

П. ГЛЕНСДОРФ • И. ПРИГОЖИН

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ
СТРУКТУРЫ, УСТОЙЧИВОСТИ
И ФЛУКТУАЦИЙ



THERMODYNAMIC THEORY OF
STRUCTURE, STABILITY AND FLUCTUATION

P. GLANSDORFF AND I. PRIGOGINE

*Université Libre
de Bruxelles, Brussels, Belgium,
and University of Texas, Austin, Texas*

WILEY-INTERSCIENCE
A DIVISION OF JOHN WILEY & SONS, LTD.
LONDON — NEW YORK — SYDNEY — TORONTO

54
Глен

П. ГЛЕНСДОРФ, И. ПРИГОЖИН

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТРУКТУРЫ, УСТОЙЧИВОСТИ И ФЛУКТУАЦИЙ

Перевод с английского
канд. физ.-мат. наук Н. В. ВДОВИЧЕНКО
и канд. физ.-мат. наук В. А. ОНИЩУКА

Под редакцией
доктора хим. наук
Ю. А. ЧИЗМАДЖЕВА

1972 рік
МТ
3
24
94
80



Издательство

Москва

«Мир»

1973

Имя И. Пригожина — одного из создателей неравновесной термодинамики — хорошо известно советским читателям по ранее проведенным его работам. Данная книга, написанная в соавторстве с П. Гленсдорфом, — первая в мировой литературе монография, посвященная вопросам нелинейной термодинамики необратимых процессов. В нее входит изложение основ «классической» неравновесной термодинамики, вариационного метода для нелинейных задач и их приложение к вопросам гидродинамической устойчивости, химическим реакциям и биологии.

Книга предназначена для научных сотрудников, аспирантов и студентов — химико-физиков, гидродинамиков, теплофизиков и биофизиков.

Редакция литературы по химии

© Перевод на русский язык, «Мир», 1973.

Г 0254—077
041(01)—73

П. Гленсдорф, И. Пригожин

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТРУКТУРЫ, УСТОЙЧИВОСТИ И ФЛУКТУАЦИЙ

Редактор Т. Румянцева

Художник Е. Урусов
Технический редактор Г. Алюлина

Художественный редактор Н. Блинов

Сдано в набор 12/II 1973 г. Подписано к печати 2/VIII 1973 г. Бум. типогр. № 3 60 × 90^{1/16}
—8,75 бум. л. Печ. л. 17,5 Уч.-изд. л. 17,32 Изд. № 3/6725 Цена 1 р. 89 к. Зак. 566

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2 имени Евгении
Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли
г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателя книга П. Гленсдорфа и И. Пригожина является первой в мировой литературе монографией по термодинамике необратимых процессов, протекающих вдали от равновесия. Ее авторы хорошо известны в научном мире. Профессор И. Пригожин — один из основоположников термодинамики необратимых процессов. С его именем связывают обычно принцип минимума производства энтропии. На русский язык переведен ряд книг этого автора по термодинамике и статистической физике.

Настоящая монография П. Гленсдорфа и И. Пригожина, основанная на оригинальных работах авторов и их школы, представляет особый интерес. Авторы пытались обобщить термодинамические методы на область действия нелинейных феноменологических законов. Главные вопросы, которые служат предметом исследования, можно сформулировать следующим образом. Какова термодинамическая основа различных явлений неустойчивости, будь то переход от ламинарного к турбулентному течению или появление аутоколебательных режимов протекания химических реакций? И если открытая система находится в условиях, далеких от равновесия, за пределами устойчивости термодинамической ветви, то может ли в ней возникнуть «структура» в обобщенном смысле этого слова, т. е. временное или пространственное упорядочивание?

Как показано в монографии, принцип минимума производства энтропии не справедлив вдали от равновесия. Более того, вообще не существует термодинамического потенциала, экстремальность которого определяла бы поведение системы в нелинейной области. Авторы вводят так называемый локальный потенциал, который входит в универсальный критерий эволюции и в известной мере играет роль классического термодинамического потенциала.

Линейная термодинамика описывала равновесные структуры, возникающие в результате обратимых процессов. Обобщенная термодинамика, развиваемая авторами, вводит в рассмотрение «диссилативные структуры», которые поддерживаются потоками энергии и вещества от внешней среды. Факт существования упорядоченных состояний за пределом устойчивости не является новым. Например, теория термической неустойчивости горизонтального слоя жидкости, как известно, приводит к так называемым ячейкам Бенара, которые могут служить прекрасной иллюстрацией пространственной диссилативной структуры. В литературе описаны многочисленные периодические диссилативные процессы при

протекании химических, электро- и биохимических реакций, которые являются примером временного упорядочивания. В данной монографии множество разнородных частных случаев проанализировано с единой точки зрения. Такой подход позволяет глубже понять природу явлений неустойчивости в неравновесных условиях.

