аппаратом, который непосредственно можно применить лишь для не непрерывных систем. Однако легко дать формулировку этого принципа и для случая непрерывной системы, если использовать для производства энтропии выражение

$$\mathcal{P} = \int_{V^0} \sigma dV^0 = \int_{V^0} \left(\sum_{i=1}^f J_i X_i \right) dV^0, \quad (5.26)$$

где J_i и X_i обозначают локальные потоки и силы. Необходимо подчеркнуть, что интеграл в (5.26) следует брать по элементам объема dV^0 , выраженным через эйлеровы координаты, так как частную производную по времени от полного производства энтропии только в этом случае можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{P}}{dt} &= \int_{V^0} \frac{\partial \chi \sigma}{\partial t} dV^0 + \int_{V^0} \frac{\partial \mathbf{J} \sigma}{\partial t} dV^0 = \\ &= \int_{V^0} \left(\sum_{i=1}^f J_i \frac{\partial X_i}{\partial t} \right) dV^0 + \int_{V^0} \left(\sum_{i=1}^f X_i \frac{\partial J_i}{\partial t} \right) dV^0; \end{aligned} \quad (5.27)$$

это выражение впервые было использовано Гланцдорфом и Пригожиным [69, 3].

Если справедливы основные постулаты линейной теории, то справедливо также следующее соотношение для изменения локального производства энтропии:

$$\frac{\partial \chi \sigma}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{J} \sigma}{\partial t}, \quad (5.28)$$

аналогичное (5.21); с его помощью можно снова записать соотношение (5.24) для изменения во времени полного производства энтропии \mathcal{P} . Однако применение прин-

ципа для не непрерывных и непрерывных случаев различается в двух существенных отношениях.

Прежде всего для непрерывных систем с помощью дифференциальных уравнений, описывающих необратимые процессы переноса (уравнения теплопроводности, диффузии и т. д.), можно непосредственно доказать лишь соотношение

$$\frac{dX^{\mathcal{P}}}{dt} \equiv \int_{V^0} \frac{\partial X^\sigma}{\partial t} dV^0 = \int_{V^0} \left(\sum_{t=1}^f J_t \frac{\partial X_t}{\partial t} \right) dV^0 \leqslant 0, \quad (5.29)$$

связанное с изменением сил. Поэтому если рассматривать более общий случай, когда несправедлив какои-либо из основных постулатов линейной теории (например, коэффициенты не постоянны, а являются функциями от параметров состояния) и, таким образом, соотношение (5.28) не выполняется, то ничего нельзя сказать о производстве энтропии, обусловленном изменением потоков, т. е. о величине

$$\frac{dJ^{\mathcal{P}}}{dt} \equiv \int_{V^0} \frac{\partial J^\sigma}{\partial t} dV^0 = \int_{V^0} \left(\sum_{t=1}^f X_t \frac{\partial J_t}{\partial t} \right) dV^0. \quad (5.30)$$

В этом случае справедливость соотношения (5.24) вообще не гарантируется, поэтому стационарное состояние необязательно соответствует состоянию с некоторым минимальным производством энтропии. Однако (5.29) можно доказать и в более общем случае, по крайней мере для чистых процессов рассеяния. Короче говоря, принцип минимального производства энтропии (5.24) строго справедлив только тогда, когда применима линейная теория, а соотношение (5.29) справедливо для всей термодинамики необратимых процессов, т. е. также и для более общих нелинейных случаев. Позже это будет доказано на примерах.

Далее, в случае непрерывных систем возникает другая трудность, связанная с особой структурой дифференциальных уравнений, описывающих необратимые процессы переноса. Именно, уравнения теплопроводности и диффузии являются такими дифференциальными уравнениями в частных производных, с помощью которых

можно непосредственно характеризовать стационарные состояния, если локальные (частные) производные по времени равны нулю. С помощью этих уравнений можно доказать справедливость соотношения (5.29) для чисто диссипативных процессов. Если, однако, необходимо рассмотреть систему с вязким течением, учитывая при этом конвективное механическое движение, то возникают трудности особого рода. В этом, как и в предшествующем случае, приводящем к нелинейным проблемам, принцип минимального производства энтропии нельзя применять без дальнейшего рассмотрения. В связи с названными трудностями Пригожин и Гланцдорф недавно обобщили принцип минимального производства энтропии и нашли общий критерий эволюции систем в макроскопической физике с помощью так называемой теории локальных потенциалов [70—75].

§ 3. Связь между принципами Онсагера и Пригожина

Связь между принципом минимального производства энтропии и принципом наименьшего рассеяния энергии оставалась до недавнего времени совершенно не ясной. Это обстоятельство было обусловлено недостаточной разработкой принципа Онсагера и его непригодностью для разрешения практических проблем, а также тем, что Пригожин пришел к открытию своего принципа совершенно иным путем, нежели Онсагер. Как указывал Оно [53], на которого мы уже ссылались, существенная особенность принципа Онсагера заключается в варьировании по потокам, а принципа Пригожина — в одновременном варьировании по потокам и силам. Однако, зная представление принципа Онсагера через силы, можно предположить, что такое представление окажется ключом при выяснении связи между двумя принципами. Сказанное тем более очевидно, что в выражении (5.3), которое привело к открытию принципа минимального производства энтропии и легло в основу его первой формулировки, применяется представление производства энтропии через силы. Этот факт с очевидностью доказывает необходимость представления через силы для выяснения взаимосвязи принципов; кроме того, сравнение

практической применимости представления через силы (5.29) с (5.30) также показывает, что силовое представление вообще более плодотворно, чем представление через потоки.

Опираясь на самые новые исследования Дьярмати (см. [56] и особенно [60]), покажем, что принцип минимального производства энтропии не является независимым принципом неравновесной термодинамики, а скорее только альтернативной формулировкой принципа Онсагера, справедливого в стационарном случае.

Рассмотрим принцип наименьшего рассеяния энергии, справедливый для стационарного состояния, в представлении через силы (4.99). Из следующего выражения для потенциала рассеяния

$$\Psi = \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f \bar{L}_{ik} X_i X_k \geq 0 \quad (5.31)$$

(отнесенного для простоты к не непрерывным системам), а также из принципа (4.99) при использовании дополнительного условия (5.2) следует, что в стационарном случае соотношение

$$\frac{\partial \Psi}{\partial X_i} = \sum_{k=1}^f \bar{L}_{ik} X_k = J_i = 0 \quad (i = j + 1, j + 2, \dots, f) \quad (5.32)$$

справедливо для всех потоков, сопряженных с силами, которые не были искусственно фиксированы. Это выражение во всех отношениях эквивалентно соотношению (5.5), записанному через производство энтропии, и даже имеет более изящный вид, так как в нем отсутствует ненужный множитель 2. Наш результат основывается лишь на представлении через силы (4.99) и настолько тривиален, что нет необходимости повторять теоремы, уже сформулированные при помощи производства энтропии.

Обратимся теперь к теоремам 1—3, полученным Гланцдорфом и Пригожиным, и выясним, как можно сформулировать их при помощи представлений (4.98), (4.99) и (4.101) принципа наименьшего рассеяния энергии, справедливых для стационарного случая. В соответствии с духом теории поля (и пользуясь символом вариацион-

ного исчисления δ) при одновременной вариации сил и потоков локальные вариации производства энтропии можно записать в виде

$$\delta\sigma = \sum_{i=1}^f J_i \delta X_i + \sum_{i=1}^f X_i \delta J_i \equiv \delta_X \sigma + \delta_J \sigma. \quad (5.33)$$

Так как соотношения

$$\delta_X \sigma = \delta_J \sigma \quad (5.34a)$$

и

$$\delta\sigma = 2\delta_X \sigma = 2\delta_J \sigma \quad (5.34b)$$

строго справедливы в пределах линейной теории, принцип минимального производства энтропии можно выразить в наиболее общем виде с помощью экстремума

$$\mathcal{P} = \int_{V^0} \sigma dV^0 = \min, \quad (5.35)$$

или экстремального условия

$$\delta\mathcal{P} = \int_{V^0} \sum_{i=1}^f (J_i \delta X_i + X_i \delta J_i) dV^0 \leq 0, \quad (5.36)$$

если соответствующие граничные условия не зависят от времени. Здесь равенство выполняется для стационарного состояния, совместимого с граничными условиями. Выражения (5.33) — (5.36) являются наиболее общими формулировками принципа минимального производства энтропии.

Рассмотрим теперь универсальную форму принципа наименьшего рассеяния энергии (4.101) для стационарного состояния. Этот принцип минимума при одновременной вариации по силам и потокам эквивалентен условию экстремума

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{G} &= \delta \frac{1}{2} \int_{V^0} \left[\sum_{i,k=1}^f L_{ik} X_i X_k + \sum_{i,k=1}^f R_{ik} J_i J_k \right] dV^0 = \\ &= \int_{V^0} \left[\sum_{i,k=1}^f L_{ik} X_k \delta X_i + \sum_{i,k=1}^f R_{ik} J_k \delta J_i \right] dV^0 \leq 0, \end{aligned} \quad (5.37)$$

которое вместе с линейными кинематическими конститутивными уравнениями (4.2) и (4.6) приводит к условию

$$\delta \mathcal{G} = \int_{V^0} \sum_{i=1}^f (J_i \delta X_i + X_i \delta J_i) dV^0 \leqslant 0; \quad (5.38)$$

здесь равенство, так же как и в (5.36), выполняется в стационарном случае. И снова мы обнаружили, что принцип минимального производства энтропии не содержит какои-либо новой и независимой идеи по сравнению с принципом наименьшего рассеяния энергии. Другими словами, принцип Пригожина есть не что иное, как формулировка на другом языке универсальной формы принципа Онсагера, справедливой для стационарного случая. В основе «словаря» лежат следующие взаимные соответствия между универсальным потенциалом рассеяния (4.100) и производством энтропии:

$$\varrho \leftrightarrow \sigma, \quad \mathcal{G} \leftrightarrow \mathcal{P}, \quad (5.39)$$

которые основаны на эквивалентности описания необратимых процессов наборами параметров $\{J_1, J_2, \dots, J_f\}$ и $\{X_1, X_2, \dots, X_f\}$. Следовательно, если при описании стационарного состояния используется принцип минимального производства энтропии, то мы говорим на «языке» функции \mathcal{P} . Если же в основу положена функция \mathcal{G} , то речь идет о формулировке принципа наименьшего рассеяния энергии, справедливого для стационарного случая. «Словарь» для этих двух «языков» выражается в случае локальной формулировки соотношениями

$$\delta\sigma \leftrightarrow \delta\varrho, \quad \delta_x\sigma \leftrightarrow \delta\Psi, \quad \delta_J\sigma \leftrightarrow \delta\Phi, \quad (5.40)$$

а в случае интегральной формулировки — соотношениями

$$\delta\mathcal{P} \leftrightarrow \delta\mathcal{G}, \quad \delta_x\mathcal{P} \leftrightarrow \delta\Psi, \quad \delta_J\mathcal{P} \leftrightarrow \delta\Phi. \quad (5.41)$$

§ 4. Применения

Покажем теперь на практических примерах, что исследование стационарных состояний, которое мы проводили до сих пор с помощью принципа минимального производства энтропии, можно также осуществить

при помощи соответствующей формы принципа Онсагера. Будем исследовать только такие стационарные состояния диссипативных систем, для которых линейная теория применима в хорошем приближении, т. е. справедливы три основных постулата теории Онсагера.

а. Термопроводность в твердых телах. Рассмотрим однокомпонентное изотропное твердое тело, тепловым расширением которого можно пренебречь, и предположим, что вдоль граничной поверхности поддерживается постоянное во времени распределение температуры. Для такого тела баланс внутренней энергии записывается в упрощенной форме, которая следует из (3.36):

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = - \nabla \cdot \mathbf{J}_q, \quad (5.42)$$

где c_v — удельная теплоемкость при постоянном объеме. Линейный закон Фурье (3.96) также можно записать в альтернативной форме

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \nabla T = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \quad L_{qq} = T^2 \lambda. \quad (5.43)$$

Полный потенциал рассеяния системы, выраженный с помощью этого закона, в энтропийном представлении будет иметь вид

$$\Psi = \int_{V^0} \Psi dV^0 = \int_{V^0} \frac{L_{qq}}{2} \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 dV^0; \quad (5.44)$$

эта величина равна, конечно, половине полного производства энтропии

$$\mathcal{P} = \int_{V^0} \sigma dV^0 = \int_{V^0} (\mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q) dV^0 = \int_{V^0} L_{qq} \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 dV^0. \quad (5.45)$$

Теперь найдем распределение температуры, которое, согласно стационарной форме (4.99) принципа наименьшего рассеяния энергии, соответствует минимуму Ψ . Эта проблема сводится к вариационной задаче

$$\delta \Psi = \delta \int_{V^0} \frac{L_{qq}}{2} \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 dV^0 = 0, \quad (5.46)$$

где вариацию по температуре δT на границе нужно принять равной нулю. Указанная вариационная задача приводит к уравнению Эйлера — Лагранжа

$$\Delta \left(\frac{1}{T} \right) = 0, \quad (5.47)$$

которое представляет собой уравнение Лапласа, определяющее стационарное распределение температуры. Действительно, используя линейный закон (5.43), можно записать вместо (5.47)

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_q = 0. \quad (5.48)$$

С учетом (5.48) получаем из (5.42)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (5.49)$$

т. е. непосредственно условие стационарного распределения температур.

Приведенный выше пример показывает, что стационарное распределение температуры однозначно задается минимумом потенциала рассеяния, определяемым вариационным условием (5.46). Конечно, то же самое верно и в отношении минимального производства энтропии (5.45), а также в отношении уравнения (5.47), которое следует из условия $\delta \mathcal{P} = 0$ (если пренебречь из эстетических соображений множителем 2). До сих пор в литературе стационарное распределение температуры всегда определялось, исходя из принципа минимального производства энтропии [69, 3]. В действительности же при использовании выражения (5.45) для производства энтропии речь идет бесспорно (хотя и неявно) о непосредственном применении потенциала рассеяния Ψ , зависящего от сил.

Необходимо заметить, что вышеупомянутую проблему можно также рассматривать с помощью потенциала рассеяния

$$\Psi^{**} \equiv \int_{V^0} \frac{\lambda}{2} (\nabla T)^2 dV^0, \quad \Psi^{**} \equiv T^2 \Psi, \quad (5.50)$$

который непосредственно содержит обычновенный коэффициент теплопроводности λ (функцию Ψ^{**} можно

назвать потенциалом рассеяния в представлении Фурье). Из соответствующего вариационного уравнения $\delta\Psi^{**} = 0$ получаем уравнение Лапласа

$$\Delta T = 0, \quad (5.51)$$

непосредственно относящееся к температуре. Это уравнение во всех отношениях эквивалентно уравнению (5.47).

Покажем теперь, что стационарное состояние, определенное принципами минимума, стабильно относительно локального возмущения температуры. Дифференцируя (5.44) по времени, находим

$$\frac{d\Psi}{dt} = \int_{V^0} L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \nabla \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) dV^0; \quad (5.52)$$

после преобразования с помощью (5.43) и интегрирования по частям (5.52) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dt} &= \int_{V^0} \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) dV^0 = \\ &= \int_{\Omega^0} \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) \mathbf{J}_q \cdot d\Omega^0 - \int_{V^0} \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) \nabla \cdot \mathbf{J}_q dV^0. \end{aligned} \quad (5.53)$$

Если температура вдоль границ системы фиксирована, то поверхностный интеграл в (5.53) обращается в нуль. Принимая это во внимание и используя уравнение баланса энергии (5.42), приходим к выводу, что

$$\frac{d\Psi}{dt} = - \int_{V^0} \rho \frac{c_v}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 dV^0 \leqslant 0, \quad (5.54)$$

так как каждая из величин ρ , T , c_v в подынтегральном выражении положительна. Этот результат означает, что по мере эволюции системы к стационарному состоянию потенциал рассеяния всегда уменьшается с течением времени до тех пор, пока система не достигнет стационарного состояния, определяемого граничными условиями. Другими словами, стационарное состояние, которое характеризуется минимумом Ψ , стабильно.

Естественно, что физический смысл неравенства (5.54) можно перевести на «язык» производства энтро-

ии. А именно, исходя из (5.45), можно непосредственно показать, что справедливо соотношение

$$\frac{d\mathcal{P}}{dt} = 2 \frac{d\Psi}{dt} \leqslant 0, \quad (5.55)$$

с помощью которого доказывается правильность «словаря» (5.41), а также справедливость теорем Пригожина — Гланцдорфа (5.25а) и (5.24) [69, 8]. В этом простом примере перекрестные эффекты не рассматривались и поэтому соотношения взаимности не использовались в доказательстве теорем.

б. Стационарные состояния термодиффузионных реагирующих систем. Рассмотрим многокомпонентную жидкую систему без внешних сил ($\mathbf{F}_k = 0$), в которой между K компонентами происходит R химических реакций. Допустим, что система находится в состоянии механического равновесия, определенном условием (2.118). Из условия $\mathbf{F}_k = 0$ и из (2.118) получаем следующую форму уравнения движения:

$$\nabla p = 0, \quad (5.56)$$

откуда следует, что в системе отсутствует градиент давления. Чтобы точно определить стационарные состояния для чисто диссиативных процессов, связанных с наличием теплопроводности, термодиффузии и химических реакций, но при отсутствии вязкости, нужно допустить, что скорость центра масс \mathbf{v} можно пренебречь. Согласно уравнению баланса масс (2.17), это предположение означает, что плотность континуума остается постоянной во времени.

Система, определенная указанными выше условиями, характеризуется, кроме (5.56), уравнением баланса для компонентов

$$\rho \frac{\partial c_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \sum_{j=1}^R v_{kj} J_j \quad (k = 1, 2, \dots, K) \quad (5.57)$$

и уравнением баланса энергий

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_q = 0, \quad (5.58)$$

которые вытекают из (2.46) и (3.36), а также производством энтропии

$$\sigma = - \sum_{j=1}^R J_j \sum_{k=1}^{K-1} v_{kj} \frac{\mu_k}{T} - \sum_{k=1}^{K-1} \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_K}{T} \right) + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right). \quad (5.59)$$

Последнее выражение получается из (3.87), если пренебречь членами, относящимися к вязкости.

Конкретные формы линейных кинематических конститутивных уравнений получаются из (3.90), (3.92) и (3.93) с помощью подобной же детализации:

$$J_j = - \sum_{r=1}^R L_{jr} \sum_{k=1}^{K-1} v_{kr} \left(\frac{\mu_k - \mu_K}{T} \right) \quad (j = 1, 2, \dots, R), \quad (5.60)$$

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^{K-1} L_{qk} \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_K}{T} \right), \quad (5.61)$$

$$\mathbf{J}_i = L_{iq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^{K-1} L_{ik} \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_K}{T} \right) \quad (5.62)$$

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

В соотношении (5.60) учтено, что для значений средства (3.70) справедливо условие (2.38) и, кроме того, использовано выражение

$$A_r = - \sum_{k=1}^{K-1} v_{kr} \left(\frac{\mu_k - \mu_K}{T} \right) \quad (r = 1, 2, \dots, R). \quad (5.63)$$

Соотношения взаимности имеют вид

$$\begin{aligned} L_{jr} &= L_{rj} \quad (j, r = 1, 2, \dots, R), \\ L_{qk} &= L_{kq} \quad (k = 1, 2, \dots, K-1), \\ L_{ik} &= L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, K-1). \end{aligned} \quad (5.64)$$

Прежде чем идти дальше, для упрощения обозначений и для облегчения перехода к более общему случаю (что будет сделано ниже) введем систему новых переменных

$$\Gamma_q \equiv \frac{1}{T}, \quad \Gamma_k \equiv -\frac{\mu_k - \mu_K}{T} \quad (k = 1, 2, \dots, K-1). \quad (5.65)$$

Используя их в линейных кинематических уравнениях, о которых мы говорили выше, а также учитывая соотношения взаимности, получаем выражение для полного производства энтропии в системе

$$\begin{aligned} \mathcal{P} = 2\Psi = & \int_{V^0} \left\{ L_{qq} (\nabla \Gamma_q)^2 + 2 \sum_{k=1}^{K-1} L_{qk} \nabla \Gamma_q \cdot \nabla \Gamma_k + \right. \\ & \left. + \sum_{l, k=1}^{K-1} L_{lk} \nabla \Gamma_l \cdot \nabla \Gamma_k + \sum_{j, r=1}^R L_{jr} \sum_{l, k=1}^{K-1} v_{lj} v_{kr} \Gamma_l \Gamma_k \right\} dV^0; \quad (5.66) \end{aligned}$$

оно равно удвоенному значению потенциала рассеяния. Записывая условие стационарности с помощью последнего выражения, приходим к вариационной задаче

$$\delta \Psi = 0. \quad (5.67)$$

Варьируя затем по параметрам Γ_q и Γ_k , получаем уравнения Эйлера — Лагранжа для нашей задачи ($k = 1, 2, \dots, K-1$)

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \Gamma_q} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial \Psi}{\partial \left(\frac{\partial \Gamma_q}{\partial x_a} \right)} = 0, \quad (5.68a)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \Gamma_i} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial \Psi}{\partial \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial x_a} \right)} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, K-1), \quad (5.68b)$$

которые при использовании соотношений взаимности (5.64) и условия постоянства коэффициентов приводят

к системе уравнений

$$L_{qq} \Delta \Gamma_q + \sum_{k=1}^{K-1} L_{qk} \Delta \Gamma_k = 0 \quad (5.69a)$$

и

$$L_{qi} \Delta \Gamma_q + \sum_{k=1}^{K-1} L_{ik} \Delta \Gamma_k - \sum_{j=1}^R L_{ij} \left(\sum_{k=1}^{K-1} v_{kr} \Gamma_k \right) v_{ij} = 0 \quad (5.69b)$$

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

При помощи линейных кинематических конститутивных уравнений (5.60)–(5.62) уравнения (5.69a) и (5.69b) можно записать в виде

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_q = 0, \quad (5.70a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_i - \sum_{j=1}^R v_{ij} J_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, K-1). \quad (5.70b)$$

Из этих уравнений, найденных из принципа минимума с использованием уравнений баланса (5.57) и (5.58), получаем условия стационарности, записанные в явном виде для энергии и распределения концентраций

$$\frac{\partial u}{\partial t} = 0 \quad (5.71a)$$

и

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, K-1). \quad (5.71b)$$

Мы опять видим, что в тех случаях, когда справедлива линейная теория Онсагера, стационарные состояния системы определяются принципом наименьшего рассеяния энергии, а также принципом минимального производства энтропии.

Рассмотрим стабильность описанных выше стационарных состояний. Дифференцируя функцию рассеяния Ψ по времени и используя линейные конститутивные уравнения (5.60)–(5.62) и соотношения взаимности

(5.64), приходим к выражению

$$\frac{d\Psi}{dt} = \int_{V^0} \left\{ \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{\partial \Gamma_q}{\partial t} \right) + \sum_{k=1}^{K-1} \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left(\frac{\partial \Gamma_k}{\partial t} \right) + \right. \\ \left. + \sum_{f=1}^R J_f \sum_{k=1}^{K-1} v_{kf} \frac{\partial \Gamma_k}{\partial t} \right\} dV^0, \quad (5.72)$$

которое после интегрирования по частям можно записать в виде

$$\frac{d\Psi}{dt} = \int_{\Omega^0} \left(\mathbf{J}_q \frac{\partial \Gamma_q}{\partial t} + \sum_{k=1}^{K-1} \mathbf{J}_k \frac{\partial \Gamma_k}{\partial t} \right) \cdot d\Omega^0 - \\ - \int_{V^0} \left\{ \nabla \cdot \mathbf{J}_q \frac{\partial \Gamma_q}{\partial t} + \sum_{k=1}^{K-1} \left(\nabla \cdot \mathbf{J}_k - \sum_{f=1}^R v_{kf} J_f \right) \frac{\partial \Gamma_k}{\partial t} \right\} dV^0. \quad (5.73)$$

Так как значения параметров Γ_q и Γ_k ($k = 1, 2, \dots, K-1$), т. е. температуры T и химических потенциалов μ_k ($k = 1, 2, \dots, K-1$), поддерживаются постоянными на границах, поверхностный интеграл в (5.73) обращается в нуль, и мы имеем

$$\frac{d\Psi}{dt} = - \int_{V^0} \left\{ \nabla \cdot \mathbf{J}_q \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} - \right. \\ \left. - \sum_{k=1}^{K-1} \left(\nabla \cdot \mathbf{J}_k - \sum_{f=1}^R v_{kf} J_f \right) \frac{\partial}{\partial t} \frac{\mu_k - \mu_K}{T} \right\} dV^0, \quad (5.74)$$

где использованы тождества (5.65). Вводя удельную энталпию

$$h = u + pv,$$

из (5.58) получаем следующее уравнение баланса энергии:

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_q = 0, \quad (5.75)$$

так как в этом примере давление не зависит от времени и скорость центра масс предполагается равной нулю, откуда вытекает также, что удельные величины остаются постоянными. С помощью (5.57) и (5.75) выражение (5.74) можно записать в виде

$$\frac{d\Psi}{dt} = \int_{V^0} \left\{ \rho \frac{\partial h}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^{K-1} \rho \frac{\partial c_k}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\mu_k - \mu_K}{T} \right\} dV^0. \quad (5.76)$$

Согласно предложению, сделанному выше, удельная энталпия является функцией параметров состояния, т. е.

$$h = h(T, c_1, c_2, \dots, c_{K-1}),$$

откуда следует

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} &= \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p, c_i} \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_{k=1}^{K-1} \left(\frac{\partial h}{\partial c_k} \right)_{p, T, c_i} \frac{\partial c_k}{\partial t} = \\ &= c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_{k=1}^{K-1} (h_k - h_K) \frac{\partial c_k}{\partial t}. \end{aligned} \quad (5.77)$$

Здесь h_k — парциальная удельная энталпия k -го компонента, а c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении. С помощью известного соотношения термостатики

$$d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = -\frac{h_k}{T^2} dT + \frac{1}{T} (d\mu_k)_T,$$

записанного в модифицированной форме

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\mu_k - \mu_K}{T} = -\frac{h_k - h_K}{T^2} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{K-1} \frac{\partial (\mu_k - \mu_K)}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial t}, \quad (5.78)$$

получаем с учетом (5.77)

$$\frac{d\Psi}{dt} = - \int_{V^0} \left\{ \rho \frac{c_p}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 + \frac{\rho}{T} \sum_{i, k=1}^{K-1} \frac{\partial (\mu_k - \mu_K)}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} \frac{\partial c_k}{\partial t} \right\} dV^0. \quad (5.79)$$

Используя известные из термостатики [5] условия стабильности

$$\sum_{i, k=1}^{K-1} \frac{\partial(\mu_k - \mu_K)}{\partial c_i} dc_i dc_k = \sum_{i, k=1}^{K-1} \frac{\partial^2 g}{\partial c_i \partial c_k} dc_i dc_k \geq 0 \quad (5.80)$$

(где g — удельная функция Гиббса), а также то обстоятельство, что ρ , c_p и T — положительные величины, можно сделать вывод, что выражение (5.79) всегда отрицательно. Этот результат снова показывает, что при эволюции системы к стационарному состоянию потенциал рассеяния Ψ всегда уменьшается с течением времени до тех пор, пока система не достигнет стационарного состояния, соответствующего заданным граничным условиям. Другими словами, стационарное состояние, характеризуемое минимумом Ψ , стабильно. Конечно, то же самое справедливо и для производства энтропии $\mathcal{P} = 2\Psi$. Следовательно, (5.79) является конкретным доказательством соотношения (5.29), а также теоремы Гланцдорфа — Приожина (5.24), поскольку предполагаются справедливыми основные постулаты линейной теории.

§ 5. Обобщения

При исследовании стабильности стационарной теплопроводности мы исходили из (5.52), затем при выводе (5.53) использовали линейные соотношения (5.43). Точно так же мы поступили и при рассмотрении второго примера. Таким образом, соотношение (5.72) было получено с помощью линейных кинематических конститутивных уравнений (5.60) — (5.62) и адекватных соотношений взаимности Онсагера. Короче говоря, в обоих случаях использовались основные постулаты линейной теории. Это и естественно, так как потенциал Рэлея — Онсагера Ψ был определен только для линейной теории.

Однако легко видеть, что выражения в правой части соотношений (5.53) и (5.72), которые используются при выводе условий стабильности стационарных состояний, имеют определенный физический смысл и в более общем (нелинейном) случае. Действительно, эти выражения

представляют собой частные случаи общего выражения (5.29) и, таким образом, они всегда определяют влияние изменения сил на производство энтропии.