Возможности обобщенного термодинамического описания в известной мере ограничены. Оставаясь в рамках термодинамической теории, нельзя предсказать, какая из возможных ситуаций реализуется за пределом устойчивости, например возникнет ли периодический процесс или набор устойчивых стационарных состояний. Развиваемый в книге математический аппарат не позволяет вычислить фазовую траекторию конкретной химической системы или параметры предельного цикла; для этого необходимы динамические уравнения. Однако такой недостаток не умаляет познавательной ценности универсальных термодинамических методов.

Исследования П. Глендорфа и И. Пригожина позволяют по новому взглянуть на вопрос о соотношении между вторым законом термодинамики и биологическим эволюционным законом, которые при поверхностном рассмотрении кажутся взаимоисключающими. Теория деградации, каковой является классическая термодинамика, не может описать феномен жизни. Для этого нужна новая термодинамическая теория, содержащая возможность создания структуры в неравновесных условиях. Поэтому молекулярная теория эволюции М. Эйгена основывается именно на идеях нелинейной термодинамики П. Глендорфа и И. Пригожина.

Книге предпослано очень обстоятельное введение, которое может служить прекрасным путеводителем в процессе чтения. Это делает излишним повторный комментарий в предисловии. Хорошо бы только заметить, что главы достаточно неоднородны по содержанию. Наряду с образцами строгости (гл. 5—7, 9—13) или разделами, посвященными устоявшимся вопросам линейной термодинамики необратимых процессов, читатель найдет немало других (гл. 14—16), носящих, скорее, характер эскиза будущей теории. Это относится в первую очередь к разделу о возбудимых мембранных и о пространственной диссипативной структуре в диффузионно-химических системах.

Книга П. Глендорфа и И. Пригожина, опубликованная уже на французском и английских языках, встречена в научном мире с очень большим интересом. Можно с уверенностью рекомендовать эту увлекательную книгу и советскому читателю. Разнообразие обсуждаемых примеров, глубина высказанных авторами идей и оригинальность математического аппарата делают ее интересной не только для специалистов — физиков, химиков, биологов, но и для широкого круга читателей, которые хотели бы понять, что такое жизнь с точки зрения термодинамики.

Ю. Чизмаджев

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что для полного описания механической системы необходимо знать координаты и импульсы ее молекул или их волновые функции. Однако применение такого описания к системам, представляющим интерес в химической физике, гидродинамике или биологии, связано с большими практическими и принципиальными трудностями; даже если бы мы могли использовать достаточно мощную вычислительную машину для изучения динамики, скажем, 10^{23} молекул, знание их координат и скоростей не представляло бы никакого интереса, так как мы никогда не смогли бы воспроизвести эксперимент с тем же самым начальным состоянием.

Важность термодинамических и гидродинамических методов как раз и заключается в том, что они дают нам «упрощенное описание» или «упрощенный язык», для описания макроскопических систем. Во многих случаях, представляющих интерес, такого упрощенного описания оказывается вполне достаточно. Например, для определения изменения температуры в некотором куске металла достаточно решить уравнение Фурье с соответствующими начальными и граничными условиями. Так как температура в каждой точке — результат усреднения по большому числу молекул, согласие между результатом решения уравнения Фурье и экспериментом означает, что более детальное описание в терминах механических величин излишне. Анализ взаимосвязи между механическим и макроскопическим описанием не является целью данной книги. Такой анализ может быть проведен только с помощью статистической механики системы многих частиц. Мы же будем иметь дело исключительно с макроскопическими методами.

Как далеко можно продвинуться, используя эти методы? Какой класс явлений может быть исследован с их помощью? Вот некоторые из рассматриваемых в книге проблем.

Хорошо известно, что, после того как был сформулирован второй закон, классическая термодинамика по существу занимается изучением равновесных состояний [168]. За последние 20 лет наблюдалось бурное развитие термодинамики необратимых процессов, благодаря которой стало возможным приложение макроскопических методов к неравновесным системам (краткую историю вопроса можно найти в работе [141]). Однако все эти методы

фактически ограничивались областью явлений, близких к равновесным, для которой термодинамические силы (такие, как градиент температуры, химическое средство и т. д.) и термодинамические потоки (такие, как поток тепла, скорости химических реакций и т. д.) связаны линейными соотношениями.