Это означает, что критерии стабильности (5.54) и (5.79) справедливы в общем случае и не зависят от того, применима ли линейная теория, так как выражения (5.54), (5.79) и общее выражение (5.29) также не зависят от вида кинематических конститутивных уравнений. Следовательно, в случае нелинейных феноменологических законов производство энтропии, обусловленное изменением сил, также определяется выражениями (5.53) и (5.72), но это несправедливо для потенциала рассеяния. Поэтому потенциалы рассеяния (4.9) и (4.10), определенные только для линейной теории, непригодны для исследования нелинейных случаев, но благодаря дифференциальным свойствам производства энтропии соотношение (5.29) всегда остается справедливым. Однако, к сожалению, непосредственно ничего нельзя сказать об изменении производства энтропии (5.30) при изменении потоков. Поэтому во всех случаях, когда (5.34а) и (5.34б) не выполняются, нельзя доказать и справедливость условия минимального производства энтропии (5.36). То же самое относится и к справедливости «словаря» (5.40) и (5.41), описывающего соотношение между принципами Онсагера и Пригожина в линейном случае, т. е. этот «словарь» непригоден за рамками линейной теории.

Конечно, потенциал рассеяния можно определить и в нелинейном случае. Таким образом, в некотором приближении можно дать более подробный «словарь», устанавливающий соответствие между вариациями нелинейных потенциалов рассеяния и частными вариациями производства энтропии. Такой потенциал рассеяния для нелинейной теории впервые был определен Ли [77]:

$$\Psi = \frac{1}{2} \sum_{l, k=1}^f L_{lk} X_l X_k + \frac{1}{6} \sum_{l, k, j=1}^f L_{lklj} X_l X_k X_j; \quad (5.81)$$

здесь величины L_{lkj} — коэффициенты второго порядка, описывающие нелинейные эффекты. Этот потенциал рас-

сения (названный Ли «термокинетическим потенциалом») эквивалентен следующим нелинейным кинематическим конститутивным уравнениям:

$$J_i = \sum_{k=1}^f L_{ik} X_k + \frac{1}{2} \sum_{k, j=1}^f L_{ikj} X_k X_j \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (5.82)$$

и, кроме того, соотношениям взаимности

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, f) \quad (5.83)$$

и

$$L_{ikf} = L_{kif} = L_{kji} \dots \quad (i, k, j = 1, 2, \dots, f). \quad (5.84)$$

Данные соотношения содержат нелинейные теории, которые независимо друг от друга предложили Ли [45, 77], Дъярмати [43, 56] и Риссельберг [44]. Можно показать, что для потенциала рассеяния (5.81) справедлив принцип наименьшего рассеяния энергии [56]. Поэтому связь между принципами Онсагера и Пригожина можно, очевидно, распространить на нелинейную область, в которой вместо соответствующих основных постулатов линейной теории выполняются соотношения (5.82) — (5.84).

Наконец, обратимся к новой теории, развитой Гланцдорфом и Пригожиным как обобщение принципа минимального производства энтропии; эта теория справедлива и в тех случаях, когда коэффициенты проводимости не постоянны, а являются функциями локальных параметров состояния. В этой теории роль производства энтропии играют так называемые «локальные потенциалы», которые можно рассматривать как такие потенциалы рассеяния Рэлея — Онсагера, в которых коэффициенты являются функциями параметров состояния. Однако, хотя применение теории «локальных потенциалов» представляет реальный практический интерес, так как открывает пути к использованию хорошо известной вариационной техники (метод Рэлея — Рица, метод самосогласования и т. д.), эта теория не идентична вариационному принципу в классическом смысле, а скорее является лишь

обобщением вариационной техники на функционалы двух систем функций¹). В этой теории можно использовать пробные функции и итерационный метод. Однако мы не будем заниматься ею и другими нелинейными теориями, так как в настоящее время подобные методы только разрабатываются и их нельзя считать законченными [72—76].

¹⁾ Это замечание впервые было сделано Пригожиным и Гланцдорфом [76], и мы с ними полностью согласны.

ГЛАВА VI

Интегральный принцип термодинамики

Исходя из представления принципа наименьшего рассеяния энергии через силы, мы сначала выведем уравнение теплопроводности Фурье в различных представлениях и затем как обобщение полученных результатов сформулируем интегральный принцип термодинамики (Дьярмати [55, 56, 58, 60, 78]). С помощью этого метода для случая многокомпонентной изотермической диффузии и вязкого течения будут получены уравнения Фика (Верхаш [65, 79]) и уравнение Навье — Стокса в общем виде (Верхаш [65, 79], Бэрэцз [80]).

Приведенное перечисление применений принципа наименьшего рассеяния энергии показывает, что его представление через силы более плодотворно, чем представление через потоки, и, кроме того, что уравнения Эйлера — Лагранжа, относящиеся к интегральному принципу, эквивалентны полной системе уравнений необратимых процессов переноса. Для непосредственного доказательства этого положения и как пример использования интегрального принципа мы выведем уравнения переноса для неизотермического случая, в котором учитываются перекрестные эффекты, т. е. взаимосвязь между явлениями (Верхаш [81]). Затем, исходя из представления принципа наименьшего рассеяния энергии через силы, дается общая форма уравнения переноса (Дьярмати). Этот вывод позволяет установить в общем виде внутреннюю связь между интегральным принципом и принципом наименьшего рассеяния энергии, точнее, его представлением через силы. Рассматривается связь между принципом Гамильтона и термодинамическим интегральным принципом (Дьярмати [78]) и определяются канонические уравнения поля, относящиеся к интегральному принципу термодинамики (Верхаш [83], Войта [84]). Наконец, приводятся преобразования Лежандра для потенциала

рассеяния, для плотности лагранжиана и гамильтониана рассеяния и дается каноническая форма интеграла рассеяния (Дъярмати).

§ 1. Вывод уравнения Фурье

Мы уже не раз говорили, что, хотя представления принципа наименьшего рассеяния энергии через силы и через потоки в принципе эквивалентны друг другу, практически дело обстоит иначе. Так, априори ясно, что при представлении принципа через потоки невозможен непосредственный вывод уравнений переноса (уравнений Фурье, Фика, Навье — Стокса и т. д.), если при варьировании по потокам ставится условие постоянства сил. Причина этого заключается в том, что при выводе уравнений переноса, описывающих теплопроводность, диффузию, вязкое течение и т. д., необходимо варьировать интенсивные величины, т. е. температуру, химические потенциалы, скорость и т. д. Это, однако, несовместимо с представлением через потоки, где налагается условие постоянства сил, определяемых отрицательными градиентами интенсивных величин. Указанная трудность автоматически исключается в представлении через силы. Следовательно, естественно ожидать, что представление через силы окажется более плодотворным (по крайней мере в практическом отношении, как и в стационарном случае), чем представление через потоки.

В дальнейшем, исходя из общей интегральной формы представления через силы

$$\delta \int_V [\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - \Psi]_s dV = \delta \int_V [\sigma - \Psi]_s dV = 0, \quad (6.1)$$

одно за другим выводятся уравнения переноса и формулируется интегральный принцип термодинамики. Начнем вывод уравнений переноса с одного из наиболее тонких — с вывода уравнений Фурье для теплопроводности. Это будет сделано (для случая теплопроводности твердых тел) в трех различных представлениях, а затем будет дан общий вывод, так как сравнение выводов в различных представлениях весьма поучительно.

Вывод уравнения в трех различных представлениях основывается на том, что плотность теплового потока обычно можно задавать тремя различными коэффициентами и силами. Действительно,

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \nabla T = -L_{qq}^* \nabla \ln T = L_{qq} \nabla \frac{1}{T}, \quad (6.2)$$

где силы определяются следующим образом:

$$\mathbf{X}_q^{**} \equiv -\nabla T, \quad \mathbf{X}_q^* \equiv -\frac{\nabla T}{T} = -\nabla \ln T, \quad \mathbf{X}_q \equiv \nabla \frac{1}{T}, \quad (6.3)$$

а между коэффициентами существует соотношение

$$\lambda = T^{-1} L_{qq}^* = T^{-2} L_{qq}. \quad (6.4)$$

Конечно, производство энтропии, связанное с теплопроводностью, также можно представить в трех формах, т. е.

$$\sigma_q = \frac{\mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q^{**}}{T^2} = \frac{\mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q^*}{T} = \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q; \quad (6.5)$$

кроме того, можно определить три альтернативных локальных потенциала рассеяния

$$\Psi_q^{**} \equiv \frac{\lambda}{2} (\nabla T)^2, \quad \Psi_q^* \equiv \frac{L_{qq}^*}{2} (\nabla \ln T)^2, \quad \Psi_q \equiv \frac{L_{qq}}{2} \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2, \quad (6.6)$$

между которыми существует соотношение

$$\Psi_q^{**} = T \Psi_q^* = T^2 \Psi_q. \quad (6.7)$$

В данных выражениях слева направо величины даются соответственно в представлении Фурье (λ и величины, отмеченные двумя звездочками), в энергетическом представлении (величины, отмеченные одной звездочкой) и в энтропийном представлении (величины, не отмеченные звездочкой). Сначала выведем уравнение теплопроводности твердого тела в представлении Фурье. Мы увидим, что в этом представлении непосредственно получается первоначальная форма уравнения, но вместе с тем убедимся, что с теоретической точки зрения это представление не совсем удачно.

а. Представление Фурье. В случае простой теплопроводности нужно исходить из частного вида общего

уравнения баланса энтропии (3.60):

$$\rho \dot{s} + \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_q}{T} \right) = \sigma_q, \quad \mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q}{T}. \quad (6.8)$$

С другой стороны, формулировка вариационного принципа (6.1) в форме Фурье означает, что условие вариации должно быть непосредственно выражено через потенциал рассеяния Ψ_q^{**} , т. е. нужно рассматривать следующее условие вариации:

$$\begin{aligned} \delta \int_V \left\{ T^2 \left[\rho \dot{s} + \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_q}{T} \right) \right] - \Psi_q^{**} \right\}_{\mathbf{J}_q} dV = \\ = \delta \int_V [T^2 \sigma_q - \Psi_q^{**}]_{\mathbf{J}_q} dV = 0. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Нет необходимости подчеркивать, что такую форму вариационного принципа нельзя считать самой удачной, по крайней мере с эстетической точки зрения, поскольку здесь локальное выражение умножено на T^2 . Однако ответствен за это сам Фурье, который считал термической силой — как это следует из первого выражения (6.2) — отрицательный градиент температуры.

Принимая во внимание, что для случая твердого тела справедливо соотношение

$$\dot{s} = \frac{1}{T} \dot{u} = \frac{c_v}{T} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (6.10)$$

где c_v — удельная теплоемкость при постоянном объеме, на основании (3.58) с помощью выражений (6.6) и (6.10) из условия вариации (6.9) получаем принцип экстремума

$$L = \int_V \left[\rho c_v T \frac{\partial T}{\partial t} + T \nabla \cdot \mathbf{J}_q - \mathbf{J}_q \cdot \nabla T - \frac{\lambda}{2} (\nabla T)^2 \right]_{\mathbf{J}_q} dV = \max, \quad (6.11)$$

где интеграл рассматривается как функция только температуры. Следовательно, в (6.11) мы должны варьировать только по внутренней переменной силы $X_q^{**} \equiv -\nabla T$, т. е. только по температуре при постоянном потоке. Од-

нако из уравнения баланса внутренней энергии

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_q = \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_q = 0, \quad (6.12)$$

которое получается в нашем частном случае из (3.37), очевидно, что из постоянства потока $\delta \mathbf{J}_q = 0$ следует также постоянство $\rho(\partial u / \partial t)$ [или $\rho c_v (\partial T / \partial t)$]. Таким образом, варьируя (6.11) по температуре при фиксированном \mathbf{J}_q и $\rho c_v (\partial T / \partial t)$, приходим к выражению

$$\delta L = \int_V \left[\left(\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_q \right) \delta T - (\mathbf{J}_q + \lambda \nabla T) \cdot \nabla \delta T \right] dV = 0, \quad (6.13)$$

которое является необходимым условием максимума (6.11). Это соотношение можно упростить, используя первую форму линейных законов (6.2); в итоге приходим к условию

$$\delta L = \int_V \left[\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \right] \delta T dV = 0. \quad (6.14)$$

Так как локальная вариация δT произвольна, принцип максимума (6.11) равносителен уравнению Фурье

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T). \quad (6.15)$$

Следует подчеркнуть, что в нашем выводе не использовалось постоянство коэффициента теплопроводности, значит, λ может зависеть от пространственных координат.

До сих пор наше внимание было сосредоточено на непосредственном выводе дифференциального уравнения Фурье. Теперь с помощью варьирования вдоль граничной поверхности системы определим функцию Лагранжа, относящуюся к вариационному принципу. Для этого преобразуем второй член в условии экстремума (6.14) следующим образом:

$$-\delta T \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = -\nabla \cdot (\delta T \lambda \nabla T) + \lambda \nabla T \cdot \nabla \delta T. \quad (6.16)$$

Применяя к члену, содержащему дивергенцию, теорему Гаусса, т. е.

$$\int_V \nabla \cdot (\delta T \lambda \nabla T) dV = \oint_{\Omega} \lambda \delta T \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right) \cdot d\Omega \quad (6.17)$$

(где \mathbf{n} — внешняя нормаль к Ω), приходим к выводу, что выражение

$$\lambda \nabla T \cdot \nabla \delta T = \delta \left[\frac{\lambda}{2} (\nabla T)^2 \right] \quad (6.18)$$

также справедливо; следовательно, условие экстремума можно записать в следующем виде:

$$\delta L = \int_V \left\{ \delta \left(\rho c_v T \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \delta \frac{\lambda}{2} (\nabla T)^2 \right\} dV - \oint_{\Omega} \lambda \delta T \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right) \cdot d\Omega = 0. \quad (6.19)$$

Если принять, что температура вдоль граничной поверхности не варьируется, то необходимое условие максимума (6.11) будет уже определяться объемным интегралом (6.19):

$$\delta L = \delta \int_V \left[\rho c_v T \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\lambda}{2} (\nabla T)^2 \right] dV = 0. \quad (6.20)$$

Из этой формы необходимого условия вариационной задачи уже видно, что плотность лагранжиана вариационной задачи, относящейся к теплопроводности, имеет вид

$$\mathcal{L}_T = \mathcal{L}_T (T, \nabla T) = \rho c_v T \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\lambda}{2} (\nabla T)^2. \quad (6.21)$$

Здесь параметр, по которому варьируем, обозначен индексом. Следует подчеркнуть, что \mathcal{L}_T зависит от $\rho c_v (\partial T / \partial t)$ как от постоянной величины, т. е. производная по времени $\partial T / \partial t$ не является, согласно уравнению баланса энергии (6.12), новой независимой переменной для \mathcal{L}_T . С этой плотностью лагранжиана вариационная задача

$$\delta L [T] = \delta \int_V \mathcal{L}_T dV = 0 \quad (6.22)$$

приводит к уравнению Эйлера — Лагранжа

$$\frac{\partial \mathcal{L}_T}{\partial T} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial \mathcal{L}_T}{\partial (\partial T / \partial x_a)} = 0, \quad (6.23)$$

которое совпадает с уравнением Фурье (6.15). Отметим, что приведенный выше вывод уравнения Фурье дает по существу достаточную основу для формулировки интегрального принципа термодинамики в общем виде [55, 56]. Однако прежде чем переходить к этой формулировке, выведем уравнение теплопроводности в энергетическом и энтропийном представлениях [58], а также в обобщенном «Г»-представлении [85].

б. Энергетическое представление. В энергетическом представлении будем исходить из среднего выражения (6.5) для производства энтропии. Используя это выражение и потенциал рассеяния Ψ_q^* , определенный соотношением (6.6), можно записать условие вариации (6.1) следующим образом:

$$\delta \int_V \left\{ T \left[\rho \dot{s} + \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_q}{T} \right) \right] - \Psi_q^* \right\} dV = \delta \int_V [T \sigma_q - \Psi_q^*] dV = 0. \quad (6.24)$$

Рассмотрим второе равенство в правой части, которое применялось, в частности, Верхашем [65, 79] и которое при использовании средних выражений в (6.2) и (6.6) приводит к принципу экстремума

$$-\int_V \left[\mathbf{J}_q \cdot \nabla \ln T + \frac{L_{qq}^*}{2} (\nabla \ln T)^2 \right] dV = \max. \quad (6.25)$$

Эту формулу принципа можно переписать, используя тождество

$$\nabla \cdot (\mathbf{J}_q \ln T) = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \ln T + \ln T \nabla \cdot \mathbf{J}_q \quad (6.26)$$

и уравнение баланса энергии (6.12), записанное в виде

$$-\int_V \left[\rho c_v \ln T \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{L_{qq}^*}{2} (\nabla \ln T)^2 \right] dV - \oint_{\Omega} \mathbf{J}_q \ln T \cdot d\Omega = \max, \quad (6.27)$$

где объемный интеграл от дивергенции $\nabla \cdot (\mathbf{J}_q \ln T)$ был преобразован с помощью теоремы Гаусса в поверхностный интеграл. Будем считать условие максимума (6.27) таким же вариационным условием, как и раньше

представлении Фурье. Оговорим заранее, что мы будем варировать только по температуре (точнее, по $\ln T$), фиксируя $\rho c_v(\partial T/\partial t)$ и \mathbf{J}_q ; кроме того, условимся, что температура вдоль граничной поверхности не варьируется. Тогда максимум (6.27) определяется объемным интегралом, т. е.

$$-\int_V \left[\rho c_v \ln T \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{L_{qq}^*}{2} (\nabla \ln T)^2 \right] dV = \max. \quad (6.28)$$

Так как в (6.27) поток тепла входит только в поверхностный интеграл, то можно сказать, что принцип экстремума (6.27) справедлив при условии, что величина $\rho c_v(\partial T/\partial t)$ фиксирована и вдоль граничной поверхности ничего не варьируется. Из (6.28) получаем следующее выражение для плотности лагранжиана вариационной проблемы:

$$\mathcal{L}_{\ln T} = \mathcal{L}_{\ln T}(\ln T, \nabla \ln T) = -\rho c_v \ln T \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{L_{qq}^*}{2} (\nabla \ln T)^2. \quad (6.29)$$

Используя эту плотность лагранжиана, запишем интегральный принцип в компактном виде

$$\delta L [\ln T] = \delta \int_V \mathcal{L}_{\ln T} dV = 0; \quad (6.30)$$

ему соответствует следующее уравнение Эйлера — Лагранжа:

$$\frac{\partial \mathcal{L}_{\ln T}}{\partial \ln T} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial \mathcal{L}_{\ln T}}{\partial (\partial \ln T / \partial x_a)} = 0. \quad (6.31)$$

После дифференцирования получаем уравнение

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot (L_{qq}^* \nabla \ln T), \quad (6.32)$$

которое, используя средние выражения в (6.3) и (6.4), можно привести к известному виду уравнения Фурье (6.15). Заметим, что L_{qq}^* может быть функцией координат и что проведенный вывод совершенно не изменится,

если λ и L_{qq}^* представляют собой тензорные величины, т. е. если рассматривается теплопроводность в анизотропных твердых телах.

в. Энтропийное представление. Уравнения Фурье в энтропийном представлении можно вывести очень быстро. Это объясняется не только тем, что в данном случае можно пренебречь некоторыми деталями, которые упоминались раньше, но прежде всего тем, что такое представление без всяких изменений соответствует вариационному принципу. Действительно, переписывая левую часть (6.1) с использованием потенциала рассеяния Ψ_q (6.6) и применяя теорему о дивергенции, получаем

$$\delta \int_V [\rho \dot{s} - \Psi_q] dV + \delta \oint_{\Omega} \mathbf{J}_s \cdot d\Omega = 0. \quad (6.33)$$

Если условиться, что вдоль граничной поверхности ничего не варьируется (т. е. \mathbf{J}_s или \mathbf{J}_q и T фиксированы относительно варьирования¹⁾ вдоль граничной поверхности), то, используя выражение (6.6) для Ψ_q и соотношение (6.10), приходим к вариационному условию

$$\delta \int_V \left[\rho \frac{c_v}{T} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{L_{qq}}{2} \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 \right] dV = 0, \quad (6.34)$$

где варьирование должно проводиться исключительно по $1/T$ при фиксированном $\rho c_v (\partial T / \partial t)$. Таким образом, получаем

$$\int_V \left\{ \left[\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \left(L_{qq} \nabla \frac{1}{T} \right) \right] \delta \left(\frac{1}{T} \right) \right\} dV = 0, \quad (6.35)$$

откуда в качестве уравнения Эйлера — Лагранжа следует дифференциальное уравнение

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = - \nabla \cdot \left(L_{qq} \nabla \frac{1}{T} \right). \quad (6.36)$$

Это дифференциальное уравнение является уравнением теплопроводности в энтропийном представлении, так как,

¹⁾ Очевидно, что приводившиеся ранее вариационные формулировки остаются справедливыми и для «свободных граничных условий».

используя последние выражения (6.3) и (6.4), его можно преобразовать в известную форму уравнения Фурье (6.15).

Из вариационного условия (6.34) можно получить плотность лагранжиана

$$\mathcal{L}_{1/T} = \mathcal{L}_{1/T} \left(\frac{1}{T}, \nabla \frac{1}{T} \right) = \rho \frac{c_v}{T} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{L_{qq}}{2} \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2, \quad (6.37)$$

где индекс у плотности лагранжиана опять указывает варьируемый параметр. С этой плотностью лагранжиана уравнение (6.36) можно рассматривать как уравнение Эйлера — Лагранжа для вариационной задачи

$$\delta L \left[\frac{1}{T} \right] = \delta \int_V \mathcal{L}_{1/T} dV = 0, \quad (6.38)$$

так как условию (6.38) соответствует уравнение

$$\frac{\partial \mathcal{L}_{1/T}}{\partial (1/T)} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial \mathcal{L}_{1/T}}{\partial [\partial (1/T)/\partial x_a]} = 0. \quad (6.39)$$

Резюмируя, можно сказать, что теплопроводность в твердых телах описывается уравнениями (6.15), (6.32) и (6.36) и что они практически эквивалентны друг другу. Теоретически, однако, энергетическое представление и особенно представление в форме Фурье, которое непосредственно приводит к традиционной форме (6.15) уравнения теплопроводности, является неудачным, так как в этих случаях вариационный принцип (6.1) нужно модифицировать, умножая соответственно на T и T^2 . Хотя использование энергетического представления выгодно с практической точки зрения, особенно для изотермических систем, для неизотермических систем при описании неизотермических процессов переноса в основном предпочтительно использовать энтропийное представление.

г. Обобщенное «Г»-представление. Вывод уравнения теплопроводности в трех предыдущих представлениях соответствует различным формам линейного закона Фурье (6.2), которые обычно используются в термодинамике.

мике необратимых процессов. Теперь, обобщая все вышеизложенное, мы приведем вывод уравнения Фурье в универсальном « Γ »-представлении, которое включает в себя как частные случаи результаты, полученные по отдельности в энтропийном, энергетическом представлениях и в представлении Фурье (Фархаш [85]).

Рассмотрим произвольную функцию абсолютной температуры $\Gamma = f(T)$ в интервале

$$0 < T < \infty,$$

производная которой по температуре удовлетворяет условию

$$-\infty < f'(T) < 0 \quad (6.40)$$

в полностью открытом интервале $(0, \infty)$. Теперь введем универсальное « Γ »-представление, в котором термическая сила имеет вид

$$\mathbf{X}_\Gamma \equiv \nabla \Gamma = f'(T) \nabla T. \quad (6.41)$$

Феноменологический коэффициент L_Γ , который является постоянным в « Γ »-представлении, определяется линейным законом Фурье

$$\mathbf{J}_q = L_\Gamma \nabla \Gamma = -\lambda \nabla T, \quad (6.42)$$

так как тепловой поток \mathbf{J}_q должен иметь один и тот же вид во всех представлениях. Отсюда следует, что для обобщенного коэффициента теплопроводности справедливо соотношение

$$L_\Gamma = -\frac{\lambda}{f'(T)} \quad (6.43)$$

при условии

$$0 < \lambda < \infty.$$

Аналогично из (6.40) имеем

$$0 < L_\Gamma < \infty.$$

Величины

$$\sigma_\Gamma(\mathbf{J}_q, \mathbf{X}_\Gamma) = \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_\Gamma = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \Gamma \quad (6.44)$$

и

$$\Psi_\Gamma(\mathbf{X}_\Gamma, \mathbf{X}_\Gamma) = \frac{L_\Gamma}{2} X_\Gamma^2 = \frac{L_\Gamma}{2} (\nabla \Gamma)^2, \quad (6.45)$$

соответствующие локальному производству энтропии и потенциалу рассеяния в « Γ »-представлении, в общем случае, конечно, не имеют размерности производства энтропии.

Будем исходить из выражения для наименьшего рассеяния энергии, записанного через приведенные выше величины:

$$\delta \int_V [\sigma_\Gamma - \Psi_\Gamma] dV = \delta \int_V \left[\mathbf{J}_q \cdot \nabla \Gamma - \frac{L_\Gamma}{2} (\nabla \Gamma)^2 \right] dV = 0. \quad (6.46)$$

Используя тождество

$$\mathbf{J}_q \cdot \nabla \Gamma = \nabla \cdot (\mathbf{J}_q \Gamma) - \Gamma \nabla \cdot \mathbf{J}_q$$

и теорему Гаусса

$$\int_V \nabla \cdot (\mathbf{J}_q \Gamma) dV = \oint_{\Omega} (\mathbf{J}_q \Gamma) \cdot d\Omega,$$

выражение (6.46) можно представить в следующем виде:

$$\delta \int_V \left[-\Gamma \nabla \cdot \mathbf{J}_q - \frac{L_\Gamma}{2} (\nabla \Gamma)^2 \right] dV = 0, \quad (6.47)$$

где мы учли дополнительное условие вариации, согласно которому плотности потока не варьируются. В соответствии с уравнением энергетического баланса (6.12) это выражение эквивалентно условию

$$\delta \left(\rho \frac{\partial u}{\partial t} \right) = \delta \left(\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} \right) = 0, \quad (6.48)$$

т. е. при варьировании величина $\rho c_v (\partial T / \partial t)$ считается постоянной. Конечно, $\delta L_\Gamma = 0$, т. е. коэффициент L_Γ постоянен и, кроме того, функция Γ также фиксирована вдоль граничной поверхности. Постоянство L_Γ соответствует одной из предпосылок линейной теории Онсагера, которая оперирует с постоянными феноменологическими коэффициентами, а условие, что $\delta \Gamma = 0$ на граничной поверхности, эквивалентно, согласно (6.40), условию $\delta T = 0$ на границах. При использовании этих условий и

уравнения баланса (6.12) формула (6.47) приводит к вариационной задаче

$$\delta \int_V \left[\Gamma \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{L_\Gamma}{2} (\nabla \Gamma)^2 \right] dV = 0,$$

уравнением Эйлера — Лагранжа для которой является дифференциальное уравнение

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (L_\Gamma \nabla \Gamma) = 0. \quad (6.49)$$

Оно описывает теплопроводность в твердых телах в универсальном виде. Поэтому при $\Gamma \equiv 1/T$ уравнение (6.49) включает в себя энтропийное представление (6.36), при $\Gamma \equiv -\ln T$ — энергетическое представление (6.32) и, наконец, при $\Gamma \equiv -T$ — уравнение Фурье в традиционной форме (6.15). Еще раз подчеркиваем, что локальные величины σ_Γ и Ψ_Γ , определяемые соотношениями (6.44) и (6.45), имеют размерность производства энтропии только при $\Gamma \equiv 1/T$ и $L_\Gamma \equiv L_{qq}$, т. е. в энтропийном представлении. Это очевидно из выражений (6.5) и (6.6), лежащих в основе подробно рассмотренных нами трех представлений.

Метод описания, применяемый в универсальном «Г»-представлении, очень важен. Действительно, он не только содержит в сжатой форме основные результаты различных представлений, что открывает возможность единого теоретического описания, но и представляет интерес в практическом отношении. Например, при некоторых допущениях, зависящих от самой задачи, он позволяет простейшим способом исследовать проблемы теплопроводности, которые могут описываться только нелинейным уравнением

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot [\lambda(T) \nabla T],$$

так как коэффициент теплопроводности $\lambda = \lambda(T)$ зависит от температуры. Если нам удастся установить зависимость $\lambda(T)$ (например, экспериментально в конкретных случаях), то мы можем построить такое «Г»-представление, в котором коэффициент L_Γ , согласно (6.43), постоянен. В этом случае нелинейная вариационная

задача в универсальном «Г»-представлении сводится к линейной вариационной проблеме.