Как соотношения взаимности Онзагера [132], так и теорема о минимуме производства энтропии*) (entropy production) [140] относятся именно к *линейной неравновесной термодинамике*. В настоящее время этот раздел термодинамики необратимых процессов является классическим и подробно освещается во многих монографиях (наиболее полно в книге де Гроота и Мазура [36]).

Есть ли необходимость двигаться дальше? Приведем несколько примеров, показывающих, что распространение термодинамики в нелинейную область действительно представляет интерес. Рассмотрим сначала случай химических реакций. Хорошо известно, что если скорость реакции настолько мала, что максвелловское равновесное распределение каждого компонента практически не нарушается, то допустимо макроскопическое описание в терминах средних концентраций (более подробно см., например, работу [152]); получаемые при этом соотношения между скоростями реакций и их средством, вообще говоря, *нелинейны*.

Другая важная область исследования, где с успехом применялись макроскопические методы, — *гидродинамика*. Особый интерес для нас представляет теория гидродинамической устойчивости. Хорошо известно, что некоторые простые случаи течения (такие, как течение Пуазейля) реализуются только в определенных областях значений параметров; вне этих областей они становятся неустойчивыми.

В качестве простого примера можно рассмотреть термическую устойчивость горизонтальных слоев жидкости, нагреваемых снизу. Это так называемая задача Бенара [28], которая будет детально изучена в гл. 11 и 12. При некотором критическом значении безразмерного параметра, называемого числом Релея, состояние покоящейся жидкости становится неустойчивым и возникает ячеистая структура конвекции. Выше и ниже этого значения параметра жидкость можно описывать макроскопически. Термодинамическое рассмотрение должно играть важную роль в выяснении начала и природы неустойчивости.

Таким образом, основной вопрос, которым мы будем заниматься, заключается в следующем: можно ли обобщить методы термодинамики для исследования всего круга явлений, начиная

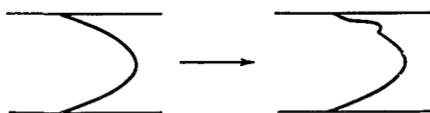
*) Иногда в переводах на русский язык используют термин «возникновение энтропии» (*де Гроот С. Р.*, Термодинамика необратимых процессов, под ред. проф. Лыкова А. В., ГИТЛ, М., 1956). Однако, следуя новым изданиям, например [36], мы будем пользоваться термином «производство энтропии». — *Прим. ред.*

с равновесия и кончая нелинейными эффектами и неустойчивостью?

Мы увидим, что это обобщение действительно возможно для целого класса явлений, при описании которых локальная энтропия может быть выражена через *те же самые независимые переменные*, что и для системы, находящейся в равновесии. Это есть ни что иное, как предположение о «локальном равновесии», применимость которого основана на утверждении, что благодаря столкновениям имеется тенденция к восстановлению термодинамического равновесия. Другими словами, функция распределения молекул по скоростям и относительным расстояниям в любой момент времени не может сильно отклоняться от своей равновесной формы (разд. 2.2). Это условие должно рассматриваться здесь как *достаточное* для приложения термодинамических методов. Вполне вероятно, что единый термодинамический подход мог бы быть оправдан при менее жестких ограничениях, однако мы не используем эту возможность.

Даже при таких ограничениях упомянутое выше обобщение приводит к принципиальному расширению области применимости макроскопических методов. Проблемы, исследованные совершенно разными методами, теперь могут быть рассмотрены единым образом, и ряд задач классической равновесной термодинамики в рамках более общего подхода получает естественное решение.

Любая теория, целью которой является описание новых упорядоченных состояний вдали от равновесных условий (как, например, за границей устойчивости термодинамической ветви), должна опираться на теорию флюктуаций. Чисто причинное описание больше не пригодно даже для систем с большим числом степеней свободы. В качестве иллюстрации рассмотрим типичную задачу из гидродинамики — устойчивость ламинарного потока жидкости. Предположим, что возникает малая флюктуация кинетической энергии δE_{kin} ; ей будет соответствовать небольшой «горб» в профиле скоростей, как показано ниже:



Флюктуация профиля скорости

Если δE_{kin} исчезает всюду при $t \rightarrow \infty$, течение устойчиво. Напротив, если δE_{kin} возрастает во времени, установится новый тип течения. Из классической гидродинамики известно, что это происходит, когда число Рейнольдса становится больше критического значения, соответствующего возникновению турбулентности.

Наше утверждение состоит в том, что новая «структура» всегда является результатом неустойчивости и возникает из флюктуаций.

Тогда как в обычных условиях флуктуация вызывает реакцию системы, которая возвращает ее в невозмущенное состояние, в точке образования новой структуры, напротив, флуктуации растут. Эта идея и лежит в основе классической теории устойчивости, основанной на анализе нормальных мод (см., например, работу [28]). При этом рассматриваются малые возмущения стационарного состояния, которые удовлетворяют линейным динамическим уравнениям. Временная зависимость каждого нормального колебания имеет вид $\exp \omega t$, где ω — вообще говоря, комплексная величина $\omega_r + i\omega_i$. Тогда условие устойчивости означает, что для каждой нормальной моды

$$\omega_r < 0. \quad (1)$$

Одна из наших основных задач состоит в том, чтобы установить, как связана теория устойчивости с термодинамикой необратимых процессов, и отсюда получать как можно больше информации, независимо от детального анализа нормальных мод. Ясно, что необходимо ввести каким-то образом в наше термодинамическое описание реакцию системы на флуктуации. Другими словами, мы должны построить *обобщенную термодинамику*, которая будет включать также макроскопическую теорию флуктуаций.

Следует отметить, что флуктуации могут иметь как внутреннее, так и внешнее происхождение; например, они могут быть результатом временного нарушения граничных условий. Однако в макроскопической системе с большим числом степеней свободы всегда существуют *спонтанные флуктуации*. Условие затухания флуктуаций становится условием устойчивости данного процесса.

Проблема реакции системы на спонтанные флуктуации тесно связана с известным принципом Ле Шателье — Брауна в классической термодинамике (или принципом «демпфирования»). Этот принцип гласит [143]:

«В любой системе, находящейся в химическом равновесии, при изменении одного из факторов, управляющих этим равновесием, возникают компенсирующие процессы, стремящиеся ослабить влияние этого изменения».

Для равновесного случая принцип демпфирования легко может быть доказан для интенсивных величин (давление, температура, мольные доли).

Возникает вопрос, что происходит, когда мы применяем этот принцип к неравновесным явлениям? Начало обсуждению таких проблем было положено доказательством следующей теоремы о минимуме производства энтропии [140]: когда стационарное состояние характеризуется минимумом производства энтропии, флуктуации убывают точно так же, как и при термодинамическом равновесии, и принцип демпфирования выполняется.

Само существование гидродинамической неустойчивости показывает, что это утверждение не выполняется для состояний, дале-

ких от равновесия. Таким образом, мы приходим к одному из основных вопросов макроскопической физики: *при каких условиях можно экстраполировать результаты, полученные равновесной или линейной неравновесной термодинамикой, на условия, далекие от равновесия?* Точнее, в чем состоит общность различных явлений неустойчивости; при каких условиях они могут возникнуть в чисто диссипативных системах и как организована система после такого перехода?

Классическая термодинамика решила проблему конкуренции между беспорядком и организацией для равновесных систем. Но что происходит вдали от равновесия? Можем ли мы найти там новый тип упорядоченности, новые структуры, устойчивые благодаря взаимодействию с внешней средой?

С макроскопической точки зрения необходимо различать два типа структур:

- 1) равновесные структуры;
- 2) диссипативные структуры.

Равновесные структуры могут образоваться и поддерживаться в ходе *обратимых* превращений, протекающих при незначительном отклонении от равновесия. Типичный пример равновесной структуры — кристалл. Диссипативные структуры имеют совершенно другую природу; они образуются и сохраняются благодаря обмену энергией и веществом с внешней средой в неравновесных условиях. Образование ячеистой структуры при возникновении свободной конвекции (гл. 11) — характерный пример диссипативной структуры. Мы можем рассматривать конвективную ячейку как *гигантскую флуктуацию*, стабилизированную потоками энергии и вещества, определяемыми граничными условиями. Такие диссипативные структуры при определенных условиях могут существовать и для открытых систем с протекающими в них химическими реакциями (гл. 7, 14—16).

Мысль о термодинамической теории, которая включала бы и макроскопическую теорию флуктуаций, вытекает из эйнштейновской теории флуктуаций. Обобщение теории Эйнштейна, которое применимо как к равновесному, так и к неравновесному макроскопическому изменению (гл. 8), показывает, что определяющей величиной является «кривизна» энтропии δ^2S . Для изолированных систем и малых флуктуаций эта величина равна *удвоенному* изменению энтропии, рассматриваемому Эйнштейном. Но важно отметить, что δ^2S сохраняет простой физический смысл и при более общих условиях.