Естественно, что нелинейные вариационные задачи, справедливые в том случае, когда λ зависит от температуры, и приводящие к нелинейной форме уравнений переноса, подобной последнему уравнению, представляют собой тип задач, значительно отличающихся от тех, возможная теория которых упоминалась в гл. V, § 5. Это достаточно очевидно, поскольку нелинейные конститутивные уравнения (5.82) определяют нелинейные соотношения между потоками и силами. Если же назвать это нелинейностью в точном смысле слова, то необходимо сказать, что при исследовании проблемы в универсальном «Г»-представлении можно исключить только нелинейности типа $\lambda = \lambda(T)$ (или другие подобные), т. е. нелинейности более слабые. Конечно, введение универсального «Г»-представления возможно не только для теплопроводности, но (при выполнении соответствующих условий) и для других проблем переноса. Вот почему «Г»-представление, разработанное Фархашем [85], очень полезно в практическом отношении.

§ 2. Формулировка интегрального принципа

В предыдущем параграфе, исходя из интегральной формы принципа наименьшего рассеяния энергии (6.1), заданного в представлении через силы для частного случая теплопроводности, мы сформулировали новый интегральный принцип. Этот принцип выражен в различных представлениях вариационными условиями (6.22), (6.30), (6.38) и (6.47). Рассмотрим подробную запись (6.37) плотности лагранжиана, относящуюся к интегральному принципу, сформулированному в энтропийном представлении (6.38). Используя последние выражения в (6.6) и (6.10), ее можно записать в компактной форме

$$\mathcal{L}_{1/T} = \rho \dot{s} - \Psi_q. \quad (6.50)$$

Сравнивая это выражение с исходным (6.33), мы видим, что плотность лагранжиана совпадает с подынтегральным выражением в объемном интеграле в (6.33). В (6.33)

поверхностный интеграл влияет только на граничные условия (его обращение в нуль означает, что J_s или J_q и T фиксированы вдоль граничной поверхности во время δ -процесса). Следовательно, граничные условия в выражении (6.50) для плотности лагранжиана уже учтены. То же самое, очевидно, справедливо и для интегрального принципа, записанного в форме (6.38).

Теперь обобщим наши результаты, учитывая условия, заданные для случая теплопроводности, и таким образом сформулируем интегральный принцип термодинамики. Величину \dot{s} всегда можно задать соотношением (3.25), которое следует из соотношения Гиббса для систем, находящихся в состоянии целлюлярного равновесия; потенциал рассеяния Ψ также можно считать известным. Отсюда с очевидностью следует, что в энтропийном представлении функцию

$$\mathcal{L} = \rho\dot{s} - \Psi, \quad (6.51a)$$

или в более общем случае функцию

$$\mathcal{L} = \sigma - \Psi, \quad (6.51b)$$

можно рассматривать как термодинамическую плотность лагранжиана. Другими словами, это означает, что термодинамическая плотность лагранжиана равна разности между «кинетической» частью $\rho\dot{s}$, содержащей производную по времени, и «потенциальной» частью, которая определяется потенциалом рассеяния Ψ .

Обозначим через Γ_i интенсивные параметры, которые входят в энтропийное представление (3.25) и градиентами которых являются соответствующие силы X_i . Тогда в случае f независимых скалярных параметров Γ_i для интегральной функции Лагранжа L , зависящей от этих параметров, справедлив интегральный принцип

$$L = \int_V \mathcal{L} dV = \max. \quad (6.52)$$

Ему соответствует вариационное условие

$$\delta L[\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f] = \delta \int_V \mathcal{L} dV = 0, \quad (6.53)$$

которому отвечают уравнения Эйлера — Лагранжа

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Gamma_i} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial \Gamma_i / \partial x_a)} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (6.54)$$

В вариационной задаче (6.53) варьирование должно проводиться исключительно по параметрам Γ_i , градиенты которых определяют силы. Такой способ варьирования становится понятным, если принять во внимание, что интегральный принцип, записанный в форме (6.52) или (6.53), тесно связан с силовым представлением принципа наименьшего рассеяния энергии, так как он относится к тем параметрам, градиентами которых являются силы. При формулировке принципа наименьшего рассеяния энергии в представлении через силы [см. (4.21) — (4.25)] варьирование проводилось только по силам при постоянных потоках. Уравнения баланса показывают, что входящие в них (а также в \dot{s}) производные параметров по времени определяются потоками [см., например, (6.12)]. Таким образом, условия, согласно которым производные по времени не изменяются, по существу являются следствием постоянства потоков. Последнее вариационное условие, однако, не является новым и независимым, потому что оно следует из принципа Онсагера, сформулированного в представлении через силы.

Прежде чем анализировать дальше теоретические вопросы, докажем на примерах, что принцип, сформулированный в основном с помощью соотношений (6.51) — (6.54), действительно является подлинным и точным интегральным принципом термодинамики. Он эквивалентен полной системе уравнений переноса, описывающих течение необратимых процессов во времени и пространстве.

§ 3. Вывод уравнений Фика для изотермической диффузии

Рассмотрим континуум из K компонентов в отсутствие внешних сил. Пусть температура и давление однородны, а градиенты химических потенциалов не обращаются в нуль. Если на какое-то время пренебречь хи-

мическими реакциями, то в системе, в которой выполняются указанные выше условия, происходят только процессы диффузии, приводящие к локальному рассеянию энергии

$$T\sigma_d = \sum_{k=1}^{K-1} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k^*, \quad (6.55)$$

где

$$\mathbf{X}_k^* \equiv -\nabla(\mu_k - \mu_K) \quad (k = 1, 2, \dots, K-1) \quad (6.56)$$

— силы диффузии. Приведенные выше выражения, вытекающие из общего выражения (3.87), даны в энергетическом представлении, которое удобно для решения изотермических проблем. Целесообразно ввести независимые параметры

$$\Gamma_k^* \equiv -(\mu_k - \mu_K) \quad (k = 1, 2, \dots, K-1), \quad (6.57)$$

при использовании которых потенциал рассеяния в энергетическом представлении с учетом (4.15а) принимает вид

$$\Psi_d^* \equiv \frac{1}{2} \sum_{l, k=1}^{K-1} L_{lk}^* \mathbf{X}_l^* \cdot \mathbf{X}_k^* = \frac{1}{2} \sum_{l, k=1}^{K-1} L_{lk}^* \nabla \Gamma_l^* \cdot \nabla \Gamma_k^*. \quad (6.58)$$

Теперь, следуя Верхашу [65, 79], запишем правую часть выражения (6.1) для принципа наименьшего рассеяния энергии в энергетическом представлении, т. е. будем исходить из следующего вариационного условия:

$$\delta \int_V [T\sigma_d - \Psi_d^*] dV = 0, \quad (6.59)$$

которое в силу (6.55) и (6.58) связано с принципом экстремума

$$\int_V \left[\sum_{k=1}^{K-1} \mathbf{J}_k \cdot \nabla \Gamma_k^* - \frac{1}{2} \sum_{l, k=1}^{K-1} L_{lk}^* \nabla \Gamma_l^* \cdot \nabla \Gamma_k^* \right] dV = \max. \quad (6.60)$$

(Заметим, что, изменив знак, можно записать также и принцип минимума [65, 79], однако в интересах единства изложения сохраняется формулировка с максимумом,

которая использовалась до сих пор.) Применяя известное из векторного анализа тождество

$$\nabla \cdot (\mathbf{J}_k \Gamma_k^*) = \Gamma_k^* \nabla \cdot \mathbf{J}_k + \mathbf{J}_k \cdot \nabla \Gamma_k^* \quad (k = 1, 2, \dots, K-1) \quad (6.61)$$

и преобразуя дивергенцию $\int_V \nabla \cdot (\mathbf{J}_k \Gamma_k^*) dV$ при помощи теоремы Гаусса в поверхностный интеграл, получаем

$$-\int_V \left[\sum_{k=1}^{K-1} \Gamma_k^* \nabla \cdot \mathbf{J}_k + \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^{K-1} L_{ik}^* \nabla \Gamma_i^* \cdot \nabla \Gamma_k^* \right] dV + \int_{\Omega} \Gamma_k^* \mathbf{J}_k^* \cdot d\Omega \equiv \max. \quad (6.62)$$

Воспользуемся теперь уравнениями баланса компонентов

$$\rho \dot{c}_k + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad (6.63)$$

справедливыми для нашего случая, и потребуем (как мы это делали в случае теплопроводности), чтобы потоки \mathbf{J}_k , а также величины $\rho \dot{c}_k$ [в силу (6.63)] были фиксированы при варьировании по параметрам Γ_k^* , т. е. чтобы выполнялись условия $\delta \mathbf{J}_k = 0$ и $\delta(\rho \dot{c}_k) = 0$; кроме того, примем, что вдоль граничной поверхности системы варьирование не производится. При этих условиях экстремальная задача (6.62) уже полностью определяется объемным интегралом

$$\int_V \left[\sum_{k=1}^{K-1} \rho \Gamma_k^* \dot{c}_k - \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^{K-1} L_{ik}^* \nabla \Gamma_i^* \cdot \nabla \Gamma_k^* \right] dV = \max. \quad (6.64)$$

Здесь подынтегральное выражение есть не иное, как плотность лагранжиана (в энергетическом представлении) для диффузационной задачи

$$\mathcal{L}_{\Gamma^*}^* = \rho \sum_{k=1}^{K-1} \Gamma_k^* \dot{c}_k - \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^{K-1} L_{ik}^* \nabla \Gamma_i^* \cdot \nabla \Gamma_k^*, \quad (6.65)$$

где параметр, по которому производится варьирование, указан в индексе. Используя плотность лагранжиана

(6.65), получаем из уравнений Эйлера — Лагранжа (6.54) дифференциальные уравнения

$$\rho \dot{c}_k - \sum_{i=1}^{K-1} \nabla \cdot [L_{ik}^* \nabla (\mu_i - \mu_K)] = 0 \quad (6.66)$$

$$(k = 1, 2, \dots, K-1),$$

где мы в соответствии с (6.57) заменили параметры Γ^* , химическими потенциалами. Уравнения (6.65) фактически идентичны уравнениям Фика для многокомпонентных изотермических систем.

Это легко показать. Действительно, функции

$$\mu_k = \mu_k(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{K-1}) \quad (k = 1, 2, \dots, K-1) \quad (6.67)$$

в изотермическом и изобарическом случаях удовлетворяют тождествам

$$\nabla (\mu_i - \mu_K) = \sum_{j=1}^{K-1} \frac{\partial (\mu_i - \mu_K)}{\partial \rho_j} \nabla \rho_j \quad (i = 1, 2, \dots, K-1). \quad (6.68)$$

С помощью этих тождеств и используя следующие выражения для коэффициентов диффузии:

$$D_{kj}^* = \sum_{i=1}^{K-1} L_{ik}^* \frac{\partial (\mu_i - \mu_K)}{\partial \rho_j} \quad (k, j = 1, 2, \dots, K-1), \quad (6.69)$$

получаем из (6.66) дифференциальные уравнения

$$\rho \dot{c}_k = \sum_{j=1}^{K-1} \nabla \cdot (D_{kj}^* \nabla \rho_j) \quad (k = 1, 2, \dots, K-1). \quad (6.70)$$

Если наша диффузионная система удовлетворяет условию, согласно которому плотность ρ постоянна и не зависит от времени, то из уравнения баланса масс (2.17) следует, что дивергенция скорости движения центра масс обращается в нуль, $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$. С другой стороны, если граничные условия для диффузионной системы таковы, что нормальная компонента скорости \mathbf{v} равна нулю на границе системы, то скорость \mathbf{v} равна нулю по всей системе. Этот так называемый «бесконвекционный» случай кажется весьма специальным с теоретической точки зрения, однако он очень часто встречается на

практике. Вместо (6.70) (принимая во внимание преобразование коэффициентов диффузии) можно записать уравнения

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \sum_{j=1}^{K-1} \nabla \cdot (\mathbf{D}_{kj}^* \nabla c_j) \quad (k = 1, 2, \dots, K-1), \quad (6.71)$$

которые представляют собой известную полную систему диффузионных уравнений Фика [3].

Для дальнейших рассуждений несколько преобразуем плотность лагранжиана (6.65). Записывая в нашем изотермическом и изобарическом случаях уравнение Гиббса — Дюгема (3.28а) в виде

$$\sum_{k=1}^{K-1} c_k d\mu_k + \left(1 - \sum_{k=1}^{K-1} c_k\right) d\mu_K = 0 \quad (6.72)$$

и затем с помощью (6.57) переходя к параметрам Γ_k^* , получаем уравнение

$$\sum_{k=1}^{K-1} c_k d\Gamma_k^* = d\mu_K, \quad (6.73)$$

где обе части являются полными дифференциалами. Воспользуемся соотношением

$$dc_k = \sum_{j=1}^{K-1} \frac{\partial c_k}{\partial \Gamma_j^*} d\Gamma_j^* \quad (k = 1, 2, \dots, K-1) \quad (6.74)$$

которое вытекает из выражения для функции $c_k = c_k(\Gamma_1^*, \Gamma_2^*, \dots, \Gamma_{k-1}^*)$, а также соотношениями симметрии для смешанных вторых производных

$$g_{ik} \equiv \frac{\partial \mu_K}{\partial \Gamma_i^* \partial \Gamma_k^*} = \frac{\partial c_k}{\partial \Gamma_i^*} = \frac{\partial c_k}{\partial \Gamma_i^*} = \frac{\partial^2 \mu_K}{\partial \Gamma_k^* \partial \Gamma_i^*} \equiv g_{ki} \quad (6.75)$$

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

С помощью (6.74) и (6.75) запишем плотность лагранжиана (6.65) в общем виде

$$\mathcal{L}_{\Gamma^*}^* = \rho \sum_{i, k=1}^{K-1} g_{ik} \Gamma_i^* \Gamma_k^* - \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^{K-1} L_{ik}^* \nabla \Gamma_i^* \cdot \nabla \Gamma_k^*. \quad (6.76)$$

Из определения параметров Γ_k^* (6.57) и из правила варьирования, которое мы использовали, следует, что эта плотность лагранжиана зависит только от химических потенциалов и их градиентов, т. е. не содержит производных по времени от Γ_k^* в качестве независимых переменных. С помощью плотности лагранжиана (6.76) получаются уравнения Эйлера — Лагранжа

$$\rho \sum_{k=1}^{K-1} g_{ik} \dot{\Gamma}_k^* + \sum_{k=1}^{K-1} \nabla \cdot (L_{ik}^* \nabla \Gamma_k^*) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, K-1), \quad (6.77)$$

которые являются общими уравнениями для многокомпонентной диффузии. Эти уравнения очень просто записать с помощью плотностей или произвольных концентраций (например, мольных долей).

Все сказанное выше можно обобщить, если еще учесть существование химических реакций между компонентами. Для этого необходимо лишь определить в энергетическом представлении соответствующий потенциал рассеяния. Он аналогичен последним двум членам в подынтегральном выражении (5.66). Таким образом, потенциал рассеяния имеет вид

$$\Psi^* \equiv \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^{K-1} L_{ik}^* \nabla \Gamma_i^* \cdot \nabla \Gamma_k^* + \frac{1}{2} \sum_{j, r=1}^R L_{jr}^* \sum_{i, k=1}^{K-1} v_{ij} v_{kr} \Gamma_i^* \Gamma_k^*. \quad (6.78)$$

С его помощью, используя (6.51) и (6.76), получаем для плотности лагранжиана

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{\Gamma^*}^* = & \rho \sum_{i, k=1}^{K-1} g_{ik} \Gamma_i^* \dot{\Gamma}_k^* - \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^{K-1} L_{ik}^* \nabla \Gamma_i^* \cdot \nabla \Gamma_k^* - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{j, r=1}^R L_{jr}^* \sum_{i, k=1}^{K-1} v_{ij} v_{kr} \Gamma_i^* \Gamma_k^*. \end{aligned} \quad (6.79)$$

Производя дифференцирование, указанное в (6.54), приходим к уравнениям Эйлера — Лагранжа

$$\begin{aligned} \rho \sum_{k=1}^{K-1} g_{ik} \dot{\Gamma}_k^* - \sum_{k=1}^{K-1} \nabla \cdot (L_{ik}^* \nabla \Gamma_k^*) = \\ = \sum_{j, r=1}^R L_{jr}^* \left(\sum_{k=1}^{K-1} v_{kr} \Gamma_k^* \right) v_{ij} = \sum_{j=1}^R v_{ij} J_j. \end{aligned} \quad (6.80)$$

Эти уравнения описывают эволюцию в пространстве и времени многокомпонентных изотермических диффузионных и реагирующих систем, т. е. характеризуют перенос компонентов, обусловленный диффузией, а также происходящие в системе химические реакции.

Заметим, что из уравнения (6.80) можно получить стационарные уравнения, представляющие собой частный случай уравнения (5.69б). Хотя в гл. V использовалось энтропийное представление, а здесь — энергетическое, различие между ними (если и в гл. V ограничиться изотермическим случаем) несущественно. Действительно, параметры Γ_h и Γ_k^* , определяемые соответственно соотношениями (5.65) и (6.57), отличаются только постоянным множителем T . Поэтому плотности лагранжиана в соответствующем энтропийном представлении отличаются от выведенного раньше множителем T^{-1} , т. е. справедливо соотношение

$$\mathcal{L}_\Gamma = T^{-1} \mathcal{L}_{\Gamma^*}. \quad (6.81)$$

§ 4. Вывод общего уравнения движения гидродинамики

В качестве подтверждения интегрального принципа выведем теперь общее уравнение движения вязкого потока. Особенность этого примера состоит в том, что при вязком течении термодинамическая сила определяется градиентом скорости ∇v , следовательно, варьирование должно проводиться по величине v_α ($\alpha = 1, 2, 3$), которая, согласно Казимиру, является типичным « β »-параметром.

Общеизвестное уравнение Навье — Стокса для вязкого течения было впервые выведено из интегрального принципа Верхашем [65, 79]. Выводом обобщенной формы уравнения Навье — Стокса мы обязаны Бэрэцзу [80], который, принимая во внимание асимметрическую часть тензора гидродинамического давления, получил более общую форму уравнения Навье — Стокса, включающую и член, описывающий вращательную вязкость. Ниже, исходя из интегрального принципа термодинамики, выводится наиболее общая форма гидродинамического уравнения движения. Сначала, однако, мы приведем

основные уравнения, которые нужны для того, чтобы задать вариационные условия с помощью конкретных форм T_{σ_v} и Ψ_v^* для вязкого течения.

Поскольку мы рассматриваем изотермический случай, можно использовать энергетическую картину для представления принципа наименьшего рассеяния энергии через силы. В случае изотермического вязкого течения получаем для рассеяния энергии из (3.68) выражение

$$T_{\sigma_v} = -p^v \nabla \cdot v - \overset{0}{\mathbf{P}}^{vs} : (\overset{0}{\nabla} v)^s - \mathbf{P}^{va} \cdot (\nabla \times v - 2\omega) \geq 0; \quad (6.82)$$

при этом для сил использовались выражения (3.64) — (3.66). Это выражение можно несколько преобразовать, так как скалярное произведение аксиальных векторов \mathbf{P}^{va} и $\nabla \times v$ в последнем члене также можно записать как скалярное произведение соответствующих антисимметрических тензоров, т. е.

$$-\mathbf{P}^{va} \cdot (\nabla \times v) = \mathbf{P}^{va} : (\nabla v)^a = -\tilde{\mathbf{P}}^{va} : (\nabla v)^a, \quad (6.83)$$

где $\tilde{\mathbf{P}}^{va} = -\mathbf{P}^{va}$ — антисимметрическая часть транспонированного тензора вязкого давления $\tilde{\mathbf{P}}^v$. При помощи соотношений (6.83) и (2.103) выражение для рассеяния энергии можно также записать в следующем сжатом виде:

$$T_{\sigma_v} \equiv -\tilde{\mathbf{P}}^v : \nabla v + 2\omega \cdot \mathbf{P}^{va} \geq 0. \quad (6.84)$$

В (6.82) и (6.84) ω обозначает вектор средней угловой скорости, относящейся к внутреннему вращению; он определяется в каждой точке вязкой жидкости «жестким» вращением частиц. Для кинетической энергии внутреннего вращения с такой угловой скоростью справедливо уравнение баланса энергии (2.164), которое с учетом (2.163б) можно также записать в виде

$$\rho \Theta \omega \cdot \dot{\omega} = -2\omega \cdot \mathbf{P}^{va}. \quad (6.85)$$

Теперь запишем линейные конститутивные уравнения Онсагера для изотропного случая. Рассматривая однокомпонентную (или многокомпонентную, но в пренебрежении химическими реакциями) вязкую жидкость для

изотропного континуума, линейные конститутивные уравнения (3.91), (3.94) и (3.95) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} p^v &= -\eta_v \nabla \cdot v = -L^{(ss)} \nabla \cdot v, \\ P^{va} &= -\eta_r (\nabla \times v - 2\omega) = -L^{(aa)} (\nabla \times v - 2\omega), \\ P^{vs} &= -2\eta (\overset{(0)}{\nabla v})^s = -L^{(tt)} (\overset{(0)}{\nabla v})^s. \end{aligned} \quad (6.86)$$

В этих линейных выражениях коэффициенты $L^{(ss)}$, $L^{(aa)}$ и $L^{(tt)}$ даны в энергетическом представлении и являются аналогами коэффициентов в (3.98); кроме того, они связаны с объемной вязкостью η_v , вязкостью сдвига η и «вращательной вязкостью» η_r соотношениями

$$L^{(ss)} \equiv \eta_v, \quad L^{(aa)} \equiv \eta_r, \quad L^{(tt)} \equiv 2\eta. \quad (6.87)$$

Вид потенциала рассеяния для нашего случая можно получить с помощью линейных конститутивных уравнений (6.86):

$$\Psi^* \equiv \frac{\eta_v}{2} (\nabla \cdot v)^2 + \eta [(\overset{(0)}{\nabla v})^s : (\overset{(0)}{\nabla v})^s] + \frac{\eta_r}{2} (\nabla \times v - 2\omega)^2, \quad (6.88)$$

где первые два члена определяют обычную функцию рассеяния, известную в термодинамике под названием функции Рэлея. Если бы нас удовлетворило решение более ограниченной задачи, заключающейся в выводе обыкновенного уравнения Навье — Стокса, то достаточно было бы оставить первые два члена в (6.88) и использовать только функцию рассеяния Рэлея (см. Верхаш [65, 79]). Однако следует обратить внимание на последний член, который определяется квадратом силы $X_v^* \equiv -(\nabla \times v - 2\omega)$. (Эта сила определяется вихрями гидродинамического поля скоростей и средней внутренней угловой скоростью составляющих частиц.) Следовательно, взаимодействие между макроскопическим полем скоростей и внутренним вращением частиц существует лишь тогда, когда $\nabla \times v \neq 2\omega$. Поэтому взаимодействие между макроскопическим полем скоростей и внутренним полем частиц, связанное с необратимым

переносом момента количества движения, происходит до тех пор, пока не станет равным нулю последний член в выражении потенциала рассеяния (6.88). Это взаимодействие можно описать с помощью дифференциальных уравнений, справедливых для \mathbf{v} и $\boldsymbol{\omega}$ одновременно. Наша задача состоит в том, чтобы вывести эти дифференциальные уравнения из интегрального принципа.

Потенциал рассеяния (6.88) можно также записать при помощи (2.156) в виде

$$\Psi_v^* \equiv \frac{1}{2} \left(\eta_v - \frac{2}{3} \eta \right) (\nabla \cdot \mathbf{v})^2 + \eta [(\nabla \mathbf{v})^s : (\nabla \mathbf{v})^s] + \\ + \frac{\eta_r}{2} (\nabla \times \mathbf{v} - 2\boldsymbol{\omega})^2. \quad (6.89)$$

Используя это выражение для Ψ_v^* и выражение (6.84) для T_{σ_v} , сформулируем принцип экстремума в соответствии с общим вариационным условием (6.1):

$$-\int_V \left\{ \tilde{\mathbf{P}}^v : \nabla \mathbf{v} - 2\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{P}^{va} + \frac{1}{2} \left(\eta_v - \frac{2}{3} \eta \right) (\nabla \cdot \mathbf{v})^2 + \right. \\ \left. + \eta [(\nabla \mathbf{v})^s : (\nabla \mathbf{v})^s] + \frac{\eta_r}{2} (\nabla \times \mathbf{v} - 2\boldsymbol{\omega})^2 \right\} dV = \max. \quad (6.90)$$

Конечно, условие (6.90) дано в энергетическом представлении. С другой стороны, путем замены знака мы приходим к условию минимума, как это делали первые авторы [65, 79, 80]. Чтобы исключить первый член подынтегрального выражения, воспользуемся уравнением баланса кинетической энергии

$$\rho \frac{d(\mathbf{v}^2/2)}{dt} = -\nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) + \tilde{\mathbf{P}} : \nabla \mathbf{v} + \rho \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}, \quad (6.91)$$

которое эквивалентно (2.141) и справедливо для случая антисимметрического тензора давления \mathbf{P} . Применяя разложение тензора давления (2.109), это уравнение баланса нетрудно преобразовать к виду

$$\mathbf{v} \cdot (\rho \dot{\mathbf{v}} + \nabla p - \rho \mathbf{F}) + \nabla \cdot (\mathbf{P}^v \cdot \mathbf{v}) = \tilde{\mathbf{P}}^v : \nabla \mathbf{v}. \quad (6.92)$$

Если исключить при помощи уравнений баланса (6.85) и (6.92) первые два члена подынтегрального выражения в (6.90) и преобразовать объемный интеграл от

дивергенции $\nabla \cdot (\mathbf{P}^v \cdot \mathbf{v})$ в поверхностный интеграл по теореме Гаусса, то вместо (6.90) можно записать вариационное условие

$$-\delta \int_V \left\{ \mathbf{v} \cdot (\rho \dot{\mathbf{v}} + \nabla p - \rho \mathbf{F}) + \rho \Theta \boldsymbol{\omega} \cdot \dot{\boldsymbol{\omega}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\eta_v - \frac{2}{3} \eta \right) (\nabla \cdot \mathbf{v})^2 + \eta [(\nabla \mathbf{v})^s : (\nabla \mathbf{v})^s] + \right. \\ \left. + \frac{\eta_r}{2} (\nabla \times \mathbf{v} - 2\boldsymbol{\omega})^2 \right\} dV - \delta \oint_{\Omega} (\mathbf{P}^v \cdot \mathbf{v}) \cdot d\mathbf{\Omega} = 0. \quad (6.93)$$

Как и всегда при выводе интегрального принципа из принципа наименьшего рассеяния энергии в представлении через силы, в необходимом условии (6.93) максимума (6.90) варьирование производится только по внутренним переменным. В данном примере у нас есть две такие внутренние переменные, а именно \mathbf{v} и $\boldsymbol{\omega}$. Следовательно, в вариационной задаче (6.93) мы варьируем только по \mathbf{v} и $\boldsymbol{\omega}$ независимо друг от друга, а все остальные величины считаются при варьировании фиксированными. Значит, $\dot{\mathbf{v}}$ и $\dot{\boldsymbol{\omega}}$, т. е. производные по времени от скорости и угловой скорости, не изменяются, не изменяются также p и \mathbf{F} , обусловливающие недиссилативные процессы¹⁾, и, наконец, ничего не варьируется вдоль граничной поверхности, т. е. \mathbf{P}^v и \mathbf{v} фиксированы вдоль границ. В случае заданных условий вариации объемный интеграл в необходимом условии (6.93) определяет максимум в (6.90). Таким образом, плотность лагранжиана для вариационной задачи (в энергетическом представлении)

¹⁾ Более точно, из конкретной формы общего уравнения баланса импульсов (2.71)

$$\rho \dot{\mathbf{v}} + \nabla p + \nabla \cdot \overset{0}{\mathbf{P}^{vs}} + \nabla \cdot \mathbf{P}^{va} = \rho \mathbf{F}$$

при использовании вариационного условия $\delta \overset{0}{\mathbf{P}^{vs}} = 0$ и $\delta \mathbf{P}^{va} = 0$ для необратимых частей плотности полного потока импульсов \mathbf{P} мы получаем следующие «преобразованные вариационные условия» для интегрального принципа, которые по существу эквивалентны условиям, приведенным выше

$$\delta (\rho \dot{\mathbf{v}} + \nabla p - \rho \mathbf{F}) = 0 \quad \text{и} \quad \delta (\rho \Theta \boldsymbol{\omega}) = 0.$$

имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{v\omega}^* = & -v \cdot (\rho \dot{v} + \nabla p - \rho F) - \rho \Theta \omega \cdot \dot{\omega} - \\ & - \frac{1}{2} \left(\eta_v - \frac{2}{3} \eta_r \right) (\nabla \cdot v)^2 - \eta [(\nabla v)^s : (\nabla v)^s] - \\ & - \frac{\eta_r}{2} (\nabla \times v - 2\omega)^2, \quad (6.94) \end{aligned}$$

где варьируемые параметры опять указаны индексами.

В соответствии с общей формулировкой интегрального принципа (6.51) — (6.54) плотности лагранжиана (6.94) отвечают следующие уравнения Эйлера — Лагранжа:

при $\Gamma_i \equiv -v_\beta$ имеем

$$\frac{\partial \mathcal{L}_{v\omega}^*}{\partial v_\beta} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial \mathcal{L}_{v\omega}^*}{\partial (\partial v_\beta / \partial x_a)} = 0 \quad (\beta = 1, 2, 3), \quad (6.95)$$

при $\Gamma_i \equiv -\omega_\beta$

$$\frac{\partial \mathcal{L}_{v\omega}^*}{\partial \omega_\beta} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial \mathcal{L}_{v\omega}^*}{\partial (\partial \omega_\beta / \partial x_a)} = 0 \quad (\beta = 1, 2, 3). \quad (6.96)$$

Конкретные формы этих уравнений Эйлера — Лагранжа, которые выполняются одновременно, можно определить с помощью простого, но довольно трудоемкого вычисления.

Рассмотрим сначала первую группу уравнений Эйлера — Лагранжа. Проводя дифференцирование в (6.95), получаем уравнение

$$\begin{aligned} \rho \dot{v} + \nabla p - \rho F - \eta \Delta v - \left(\frac{\eta}{3} + \eta_v \right) \nabla \nabla \cdot v - \\ - \eta_r \nabla \times (2\omega - \nabla \times v) - 2(\nabla v)^s \cdot \nabla \eta - (\nabla \cdot v) \nabla \left(\eta_v - \frac{2}{3} \eta_r \right) + \\ + (2\omega - \nabla \times v) \times \nabla \eta_r = 0, \quad (6.97) \end{aligned}$$

которое представляет собой общее уравнение движения в гидродинамике. В этом легко убедиться. В самом деле, предполагая, что коэффициенты вязкости η , η_r и η_v не

зависят от пространственных координат, получаем уравнение

$$\rho \ddot{\mathbf{v}} + \nabla p - \rho \mathbf{F} - \eta \Delta \mathbf{v} - \left(\frac{\eta}{3} + \eta_v \right) \nabla \nabla \cdot \mathbf{v} - \eta_r \nabla \times (2\omega - \nabla \times \mathbf{v}) = 0, \quad (6.98)$$

которое является обобщенным уравнением Навье — Стокса, содержащим член вращательной вязкости. Конечно, если предположить, что коэффициенты η , η_v и η_r постоянны в пространстве, то (6.98) получается непосредственно из (6.95) [80]. Тем не менее интегральный принцип и теперь, как и во всех предыдущих случаях, дает возможность установить зависимость коэффициентов от пространственных координат.

Теперь обратимся ко второй группе уравнений Эйлера — Лагранжа (6.96). Прежде всего заметим, что производные угловой скорости ω по координатам не входят в выражение (6.94) для плотности лагранжиана. Поэтому уравнения Эйлера — Лагранжа принимают простой вид

$$\frac{\partial \mathcal{L}_{v\omega}^*}{\partial \omega_\beta} = 0 \quad (\beta = 1, 2, 3), \quad (6.99)$$

откуда получаем дифференциальное уравнение

$$\rho \Theta \dot{\omega} - 2\eta_r (\nabla \times \mathbf{v} - 2\omega) = 0, \quad (6.100)$$

которое описывает эволюцию во времени величины ω . Например, в том случае, когда вихревой вектор $\nabla \times \mathbf{v}$ всюду приблизительно одинаков и постоянен и, кроме того, равен нулю в начальный момент, для изменения во времени ω уравнение (6.100) дает следующее решение:

$$\omega(t) = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{v} (1 - e^{-t/\tau}), \quad (6.101)$$

где время релаксации τ определяется соотношением

$$\tau = \frac{\rho \Theta}{4\eta_r}. \quad (6.102)$$

Решение (6.101) показывает, что после обращения в нуль экспоненциального члена гидродинамический вихревой вектор становится равным удвоенной угловой скорости

внутреннего вращения. При этом обращается в нуль также сила $\mathbf{X}_v^a \equiv -(\nabla \times \mathbf{v} - 2\boldsymbol{\omega})$ в линейных конститутивных уравнениях (6.86) и соответствующие плотности потока импульсов, т. е. исчезает взаимодействие между вихрями макроскопического поля скоростей и внутренним вращательным движением частиц [см. сказанное в связи с (2.169)]. Это соответствует случаю симметрического тензора давления, которому отвечает плотность лагранжиана

$$\mathcal{L}_v^* = -\mathbf{v} \cdot (\rho \dot{\mathbf{v}} + \nabla p - \rho \mathbf{F}) - \frac{1}{2} \left(\eta_v - \frac{2}{3} \eta \right) (\nabla \cdot \mathbf{v})^2 - \eta [(\nabla \mathbf{v})^s : (\nabla \mathbf{v})^s]. \quad (6.103)$$

Это выражение для плотности лагранжиана и уравнения Эйлера — Лагранжа (6.95) непосредственно приводят к обыкновенному уравнению Навье — Стокса

$$\rho \mathbf{v} + \nabla p - \rho \mathbf{F} - \eta \Delta \mathbf{v} - \left(\frac{\eta}{3} + \eta_v \right) \nabla \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (6.104)$$

которое, конечно, вытекает из (6.98), если в любой момент времени выполняется соотношение $\nabla \times \mathbf{v} = 2\boldsymbol{\omega}$.

Приведенные выше уравнения гидродинамического движения доказывают, что с помощью интегрального принципа можно одновременно описывать и чисто механическое (инерциальное) движение, и налагающиеся на него эффекты рассеяния. Очевидно, что уравнения турбулентного течения Рейнольдса также можно вывести из интегрального принципа; то же самое относится к основным уравнениям магнитогидродинамики, физики плазмы и т. д.

§ 5. Неизотермические уравнения переноса

До сих пор при выводе уравнений переноса мы всегда использовали косвенный индуктивный путь. Сущность его заключалась в том, что, исходя из принципа наименьшего рассеяния энергии в представлении через силы, определялась плотность лагранжиана и уравнения Эйлера — Лагранжа для исследуемой проблемы при заданном способе варьирования и заданных граничных условиях. Другими словами, в указанных примерах мы

пришли к интегральному принципу индуктивным путем, т. е. его существование было доказано косвенным образом. Теперь мы пойдем обратным путем и выведем дифференциальные уравнения, описывающие неизотермические процессы переноса (термодиффузию и т. д.), непосредственно из общей формулировки интегрального принципа (6.51) — (6.54) [81]. Этот метод подтверждает, что интегральный принцип можно считать независимым вариационным принципом термодинамики.

Плотность лагранжиана для нашего случая можно сразу записать на основе общего выражения (6.51а). Действительно, при помощи выражения (3.19) для субстанциональной производной по времени от соотношения Гиббса получаем уравнение

$$\rho \dot{s} = \rho \left(\frac{\dot{u}}{T} + \frac{p}{T} \dot{v} - \sum_{k=1}^K \frac{\mu_k}{T} \dot{c}_k \right), \quad (6.105)$$

которое уже определяет первый «кинетический» член плотности лагранжиана. В нашем случае производство энтропии определяется вторым и третьим членами в (3.69), т. е.

$$\sigma_{qd} = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{k=1}^K \mathbf{J}_k \cdot \left[\frac{\mathbf{F}_k}{T} - \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \right], \quad (6.106)$$

где для сил использованы выражения (3.71) и (3.72). Для простоты в (6.106) и в дальнейшем мы будем иметь дело с зависимой системой диффузионных потоков \mathbf{J}_k , и, следовательно, теперь соответствующие уравнения не сводятся к системе, содержащей $K - 1$ независимых потоков. В данном случае справедливы следующие линейные конститутивные уравнения:

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{k=1}^K L_{qk} \left[\frac{\mathbf{F}_k}{T} - \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \right], \quad (6.107)$$

$$\mathbf{J}_i = L_{iq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{k=1}^K L_{ik} \left[\frac{\mathbf{F}_k}{T} - \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \right] \quad (i = 1, 2, \dots, K) \quad (6.108)$$

и соотношения взаимности

$$L_{iq} = L_{qi} \quad (i = 1, 2, \dots, K), \quad (6.109)$$

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, K), \quad (6.110)$$

так как из упомянутой в гл. IV, § 4, теоремы следует, что однородная линейная зависимость между потоками [такая, например, как (1.43) для потоков диффузии] не влияет на справедливость соотношений взаимности. Если выбрать параметры Γ_i в общей форме интегрального принципа (6.53) таким образом, что

$$\Gamma_q \equiv \frac{1}{T}, \quad \Gamma_k \equiv -\frac{\mu_k}{T} \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad (6.111)$$

то силы можно представить в виде

$$\mathbf{X}_q \equiv \nabla \Gamma_q, \quad \mathbf{X}_k \equiv \Gamma_q \mathbf{F}_k + \nabla \Gamma_k \quad (k = 1, 2, \dots, K). \quad (6.112)$$

Тогда локальный потенциал рассеяния запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \Psi_{qd} \equiv & \frac{1}{2} L_{qq} (\nabla \Gamma_q)^2 + \sum_{k=1}^K L_{qk} \nabla \Gamma_q \cdot (\Gamma_q \mathbf{F}_k + \nabla \Gamma_k) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^K L_{ik} (\Gamma_q \mathbf{F}_i + \nabla \Gamma_i) \cdot (\Gamma_q \mathbf{F}_k + \nabla \Gamma_k). \end{aligned} \quad (6.113)$$

Этот потенциал рассеяния и выражение (6.105) уже определяют плотность лагранжиана для данной проблемы. Действительно, принимая во внимание в (6.105) выбор параметров Γ_i (6.111), можно записать плотность лагранжиана в энтропийном представлении для нашей проблемы:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \rho \left(\Gamma_q \dot{u} + \Gamma_q p \dot{v} + \sum_{k=1}^K \Gamma_k \dot{c}_k \right) - \\ & - \left[\frac{1}{2} L_{qq} (\nabla \Gamma_q)^2 + \sum_{k=1}^K L_{qk} \nabla \Gamma_q \cdot (\Gamma_q \mathbf{F}_k + \nabla \Gamma_k) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^K L_{ik} (\Gamma_q \mathbf{F}_i + \nabla \Gamma_i) \cdot (\Gamma_q \mathbf{F}_k + \nabla \Gamma_k) \right]. \end{aligned} \quad (6.114)$$

Если известна плотность лагранжиана, то наша задача заключается только в том, чтобы выполнить дифференцирование в общих уравнениях Эйлера — Лагранжа (6.54) по параметрам Γ_q и Γ_k , определяемым выражениями (6.111). Указанным способом можно получить уравнение для переноса энергии

$$\rho \dot{u} + \rho p \dot{v} - \sum_{k=1}^K L_{qk} \nabla \Gamma_q \cdot \mathbf{F}_k - \sum_{t,k=1}^K L_{tk} (\Gamma_q \mathbf{F}_t + \nabla \Gamma_t) \cdot \mathbf{F}_k + \\ + \nabla \cdot \left[L_{qq} \nabla \Gamma_q + \sum_{k=1}^K L_{qk} (\Gamma_q \mathbf{F}_k + \nabla \Gamma_k) \right] = 0 \quad (6.115)$$

и уравнения, описывающие перенос компонентов,

$$\rho \dot{c}_i + \nabla \cdot \left[L_{qi} \nabla \Gamma_q + \sum_{k=1}^K L_{ik} (\Gamma_q \mathbf{F}_k + \nabla \Gamma_k) \right] = 0 \quad (6.116) \\ (i = 1, 2, \dots, K).$$

Выведенные выше уравнения переноса являются общими, так как они дают представление о переносе внутренней энергии и компонентов, происходящем в неизотермических и многокомпонентных континуумах под действием внешней произвольной силы. Если в дальнейшем ограничиться несжимаемой жидкостью ($\dot{v} = 0$), к которой не приложены внешние силы ($\mathbf{F}_k = 0$), то из (6.115) и (6.116) получаем известные уравнения переноса для термодиффузионных систем:

$$\rho \dot{u} = \nabla \cdot \left[-L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{k=1}^K L_{qk} \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \right], \quad (6.117)$$

$$\rho \dot{c}_i = \nabla \cdot \left[-L_{qi} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{k=1}^K L_{ik} \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \right] \quad (i = 1, 2, \dots, K), \quad (6.118)$$

где мы опять использовали выражения (6.111).

Мы хотели бы отметить, что предыдущие уравнения переноса нетрудно обобщить на тот случай, когда в системе протекают химические реакции. Для этого необходимо лишь прибавить к плотности лагранжиана (6.114)

«химические» члены, соответствующие второй сумме в выражении (6.78) для потенциала рассеяния, но теперь, конечно, придется пользоваться уже энтропийным представлением.

§ 6. Вывод уравнений переноса в общем виде

Мы уже вывели важнейшие основные уравнения для многокомпонентных гидротермодинамических систем и нашли, что интегральный принцип, определенный соотношениями (6.51) — (6.54), всегда справедлив. До сих пор, однако, мы не вывели из интегрального принципа уравнения переноса в общей форме и теперь, наконец, сделаем это.

Будем исходить из общей формы принципа наименьшего рассеяния энергии, записанного в представлении через силы

$$\delta \int_V [\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - \Psi] dV = 0; \quad (6.119)$$

отсюда при помощи теоремы Гаусса для дивергенции получаем

$$\delta \int_V [\rho \dot{s} - \Psi] dV + \delta \oint_{\Omega} \mathbf{J}_s \cdot d\Omega = 0. \quad (6.120)$$

Рассмотрим теперь удельную энтропию s , выраженную в общем виде через удельные значения a_i для f независимых экстенсивных величин A_i :

$$s = s(a_1, a_2, \dots, a_f). \quad (6.121)$$

Отсюда следует соотношение

$$\dot{s} = \sum_{i=1}^f \frac{\partial s}{\partial a_i} \dot{a}_i = \sum_{i=1}^f \Gamma_i \dot{a}_i, \quad (6.122)$$

которое является субстанциональной производной по времени от обобщенного соотношения Гиббса, уже встречавшейся нам ранее [см. (3.25)]. Предположим, что потенциал рассеяния Ψ содержит только те силы, которые являются градиентами параметров Γ_i , т. е. ограничимся

рассмотрением только процессов переноса [это не на-
много снижает общность, потому что, например, химиче-
ские реакции всегда можно учесть подобно тому, как это
сделано в (6.78)]. Тогда вместо (6.120) можно записать
следующее уравнение:

$$\delta \int_V \left[\rho \sum_{i=1}^f \Gamma_i \dot{a}_i - \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_i \cdot \nabla \Gamma_k \right] dV = 0 \quad (6.123)$$

при условии, что варьируемые величины обращаются в нуль вдоль граничной поверхности. Условие (6.123) рассматривается как такая вариационная задача, при которой варьирование ведется только по внутренним переменным сил, т.е. по параметрам Γ_i . Таким образом, из (6.123) получаем

$$\int_V \left[\rho \dot{a}_i + \sum_{k=1}^f \nabla \cdot (L_{ik} \nabla \Gamma_k) \right] \delta \Gamma_i dV = 0. \quad (6.124)$$

При произвольных значениях вариации $\delta \Gamma_i$ условие (6.124) выполняется, только если

$$\rho \dot{a}_i = - \sum_{k=1}^f \nabla \cdot (L_{ik} \nabla \Gamma_k) \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (6.125)$$

Эти уравнения являются общей формой уравнений переноса и в то же время представляют собой уравнения Эйлера — Лагранжа, соответствующие в силу (6.54) интегральному принципу (6.123).

Выше мы вывели обычным способом общую форму уравнений переноса, определяемых интегральным принципом (6.53). Однако целесообразно преобразовать плотность лагранжиана

$$\mathcal{L} = \rho \dot{s} - \Psi = \rho \sum_{i=1}^f \Gamma_i \dot{a}_i - \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_i \cdot \nabla \Gamma_k. \quad (6.126)$$

Будем исходить из набора функций

$$a_i = a_i(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f) \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (6.127)$$

из которых следует

$$\dot{a}_i = \sum_{k=1}^f \frac{\partial a_i}{\partial \Gamma_k} \dot{\Gamma}_k = \sum_{k=1}^f s_{ik}^{-1} \dot{\Gamma}_k \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (6.128)$$

где s_{ik}^{-1} — обратная матрица s_{ih} , определяемая вторыми производными от энтропии (6.121). Для элементов этой матрицы справедливы соотношения взаимности Максвелла

$$s_{ik}^{-1} \equiv \frac{\partial^2 s}{\partial \Gamma_i \partial \Gamma_k} = \frac{\partial a_i}{\partial \Gamma_k} = \frac{\partial a_k}{\partial \Gamma_i} = \frac{\partial^2 s}{\partial \Gamma_k \partial \Gamma_i} \equiv s_{ki}^{-1} \quad (6.129)$$

$$(i, k = 1, 2, \dots, f).$$

Очевидно, что соотношения (6.75), которые уже использовались в случае диффузии, являются частными случаями соотношений (6.129). С помощью (6.128) из (6.126) сразу получается преобразованная форма плотности лагранжиана

$$\mathcal{L} = \rho \sum_{i, k=1}^f s_{ik}^{-1} \Gamma_i \dot{\Gamma}_k - \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_i \cdot \nabla \Gamma_k. \quad (6.130)$$

Эта форма плотности лагранжиана отличается от (6.126) только тем, что вместо производной по времени от удельных значений a_i она выражена через производные по времени от параметров Γ_k . Исходя из плотности лагранжиана (6.130), получаем уравнения Эйлера — Лагранжа (6.54), отвечающие интегральному принципу:

$$\rho \sum_{k=1}^f s_{ik}^{-1} \dot{\Gamma}_k + \sum_{k=1}^f \nabla \cdot (L_{ik} \nabla \Gamma_k) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (6.131)$$

Эти уравнения, конечно, во всех отношениях эквивалентны уравнениям (6.125).

В проделанном выше выводе общего вида уравнения переноса мы исходили из принципа наименьшего рассеяния энергии, записанного в представлении через силы [левая часть соотношения (6.1)], затем непосредственно достигли цели, вычислив субстанциональную производную по времени (6.122) от обобщенного соотношения Гиббса. Этот метод можно рассматривать как прямой;

он использовался при выводе уравнения теплопроводности в представлении Фурье и в энтропийном представлении и, кроме того, при выводе уравнений переноса в неизотермическом случае.

Фактически при выводе общих уравнений переноса можно также исходить из второго выражения в левой части соотношения (6.1). Однако в этом случае дивергенции различных плотностей потоков, входящих в выражение для производства энтропии, можно исключить только с помощью различных уравнений баланса. Точнее говоря, производные по времени \dot{a}_i можно ввести в выражение для плотности лагранжиана только косвенным образом, поэтому сам метод называется косвенным. Последний метод впервые был применен Верхашем [65, 79]; в сущности аналогичный подход мы применили при выводе уравнения теплопроводности в энергетическом представлении и в обобщенном «Г»-представлении, а также при выводе обобщенного уравнения движения вязкого потока и уравнения Фика для изотермической диффузии. Таким образом, наиболее существенные стороны косвенного метода нетрудно понять, рассматривая частные случаи (особенно вывод уравнения Фурье в обобщенном «Г»-представлении), поэтому мы здесь не останавливаемся на выводе уравнений переноса в наиболее общем виде.

Легко заметить, что интегральный принцип, выражаемый соотношениями (6.51)–(6.54), тесно связан с принципом наименьшего рассеяния энергии, точнее, с его представлением через силы. Можно утверждать, что интегральный принцип эквивалентен существованию дифференциальных уравнений, определяющих эволюцию в пространстве и времени тех параметров Γ_i , которые являются внутренними переменными термодинамических сил. Поэтому, хотя интегральный принцип, выражаемый соотношениями (6.51)–(6.54), является самосогласованным, его тесная связь с принципом наименьшего рассеяния энергии, сформулированным в представлении через силы, не оставляет сомнений. На это указывает также способ варьирования. Действительно, при использовании представления принципа наименьшего рассеяния энергии через силы мы варьируем только по силам, ко-

торые рассматриваются как причина необратимых процессов, тогда как в случае интегрального принципа варьирование ведется по внутренним переменным Γ_i . Подводя итог, можно сказать: интегральный принцип справедлив только в том случае, когда соблюдаются следующие условия:

1. Варьирование ведется исключительно по тем параметрам Γ_i , которые представляют собой внутренние переменные сил, являющихся причиной необратимых процессов. В частности, для случая процессов переноса X_i являются градиентами Γ_i .

2. Вдоль граничных поверхностей континуума ничто не варьируется, т. е. все плотности потоков, а также все остальные параметры считаются фиксированными относительно варьирования¹⁾.

Эти условия варьирования заведомо обеспечивают справедливость интегрального принципа; необходимо, однако, сделать некоторые дополнительные замечания.

Интегральный принцип эквивалентен существованию полной системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс рассеяния. Однако в неявном виде он также включает в себя как частный случай и уравнения, справедливые для обратимых движений. Например, при гидродинамическом движении в уравнение входят члены, описывающие чисто механическое обратимое движение (без вязкости и рассеяния). Это обусловлено тем, что внешние силы, вызывающие обратимые движения, считаются при варьировании заданными. Подобный случай равносечен отказу от варьирования производных по времени \dot{a}_i и $\dot{\Gamma}_i$. Последнее, очевидно, возможно благодаря тому, что потоки фиксированы, т. е. благодаря использованию основного условия представления через силы. Ниже мы еще вернемся к рассмотрению этого вопроса с более общей точки зрения, когда будем выяснять связь интегрального принципа с принципом Гамильтона.

¹⁾ Справедливость интегрального принципа, если снять упомянутые ограничения, распространяется также на случай «свободных граничных условий». В этом легко убедиться, например, с помощью формулировки (6.120), в которую входит также поверхностный член.

Принимая во внимание полученные результаты, еще раз подчеркнем, что принцип наименьшего рассеяния энергии в представлении через силы более плодотворен, чем в представлении через потоки. Это справедливо как для стационарного, так и для более общего случая. Дифференциальные уравнения, описывающие необратимые процессы, можно определить (по крайней мере прямым способом) только исходя из представления через силы. Заметим, однако, что если предположить существование общих «потенциалов скорости» ξ_i , градиенты которых определяют плотность потока, т. е.

$$\mathbf{J}_i = \nabla \xi_i,$$

то из представления через потоки также можно получить дифференциальные уравнения, фактически аналогичные известным уравнениям переноса. Такие «потенциалы скорости», однако, не имеют непосредственного физического смысла, тогда как параметры Γ_i таковыми обладают; более того, именно эти параметры, а не силы $\mathbf{X}_i \equiv \nabla \Gamma_i$ можно непосредственно измерить в эксперименте. Последнее означает также, что интегральный принцип, выражаемый соотношениями (6.51)–(6.54), с практической точки зрения является самым полезным принципом неравновесной термодинамики, поскольку он справедлив для таких интенсивных параметров равновесного состояния, которые можно измерить непосредственно (температура, химический потенциал, концентрация, скорость и т. д.).

Сказанное необходимо несколько дополнить в свете результатов, полученных в последнее время Войтой [82, 84]. Войта показал, что предложенную Онсагером первоначальную формулировку принципа наименьшего рассеяния энергии в представлении через потоки, т. е. (4.86) или даже (4.90), можно применить и к непрерывным системам, если воспользоваться функциональным формализмом. В методе Войты для глобального функционала ОМ справедлив интегральный принцип, подобный (4.90). Следовательно, в случае функциональной формулировки для диссипативных непрерывных систем справедлив интегральный принцип, относящийся к экстремуму временного интеграла. Подход Войты позволяет

дать общую формулировку принципа наименьшего рас-
сения энергии в представлении через потоки; кроме
того, он открывает возможность для применения теории
флуктуаций, что позволяет дать статистическую интер-
претацию вариационного принципа [82].

§ 7. Соотношение между интегральным принципом и принципом Гамильтона

Интегральный принцип, выражаемый в общем виде соотношениями (6.51) — (6.54), несомненно, несколько похож на интегральные принципы, которые используются в других областях физики, в частности на принцип Гамильтона. Теперь наша задача состоит в том, чтобы подробно исследовать сходство и различия, существующие между принципом Гамильтона и интегральным принципом термодинамики. Хотя этот анализ, как мы увидим, не приводит к каким-либо новым результатам, он все же весьма полезен, поскольку с его помощью можно однозначно установить соотношения между обратимыми и необратимыми процессами. При этом мы получаем ответ в самом общем виде, поскольку в интегральном принципе термодинамики производные параметров состояния по времени не должны варьироваться.

Прежде всего следует отметить, что, согласно общему явлому выражению (6.130), термодинамическая плотность лагранжиана \mathcal{L} является функцией параметров Γ_i и их градиентов $\nabla\Gamma_i$. Следовательно,

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\Gamma_i, \nabla\Gamma_i) = \rho s(\Gamma_i, \dot{\Gamma}_i) - \Psi(\nabla\Gamma_i, \nabla\dot{\Gamma}_i), \quad (6.132)$$

так как, согласно уравнениям баланса и условиям вариации, производные по времени в термодинамической плотности лагранжиана не являются новыми и независимыми переменными¹⁾. Другими словами, в (6.132) все величины $\Gamma_i = \Gamma_i(\mathbf{r}, t)$ представляют собой действительные скалярные полевые величины. В этом смысле мы можем говорить о температурном поле материального

¹⁾ Конечно, например, для химических реакций (и других скалярных явлений) Ψ зависит также и от самих параметров Γ_i [см. (6.79)].

континуума, о полях его химического потенциала, о поле его скоростей (которое, разумеется, эквивалентно трем скалярным полям). В соответствии с этим уравнения Эйлера — Лагранжа (6.54) всегда относятся к действительным скалярным макроскопическим полевым величинам, зависящим от пространственных координат и времени. Исходя из этого, мы будем в дальнейшем рассматривать соотношение между интегральным принципом термодинамики и принципом Гамильтона с помощью математического аппарата теорий скалярного поля.

Чтобы исследовать соотношение между интегральным принципом и теоретико-полевой формой принципа Гамильтона, следует учесть, что полевые величины $\Gamma_i(\mathbf{r}, t)$, рассматриваемые как обобщенные координаты, образуют континуум, подобный f -мерному абстрактному пространству, если количество независимых параметров Γ_i равно f . Поэтому предположим, что плотность лагранжиана \mathcal{L} (как и в формулировке принципа Гамильтона) зависит от «пространственных координат» Γ_i , от их градиентов $\nabla\Gamma_i$, от производных по времени $\dot{\Gamma}_i$, а, кроме того, возможно, явно зависит и от времени t . Следовательно, для плотности лагранжиана имеем

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\Gamma_i, \nabla\Gamma_i, \dot{\Gamma}_i, t). \quad (6.133)$$

Интегрируя по объему континуума, получаем выражение для (интегральной) функции Лагранжа

$$L = \int_V \mathcal{L}(\Gamma_i, \nabla\Gamma_i, \dot{\Gamma}_i, t) dV. \quad (6.134)$$

Теперь если условиться, что полевые величины Γ_i не варьируются в моменты времени t_1 и t_2 , а время не варьируется вообще, то принцип Гамильтона принимает вид интегрального принципа

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = \delta \int_{t_1}^{t_2} \int_V \mathcal{L} dV dt = \int_{t_1}^{t_2} \int_V (\delta \mathcal{L}) dV dt = 0. \quad (6.135)$$

Следовательно, условия вариации записываются следующим образом:

$$\delta\Gamma_i(\mathbf{r}_1, t_1) = \delta\Gamma_i(\mathbf{r}_1, t_2) = 0 \quad \text{и} \quad \delta t = 0. \quad (6.136)$$

Условия $\delta\Gamma_i(\mathbf{r}_1, t_1) = \delta\Gamma_i(\mathbf{r}_1, t_2) = 0$ означают, что положения системы в моменты времени t_1 и t_2 заданы и варьирование на этих пределах не допускается. Поэтому можно сказать, что по условию варьирования производится между определенными пределами, поскольку предельные положения системы заданы. С помощью выражения (6.133) для плотности лагранжиана получаем

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{i=1}^f \left\{ \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\Gamma_i} \delta\Gamma_i + \sum_{a=1}^3 \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial\Gamma_i}{\partial x_a} \right)} \delta \left(\frac{\partial\Gamma_i}{\partial x_a} \right) + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\Gamma}_i} \delta\dot{\Gamma}_i \right\}, \quad (6.137)$$

где при записи последних двух членов используется коммутативность вариации (δ -процесса) и дифференцирования (d - или ∂ -процесса). Подстановка выражения (6.137) в (6.135) и интегрирование по частям с учетом условия (6.136) дают

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_V \sum_{i=1}^f \left\{ \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\Gamma_i} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial\Gamma_i}{\partial x_a} \right)} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\Gamma}_i} \right) \right\} \delta\Gamma_i dV dt = 0, \quad (6.138)$$

откуда в случае произвольной вариации $\delta\Gamma_i$ следует, что

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\Gamma_i} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial\Gamma_i}{\partial x_a} \right)} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\Gamma}_i} \right) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (6.139)$$

Эти дифференциальные уравнения для плотности лагранжиана (6.133) являются уравнениями Эйлера — Лагранжа для вариационной задачи (6.135); они описывают изменение полевых величин $\Gamma_i = \Gamma_i(\mathbf{r}, t)$ в пространстве и времени.

Вариационное условие (6.135) вместе с условиями (6.136), относящимися к способу варьирования, являются формулировкой принципа Гамильтона. Другими словами, способ варьирования, который обычно в любом

интегральном принципе определяется с помощью твердо установленной договоренности, для принципа Гамильтона задается условиями (6.136). Однако если условия вариации заданы в более общем виде, чем (6.136), то мы получаем, как известно, интегральные принципы, отличные от принципа Гамильтона. Так, например, если варьируется и время, то мы имеем принцип наименьшего действия Мопертье (см. [48, 49] и особенно [63]). В этом смысле принцип Гамильтона является более ограниченным, чем принцип наименьшего действия, поскольку во втором случае выбор функций больше. Если сравнить теперь выражения (6.51)–(6.54) интегрального принципа термодинамики [с плотностью лагранжиана, записанного в общем виде (6.132)] и выражения (6.133)–(6.136) и (6.139), представляющие принцип Гамильтона, то нетрудно установить сходство и различие двух принципов. В итоге получаем следующее:

1. В интегральном принципе термодинамики плотность лагранжиана не зависит от времени, а в принципе Гамильтона это ограничение отсутствует.

2. Интегральный принцип термодинамики относится к стационарному (экстремальному) значению объемного интеграла, а принцип Гамильтона — к определенному интегралу по времени.

3. В обоих принципах варьирование по полевым величинам Γ_i ведется при фиксированном времени, т. е. время не варьируется ни в одном из принципов.

4. В принципе Гамильтона производные по времени $\dot{\Gamma}_i$ от полевых величин Γ_i варьируются, а в интегральном принципе термодинамики не варьируются.

Последнее и очень важное различие между двумя принципами, состоящее в способе варьирования, проявляется в члене

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\Gamma}_i} \right), \quad (6.140)$$

входящем в уравнения Эйлера — Лагранжа (6.139) для принципа Гамильтона, но не входящем в уравнение (6.54) для интегрального принципа термодинамики.

Последнее связано с тем, что этот член представляет собой производную по времени от плотности импульса,

которой определяется плотность ньютоновских сил. Однако необратимые процессы переноса (а также все остальные необратимые процессы) обусловлены не ньютоновскими, а диссипативными силами, которые являются градиентами параметров Γ_i (или их линейными комбинациями, как, например, в случае химических реакций). Из сказанного очевидно следует, что различие в способах варьирования между двумя принципами выражает основное различие, существующее между обратимым механическим движением и процессами расцеления.

Чтобы глубже понять различие между интегральным принципом термодинамики и принципом Гамильтона, воспользуемся формулировкой, применяемой в механике точки. В механике точки входящая в интеграл действия

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0 \quad (6.141)$$

функция Лагранжа

$$L = L(q_1, q_2, \dots, q_f, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f, t) \quad (6.142)$$

является функцией обобщенных координат q_1, q_2, \dots, q_f и обобщенных скоростей $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f$ и, возможно, времени t . Как известно, вариационной проблеме (6.141) отвечает уравнение движения Лагранжа

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (6.143)$$

Опять рассмотрим принцип Гамильтона в форме (6.135), которой соответствуют уравнения Эйлера — Лагранжа (6.139). По форме эти уравнения поля отличаются от уравнений Лагранжа (6.143), справедливых для материальных точек. Чтобы привести уравнения поля, справедливые для непрерывных систем, к форме, подобной уравнениям Лагранжа из механики точки, нужно заменить плотность лагранжиана \mathcal{L} в уравнениях Эйлера — Лагранжа (6.139) интегральной функцией Лагранжа $L = \int \mathcal{L} dV$. Это преобразование проводится при помощи следующих функциональных

(вариационных) производных [49]:

$$\frac{\delta L}{\delta \dot{\Gamma}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\Gamma}_i} \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (6.144)$$

и

$$\frac{\delta L}{\delta \Gamma_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Gamma_i} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial x_a} \right)} \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (6.145)$$

С помощью этих производных перепишем уравнения поля (6.139) в виде

$$\frac{\delta L}{\delta \Gamma_i} - \frac{d}{dt} \frac{\delta L}{\delta \dot{\Gamma}_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, f); \quad (6.146)$$

теперь они подобны уравнениям Лагранжа (6.143) для механики частиц. Очевидно, что при формулировке принципов механики точки для теории поля основная роль принадлежит функциональным производным типа (6.144) и (6.145). Поэтому для выяснения связи между интегральным принципом термодинамики и принципом Гамильтона для непрерывных систем особое внимание необходимо обратить на функциональные производные.

В термодинамике эти функциональные производные играют очень важную роль, и выяснить ее достаточно легко. В соответствии с вариационным условием $\delta \dot{\Gamma}_i = 0$ в вариационные задачи термодинамики не входит производная (6.144). С другой стороны, сравнение общей формы термодинамических уравнений Эйлера — Лагранжа (6.54) с (6.145) показывает, что справедливо соотношение

$$\frac{\delta L}{\delta \Gamma_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Gamma_i} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial x_a} \right)} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (6.147)$$

Следовательно, обращение в нуль этих производных эквивалентно существованию уравнений Эйлера — Лагранжа, которые идентичны уравнениям переноса. Таким образом, в термодинамике не существует вариа-

ционной задачи, связанной с нахождением экстремума по времени для интеграла рассеяния

$$L = \int_V \mathcal{L} dV = \int_V (\rho \dot{s} - \Psi) dV, \quad (6.148)$$

т. е. подобной соответствующей задаче для интеграла действия (6.135). По указанной причине функциональные производные (6.144) и (6.145), относящиеся к принципу Гамильтона для непрерывных систем, нельзя применять для нахождения канонических уравнений поля в термодинамике, т. е. канонические уравнения поля в термодинамике нельзя вывести по аналогии с принципом Гамильтона в теории поля [78].

§ 8. Термодинамика в каноническом виде

а. Канонические полевые уравнения. Вывод канонических полевых уравнений для термодинамики независимо друг от друга дали Верхаш [83] и Войта [84]. Оба автора начали с того, что ограничились математическим анализом интеграла рассеяния (6.148). Они полагали, что при варьировании плотности лагранжиана диссипативной системы

$$\mathcal{L} = \rho \dot{s} - \Psi = \rho \sum_{i, k=1}^f s_{ik}^{-1} \Gamma_i \dot{\Gamma}_k - \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_i \cdot \nabla \Gamma_k \quad (6.149)$$

производные по времени от Γ_i следует рассматривать как постоянные параметры. Отсюда вытекает, что термодинамическую плотность лагранжиана в случае f независимых скалярных параметров Γ_i можно задать в виде

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f, \nabla \Gamma_1, \nabla \Gamma_2, \dots, \nabla \Gamma_f). \quad (6.150)$$

Сравнивая это выражение для лагранжиана с функцией Лагранжа (6.142) для консервативных склерономных систем точек [эта функция совпадает с (6.142), если не рассматривать время как независимую переменную], можно провести следующие аналогии между

соответствующими величинами механики точки и термодинамики непрерывных систем:

Механика		Термодинамика
L	\leftrightarrow	\mathcal{L}
q_i	\leftrightarrow	Γ_i
\dot{q}_i	\leftrightarrow	$\nabla \Gamma_i$

Необходимо подчеркнуть, что подобные аналогии с механикой служат лишь для облегчения понимания и отнюдь не указывают на существование какой-либо дополнительной, более тесной связи между этими двумя дисциплинами. Тем не менее если мы хотим опираться на эти аналогии в последующем анализе, то следует принять во внимание, что в механике точки принцип Гамильтона (6.141) требует стационарности временного интеграла, а вариационный принцип термодинамики (6.52) — стационарности объемного интеграла. Отсюда очевидно, что функция оператора d/dt , используемая в механике точки, заменяется в термодинамике функцией оператора ∇ , который определяется производными $\{\partial/\partial x_1, \partial/\partial x_2, \partial/\partial x_3\}$ по пространственным координатам. Изменение роли операторов, т. е. правильность соответствия

$$\frac{d}{dt} \leftrightarrow \nabla,$$

можно проверить непосредственно, сравнивая уравнения Лагранжа (6.143) и (6.147), относящиеся к двум различным принципам.

Будем считать независимые скалярные полевые величины Γ_i обобщенными координатами и, следуя Войте и Верхашу, определим обобщенные термодинамические импульсы как

$$\Pi_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \nabla \Gamma_i}, \text{ т. е. } \Pi_{ia} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial \Gamma_i / \partial x_a)} \quad (6.151)$$

$$(a = 1, 2, 3) \quad (i = 1, 2, \dots, f).$$

Заметим, что в случае векторных процессов (теплопроводность, диффузия) величины Π_i являются векторными, тогда как в случае тензорных процессов (вязкое те-

чение) — тензорами второго ранга. В случае вязкого течения в качестве составляющих скорости, т. е. $\Gamma_\alpha = -v_\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$), конечно, нужно выбрать в соответствии с (6.95) три скалярных параметра Γ_i . Поэтому, используя определенные выше обобщенные импульсы, получаем так называемый многомерный формализм Гамильтона, поскольку три скалярных импульса Π_{ia} сопряжены с одной обобщенной координатой Γ_i . Используя диссипативную плотность лагранжиана (6.149), получаем из (6.151)

$$\Pi_i = - \sum_{k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_k, \text{ т. е. } \Pi_{ia} = - \sum_{k=1}^f L_{ik} \frac{\partial \Gamma_k}{\partial x_a} \quad (6.152)$$

$$(\alpha = 1, 2, 3) \quad (i = 1, 2, \dots, f).$$

Поскольку градиенты $\nabla \Gamma_k$ являются диссипативными силами, обобщенные импульсы Π_i (задаваемые линейными кинематическими конститтивными уравнениями) равны взятым с обратным знаком плотностям потока: $\Pi_i = -J_i$. Используя определения (6.151) обобщенных импульсов, полевые термодинамические уравнения Эйлера — Лагранжа (6.54) или (6.147) можно записать в виде

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Gamma_i} = \nabla \cdot \Pi_i \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (6.153)$$

Найдем теперь полную вариацию плотности лагранжиана (6.150); тогда, используя (6.151) и (6.153), приходим к соотношению

$$\delta \mathcal{L} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Gamma_i} \delta \Gamma_i + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \nabla \Gamma_i} \cdot \delta \nabla \Gamma_i \right) =$$

$$= \sum_{i=1}^f (\nabla \cdot \Pi_i \delta \Gamma_i + \Pi_i \cdot \delta \nabla \Gamma_i), \quad (6.154)$$

которое при помощи тождества

$$\Pi_i \cdot \delta \nabla \Gamma_i = \delta (\Pi_i \cdot \nabla \Gamma_i) - \nabla \Gamma_i \cdot \delta \Pi_i \quad (6.155)$$

можно также записать следующим образом:

$$\delta \left(\sum_{i=1}^f \Pi_i \cdot \nabla \Gamma_i - \mathcal{L} \right) = \sum_{i=1}^f (\nabla \Gamma_i \cdot \delta \Pi_i - \nabla \cdot \Pi_i \delta \Gamma_i). \quad (6.156)$$

Здесь в левой части стоит полная вариация функции

$$\mathcal{H} \equiv \sum_{i=1}^f \Pi_i \cdot \nabla \Gamma_i - \mathcal{L}; \quad (6.157)$$

используя (6.151), можно выразить градиенты $\nabla \Gamma_i$ через переменные Π_i . Таким образом, можно ввести новую функцию

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f, \Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_f), \quad (6.158)$$

которая является функцией от обобщенных координат Γ_i и обобщенных импульсов Π_i . Эту функцию можно назвать *плотностью рассеяния или термодинамической плотностью гамильтонiana*.

На основании сказанного можно сразу же написать канонические полевые уравнения термодинамики. Найдя полную вариацию плотности рассеяния гамильтонiana

$$\delta \mathcal{H} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma_i} \delta \Gamma_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Pi_i} \cdot \delta \Pi_i \right) \quad (6.159)$$

и используя (6.156), получаем следующие уравнения:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Pi_i} = \nabla \Gamma_i \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (6.160a)$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma_i} = -\nabla \cdot \Pi_i \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (6.160b)$$

Эти уравнения являются каноническими полевыми уравнениями термодинамики. Очевидно, что первая группа представляет собой f векторных уравнений, а вторая группа — f скалярных уравнений, что обусловлено применением многомерного формализма. Другими словами, две эти группы уравнений эквивалентны уравнениям поля Эйлера — Лагранжа для термодинамики, т. е. дифференциальным уравнениям, описывающим необратимые процессы переноса. Чтобы доказать это, необходимо

функцию \mathcal{H} преобразовать так, чтобы она соответствовала системе функций (6.158), т. е. выразить \mathcal{H} через независимые переменные Γ_i и Π_i .

В линейной теории требуемое выражение для функции \mathcal{H} получается очень просто. В этом случае потенциал рассеяния является однородной квадратичной функцией от градиентов, и поскольку для такой функции справедлива теорема Эйлера, то в дальнейшем, используя (6.149) и (6.151), можно написать

$$2\Psi = \sum_{i=1}^f \frac{\partial \Psi}{\partial \nabla \Gamma_i} \cdot \nabla \Gamma_i = - \sum_{i=1}^f \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \nabla \Gamma_i} \cdot \nabla \Gamma_i = - \sum_{i=1}^f \Pi_i \cdot \nabla \Gamma_i, \quad (6.161)$$

откуда при помощи (6.157) получаем

$$\mathcal{H} = -\rho \dot{s} - \Psi. \quad (6.162)$$

Здесь функция \mathcal{H} является функцией от обобщенных координат Γ_i , которые содержатся в \dot{s} , и обобщенных скоростей $\nabla \Gamma_i$, входящих в Ψ , т. е. $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\Gamma_i, \nabla \Gamma_i)$. Поэтому функция \mathcal{H} , записанная в виде (6.162), еще не соответствует плотности рассеяния гамильтониана (6.158), которая необходима для того, чтобы получить конкретные формы канонических полевых уравнений (6.160). Однако в линейной термодинамике необратимых процессов потенциал рассеяния Ψ можно заменить однородной квадратичной функцией от плотностей потоков (обобщенных импульсов), т. е. потенциалом рассеяния

$$\Phi \equiv \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f R_{ik} \Pi_i \cdot \Pi_k. \quad (6.163)$$

Поэтому вместо (6.162) можно написать функцию \mathcal{H} в виде

$$\mathcal{H} = -\rho \dot{s} - \Phi, \quad (6.164)$$

что уже удовлетворяет поставленным требованиям; следовательно, эту функцию можно назвать *диссипативной плотностью гамильтониана*.

С учетом диссипативной плотности гамильтониана (6.164) из первой группы канонических уравнений

(6.160а) следуют линейные конститутивные уравнения Онсагера

$$-\sum_{k=1}^f R_{ik} \Pi_k = \nabla \Gamma_i \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (6.165)$$

Они также являются альтернативной формой определений обобщенного импульса (6.152). Из второй группы канонических уравнений (6.160б) получаются следующие полевые уравнения:

$$\frac{\partial \rho \dot{s}}{\partial \Gamma_i} = \nabla \cdot \Pi_i \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (6.166)$$

которые, учитывая выражение (6.122), полностью идентичны известным уравнениям баланса. Так, например, для теплопроводности в твердых телах, когда

$$\rho \dot{s} = \frac{\rho}{T} \frac{\partial u}{\partial t}, \quad \Gamma_q = \frac{1}{T}, \quad \Pi_q = -J_q,$$

$$\Phi = \frac{R_{qq}}{2} J_q^2 = \frac{L_{qq}^{-1}}{2} J_q^2,$$

первая группа канонических уравнений (6.160а) приводит к линейному закону

$$R_{qq} J_q = \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \quad \text{т. е.} \quad J_q = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right),$$

а вторая группа — к уравнению

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot J_q = 0,$$

которое является уравнением баланса энергии¹⁾. Из приведенного анализа очевидно, что в неравновесной термодинамике мы, вообще говоря, можем ввести в многомерной и локальной форме формализм Гамильтона, который эквивалентен формализму Лагранжа, представленного выражениями (6.51) — (6.54), или в обычной

¹⁾ Конечно, мы можем получить канонические уравнения и в других представлениях [84, 85].

форме. Этот факт является очевидным следствием существования интегрального принципа.

б. Преобразования Лежандра. В теории равновесных потенциальных функций Гиббса [86] и далее в аналитической механике двойное преобразование Лежандра играет очень важную роль [48]. Таким образом, можно ожидать, что при формулировке неравновесной термодинамики в каноническом виде преобразования Лежандра также будут иметь очень большое значение.

Рассмотрим функцию от f независимых переменных x_1, x_2, \dots, x_f , т. е.

$$\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_f), \quad (6.167)$$

полная вариация которой имеет вид

$$\delta\Psi = \sum_{i=1}^f \frac{\partial\Psi}{\partial x_i} \delta x_i = \sum_{i=1}^f y_i \delta x_i, \quad (6.168)$$

где с помощью преобразования

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x_i} = y_i \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (6.169)$$

введены новые переменные y_1, y_2, \dots, y_f . Число переменных при этом увеличилось вдвое. Определим новую функцию Ψ_λ , связанную с функцией Ψ преобразованием Лежандра:

$$\Psi_\lambda(y_1, y_2, \dots, y_\lambda, x_{\lambda+1}, x_{\lambda+2}, \dots, x_f) = \sum_{i=1}^\lambda y_i x_i - \Psi. \quad (6.170)$$

Здесь индекс λ показывает, что функция Ψ_λ выражена через старые (или пассивные) переменные $x_{\lambda+1}, x_{\lambda+2}, \dots, x_f$, которые не участвовали в преобразовании, и через новые переменные $y_1, y_2, \dots, y_\lambda$. Рассмотрим полную вариацию функции Ψ_λ

$$\delta\Psi_\lambda = \sum_{i=1}^\lambda (y_i \delta x_i + x_i \delta y_i) - \delta\Psi = \sum_{i=1}^\lambda x_i \delta y_i - \sum_{i=\lambda+1}^f y_i \delta x_i, \quad (6.171)$$

в которой использовались (6.168) и (6.169). Если $\lambda = f$, т. е. если все переменные активны, получаем выражение

$$\delta\Psi_f = \sum_{i=1}^f x_i \delta y_i, \quad (6.172)$$

которое можно рассматривать как полную вариацию такой функции $\Phi \equiv \Psi_f$, т. е.

$$\Phi = \Phi(y_1, y_2, \dots, y_f), \quad (6.173)$$

для которой справедливо

$$\delta\Phi = \sum_{i=1}^f \frac{\partial\Phi}{\partial y_i} \delta y_i \quad (6.174)$$

и

$$\frac{\partial\Phi}{\partial y_i} = x_i \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (6.175)$$

Следовательно, можно сказать, что Φ есть результат полного преобразования Лежандра функции Ψ . Это утверждение справедливо также и в обратном смысле, так как преобразования (6.169) и (6.175) полностью симметричны относительно переменных x_1, x_2, \dots, x_f и y_1, y_2, \dots, y_f и соответственно относительно функций Ψ и Φ . Благодаря этому свойству преобразование Лежандра часто называют *дуальным преобразованием*¹⁾.

Применим сказанное выше к термодинамике. Однако при выборе $x_i \equiv \nabla\Gamma_i$ и $y_i = \Pi_i$ видно, что потенциал рассеяния Φ является результатом полного преобразования Лежандра для потенциала рассеяния Ψ и наоборот. Следовательно, для потенциалов рассеяния

$\Psi = \Psi(\nabla\Gamma_1, \nabla\Gamma_2, \dots, \nabla\Gamma_f)$ и $\Phi = \Phi(\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_f)$ справедливы дуальные преобразования Лежандра

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\nabla\Gamma_i} = \Pi_i, \quad \frac{\partial\Phi}{\partial\Pi_i} = \nabla\Gamma_i \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (6.176)$$

и

$$\Psi = \sum_{i=1}^f \Pi_i \cdot \nabla\Gamma_i - \Phi, \quad \Phi = \sum_{i=1}^f \Pi_i \cdot \nabla\Gamma_i - \Psi.$$

¹⁾ Преобразования Лежандра образуют циклическую группу. — Прим. ред.

Заметим, что для линейной теории Онсагера первые две системы уравнений идентичны линейным кинематическим уравнениям [см. (4.11) и (4.12)], так как в этом случае Ψ и Φ являются однородными квадратичными функциями от независимых переменных. Конечно, в общем (нелинейном) случае связь между потенциалами рассеяния также задается преобразованием Лежандра и, следовательно, данный аппарат можно применять ко всем нелинейным теориям, в которых может быть определен потенциал рассеяния.

Из сказанного видно, что при переходе от выражения (6.162) для плотности рассеяния гамильтониана к выражению (6.164) неявно использовалось преобразование Лежандра. Легко заметить, что, используя полное преобразование Лежандра для переменных $\nabla\Gamma_i$ и Π_i [см. (6.157)], мы можем получить из плотности лагранжиана (6.150) плотность гамильтониана (6.158). Переменные $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_i$ не участвуют в этом преобразовании, так что обобщенные координаты являются пассивными переменными. Используя полную вариацию функции \mathcal{H} , определяемой выражениями (6.157) и (6.158), получаем соответственно

$$\begin{aligned}\delta\mathcal{H} &= \sum_{i=1}^f \delta(\nabla\Gamma_i \cdot \Pi_i) - \delta\mathcal{L} = \sum_{i=1}^f \nabla\Gamma_i \cdot \delta\Pi_i - \sum_{i=1}^f \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\Gamma_i} \delta\Gamma_i, \\ \delta\mathcal{H} &= \sum_{i=1}^f \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\Gamma_i} \delta\Gamma_i + \sum_{i=1}^f \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\Pi_i} \cdot \delta\Pi_i = \\ &= \sum_{i=1}^f \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\Gamma_i} \delta\Gamma_i + \sum_{i=1}^f \nabla\Gamma_i \cdot \delta\Pi_i.\end{aligned}$$

Сравнивая эти выражения, приходим к очень важному соотношению между производными по пассивным переменным:

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\Gamma_i} = -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\Gamma_i} \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (6.177)$$

Суммируя полученные результаты, можно сделать следующий вывод.

Если применить преобразование Лежандра к плотности лагранжиана \mathcal{L} так, чтобы активными переменными преобразования были обобщенные скорости $\nabla\Gamma_i$, а пассивными — обобщенные координаты Γ_i , то обобщенные скорости переходят в обобщенные импульсы Π_i , а плотность лагранжиана

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f, \nabla\Gamma_1, \nabla\Gamma_2, \dots, \nabla\Gamma_f) = \rho\dot{s} - \Psi \quad (6.178)$$

переходит в плотность гамильтониана

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f, \Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_f) = -\rho\dot{s} - \Phi. \quad (6.179)$$

в. Каноническая форма интеграла рассеяния. Теперь, пользуясь дуальностью преобразования Лежандра, рассмотрим следующую плотность лагранжиана:

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^f \Pi_i \cdot \nabla\Gamma_i - \mathcal{H}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f, \Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_f). \quad (6.180)$$

Ее вариация по обобщенным импульсам Π_i равна нулю:

$$\delta_{\Pi_i} \mathcal{L} = \sum_{i=1}^f \left(\nabla\Gamma_i - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Pi_i} \right) \cdot \delta\Pi_i = 0, \quad (6.181)$$

так как, согласно (6.160а), коэффициенты $\delta\Pi_i$ равны нулю. Это значит, что варьирование Π_i не влияет на варьирование \mathcal{L} и поэтому обобщенные импульсы под интегралом в выражении для потенциала рассеяния можно считать независимыми переменными. Другими словами, интеграл рассеяния можно без всякого изменения плотности лагранжиана (6.180) записать в виде

$$L = \int_V \left(\sum_{i=1}^f \Pi_i \cdot \nabla\Gamma_i - \mathcal{H}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f, \Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_f) \right) dV = \max, \quad (6.182)$$

который справедлив в случае произвольного, но независимого друг от друга варьирования сопряженных канонических переменных Γ_i и Π_i . Этот интеграл по аналогии с его хорошо известным механическим эквивалентом

можно назвать *канонической формой интеграла рассеяния* [49].

Каноническая форма интеграла рассеяния, разумеется, означает новую вариационную задачу, к которой относятся следующие уравнения Эйлера — Лагранжа:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Pi_i} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial \Pi_i}{\partial x_a} \right)} = \left(\nabla \Gamma_i - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Pi_i} \right) - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \cdot 0 = 0 \quad (6.183a)$$

и

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Gamma_i} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial x_a} \right)} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Gamma_i} - \sum_{a=1}^3 \frac{\partial \Pi_{ia}}{\partial x_a} = 0; \quad (6.183b)$$

они абсолютно идентичны каноническим полевым уравнениям (6.160а) и (6.160б).

§ 9. Заключение

Овладев изложенной теорией, нетрудно убедиться, что канонические преобразования, скобки Пуассона и т. д. остаются в силе и применимы также и в теории процессов рассеяния. Поэтому вкратце коснемся лишь проблем, относящихся к дальнейшему развитию термодинамики и связанных с развитием нелинейной теории.

Выражение для «кинетического» члена $\rho \dot{s}$ в плотности рассеяния лагранжиана \mathcal{L} и гамильтониана \mathcal{H} всегда справедливо, и, следовательно, оно остается справедливым и для нелинейных проблем. Это абсолютно верно, пока энтропию можно считать единым макропараметром при локальном (целлюлярном) равновесии. Поэтому разработка нелинейной термодинамической теории зависит прежде всего от того, можно ли задать потенциальные члены в функциях \mathcal{L} и \mathcal{H} , т. е. потенциалы Ψ и Φ , не в виде однородных квадратичных выражений, которые используются в линейной теории, а в более общей форме. В этом отношении подходят потенциалы рассеяния, полученные в гл. V, § 5, даже если доказательство соотношений взаимности второго порядка, обеспечивающих их потенциальный характер, до сих

пор еще не во всех отношениях удовлетворительно. Нужно учесть, что в отсутствие потенциалов рассеяния не существует ни линейной, ни нелинейной теории. Если к этому теоретическому требованию добавить еще практическое пожелание, чтобы нелинейная теория не была слишком сложной, то выбор потенциалов рассеяния оказывается не слишком большим. К сожалению, природа иногда предпочитает нелинейные взаимодействия, тогда как физики не любят нелинейных уравнений. Поэтому несомненно, что дальнейшее развитие нелинейной термодинамики возможно только на основе некоторого компромисса.

Конечно, развитие нелинейной теории не повлияет на справедливость канонического формализма термодинамики. Только первая группа канонических уравнений поля (6.165) изменится в соответствии с потенциалом рассеяния, взятым за основу. Интегральный принцип и вторая группа канонических полевых уравнений (уравнений баланса) останется справедливой при любых условиях. Это должно быть так, поскольку область применимости и точность канонического формализма, разработанного Эйлером, Лагранжем и Гамильтоном, основывается на математических методах вариационного исчисления и не зависит от того, к какой физической дисциплине этот формализм применяется. Другое дело, что это чрезвычайно мощное оружие математической физики только в наши дни начало применяться в термодинамике, хотя знаменитые работы Лагранжа (*Аналитическая механика*, 1788 г.), Фурье (*Аналитическая теория тепла*, 1822 г.), Навье (1822 г.), Стокса (1845 г.) и Фика (*О диффузии*, 1855 г.) уже давно дали для этого достаточную основу. Такая задержка почти на столетие и явилась причиной для создания этой книги по принципу «*bis dat qui cito dat*»¹⁾. Итак, автор просит читателя судить о недостатках этой книги — особенно гл. VI, — принимая во внимание безуспешные исследования в течение столетия.

¹⁾ Вдвойне дает тот, кто дает скоро (лат.).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Элементы тензорного исчисления

Для удобства читателя кратко изложим основные элементы векторного и тензорного исчисления. Однако единственная цель этого обзора — свести в одном месте используемые в книге обозначения и названия.

В трехмерном евклидовом пространстве физическая величина, которую можно представить в виде тензора ранга v , имеет 3^v компоненты; скалярную величину можно рассматривать как тензор нулевого ранга, а вектор — как тензор первого ранга. Как правило, скалярные величины (тензоры нулевого ранга) обозначены курсивом (так, a — скаляр); произвольные векторы (тензоры первого ранга) — жирным курсивом [v — вектор с компонентами v_α ($\alpha = 1, 2, 3$)]; тензоры второго и более высокого ранга обозначены рубленым шрифтом [например, T — тензор второго и более высокого ранга, его компоненты $T_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$)].

В дальнейшем операции между величинами различного тензорного ранга указаны в символической форме, а затем после знака \leftrightarrow (обозначающего эквивалентность) они записаны для компонент. Мы всегда пользуемся декартовой правосторонней системой координат. Кроме того, используется принятное в тензорном исчислении правило, согласно которому по индексу, встречающемуся в выражении дважды (или много раз), автоматически производится суммирование. Поэтому, например, мы пишем

$$v_\alpha = T_{\alpha\beta} w_\beta \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$$

вместо

$$v_\alpha = \sum_{\beta=1}^3 T_{\alpha\beta} w_\beta \quad (\alpha = 1, 2, 3),$$

условливаясь, как всегда, что по повторяющемуся индексу идет суммирование от 1 до 3. Точно так же мы не

пишем текущих индексов, так как они всегда принимают значения 1, 2, 3 и обозначают декартовы координаты тензорных величин, о которых идет речь.

§ 1. Основные положения и простейшие операции

Поскольку скаляры и векторы — частный случай тензорных величин, достаточно привести основные формулы тензорной алгебры.

Единичному тензору δ соответствует матрица $[\delta_{\alpha\beta}]$, т. е.

$$\delta \leftrightarrow [\delta_{\alpha\beta}], \quad (1)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ — дельта-функция Кронекера:

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0, & \text{если } \alpha \neq \beta, \\ 1, & \text{если } \alpha = \beta. \end{cases} \quad (2)$$

Два тензора R и S равны

$$R = S, \quad \text{если } R_{\alpha\beta} = S_{\alpha\beta}, \quad (3)$$

т. е. если равны все их элементы, и соответственно равны матрицы

$$[R_{\alpha\beta}] = [S_{\alpha\beta}]. \quad (4)$$

Суммой (разностью) двух тензоров R и S называется тензор T , компоненты которого получаются сложением (вычитанием) соответствующих компонент тензоров, R и S . Таким образом,

$$T = R \pm S \leftrightarrow T_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} \pm S_{\alpha\beta}, \quad (5)$$

или в матричной форме

$$[T_{\alpha\beta}] = [R_{\alpha\beta}] \pm [S_{\alpha\beta}]. \quad (6)$$

Произведение тензора T на скаляр a есть тензор S , компоненты которого получаются умножением на a соответствующих компонент тензора T , т. е.

$$S = aT \leftrightarrow S_{\alpha\beta} = aT_{\alpha\beta}. \quad (7)$$

В дальнейшем матричный формализм не приводится, но следует отметить, что операции над тензорами второго ранга всегда можно представить с помощью операций над матрицами.

§ 2. Симметрические и антисимметрические тензоры

Если компоненты тензора T , различающиеся порядком индексов, поменять местами, то получается транспонированный тензор

$$\tilde{T}_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha}. \quad (8)$$

Тензор T называется симметрическим, если

$$T = \tilde{T} \leftrightarrow T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha}, \quad (9)$$

и антисимметрическим, если

$$T = -\tilde{T} \leftrightarrow T_{\alpha\beta} = -T_{\beta\alpha}. \quad (10)$$

Из определений (9) и (10) следует, что симметрический тензор второго ранга имеет шесть, а антисимметрический — три независимые компоненты. Поскольку компоненты любого вектора могут быть представлены в виде

$$T_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(T_{\alpha\beta} + T_{\beta\alpha}) + \frac{1}{2}(T_{\alpha\beta} - T_{\beta\alpha}), \quad (11)$$

очевидно, что в произвольном асимметрическом тензоре можно выделить симметрическую

$$T^s = \frac{1}{2}(T + \tilde{T}) \leftrightarrow T_{\alpha\beta}^s = \frac{1}{2}(T_{\alpha\beta} + T_{\beta\alpha}) \quad (12)$$

и антисимметрическую части

$$T^a = \frac{1}{2}(T - \tilde{T}) \leftrightarrow T_{\alpha\beta}^a = \frac{1}{2}(T_{\alpha\beta} - T_{\beta\alpha}), \quad (13)$$

т. е.

$$T = T^s + T^a; \quad (14)$$

в компонентах этому равенству соответствует выражение (11).

§ 3. Тензорное произведение

Внешнее произведение двух тензоров произвольного ранга v и μ дает тензор ранга $\mu + v$. Таким образом, если v и w — два вектора, то соответствующий тензор второго ранга, определяемый внешним произведением

$$vw \leftrightarrow (vw)_{\alpha\beta} = v_\alpha w_\beta, \quad (15)$$

называется диадой

$$D \equiv vw \leftrightarrow D_{\alpha\beta} = v_\alpha w_\beta, \quad (16)$$

а внешнее произведение, о котором идет речь, называется диадным произведением двух векторов. Диадное произведение двух векторов, или диада, есть тензор второго ранга, но в общем случае тензор второго ранга нельзя представить в виде диадного произведения двух векторов. Однако в трехмерном евклидовом пространстве общие соотношения для тензоров и для диад эквивалентны друг другу. Поэтому все сказанное выше о симметрических свойствах тензоров справедливо также и для диад. По аналогии с (8) существует транспонированная диада \tilde{D} , определяемая соотношением

$$\tilde{vw} = wv \leftrightarrow (\tilde{vw})_{\alpha\beta} = v_\beta w_\alpha, \quad (17)$$

с помощью которого можно показать, что любую диаду $D \equiv vw$ можно разделить на симметрическую

$$D^s = \frac{1}{2}(vw + wv) \leftrightarrow D^s_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(v_\alpha w_\beta + w_\alpha v_\beta) \quad (18)$$

и антисимметрическую части

$$D^a = \frac{1}{2}(vw - wv) \leftrightarrow D^a_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(v_\alpha w_\beta - w_\alpha v_\beta). \quad (19)$$

В трехмерном евклидовом пространстве существует тесная связь между D^a и векторным произведением двух обыкновенных (полярных) векторов. Если v и w — два полярных вектора, то их векторное произведение, определенное, как обычно,

$$C^a = v \times w \leftrightarrow C^a_\gamma = v_\alpha w_\beta - w_\alpha v_\beta \quad (\alpha, \beta, \gamma \text{ cycl}), \quad (20)$$

дает аксиальный вектор C^a . Сравнивая (19) и (20), можно видеть, что вектор C^a связан с антисимметрической диадой D^a следующим образом:

$$C^a = 2D^a \leftrightarrow C_\gamma^a = 2D_{\alpha\beta}^a (\text{cycl}). \quad (21)$$

Поскольку аксиальный вектор можно получить не только из антисимметрической диады, но и из любого антисимметрического тензора второго ранга типа тензора (19)

$$T_\gamma^a = \frac{1}{2}(T_{\alpha\beta} - T_{\beta\gamma}) \quad (\text{cycl}), \quad (22)$$

то все величины, которые могут быть представлены через антисимметрические тензоры (в частности, диады), можно выразить и через аксиальные векторы.

Из внешних произведений часто используется внешнее произведение вектора на тензор второго ранга. Оно при различной последовательности умножения дает тензор третьего ранга

$$vT \leftrightarrow (vT)_{\alpha\beta\gamma} = v_\alpha T_{\beta\gamma}, \quad (23)$$

$$Tv \leftrightarrow (Tv)_{\alpha\beta\gamma} = T_{\alpha\beta} v_\gamma \quad (24)$$

в соответствии с общим определением внешнего произведения.

Теперь определим внутреннее (или свернутое) произведение двух тензоров, которое часто называют скалярным. Внутреннее произведение тензоров произвольного ранга можно получить из внешнего произведения, положив два соседних индекса равными друг другу и автоматически выполняя суммирование по этим одинаковым индексам. Всякое внутреннее произведение обозначается точкой (\cdot) между символами тензоров. (Поэтому, особенно в английской литературе, внутреннее произведение иногда называют «точечным».) Подобным образом из внешних произведений (16), (23) и (24) получаем следующие внутренние произведения:

$$v \cdot w \leftrightarrow v_a w_a, \quad (25)$$

$$v \cdot T \leftrightarrow (v \cdot T)_\gamma = v_\alpha T_{\alpha\gamma}, \quad (26)$$

$$T \cdot v \leftrightarrow (T \cdot v)_\gamma = T_{\gamma\alpha} v_\alpha. \quad (27)$$

В (25) определяется внутреннее произведение двух векторных величин, которое называется скалярным

произведением двух векторов. Оно называется так потому, что результат умножения есть скаляр, равный сумме произведений соответствующих компонент векторов. Общее правило, вытекающее из определения данных внутренних произведений, можно сформулировать так: внутреннее (или точечное) произведение двух произвольных тензоров ранга μ и v всегда дает тензор ранга $(\mu + v - 2)$. Следует заметить, что в общем случае

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{T} \neq \mathbf{T} \cdot \mathbf{v}, \quad (28)$$

т. е. коммутативный закон для умножения не выполняется. Если предыдущие правила распространить на внутреннее произведение двух тензоров второго ранга, то приходим к определению

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{T} \leftrightarrow (\mathbf{S} \cdot \mathbf{T})_{\alpha\gamma} = S_{\alpha\beta} T_{\beta\gamma}. \quad (29)$$

В случае двух тензоров второго ранга, однако, внешнее произведение может быть свернуто дважды, что обозначается двумя точками (:) между символами тензоров. Если \mathbf{S} и \mathbf{T} — тензоры второго ранга, то внутреннее произведение

$$\mathbf{S} : \mathbf{T} = \mathbf{T} : \mathbf{S} \leftrightarrow (\mathbf{S} : \mathbf{T}) = S_{\alpha\beta} T_{\beta\alpha} \quad (30)$$

определяет скаляр. Поэтому (30) также называется скалярным произведением двух тензоров второго ранга. В общем случае тензорный ранг величины, определенной «двуточечным произведением», равен $(\mu + v - 4)$ как результат двойного свертывания. Следует заметить, что, особенно в немецкой литературе, вместо (30) часто используется определение

$$\mathbf{S} : \mathbf{T} = S_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta}, \quad (31)$$

поскольку выбор тут зависит только от договоренности. Мы используем определение (30), которое обычно применяется во французской литературе и которое широко распространено в школах стран Бенилюкса, играющих в термодинамике ведущую роль.

След (шпур) тензора \mathbf{T} , т. е. инвариантный скаляр, определенный как сумма диагональных элементов тензора \mathbf{T} , можно записать следующим образом:

$$\text{Sp } \mathbf{T} = \mathbf{T} : \delta = T_{\alpha\alpha}. \quad (32)$$

§ 4. Тензорные производные

Приведем теперь наиболее важные пространственные производные, выраженные с помощью набла-оператора

$$\nabla \equiv \frac{\partial}{\partial r} \leftrightarrow \frac{\partial}{\partial x_a}. \quad (33)$$

Приведенные ниже выражения определяют основные производные тензорных величин произвольного ранга по пространственным координатам.

Скалярный градиент:

$$\nabla a = \text{grad } a \leftrightarrow (\nabla a)_a = \frac{\partial a}{\partial x_a}. \quad (34)$$

Векторный градиент:

$$\nabla v = \text{Grad } v \leftrightarrow (\nabla v)_{\alpha\beta} = \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha}. \quad (35)$$

Векторный ротор:

$$\begin{aligned} \nabla \times v &= \text{rot } v \leftrightarrow (\nabla \times v)_\gamma = \\ &= \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} \quad (\alpha, \beta, \gamma \text{ cycl}). \end{aligned} \quad (36)$$

Векторная дивергенция:

$$\nabla \cdot v = \text{div } v \leftrightarrow (\nabla \cdot v)_\gamma = \frac{\partial v_\gamma}{\partial x_\gamma}. \quad (37)$$

Тензорная дивергенция:

$$\nabla \cdot T = \text{Div } T \leftrightarrow (\nabla \cdot T)_\alpha = \frac{\partial T_{\beta\alpha}}{\partial x_\beta}. \quad (38)$$

Наконец, определение оператора Лапласа:

$$\nabla \cdot \nabla \equiv \text{div grad} \equiv \Delta \leftrightarrow \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2}. \quad (39)$$

Необходимо еще раз подчеркнуть, что приложение предназначено не для изучения основ тензорной алгебры и анализа (очевидно, что для этого изложение непригодно), а для того, чтобы помочь читателю ориентироваться в употребляемых названиях и обозначениях.

ДОПОЛНЕНИЕ

Об основном принципе процессов рассеяния и его обобщении на нелинейные задачи¹⁾

И. Дьярмати

I. Gyarmati, Ann. d. Phys., 7, 353 (1969)

A. Общая формулировка «основного принципа процессов рассеяния» и вывод уравнений переноса

Интегральные (или глобальные) принципы, т. е. такие принципы, которые справедливы для всего континуума, можно получить из локальных формулировок в два этапа. На первом этапе мы должны постулировать справедливость локального принципа для всех произвольных точек континуума. На втором этапе мы должны перейти от потоков и сил к таким «внутренним параметрам», из которых с помощью какой-нибудь операции можно получить потоки и силы, и затем произвести вариацию по этим параметрам. Поскольку в случае процессов переноса, происходящих в континууме, силы согласно (6.41) всегда являются градиентами «Г»-параметров, интегральный принцип сформулирован через параметры состояния.

Для общности начнем со следующей интегральной формы универсального локального принципа:

$$\delta \int_V [\sigma - (\psi + \phi)] dV = 0, \quad (A.1)$$

¹⁾ Настоящее дополнение представляет собой сокращенный перевод одной из важнейших статей Дьярмати. При переводе опущены те части статьи, которые перекрываются по содержанию с основным текстом книги. Ссылки на формулы, содержащиеся в опущенных частях, заменены ссылками на номера соответствующих формул в основном тексте. Чтобы избежать путаницы, в дополнении использованы буквенные обозначения параграфов и номеров формул. Литература указана по общему объединенному списку литературы; основной текст книги цитируется как работа [I]. — Прим. ред.

где интегрирование проводится по всему объему V континуума. Используя выражения (3.81), (4.10) и (4.9) для величин σ , φ , ψ и соотношение (6.41), вариационную задачу (A.1) можно представить следующим образом:

$$\delta \int_V \left[\sum_{t=1}^f \mathbf{J}_t \cdot \nabla \Gamma_t - \frac{1}{2} \sum_{t, k=1}^f L_{tk} \nabla \Gamma_t \cdot \nabla \Gamma_k - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{t, k=1}^f R_{tk} \mathbf{J}_t \cdot \mathbf{J}_k \right] dV = 0. \quad (\text{A.2})$$

Следует отметить, что при применении формулировки (A.2) в частных случаях необходимо различать процессы различного тензорного ранга. Кроме того, нужно учитывать принцип Кюри, а также то обстоятельство, что скалярные процессы (например, химические реакции, явления релаксации) тоже включаются в вариационный принцип (A.1). (Относительно этих частных случаев см. [I, 98].) Вариационный принцип (A.2) можно переписать, используя следующие тождества:

$$\mathbf{J}_i \cdot \nabla \Gamma_i = \nabla \cdot (\mathbf{J}_i \Gamma_i) - \Gamma_i \nabla \cdot \mathbf{J}_i \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (\text{A.3})$$

и теорему Гаусса

$$\int_V \nabla \cdot (\Gamma_i \mathbf{J}_i) dV = \oint_{\Omega} (\mathbf{J}_i \Gamma_i) \cdot d\Omega \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (\text{A.4})$$

(Ω — граничная поверхность континуума) в следующей форме:

$$\delta \int_V \left[- \sum_{t=1}^f \Gamma_t \nabla \cdot \mathbf{J}_t - \frac{1}{2} \sum_{t, k=1}^f L_{tk} \nabla \Gamma_t \cdot \nabla \Gamma_k - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{t, k=1}^f R_{tk} \mathbf{J}_t \cdot \mathbf{J}_k \right] dV + \delta \oint_{\Omega} \left[\sum_{t=1}^f \mathbf{J}_t \Gamma_t \right] \cdot d\Omega = 0. \quad (\text{A.5})$$

Чтобы описать протекание во времени — пространстве необратимых процессов переноса, необходимо ввести в

вариационное условие (A.5) вместо $\nabla \cdot \mathbf{J}_i$ производные по времени \dot{a}_i величин a_i . Замену можно произвести с помощью уравнений баланса (2.15). Здесь необходимо подчеркнуть два важных обстоятельства. Наше рассмотрение уравнений баланса (2.15) логически, т. е. с точки зрения термодинамической теории необратимых процессов, не является дополнительным ограничением, поскольку априори должна существовать возможность определять баланс энтропии с помощью уравнений баланса. С математической точки зрения, однако, дело обстоит иначе, поскольку уравнения баланса (2.15) устанавливают связь между производными по времени величин переноса и другими величинами: дивергенциями $\nabla \cdot \mathbf{J}_i$ плотностей потоков и членами σ_i , обозначающими источники. Следовательно, можно рассматривать вариационную задачу

$$\delta \int_V \left[\sum_{i=1}^f (\rho \dot{a}_i - \sigma_i) \Gamma_i - \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_i \cdot \nabla \Gamma_k - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f R_{ik} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_k \right] dV + \delta \oint_{\Omega} \left[\sum_{i=1}^f \mathbf{J}_i \Gamma_i \right] \cdot d\Omega = 0, \quad (A.6)$$

которая получается из (A.5) и (2.15), как такую задачу, где на условия вариации наложены следующие ограничения, вытекающие из (2.15):

$$\delta(\rho \dot{a}_i) = \delta \sigma_i - \delta \nabla \cdot \mathbf{J}_i = \delta \sigma_i - \nabla \cdot \delta \mathbf{J}_i \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (A.7)$$

(∇ и δ — коммутирующие операторы). Если уравнения баланса (2.15) (или одно из них) выражают законы сохранения, т. е. $\sigma_i = 0$, то вытекающие из них вариационные условия будут иметь более простой вид, чем (A.7), а именно

$$\delta(\rho \dot{a}_i) = -\nabla \cdot \delta \mathbf{J}_i \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (A.8)$$

Это видно, в частности, на примере теплопроводности в твердых телах [91]. (Такое же положение возникает при многокомпонентной диффузии или термодиффузии,

если они протекают без химических реакций.) Используя тождество

$$\begin{aligned} \delta \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_i \cdot \nabla \Gamma_k &= \\ = \sum_{i, k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_k \cdot \delta \nabla \Gamma_i &= \sum_{i, k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_k \cdot \nabla \delta \Gamma_i = \\ = \sum_{i, k=1}^f \nabla \cdot (L_{ik} \nabla \Gamma_k \delta \Gamma_i) - \sum_{i, k=1}^f \nabla \cdot (L_{ik} \nabla \Gamma_k) \delta \Gamma_i & \quad (\text{A.9}) \end{aligned}$$

и применяя теорему Гаусса

$$\int_V \left[\sum_{i, k=1}^f \nabla \cdot (L_{ik} \nabla \Gamma_k \delta \Gamma_i) \right] dV = \oint_{\Omega} \left[\sum_{i, k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_k \delta \Gamma_i \right] \cdot d\Omega, \quad (\text{A.10})$$

с помощью (A.7) можно представить вариационное условие (A.6) в виде

$$\begin{aligned} \int_V \left\{ \sum_{i=1}^f \left[(\rho \dot{a}_i - \sigma_i) + \sum_{k=1}^f \nabla \cdot (L_{ik} \nabla \Gamma_k) \right] \delta \Gamma_i - \right. \\ \left. - \sum_{i=1}^f \Gamma_i \nabla \cdot \delta J_i - \sum_{i, k=1}^f R_{ik} J_k \cdot \delta J_i \right\} dV + \\ + \oint_{\Omega} \left[\sum_{i=1}^f \delta (J_i \Gamma_i) - \sum_{i, k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_k \delta \Gamma_i \right] \cdot d\Omega = 0. \quad (\text{A.11}) \end{aligned}$$

Для последующих рассуждений существенно, что на всех этапах получения вариационного условия (A.11) должны варьироваться все величины, но, конечно, обязательно с учетом вариационных условий, следующих из уравнений баланса. [Очевидно, что вместо непосредственного применения ограничений (A.7) для учета дополнительных ограничений, налагаемых уравнениями баланса, можно также воспользоваться методом

множителей Лагранжа.] Чтобы преобразовать (A.11) к окончательному виду, применим тождество

$$\Gamma_i \nabla \cdot \delta J_i = \nabla \cdot (\Gamma_i \delta J_i) - \nabla \Gamma_i \cdot \delta J_i \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (\text{A.12})$$

и

$$\delta (J_i \Gamma_i) = J_i \delta \Gamma_i + \Gamma_i \delta J_i \quad (i = 1, 2, \dots, f); \quad (\text{A.13})$$

это приводит к вариационному условию

$$\int_V \left\{ \sum_{i=1}^f \left[\rho \dot{a}_i + \sum_{k=1}^f \nabla \cdot (L_{ik} \nabla \Gamma_k) - \sigma_i \right] \delta \Gamma_i + \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^f \left(\nabla \Gamma_i - \sum_{k=1}^f R_{ik} J_k \right) \cdot \delta J_i \right\} dV + \\ + \oint_{\Omega} \left(\sum_{i=1}^f J_i - \sum_{k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_k \right) \delta \Gamma_i \cdot d\Omega = 0. \quad (\text{A.14})$$

Поскольку $\delta \Gamma_i$ и δJ_i — произвольные (и независимые) вариации, из (A.14) получаем уравнения переноса

$$\rho \dot{a}_i + \sum_{k=1}^f \nabla \cdot (L_{ik} \nabla \Gamma_k) = \sigma_i \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (\text{A.15})$$

и линейные законы

$$\nabla \Gamma_i = \sum_{k=1}^f R_{ik} J_k \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (\text{A.16})$$

Последний результат является очевидным следствием того, что в основе интегрального принципа (A.1) лежит локальная универсальная форма (4.28), которая в соответствии с (4.32) содержит обе формы линейных законов. С другой стороны, поскольку в уравнение баланса (2.15) входит потенциал рассеяния Φ , оно содержит и другие формы линейных законов (4.2). Благодаря этому из (2.15) можно получить уравнения переноса (A.15). Наконец, из обращения в нуль поверхностного интеграла (A.14) вытекает условие

$$\left(J_i - \sum_{k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_k \right)_n = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (\text{A.17})$$

где n — внешняя нормаль к граничной поверхности континуума. Это означает, что формулировка вариационного принципа справедлива также для случая «свободных граничных условий». Если вариационные условия «не свободны», т. е. если вдоль граничной поверхности $\delta\Gamma_i = 0$, то условие (А.17) получить нельзя.

Теперь представим интегральный принцип термодинамики с помощью формализма Лагранжа. Из (А.6) получаем следующую плотность лагранжиана:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \mathcal{L}(\Gamma_t, \nabla\Gamma_t, \mathbf{J}_t; \dots) = \\ &= \sum_{i=1}^f (\rho\dot{a}_i - \sigma_i) \Gamma_t - [\psi(\nabla\Gamma, \nabla\Gamma) + \varphi(\mathbf{J}, \mathbf{J})], \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

с помощью которой можно дать краткую формулировку вариационного принципа термодинамики:

$$\delta \int_V \mathcal{L} dV = 0. \quad (\text{A.19})$$

Б. Парциальные формы интегрального принципа

Парциальные формы «основного принципа процессов рассеяния» можно получить из парциальных локальных форм (4.26) и (4.27) подобно тому, как универсальную форму принципа (А.1) можно получить из универсальной локальной формы (4.28). Следовательно, можно дать альтернативные формулировки интегрального принципа термодинамики, а именно в представлении через потоки

$$\delta \int_V [\sigma - \varphi]_X dV = \delta \int_V [\rho\dot{s} - \varphi]_X dV + \delta \oint_{\Omega} \mathbf{J}_s \cdot d\Omega = 0 \quad (\text{Б.1})$$

и в представлении через силы

$$\delta \int_V [\sigma - \psi]_J dV = \delta \int_V [\rho\dot{s} - \psi]_J dV + \delta \oint_{\Omega} \mathbf{J}_s \cdot d\Omega = 0. \quad (\text{Б.2})$$

Онсагер [27] дал формулировку представления через потоки для случая теплопроводности в анизотропных средах и в частном случае адиабатически изолированных непрерывных систем (когда параметры состояния

не зависят от пространственных координат). Опубликованные Онсагером и Махлупом [51] и Тицой и Маннингом [52] работы, опирающиеся на теорию стохастических процессов, также относились к частному случаю представления через потоки. Теперь докажем в общем виде утверждение, приводившееся в целом ряде работ [1, 55, 56, 65, 79, 80, 98] и заключающееся в следующем: уравнения переноса нельзя вывести из представления через потоки (Б.1), по крайней мере не используя каких-либо дополнительных условий.

Действительно, переписывая (Б.1) с учетом (4.1), получаем

$$\delta \int_V \left[\sum_{i=1}^f \mathbf{J}_i \cdot \nabla \Gamma_i - \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^f R_{ik} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_k \right] dV = 0, \quad (\text{Б.3})$$

откуда с помощью условия $\delta \nabla \Gamma_i = 0$ находим

$$\int_V \sum_{i=1}^f \left(\nabla \Gamma_i - \sum_{k=1}^f R_{ik} \mathbf{J}_k \right) \cdot \delta \mathbf{J}_i = 0. \quad (\text{Б.4})$$

Отсюда, однако, выводятся только линейные законы (А.16), которые мы получаем как дополнение к универсальному закону (А.1). Следовательно, уравнения переноса нельзя вывести из представления через потоки (по крайней мере в пределах используемого до сих пор «Г»-формализма). Это согласуется с тем фактом, что в случае континуума нельзя определить так называемые «внутренние параметры» плотностей потоков, т. е. параметры состояния, из которых плотности потоков можно получить при помощи простых операций. Таким образом в (Б.1) и (Б.4) мы не можем перейти от вариации по потокам к вариации по соответствующим «внутренним параметрам».

Иначе обстоит дело в случае представления через силы (Б.2), поскольку силы X_i определяются согласно (6.41) «внутренними параметрами» Γ_i . Поэтому уравнения переноса можно получить из универсальной формы (А.1). Точнее говоря, вывод уравнений переноса из (А.1) обеспечивается одной только парциальной формой (Б.2), т. е. представлением через силы, включен-

ным в (A.1). Действительно, если мы пренебрежем в (A.1) потенциалом рассеяния ϕ и будем варьировать только по силам $X_i \equiv \nabla \Gamma_i$ при постоянных потоках в σ [что является вариационным ограничением, относящимся к (Б.2)], то вместо (A.6) придем к вариационному условию

$$\delta \int_V \left[\sum_{i=1}^f (\rho \dot{a}_i - \sigma_i) \Gamma_i - \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_i \cdot \nabla \Gamma_k \right] dV + \\ + \delta \oint_{\Omega} \left(\sum_{i=1}^f J_i \Gamma_i \right) \cdot d\Omega = 0. \quad (\text{Б.5})$$

Само собой разумеется, что парциальные ограничения

$$\delta(\rho \dot{a}_i - \sigma_i) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (\text{Б.6})$$

следуют из уравнений баланса (2.15) в силу вариационных ограничений

$$\delta J_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (\text{Б.7})$$

адекватных представлению через силы. Учитывая ограничения (Б.6), получаем из (Б.5)

$$\int_V \left\{ \sum_{i=1}^f \left[\rho \dot{a}_i + \sum_{k=1}^f \nabla \cdot (L_{ik} \nabla \Gamma_k) - \sigma_i \right] \delta \Gamma_i \right\} dV + \\ + \oint_{\Omega} \left(\sum_{i=1}^f J_i - \sum_{k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_k \right) \delta \Gamma_i \cdot d\Omega = 0. \quad (\text{Б.8})$$

Уравнения переноса (A.15) и условие (A.16) получаются из этого парциального условия, так же как и из (A.14). Таким образом, уравнения переноса можно получить как из представления через силы, так и из универсальной формы (по крайней мере в случае постоянных коэффициентов проводимости, т. е. когда L_{ik} не зависят от параметров Γ_i). Плотность лагранжиана, которая согласно (Б.5) имеет вид

$$\mathcal{L}(\Gamma, \nabla \Gamma) = \sum_{i=1}^f (\rho \dot{a}_i - \sigma_i) \Gamma_i - \psi(\nabla \Gamma, \nabla \Gamma), \quad (\text{Б.9})$$

также является частным случаем выражения (A.18)

Парциальный принцип, относящийся к представлению через силы, принимает особенно простой вид, когда рассматриваются «чистые» процессы рассеяния и «несвободные граничные условия». Тогда из универсального выражения (4.72) имеем для частного случая

$$\delta \int_V [\rho \dot{s} - \psi] dV = 0. \quad (\text{Б.10})$$

Этого выражения, однако, достаточно для вывода уравнений Фурье, Фика и т. д. и дифференциальных уравнений, описывающих термодиффузию [I, 55–58, 66, 85, 98]. Конечно, вариационную задачу (Б.10) следует рассматривать с парциальными ограничениями (Б.6), что соответствует духу представления через силы. В этом случае в соответствии с соотношением (6.122) имеем

$$\delta(\rho \dot{s}) = \delta \sum_{i=1}^n \rho \dot{a}'_i \Gamma'_i = \sum_{i=1}^n \rho \dot{a}'_i \delta \Gamma'_i, \quad (\text{Б.11})$$

поскольку $\delta(\rho \dot{a}'_i) = 0$.

Верхаш [65, 79] первым смог вывести уравнение Навье — Стокса, включающее конвективное механическое движение, из парциальной формы (Б.2), т. е. из (Б.5). Несколько позже Бэрэцз [80] получил из (Б.2) обобщение уравнение Навье — Стокса и, более того, полную систему уравнений переноса для однокомпонентной термогидродинамической системы. Вообще говоря, хорошо известные формы линейных уравнений переноса (с постоянными коэффициентами проводимости) можно получить из частной формы интегрального принципа (Б.10) или из более общих его форм (Б.1) и (Б.5) [I, 98]. Отсюда и из последующих рассуждений очевидностью следует, что в случае линейных конститутивных уравнений формулировка универсального принципа (А.1) [или (А.19)] эквивалентна парциальным формам (Б.2) или (Б.5). Различие заключается лишь в том, что в первом случае ограничения, выражаемые уравнениями баланса, следует использовать в общей форме (А.7), а во втором случае — в частной форме (Б.6).

Это, разумеется, означает, что независимо от того, в какой форме взят интегральный принцип термодинамики, управляющий процессами рассеяния — в универсальной или в частной, он является ограниченным вариационным принципом. Следует, однако, снова подчеркнуть, что рассмотрение уравнений баланса как условий, дополняющих вариационные принципы, не означает введение дополнительных ограничений, поскольку уравнения баланса априори являются отправным пунктом теории. Более того, рассмотрение различных типов уравнений баланса для электромагнитных, термических и механических свойств показывает, что в реальных случаях интегральный принцип термодинамики справедлив во всех трех классических разделах физики, по крайней мере, если говорить о процессах рассеяния. Соответственно наиболее правильно будет называть этот принцип «основным принципом для процессов рассеяния», поскольку для необратимых процессов он справедлив всегда.

В пользу такого названия говорит также и то, что в выражения для лагранжианов [например, в (A.1) и (A.18)] входят не только потенциалы рассеяния. Таким образом, очевидно, неверно называть приведенный выше принцип принципом «наименьшего рассеяния энергии». До некоторой степени правильно сохранить традиционное название для частной формы [I, 60, 98]

$$\delta \int_V (\psi + \varphi) dV = 0, \quad (\text{Б.12})$$

которая следует из (A.1) для стационарного случая с постоянными граничными условиями и которая записывается только через потенциалы рассеяния. Справедливо и то, что используемые нами величины ψ и φ не имеют размерности рассеяния энергии, поскольку они даны в «энтропийном представлении»; их размерность совпадает с размерностью производства энтропии. Более того, в некоторых случаях можно использовать иные представления, в которых размерности потенциалов рассеяния произвольны (см. [I, 55, 56, 58, 98] и особенно [85]). Однако, с другой стороны, для справедливого в стационарном случае принципа (Б.12) и его парциальной

формы, наиболее часто используемой на практике,

$$\delta \int_V \psi dV = 0, \quad (\text{Б.13})$$

приемлемо традиционное название «принцип наименьшего рассеяния энергии». Другой вопрос, что приведенные стационарные формулировки эквивалентны приложенному принципу наименьшего производства энтропии [I, 60, 98]

$$\delta \int_V \sigma dV = 0. \quad (\text{Б.14})$$

Эта эквивалентность означает лишь то, что в стационарных случаях можно говорить на двух различных «языках»: с одной стороны, на «языке» потенциалов рассеяния Онсагера, когда используются формы (Б.12) и (Б.13), и, с другой стороны, на «языке» производства энтропии, когда используется принцип минимума (Б.14), для которого вполне подходит традиционное название «принцип минимального производства энтропии». Само собой разумеется, что в стационарном случае, когда оба формализма эквивалентны, два различных названия становятся синонимами.

Теперь мы должны показать, что парциальную форму (Б.5) можно также получить, если идти обратным путем, т. е. исходить из дифференциальных уравнений. Рассмотрим уравнения баланса (2.15) и уравнения переноса (А.15) и умножим их на величины $\delta\Gamma_i$. Просуммировав и проинтегрировав, получаем

$$\begin{aligned} \int_V \sum_{i=1}^f (\rho \dot{a}_i - \sigma_i) \delta\Gamma_i dV &= - \int_V \sum_{i=1}^f (\nabla \cdot \mathbf{J}_i) \delta\Gamma_i dV = \\ &= - \int_V \sum_{i, k=1}^f [\nabla \cdot (L_{ik} \nabla \Gamma_k) \delta\Gamma_i] dV. \quad (\text{Б.15}) \end{aligned}$$

Чтобы привести (Б.15) к виду (Б.5), применим два теоретически различных метода, которые, однако, на практике приводят к одинаковым результатам.

а) Воспользуемся ограничениями (Б. 6), относящимися к уравнению (Б. 5), считая их известными; кроме того, будем считать величины L_{ik} постоянными в смысле линейной теории Онсагера. Тогда (Б. 5) получается непосредственно из (Б. 15) с помощью тождеств (А. 9) и ограничений (Б. 6).

б) Будем действовать независимо от представления принципа Онсагера через силы (Б. 2) [например, потому что соответствующие вариационные ограничения (Б. 6) предполагаются неизвестными]. Тогда вместо точных ограничений (Б. 6) можно воспользоваться рабочими гипотезами, которые заранее позволяют получить вариационную форму уравнений переноса с известной математической структурой. В этом случае мы договариваемся считать величины $(\rho \dot{a}_i - \sigma_i)$ и L_{ik} постоянными относительно операции δ , что очевидно из (Б. 15). Формально подобную рабочую гипотезу можно записать следующим образом. Обозначим величины, о которых идет речь, индексами «нуль»:

$$\left. \begin{array}{c} (\rho \dot{a}_i - \sigma_i) \\ L_{ik} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{δ-операция}} \left\{ \begin{array}{c} (\rho \dot{a}_i - \sigma_i)_0, \\ L_{ik}^0, \end{array} \right. \quad (\text{Б.16})$$

т. е. мы договариваемся не варьировать величины с индексом «нуль». Используя эту договоренность, можем записать вместо (Б. 15)

$$\delta \int_V \left[\sum_{i=1}^f (\rho \dot{a}_i - \sigma_i)_0 \Gamma_i - \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f L_{ik}^0 \nabla \Gamma_i \cdot \nabla \Gamma_k \right] dV + \\ + \delta \oint_{\Omega} \left(\sum_{i=1}^f \mathbf{J}_i \Gamma_i \right) \cdot d\mathbf{\Omega} = 0. \quad (\text{Б.17})$$

Вариационное условие (Б. 17) формально эквивалентно (Б. 5); из него можно снова получить линейные уравнения переноса, служившие нам исходной точкой.

В приведенных выше результатах нет ничего удивительного; они даже тривиальны, если учесть соотношение между вариационными принципами и соответствующими им уравнениями Эйлера — Лагранжа. Несмотря на это, желательно в дальнейшем обсудить оба метода,

которые в принципе различны и опираются на дифференциальные уравнения.

Прежде всего следует дать интерпретацию величин $\delta\Gamma_i$, которые в методе, ведущем к (Б. 15), используются в качестве множителей. Это опять можно сделать двумя различными путями:

а') Величины $\delta\Gamma_i$ рассматриваются как вариации полевых величин $\Gamma_i(\mathbf{r}, t)$ в точном математическом смысле, т. е. операция δ означает виртуальное варьирование. Такая интерпретация величин $\delta\Gamma_i$ согласуется с операциями математической физики и адекватна им; использование δ в ограничениях (Б. 6) является вполне строгим.

б') Величины $\delta\Gamma_i$ рассматриваются как реальные физические флуктуации полевых величин $\Gamma_i(\mathbf{r}, t)$, т. е. $\Gamma_t = \Gamma_i^0 + \delta\Gamma_i$, где Γ_i^0 — среднее значение в определенном состоянии (например, в стационарном состоянии). Некоторые авторы считают, что подобная интерпретация позволяет «глубже понять смысл процесса», использованного в (Б. 16). Так, например, может оказаться, что величины $(\rho a_i - \sigma_i)$ и L_{ik} , которые можно рассматривать как функции полевых величин Γ_i , заданы около состояния, определенного параметрами Γ_i^0 , а членами более высокого порядка мы пренебрегаем.

С 1965 г. до настоящего времени исследования, целью которых была формулировка интегрального принципа термодинамики в парциальной форме (Б.5) и (Б.17), развивались различными путями. Одно направление исследований было определено в нашей работе [55, 56]; здесь удалось, начав с детального анализа принципа Онсагера и произведя вывод уравнений переноса, получить формулировку (Б.5) [56—58, 60, 64—66, 78—81, 83—85, 91, 98]. Второй путь, также в 1965 г., наметили Пригожин и Гланцдорф [76], которые воспользовались «методом локальных потенциалов», ранее применявшимся только для решения задач, не содержащих зависимости от времени [69, 75], и распространили его на задачи, где такая зависимость существует. Этот метод использовали и другие авторы [93, 94]. Выше он был изложен в самом общем виде, когда мы, исходя из дифференциальных урав-

нений и используя положения «б» и «б'», получили (Б. 17).

Войта [82, 84] первым доказал, что найденные нами парциальные формулировки (Б.5) и (Б.10) идентичны формулировкам типа (Б.17), которые получены для особых случаев при помощи метода Пригожина и Гланцдорфа. Позднее Фархаш [85] детально изучил соотношение между двумя различными подходами для частного случая теплопроводности. Следовательно (после того, как мы окончательно выяснили соотношение между двумя различными подходами и доказали их эквивалентность с практической точки зрения), мы должны избегать неясных концепций (кратко сформулированных в пунктах «б» и «б'»), которые лежат в основе «метода локальных потенциалов». Кроме принципиальных соображений, автора вынуждает поступить так и то обстоятельство, что содержание пунктов «б» и «б'» (и многие неясные их следствия) уже служило объектом критики, иногда суровой, но всегда обоснованной (см. [82, 84] и особенно [92]). Поэтому необходимо подчеркнуть, что мы всегда будем придерживаться положений, развитых в пунктах «а» и «а'». Это, между прочим, означает, что мы всегда будем стараться помнить о пути, на который впервые указал в 1931 г. Ларс Онсагер. Это наиболее плодотворный путь; доказательством служит и то, что входящий в (Б.17) «локальный потенциал» является более общим по сравнению с теми, которыми пользовались ранее другие авторы.

В заключение следует заметить, что парциальные формы интегрального принципа термодинамики, которые здесь использовались, в действительности представляют собой точный вариационный принцип только в линейном случае. Распространить их справедливость на квазилинейный случай, т. е. на случай, когда проводимости L_{ik} и сопротивления R_{ik} являются функциями полевых величин Γ_i , можно только путем самосогласования. Однако здесь мы не станем рассматривать подобные приближенные методы. Вместо этого мы покажем, что справедливость универсальной формы вариационного принципа термодинамики можно строго доказать

также и для квазилинейного случая (и, кроме того, для проблем, которые можно описать нелинейными уравнениями переноса определенного типа).

B. Нелинейные задачи

Теперь рассмотрим следующие обобщенные конститтивные уравнения:

$\mathbf{J}_i = f_i(\Gamma_1, \dots, \Gamma_f, \nabla\Gamma_1, \dots, \nabla\Gamma_f, \dots, \nabla^n\Gamma_1, \dots, \nabla^n\Gamma_f, \dots)$
и их аппроксимацию, очень важную с практической точки зрения

$$\mathbf{J}_i = \sum_{k=1}^f \bar{L}_{ik}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f) \nabla\Gamma_k \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (\text{B.1})$$

и соответственно

$$\nabla\Gamma_i = \sum_{k=1}^f \bar{R}_{ik}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f) \mathbf{J}_k \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (\text{B.2})$$

Эти уравнения являются обобщением линейных конститтивных уравнений (4.2) и (4.6) с постоянными коэффициентами и ведут к квазилинейным уравнениям переноса:

$$\rho \dot{\mathbf{a}}_i + \sum_{k=1}^f \nabla \cdot \{\bar{L}_{ik}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f) \nabla\Gamma_k\} = \sigma_i \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (\text{B.3})$$

вместо уравнений

$$\rho \dot{\mathbf{a}}_i + \sum_{k=1}^f \nabla \cdot (L_{ik} \nabla\Gamma_k) = \sigma_i \quad (i = 1, 2, \dots, f).$$

Квазилинейную теорию, оперирующую с приведенными выше дифференциальными уравнениями, можно рассматривать как полную, если постулировать соотношения взаимности

$$\bar{L}_{ik} = \bar{L}_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, f) \quad (\text{B.4})$$

и соответственно

$$\bar{R}_{ik} = \bar{R}_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, f), \quad (\text{B.5})$$

а также потенциалы рассеяния

$$\bar{\Phi}(\Gamma, \mathbf{J}, \mathbf{J}) \equiv \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f \bar{R}_{ik}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f) \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_k \geq 0, \quad (\text{B.6})$$

и

$$\bar{\psi}(\Gamma, \nabla\Gamma, \nabla\Gamma) \equiv \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f \bar{L}_{ik}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_f) \nabla\Gamma_i \cdot \nabla\Gamma_k \geq 0. \quad (\text{B.7})$$

Хотя до сих пор справедливость соотношений Онсагера всегда подтверждалась лишь для случая постоянных коэффициентов [3, 4, 27, 51], особенности доказательства позволяют считать их справедливыми и в смысле (B.4) и (B.5). Этим обеспечивается потенциальный характер функций (B.6) и (B.7). Квазилинейная теория, выраженная уравнениями (B.1)–(B.7), имеет такой же общий характер, как и соответствующая линейная теория; при этом обобщение сильнее всего повлияло на вид потенциалов рассеяния (B.6) и (B.7).

Рассмотрим теперь следующие аппроксимации приведенных выше обобщенных конститтивных уравнений:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_i = & \sum_{k=1}^f L_{ik} \nabla\Gamma_k + \frac{1}{2!} \sum_{k, j=1}^f L_{ijk} \nabla\Gamma_k \cdot \nabla\Gamma_j + \dots + \\ & + \frac{1}{n!} \sum_{k, l, \dots, n=1}^1 L_{ikl\dots n} \nabla\Gamma_k \cdot \nabla\Gamma_l \dots \nabla\Gamma_n \quad (\text{B.8}) \\ & (i = 1, 2, \dots, f), \end{aligned}$$

соответственно

$$\begin{aligned} \nabla\Gamma_i = & \sum_{k=1}^f R_{ik} \mathbf{J}_k + \frac{1}{2!} \sum_{k, j=1}^f R_{ikj} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{J}_j + \dots + \\ & + \frac{1}{n!} \sum_{k, l, \dots, n=1}^f R_{ikl\dots n} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{J}_l \dots \mathbf{J}_n \quad (\text{B.9}) \\ & (i = 1, 2, \dots, f), \end{aligned}$$

с помощью которых (в соответствующем приближении) можно выразить нелинейность n -го порядка. Легко

понять, что термодинамическую теорию, опирающуюся на подобную форму конститутивных уравнений (т. е. на строго нелинейные уравнения), можно рассматривать как общую и единую теорию только в том случае, когда постулирована справедливость следующей системы соотношений взаимности:

$$\begin{aligned} L_{ik} &= L_{ki}, \\ L_{ikj} &= L_{kij} = \dots = L_{jki}, \\ \vdots &\quad \vdots \quad \vdots \\ \vdots &\quad \vdots \quad \vdots \\ L_{ikj \dots n} &= L_{kij \dots n} = \dots = L_{n \dots jki}, \\ (i, k, j, \dots, n) &= 1, 2, \dots, f, \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

и

$$\begin{aligned} R_{ik} &= R_{ki}, \\ R_{ikj} &= R_{kij} = \dots = R_{jki}, \\ \vdots &\quad \vdots \quad \vdots \\ \vdots &\quad \vdots \quad \vdots \\ R_{ikj \dots n} &= R_{kij \dots n} = \dots = R_{n \dots jki} \\ (i, k, j, \dots, n) &= 1, 2, \dots, f, \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

поскольку потенциальный характер функций рассеяния

$$\begin{aligned} \Phi^{(n)} &\equiv \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f R_{ik} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_k + \frac{1}{3!} \sum_{i, k, j=1}^f R_{ikj} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{J}_j + \dots + \\ &+ \frac{1}{(n+1)!} \sum_{i, k, j, \dots, n=1}^f R_{ikj \dots n} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{J}_j \dots \mathbf{J}_n \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

и

$$\begin{aligned} \Psi^{(n)} &\equiv \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_i \cdot \nabla \Gamma_k + \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{i, k, j=1}^f L_{ikj} \nabla \Gamma_i \cdot \nabla \Gamma_k \cdot \nabla \Gamma_j + \dots + \\ &+ \frac{1}{(n+1)!} \sum_{i, k, j, \dots, n=1}^f \Gamma_{ikj \dots n} \nabla \Gamma_i \cdot \nabla \Gamma_k \cdot \nabla \Gamma_j \dots \nabla \Gamma_n, \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

относящихся к нелинейным конститутивным уравнениям n -го порядка, гарантирован только при условии выполнения соотношений (В. 10) и (В. 11).

Нелинейная теория второго порядка была впервые предложена в общем виде Ли [45] и Дьярмати [43], а для частного случая химических реакций — Риссельбергом [44]. Эти авторы предприняли попытки (разными, но всегда чисто феноменологическими методами) проверить справедливость соотношений симметрии более высокого порядка для коэффициентов L_{ikj} и R_{ikj} и соответственно конститутивных уравнений второго порядка

$$\mathbf{J}_i = \sum_{k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_k + \frac{1}{2} \sum_{k, j=1}^f L_{ikj} \nabla \Gamma_k \cdot \nabla \Gamma_j \quad (i=1, 2, \dots, f) \quad (\text{B.14})$$

и

$$\nabla \Gamma_i = \sum_{k=1}^f R_{ik} \mathbf{J}_k + \frac{1}{2} \sum_{k, j=1}^f R_{ikj} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{J}_j \quad (i=1, 2, \dots, f) \quad (\text{B.15})$$

[см. вторые строки в соотношениях (В. 10) и (В. 11)]. К сожалению, как показали Холмс и Мортимер [95], сам по себе метод Онсагера, опирающийся на гипотезу о микроскопической обратимости, приводит к иному результату, чем феноменологические методы. С другой стороны, справедливо и то, что феноменологические методы, использованные здесь, можно подвергнуть критике, хотя критические высказывания, опубликованные до сих пор, сильно преувеличивают недостатки методов. В любом случае следует подчеркнуть, что до тех пор, пока соотношения взаимности более высокого порядка не подтверждены в некотором приближении точными и общими методами (или даже экспериментально), они и построенные на них нелинейные теории остаются пустым формализмом.

В качестве дополнения к предыдущему следует отметить, что принцип «равноприсутствия» Трусделла [1, 96], по-видимому, является фундаментальным в отношении существования общей нелинейной теории: «Величина, присутствующая в качестве независимого переменного

в одном конститутивном уравнении, должна также присутствовать во всех остальных, если это не противоречит какому-либо общему закону физики или симметрии вещества». Систематическое применение этого принципа к нелинейным (пока лишь гипотетическим) конститутивным уравнениям совершенно необходимо. Однако некоторые общие замечания можно сделать, не проводя глубоких исследований. Наиболее общим законом термодинамики необратимых процессов является второй закон, который в случае континуума должен выполняться также локально. Отсюда очевидно следует, что реалистическую картину могут дать лишь такие нелинейные конститутивные уравнения, которые во всех случаях обеспечивают положительную определенность локального производства энтропии. С другой стороны, рассмотрим, например, приближение (B.14) в случае одногоДединственного векторного процесса. Тогда, обращаясь к выражению

$$\mathbf{J}_i = L_{ii} \nabla \Gamma_i + \frac{L_{iii}}{2} \nabla \Gamma_i \cdot \nabla \Gamma_i, \quad (\text{B.16})$$

мы видим, применяя теорему Кюри в изотропном случае, что величины L_{iii} должны быть равны нулю, поскольку величина $L_{iii}(\nabla \Gamma_i)^2$ должна быть тензорной, а это невозможно без нарушения изотропности пространства. В общем случае, аналогичная ситуация возникает всегда, когда группа симметрии вещества включает в себя преобразование инверсии. Опираясь на это и другие подобные следствия симметрических свойств пространства (соответствующих труследловскому принципу «равноприсутствия») в сочетании с условием, согласно которому σ при всех обстоятельствах должна быть положительно определенной величиной, представляется возможным сделать вывод, что из приближений (B.8) и (B.9) допустимы лишь приближения с нечетным n . Иначе говоря, мы можем ограничиться теми приближениями более высокого порядка, в которых производство

$\overset{(n)}{\text{энтропии}} \sigma$ и потенциалы рассеяния $\overset{(n)}{\psi}$ и $\overset{(n)}{\varphi}$ содержат члены лишь четного порядка. Хотя можно привести дальнейшие соображения в пользу допустимости пренебрежения членами нечетного порядка в последующих

приближениях для потенциалов рассеяния, окончательно решить вопрос можно только после тщательного анализа на основе принципа «равноприсутствия» Трусделла.

Г. Справедливость вариационного принципа в случае нелинейных проблем

Легко показать, что целинейная теория, представленная конститутивными уравнениями (В.8) и (В.9) и потенциалами рассеяния (В.12) и (В.13), входит в вариационный принцип. Для этого достаточно доказать, что конститутивные уравнения (В.8) и (В.9) удовлетворяют вариационному условию

$$\delta \{ \sigma(J, \nabla \Gamma) - [\psi(\nabla \Gamma, \overset{(1)}{\nabla \Gamma}, \overset{(2)}{\nabla \Gamma}, \dots, \overset{(n)}{\nabla \Gamma}) + \\ + \Phi(J, \overset{(1)}{J}, \overset{(2)}{J}, \dots, \overset{(n)}{J})] \} = 0, \quad (\Gamma.1)$$

согласующемуся с универсальным локальным выражением (4.28). Действительно, если переписать условие (Г.1) с помощью (3.81), (В.8) и (В.9), проварыровать одновременно по потокам J_i и силам $\nabla \Gamma_i$ и использовать соотношения

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial J_k} \right)_{\nabla \Gamma_i} = \nabla \Gamma_k \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \nabla \Gamma_k} \right)_{J_i} = J_k \quad (k = 1, 2, \dots, f), \quad (\Gamma.2)$$

следующие из (3.81), то согласно соотношениям

$$\frac{\partial \Phi}{\partial J_k} = \nabla \Gamma_k \quad \text{и} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \nabla \Gamma_k} = J_k \quad (k = 1, 2, \dots, f) \quad (\Gamma.3)$$

[которые вытекают из (В.8), (В.9), (В.12) и (В.13)] выполняется условие (Г.1). Исходя из этого, можно вывести нелинейные уравнения переноса

$$\rho \dot{a}_t + \nabla \cdot \left\{ \sum_{k=1}^f L_{ik} \nabla \Gamma_k + \frac{1}{2!} \sum_{k, l=1}^f L_{ikl} \nabla \Gamma_k \cdot \nabla \Gamma_l + \dots + \right. \\ \left. + \frac{1}{n!} \sum_{k, l, \dots, n=1}^f L_{ikl \dots n} \nabla \Gamma_k \cdot \nabla \Gamma_l \dots \nabla \Gamma_n \right\} = \sigma_i \quad (\Gamma.4)$$

из универсальной формы интегрального принципа (А.1). Эти уравнения являются частными видами общего уравнения

$$\rho \ddot{\mathbf{a}} + \nabla \cdot \mathbf{f}_i(\Gamma, \nabla \Gamma, \dots, \nabla^n \Gamma, \dots) = \sigma_i \quad (i = 1, \dots, f).$$

В случае теплопроводности в твердых телах нелинейные уравнения переноса (в энтропийном представлении [I, 58, 60, 84, 85]) имеют вид

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \left\{ L_{qq} \nabla T^{-1} + \frac{1}{2!} L_{qqq} (\nabla T^{-1})^2 + \dots + \right. \\ \left. + \frac{1}{n!} L_{qqq\dots q} (\nabla T^{-1})^n \right\}, \quad (\Gamma.5)$$

где L_{qqq} и т. д. — теплопроводности второго и соответственно более высоких порядков. Легко понять, что нелинейные уравнения переноса (Г.4) можно также вывести из универсальной формы (А.1) и из парциальной формы (Б.2) интегрального принципа, по крайней мере, если коэффициенты являются постоянными величинами. Последнее уже было показано [56] для частного случая конститутивных уравнений второго порядка типа (В.14). Для более общих конститутивных уравнений (В.8) подробное доказательство дал Винчи [97]. (Необходимо отметить, что Винчи [97] обобщил теорию на случай операторных коэффициентов; это позволило ему особым путем вывести из парциальной формы принципа (Б.2) электродинамические уравнения Максвелла.)

Из всего вышесказанного вытекает, что нелинейные теории, представленные конститутивными уравнениями (В.8) и (В.9), также охватываются нашим вариационным принципом (мы сочли необходимым еще раз подчеркнуть это обстоятельство). Поэтому в будущем необходимо прежде всего проверить справедливость соотношений взаимности более высокого порядка с помощью экспериментальных и статистических исследований. С теоретической точки зрения кажется, что метод Терлецкого [87, 89, 90], опирающийся на точный метод Гиббса, является наиболее надежным и ведет к цели кратчайшим путем. Конечно, может оказаться, что в ре-

зультате анализа, выполненного с помощью точных статистических методов, будет установлена несправедливость соотношений взаимности более высокого порядка. В этом случае все вышеприведенное теряет всякий смысл; к сожалению, это будет также означать, что мы еще не имели общей и единой нелинейной теории.

Д. Дополнительная теорема и квазилинейная теория

Представляется очень странным, что в то время как нелинейные уравнения переноса типа (Г. 4) можно вывести как из универсальной формы интегрального принципа (А.1), так и из парциальной формы (Б. 2), в квазилинейном случае дело обстоит иначе. Другими словами, универсальная и парциальная формулировки интегрального принципа в квазилинейном случае не эквивалентны. Действительно, легко убедиться, что квазилинейные уравнения переноса (В. 3) нельзя получить из парциальных форм (Б. 2) и (Б. 5), т. е. они не представляют вариационного принципа в нелинейном случае. Именно поэтому ранее при рассмотрении теплопроводности в твердых телах мы предпочли формулировку интегрального принципа в универсальной форме [91]. Теперь, обобщая наши предыдущие результаты, докажем в общем виде дополнительную теорему, которая обеспечивает справедливость универсальной формы в квазилинейных случаях. Коротко теорему можно сформулировать следующим образом: *В случае квазилинейных конститутивных уравнений вариация суммы потенциалов рассеяния по параметрам Γ_i равна нулю.*

Чтобы доказать эту теорему, необходимо лишь показать, что локальная формулировка (4.34) — (4.35) эквивалентна не только линейным законам с постоянными коэффициентами (4.2) и (4.6), но и квазилинейным законам (В. 1) и (В. 2). Доказательство достаточно просто. Мы имеем

$$\begin{aligned} \delta\sigma &= \delta J\sigma + \delta X\sigma + \delta\Gamma\sigma = \\ &= \sum_{i=1}^f \frac{\partial\sigma}{\partial J_i} \delta J_i + \sum_{i=1}^f \frac{\partial\sigma}{\partial X_i} \delta X_i + \sum_{i=1}^f \frac{\partial\sigma}{\partial \Gamma_i} \delta \Gamma_i, \quad (\text{Д.1}) \end{aligned}$$

где

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{J}_i} = \frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{J}_i} - \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \mathbf{J}_i} = \mathbf{X}_i - \sum_{k=1}^f \bar{R}_{ik} \mathbf{J}_k \quad (i=1, 2, \dots, f), \quad (\text{Д.2})$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{X}_i} = \frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{X}_i} - \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \mathbf{X}_i} = \mathbf{J}_i - \sum_{k=1}^f \bar{L}_{ik} \mathbf{X}_k \quad (i=1, 2, \dots, f), \quad (\text{Д.3})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma_j} &= - \left(\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \Gamma_j} + \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \Gamma_j} \right) = \\ &= - \frac{1}{2} \sum_{t, k=1}^f \left(\frac{\partial \bar{L}_{tk}}{\partial \Gamma_j} \mathbf{X}_t \cdot \mathbf{X}_k + \frac{\partial \bar{R}_{tk}}{\partial \Gamma_j} \mathbf{J}_t \cdot \mathbf{J}_k \right) \quad (\text{Д.4}) \\ &\quad (j=1, 2, \dots, f). \end{aligned}$$

Теперь, считая, что соотношение (4.5) справедливо и в нелинейном приближении, получаем

$$\sum_{m=1}^f \left(\frac{\partial \bar{R}_{tm}}{\partial \Gamma_j} \bar{L}_{mk} + \bar{R}_{tm} \frac{\partial \bar{L}_{mk}}{\partial \Gamma_j} \right) = 0 \quad (i, k, j=1, 2, \dots, f). \quad (\text{Д.5})$$

Умножим (Д.5) на \bar{R}_{kl} и снова применим (4.5); это дает

$$\sum_{m, k=1}^f \left(\frac{\partial \bar{R}_{tl}}{\partial \Gamma_j} + \bar{R}_{tm} \bar{R}_{kl} \frac{\partial \bar{L}_{mk}}{\partial \Gamma_j} \right) = 0 \quad (i, l, j=1, 2, \dots, f). \quad (\text{Д.6})$$

С помощью (Д.6) соотношение (Д.4) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma_j} &= - \frac{1}{2} \sum_{t, k=1}^f \frac{\partial \bar{L}_{tk}}{\partial \Gamma_j} \left(\mathbf{X}_t \cdot \mathbf{X}_k - \sum_{m, l=1}^f \bar{R}_{tm} \bar{R}_{kl} \mathbf{J}_m \cdot \mathbf{J}_l \right) \quad (\text{Д.7}) \\ &\quad (j=1, 2, \dots, f), \end{aligned}$$

откуда имеем

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma_j} = 0 \quad (j=1, 2, \dots, f), \quad (\text{Д.8})$$

т. е. в случае квазилинейных конститутивных законов соотношения

$$\delta_{\Gamma} \sigma = - \delta_{\Gamma} (\bar{\Psi} + \bar{\Phi}) = 0 \quad (\text{Д.9})$$

выполняются автоматически. Квазилинейные конститутивные уравнения следуют из универсальной формы (4.33)–(4.35) локального принципа в следующих случаях:

1. Потоки J_i , силы X_i и параметры Γ_i варьируются независимо. В этом случае любое из первых двух условий

$$\delta_{J\sigma} = 0, \quad \delta_{X\sigma} = 0, \quad \delta_{\Gamma\sigma} = 0 \quad (\text{Д.10})$$

дает соответствующее квазилинейное конститутивное уравнение, которое удовлетворяет и третьему условию.

2. Потоки J_i варьируются независимо от сил X_i и параметров Γ_i . В этом случае конститутивные уравнения, вытекающие из условия

$$\delta_{J\sigma} = 0, \quad (\text{Д.11})$$

удовлетворяют также условию

$$\delta_{X\sigma} + \delta_{\Gamma\sigma} = 0. \quad (\text{Д.12})$$

3. Силы X_i варьируются независимо от потоков J_i и параметров Γ_i . В этом случае квазилинейные конститутивные уравнения, вытекающие из условия

$$\delta_{X\sigma} = 0, \quad (\text{Д.13})$$

удовлетворяют также условию

$$\delta_{J\sigma} + \delta_{\Gamma\sigma} = 0. \quad (\text{Д.14})$$

В основе только что рассмотренных теорем лежит теорема (Д.9), относящаяся к вариации суммы потенциалов рассеяния по параметрам Γ_i . Соответственно (Д.9) представляет собой дополнительную теорему, которая обеспечивает справедливость в квазилинейном случае интегрального принципа, записанного в универсальной форме (А.1) или (А.18). Иначе говоря, справедливость основного принципа процессов рассеяния доказана также для случая, когда проводимости и сопротивления зависят от полевых величин $\Gamma_i(\mathbf{r}, t)$. Таким образом, формулировки универсального типа представляют собой и в общем случае точный вариационный

принцип. К сожалению, для парциальных форм дело обстоит иначе, поскольку для квазилинейных уравнений переноса они не являются точным вариационным принципом. Следует также отметить, что дополнительная теорема (Д. 9) носит чисто математический характер и ее можно использовать не только в термодинамике, а, например, в дифференциальной геометрии и т. д. Более того, теорема, о которой идет речь, остается справедливой не только в рассматриваемом квазилинейном случае, но и в более общих случаях. Однако мы не будем подробно обсуждать этот вопрос.

Следует обратить внимание на следующее очень важное с практической точки зрения обстоятельство. Плотность лагранжиана в универсальной форме (А. 1) интегрального принципа совпадает с взятой с обратным знаком локальной функцией ОМ, величина которой равна нулю (по-крайней мере в том случае, когда локальные принуждения отсутствуют, т. е. в случае независимых сил и потоков). Таким образом, существование абсолютного минимума обеспечивается следующей альтернативной формой интегрального принципа:

$$\int_V [(\psi + \varphi) - \sigma] dV = \min, \quad (\text{Д.15})$$

где подынтегральное выражение представляет собой полный квадрат. Вариационный принцип дает возможность сравнивать различные приближенные решения: для точных решений интеграл (Д. 15) имеет абсолютный минимум. В случае приближенных решений интеграл (Д. 15) не равен нулю; отклонение от нуля можно рассматривать как меру точности решения. Поэтому, если мы используем некоторый прямой метод вариационного исчисления, опираясь при этом на интегральный принцип, сформулированный в универсальной форме, то можно сказать, что наилучшему приближению отвечает наименьшее значение интеграла (Д. 15). Для парциальных форм, которые не являются интегралами от полных квадратов, дело обстоит иначе, поскольку в этом случае экстремальные значения не равны нулю. Во всяком слу-

чае, при непосредственном практическом применении интегрального принципа термодинамики следует помнить, что методы, основанные на методе наименьших квадратов, принадлежат к наиболее действенным в математической физике.

E. О функциональном формализме Войты

В разделе Б мы выяснили, что из представления через потоки (Б. 1), которое в случае континуума соответствует оригинальной формулировке Онсагера [27, 51], нельзя вывести уравнений переноса. Причина этого состоит в том, что полевые величины Γ_i можно ввести только в первый член плотности лагранжиана $\mathcal{L} = \sigma - \varphi$ для (Б. 1) (или в более частном случае $\mathcal{L} = \rho s - \varphi$), а для φ этого сделать нельзя (по крайней мере в линейном случае). Поэтому, когда мы говорим о «непродуктивности» представления через потоки (Б. 1), то имеем в виду вариацию по параметрам Γ_i .

Однако, как это видно из (Б. 3) и (Б. 4), дело обстоит иначе, если найдены «внутренние параметры», из которых с помощью простых операций можно получить потоки. Такими параметрами в случае не непрерывных систем, как это уже показал Онсагер [27] и Онсагер и Махлуп [51], являются онсагеровские α - (и казимировские β -) параметры. Потоки можно получить из них при помощи оператора производной по времени d/dt , т. е., например,

$$J_i \equiv \frac{d}{dt} \alpha_i = \frac{d}{dt} \left(\begin{array}{c} \text{“внутренний параметр”} \\ \text{или} \\ \text{параметр состояния} \end{array} \right). \quad (\text{E.1})$$

Таким образом, в случае не непрерывных систем представление через потоки (Б. 1) и, более того, универсальную форму (А. 1) можно записать через соответствующие интегральные величины вместо локальных в форме, которая уже была дана Онсагером [27, 51] (см. также [1, 4, 52, 90]). В подобных случаях, конечно, в силу (Е.1) для интегральных величин справедлив вариационный принцип, сформулированный через временной интеграл,

который, например, в универсальной форме имеет вид

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \{ \dot{S} [\alpha_i(t), \dot{\alpha}_k(t)] - [\psi[\alpha_i(t), \alpha_k(t)] + \\ + \varphi[\dot{\alpha}_i(t), \dot{\alpha}_k(t)]] \} dt = 0. \quad (\text{E.2})$$

К сожалению, для непрерывных систем простое соотношение (Е.1) не выполняется, так как в подобных случаях соотношение между плотностями потоков и производными по времени от полевых величин $\alpha_i(\mathbf{r}; t)$ (плотностей) регулируются лишь уравнениями баланса (2.15). Именно поэтому до сих пор никому не удалось сформулировать представление Онсагера через потоки для непрерывного случая. Наконец в 1967 г. Войте удалось дать новую формулировку представления Онсагера, которая позволяет точно доказать справедливость представления через потоки для непрерывных сред (даже для нелокальных областей). Такое обобщение Войта сделал с помощью функционального формализма, получив при этом принцип в следующей универсальной форме [82, 84]:

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L} \{ \alpha_i(\mathbf{r}, t), \dot{\alpha}_k(\mathbf{r}', t) \} dt = \\ = \delta \int_{t_1}^{t_2} \{ \dot{S} [\alpha_i(\mathbf{r}, t), \dot{\alpha}_k(\mathbf{r}', t)] - [\Psi[\alpha_i(\mathbf{r}, t), \alpha_k(\mathbf{r}', t)] + \\ + \Phi[\dot{\alpha}_i(\mathbf{r}, t), \dot{\alpha}_k(\mathbf{r}', t)]] \} dt = 0, \quad (\text{E.3})$$

где \dot{S} , Ψ и Φ — интегральные функционалы, а \mathcal{L} — функционал Лагранжа. Такая формулировка является точным обобщением соотношения (Е.2), причем полевые величины $\alpha_i(\mathbf{r}, t)$ представляют собой плотности, связанные соотношением $\rho \alpha_i = \alpha_i$ с удельными величинами, введенными в (2.15). Уравнения Эйлера — Лагранжа, соответствующие вариационному принципу Войты (Е.3)

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \alpha_i} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \dot{\alpha}_i} = 0, \quad (\text{E.4})$$

идентичны системе дифференциальных уравнений второго порядка

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2(\rho a_i)}{\partial t^2} = \ddot{a}_i = \\ = \sum_{j, k, l, r} \int \int \int \int R_{ij}^{-1}(r, r') s_{jk}(r', r'') L_{kl}(r'', r''') \times \\ \times s_{lr}(r''', r''') a_r(r''', t) dr' dr'' dr''' dr''', \quad (\text{E.5}) \end{aligned}$$

в которую входят также следующие уравнения переноса первого порядка:

$$\frac{\partial(\rho a_i)}{\partial t} = \dot{a}_i = \sum_k \int L_{ik}(r, r') X_k(r', t) dr'. \quad (\text{E.6})$$

Что касается точного определения величин, входящих в уравнения (E.3)–(E.6), то мы отсылаем читателя к оригинальным работам [84, 82], в которых содержится много важных замечаний относительно различий между формулой Войты (E.3) и нашей парциальной формулой (Б.2). Ниже приводятся результаты анализа (в основном выполненного Войтой), дополненные некоторыми новыми соображениями.

1. Функциональный вариационный принцип (E.3) не охватывает инерционных явлений; так, например, из него нельзя вывести уравнения Навье — Стокса. Поэтому необходимо обобщить (E.3) на случай β -параметров. Поскольку сделать это очень легко, мы можем рассматривать выражение (E.3) как совершенно общее и считать функциональный вариационный принцип Войты полностью эквивалентным нашему универсальному формализму (A.1) или (A.19).

2. Чтобы получить дифференциальные уравнения первого порядка (E.6), описывающие линейные процессы переноса, достаточно не только универсальной (E.1), но и парциальной формы

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \{ \dot{S}[a_i(r, t), \dot{a}_k(r', t)] - \Phi[\dot{a}_i(r, t), \dot{a}_k(r', t)] \} dt = 0. \quad (\text{E.7})$$

В этом отношении парциальная форма (E.7) эквивалентна нашему парциальному принципу (Б.2) и даже

(Б.10). Особое внимание следует обратить на тот факт, что уравнения Эйлера — Лагранжа (Е.5), соответствующие непосредственно функциональному вариационному принципу (Е.3), который Войта сразу дает в универсальной форме, являются уравнениями второго порядка. Таким образом, легко видеть, что наш интегральный принцип (который определяет экстремумы локальных функций ОМ в пространстве), как и функциональный принцип Войты (который определяет экстремумы интегральных функционалов ОМ во времени) в равной мере ведут (хотя и в различном смысле) к двоякому описанию. В нашем случае это очевидно из того, что альтернативную форму (А.18) линейных законов также можно получить из универсальной формы (А.1). С теоретической точки зрения (по крайней мере в линейном случае) это означает «избыток свободной информации». В случае функционального вариационного принципа Войты (Е.3) существование этого «избытка» проявляется в том, что универсальная форма ведет непосредственно к уравнениям второго порядка (Е.5), а не к уравнениям переноса первого порядка, хотя последние являются необходимыми и достаточными. Эта проблема связана с «фильтрующими» свойствами функций ОМ (или функционалов), однако затронутый вопрос требует более детального анализа.

3. Несомненно, что выражения (А.1) и (Е.3) можно в настоящее время рассматривать как наиболее общие вариационные принципы для процессов рассеяния. Выражаясь более точно, следует сказать, что существует один-единственный вариационный принцип, а (А.1) и (Е.3) является лишь его альтернативными формами. Возможность двоякой формулировки этого «скрытого» универсального принципа связана с тем, что параметры состояния континуума можно разбить на две группы. К одной группе относятся Γ -параметры, в нее входят термосгатические интенсивные величины (температура, химический потенциал и т. д.), затем типичные β -параметры, как, например, скорость конвективного механического движения. Иначе говоря, Γ_{ik} -параметры включают в себя α - и β -параметры. К другой группе относятся «плотности» (или удельные значения) экстенсив-

ных величин (например, плотность внутренней энергии, плотность массы компонентов, плотность импульса и т. д.), которые могут быть α - и β -переменными в смысле Онсагера и Казимира. Выбор группы характеристических параметров состояния определяет, какую вариационную формулировку, (A.1) или (E.3), нужно использовать. Форма (A.1) ближе к феноменологической макроскопической термодинамике и на практике ее легче применять, чем формулировку (E.3). С другой стороны, последняя формулировка теснее связана со статистическими теориями и позволяет подвести более прочный фундамент под основной принцип процессов рассеяния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Truesdell C., Toupin R. A., The Classical Field Theories, в книге Handbuch der Physik, Bd. 3, Tl. 1, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1960, p. 226.
2. Седов Л. И., Введение в механику непрерывных сред, М., 1962.
3. De Groot S. R., Mazur P., Non-equilibrium Thermodynamics, Amsterdam, 1962. (Имеется перевод: С. де Гроот, П. Мазур, Неравновесная термодинамика, изд-во «Мир», М., 1964.)
4. Meixner J., Reik H. G., Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, в книге Handbuch der Physik, Bd. 3, Tl. 2, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1959, p. 413.
5. Prigogine I., Defay R., Thermodynamique Chimique, Liège, 1950. (Имеется перевод: И. Пригожин, Р. Дефай, Химическая термодинамика, Новосибирск, 1966.)
6. Chapman S., Cowling T. G., The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge, 1939. (Имеется перевод 2-го издания: С. Чепмен, Т. Каулинг, Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, М., 1960.)
7. Prigogine I., Mazur P., Physica, **19**, 241 (1953).
8. De Groot S. R., Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, 1951. (Имеется перевод: С. де Гроот, Термодинамика необратимых процессов, М., 1956.)
9. De Donder Th., van Rysselberghe P., The Thermodynamic Theory of Affinity, Stanford, 1963.
10. Gyarmati I., Schay G., Magyar Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl. Budapest, **19**, 459 (1963).
11. Gyarmati I., Sándor J., Magyar Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl. Budapest, **20**, 375 (1963).
12. Sándor J., Schay G., Magyar Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl. Budapest, **22**, 347 (1964).
13. Sándor J., Verhás J., Magyar Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl. Budapest, **23**, 403 (1965).
14. Sándor J., Verhás J., Magyar Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl. Budapest, **27**, 105 (1967).
15. Дьярмати И., Шандор Й., Коллондн. журн., **28**, № 3, 366, 373, № 6, 829 (1966).
16. Cauchy A. L., Ex. de Math. 2, Oeuvres (2), 7, 79 (1928).
17. Bearman R. J., Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., **28**, 136 (1958).
18. Fitts D. D., Nonequilibrium Thermodynamics, New York — Toronto — London, 1962.
19. Truesdell C., Rend. Lincei (8), **22**, 33, 158 (1957).

20. Lin C. C., Reid W. H., Turbulent Flow, Theoretical Aspects, в книге Handbuch der Physik, Bd. 8, Tl. 2, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1963, p. 438.
21. Kluitenberg G. A., *Physica*, **28**, 217, 561 (1962).
22. Prigogine I., Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles (Thesis), Paris, 1947.
23. Grad H., Comm. Pure Appl. Math., **5**, 455 (1952).
24. Meixner J., Zs. Phys., **146**, 145 (1961).
25. Baranowski B., Romotowski T., Bull. L'Acad. Pol. Sc. sér. Sci. chim., **12**, № 1, 71; № 2, 127 (1964).
26. Mazur P., Prigogine I., Mem. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci., **23** (1952).
27. Onsager L., Phys. Rev., **37**, 405; **38**, 2265 (1931).
28. Prigogine I., Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Springfield, 1955.
29. Meixner J., Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Aachen, 1954.
30. Denbigh K. G., Thermodynamics of the Steady State, London, 1951. (Имеется перевод: К. Денбиг, Термодинамика стационарных процессов, ИЛ, М., 1954.)
31. Haase R., Ergebni. exakt. Naturw., **22**, 56 (1952).
32. Haase R., Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Darmstadt, 1963. (Имеется перевод: Р. Хаазе, Термодинамика необратимых процессов, изд-во «Мир», М., 1967.)
33. Gyarmati I., Introduction to Irreversible Thermodynamics, Budapest, 1960.
34. Gumiński K., Thermodynamika procesów nieodwracalnych, Warszawa, 1962.
35. Rysselbergh P., Thermodynamics of Irreversible Processes, Paris — New York — Toronto — London, 1963.
36. Gyarmati I., On the Principles of Thermodynamics, Dissertation, Budapest, 1958.
37. Gyarmati I., Acta Chim. Hung., **30**, 2, 147 (1962).
38. Meixner J., Ann. Phys. (5), **39**, 333 (1941); Zs. Phys. Chem. Abt. B, **53**, 235 (1943).
39. Prigogine I., *Physica*, **15**, 272 (1949).
40. Reik H. G., Zs. Phys., **148**, 156, 333 (1957).
41. Curie P., Oeuvres, Paris, 1908, p. 127.
42. Casimir H. B. G., Rev. Mod. Phys., **17**, 343 (1945).
43. Gyarmati I., Period. Polytechn., **5**, 3, 219 (1961); **5**, 4, 321 (1961).
44. Rysselbergh P., Journ. Chem. Phys., **36**, 1329 (1962).
45. Li J. C. M., Journ. Chem. Phys., **28**, 747 (1958).
46. Pitzer K., Pure Appl. Chem., **2**, 207 (1961).
47. Truesdell C., Phys. Bl., **16**, 512 (1960).
48. Lánczos C., The Variational Principles of Mechanics, Toronto, 1949.
49. Yourgrau W., Mandelstam S., Variational Principles in Dynamics and Quantum Theory. 2nd ed., London, 1960.
50. Gyarmati I., Sándor J., Period. Polytechn., **6**, 244 (1962); **7**, 35 (1963).
51. Onsager L., Machlup S., Phys. Rev., **91**, 1505; 1512 (1953).

52. Tisza L., Manning J., Phys. Rev., **105**, 1695 (1957).
53. Ono S., Adv. Chem. Phys., **3**, 267 (1961).
54. Prigogine I., Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci., **31**, 600 (1945).
55. Дъярмати И., Журн. физ. хим., **39**, № 6, 1489 (1965).
56. Gyarmati I., Acta Chim. Hung., **43**, 353 (1965).
57. Gyarmati I., Period. Polytechn., **9**, 2, 205 (1965).
58. Gyarmati I., Acta Chim. Hung., **47**, 63 (1966).
59. Kirkaldy J. S., Canad. Journ. Phys., **42**, 1447 (1964).
60. Gyarmati I., Zs. Phys. Chem., **234**, 371 (1967).
61. Rayleigh (J. W. Strutt), Proc. math. Soc. London, **4**, 357 (1873).
62. Prigogine I., Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci., **40**, 471 (1954).
63. Budó A., Mechanics, 3 ed., Budapest, 1964.
64. Verhás J., Period. Polytechn., **9**, 2, 209 (1965); International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (CITCE), 16-th Meeting, Budapest, 1965.
65. Verhás J., The Treatment of Transport Processes with Variational Principles, Dissertation, Budapest, 1965.
66. Верхаш И., Журн. физ. хим., **40**, № 6, 1213 (1966); Conf. on Some Aspects of Phys. Chem. V, 763, Budapest, 1966.
67. Lax M., Rev. Mod. Phys., **32**, 25 (1960).
68. Gyarmati I., Oláh K., Acta Chim. Hung., **35**, 95 (1963).
69. Glansdorff P., Prigogine I., Physica, **20**, 773 (1954).
70. Glansdorff P., Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci., **42**, 628 (1956).
71. Glansdorff P., Molec. Phys., **3**, 277 (1960).
72. Glansdorff P., Prigogine I., Hays D., Phys. Fluids, **5**, 144 (1962).
73. Schechter R. S., Chem. Eng. Sci., **17**, 803 (1962).
74. Hays D., Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci., **49**, 576 (1963).
75. Glansdorff P., Prigogine I., Physica, **30**, 351 (1964).
76. Prigogine I., Glansdorff P., Physica, **31**, 1242 (1965).
77. Li J. C. M., Journ. Chem. Phys., **33**, 616; **37**, 1592 (1962).
78. Gyarmati I., Acta Chim. Hung., **47**, 367 (1966).
79. Verhás J., Zs. Phys. Chem., **234**, 226 (1967).
80. Böröcz Sz., Zs. Phys. Chem., **234**, 26 (1967); Conf. on Some Aspects of Phys. Chem. V. 769, Budapest, 1966; The Treatment of Viscous Processes with the Variational Principles of Thermodynamics, Dissertation, Budapest, 1967.
81. Верхаш И., Журн. физ. хим., **40**, № 10, 2482 (1966).
82. Vojta G., Abhandl. der DAW zu Berlin, Klass. Math. Phys. und Techn., Nr. 1, 183 (1967).
83. Verhás J., Ann. Phys., **7**, 20, 90 (1967).
84. Vojta G., Acta Chim. Hung., **54**, 55 (1967).
85. Farkas H., The Treatment of Heat Conduction with Variational Principles, Dissertation, Budapest, 1967; Zs. Phys. Chem., **239**, 124 (1968).
86. Семенченко В. К., Избранные главы теоретической физики, М., 1966.
87. Терлецкий Я. П., Nuovo Cimento, **7**, 308 (1958).
88. Магалинский В. П., Терлецкий Я. П., Ann. Phys., **5**, 296 (1960).
89. Терлецкий Я. П., Статистическая физика, М., 1966.
90. Терлецкий Я. П., Ньен T., Ann. Phys., **7**, 299 (1967).

91. Gyarmati I., Zs. phys. Chem., **239**, 133 (1968).
92. Finlayson B. A., Scriven L. E., Journ. Heat Mass Trans., **10**, 799 (1967).
93. Glansdorff P., Physica, **32**, 1745 (1966).
94. Donelly R. J., Hermann R., Prigogine I., Non-Equilibrium Thermodynamics, Variational Techniques and Stability, Chicago, 1966.
95. Holmes C. F., Mortimer R. G., Ind. Eng. Chem. Fundam., **6**, 321 (1967).
96. Goleman B. D., Curtin M. E., ZAMP, **18**, № 2, 199 (1966).
97. Vincze Gy., Diplomarbeit, Budapest, 1968.
98. Дъярмати И., Докторская диссертация, М., 1967.

Дополнительная литература

- Gyarmati I., Zs. Phys. Chem., **239**, 133 (1968).
 Sándor J., Acta Chim. Hung., **67**, 303 (1971).
 Sándor J., Electrochim. Acta, v. **17**, 673 (1972).
 Vincze Gy., Ann. Phys., **7**, 27, 225 (1971).
 Vincze Gy., Acta Chim. Hung., **75**, 33 (1972).
 Verhás J., Zs. Phys. Chem., **249**, 119 (1972).
 Farkas H., Noszticzius Z., Ann. Phys., **7**, 27, 341 (1971).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Вступительная статья	5
Предисловие к русскому изданию	20
Из предисловия к венгерскому изданию	22
Из предисловия к английскому изданию	23
Введение	25

ЧАСТЬ 1

ТЕОРИЯ ПОЛЯ И ТЕРМОДИНАМИКА

Глава I. Основные понятия теории поля	29
§ 1. Задача классической теории поля. Деформация	29
§ 2. Непрерывность	31
§ 3. Движение	32
§ 4. Материальное и пространственное описание	34
§ 5. Уравнение непрерывности материи и массы	39
§ 6. Многокомпонентные континуумы	42
Глава II. Уравнения баланса	47
§ 1. Общие уравнения баланса	47
§ 2. Уравнения баланса массы	58
§ 3. Уравнения баланса заряда	63
§ 4. Уравнения движения	65
§ 5. Уравнения баланса импульса	71
§ 6. Механическое равновесие	81
§ 7. Уравнения баланса момента количества движения . .	83
§ 8. Уравнения баланса кинетической энергии	88
§ 9. Уравнения баланса потенциальной энергии	96
§ 10. Уравнения баланса механической энергии	99
Глава III. Термодинамика континуума	103
§ 1. Локальные формы первого и второго законов	104
§ 2. Сохранение энергии и уравнения баланса внутренней энергии	113

§ 3. Уравнения баланса энтропии и производство энтропии	121
§ 4. Линейные кинематические конститутивные уравнения	127
§ 5. Соотношения взаимности	136

ЧАСТЬ 2

ВАРИАЦИОННЫЕ ПРИНЦИПЫ

О вариационных принципах вообще	142
-------------------------------------------	-----

Глава IV. Принцип наименьшего рассеяния энергии

§ 1. Неравновесные потенциальные функции	145
§ 2. Локальные формы принципа	149
§ 3. Гауссова форма локального принципа	155
§ 4. Применение локального принципа для проблем при- нуждения	159
§ 5. Интегральные формы принципа	165

Глава V. Принцип минимального производства энтропии

§ 1. Стационарные состояния не непрерывных систем	177
§ 2. Формулировка принципа для непрерывных систем	186
§ 3. Связь между принципами Онсагера и Пригожина	188
§ 4. Применения	191
§ 5. Обобщения	201

Глава VI. Интегральный принцип термодинамики

§ 1. Вывод уравнения Фурье	206
§ 2. Формулировка интегрального принципа	218
§ 3. Вывод уравнений Фика для изотермической диффузии	220
§ 4. Вывод общего уравнения движения гидродинамики	226
§ 5. Неизотермические уравнения переноса	233
§ 6. Вывод уравнений переноса в общем виде	237
§ 7. Соотношение между интегральным принципом и принци- пом Гамильтона	243
§ 8. Термодинамика в каноническом виде	249
§ 9. Заключение	259

Приложение. Элементы тензорного исчисления

§ 1. Основные положения и простейшие операции	262
§ 2. Симметрические и антисимметрические тензоры	263
§ 3. Тензорное произведение	264
§ 4. Тензорные производные	267

ДОПОЛНЕНИЕ

Об основном принципе процессов рассеяния и его обобщении и нелинейные задачи	.
А. Общая формулировка «основного принципа процессов рассеяния» и вывод уравнений переноса	.
Б. Парциальные формы интегрального принципа	.
В. Нелинейные задачи	.
Г. Справедливость вариационного принципа в случае нелинейных проблем	.
Д. Дополнительная теорема и квазилинейная теория	.
Е. О функциональном формализме Войты	.
Литература	.