Во всех явлениях макроскопической физики, для которых предположение о локальном равновесии остается справедливым, δ^2S или ее непосредственное обобщение, включающее инерциальные эффекты, есть отрицательно определенная квадратичная форма.

Выяснение условий, при которых затухают флуктуации, или (что то же самое) установление справедливости принципа демпфирования приводит к изучению временного изменения $\delta^2 S$. Ясно, что такой подход соответствует фундаментальным идеям теории устойчивости Ляпунова [102, 134].

Хорошо известно, что основой неравновесной термодинамики является уравнение баланса энтропии

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (2)$$

где

$$d_i S \geq 0. \quad (3)$$

Здесь $d_e S$ означает вклад окружающей среды (поток энтропии) и $d_i S$ — производство энтропии, вызванное неравновесными процессами внутри системы; член $d_i S$ можно выразить через скорости необратимых процессов и соответствующие силы.

Мы хотим теперь выйти за рамки уравнения (2) и установить *новое уравнение баланса для $\delta^2 S$* , дающее $d \delta^2 S$. Соответствующий источник, который мы назовем *производством избыточной энтропии* (excess entropy production), является фундаментальным для нашей теории. Всегда, когда его знак положителен, система устойчива. Вблизи равновесия это условие удовлетворяется тождественно; принцип Ле Шателье — Брауна также выполняется, и флуктуации затухают. Однако вдали от равновесия это совсем не так. В предельном состоянии, соответствующем переходу между устойчивостью и неустойчивостью, производство избыточной энтропии исчезает. Таким образом, физический смысл неустойчивости может быть изучен с большей общностью *).

Развиваемый здесь метод объединяет различные точки зрения: уравнения баланса (как в линейной неравновесной термодинамике), классическую термодинамическую теорию устойчивости, теорию устойчивости Ляпунова и обобщение флуктуационной формулы Эйнштейна. Это необходимо для единого описания макроскопической физики, включая и обратимые, и необратимые процессы, протекающие как вблизи, так и вдали от равновесия. Следует отметить, что еще Льюис [111] предложил объединить теорию флуктуаций и термодинамику. Однако он имел дело только с равновесными явлениями, где влияние флуктуаций пренебрежимо мало (за исключением критических явлений).

Прежде чем комментировать содержание монографии, мы хотели бы обратить внимание на другой важный результат нашего подхода. Мы выводим общее неравенство, справедливое для любого изменения состояния макроскопической системы при фиксированных граничных условиях; из-за высокой степени общности мы называем это неравенство «универсальный критерий эволю-

*.) До тех пор пока возмущенное и невозмущенное состояния могут быть описаны макроскопически.

ции» (гл. 9). Обычно этот критерий возникает в форме неполного дифференциала, а это означает, что не существует термодинамического потенциала, который может быть в классическом смысле связан с этим критерием. Однако он может быть использован для обобщения понятия «термодинамический потенциал» — это так называемый «локальный потенциал» (гл. 10). Главная особенность метода локального потенциала состоит в том, что каждая неизвестная функция (например, распределение температуры в нелинейной задаче теплопроводности) появляется дважды: один раз — как среднее значение и другой раз — как флюктуирующая величина. Это приводит к обобщению классической вариационной техники на несамосопряженные задачи. Локальный потенциал достигает минимума (в функциональном смысле), когда среднее значение совпадает с наиболее вероятным.

Приложения метода локального потенциала к задаче сходимости последовательных приближений описаны в гл. 10, а в гл. 12 приведены некоторые примеры его использования при решении задач устойчивости.

Чтобы достичь полноты изложения, в гл. 1—4 рассмотрен ряд важных результатов равновесной и линейной неравновесной термодинамики. Сюда включены законы сохранения, второй закон термодинамики, основные теоремы линейной неравновесной термодинамики (такие, как соотношения взаимности Онзагера, теорема о минимуме производства энтропии) и, наконец, классическая теория устойчивости Гиббса — Дюгема. Уровень изложения этих вопросов таков, что позволит читателю понять дальнейший материал, не обращаясь к другим источникам.

Гл. 5—7 посвящены обобщению классической термодинамической теории устойчивости на равновесные и неравновесные условия. Интересно отметить, что даже для равновесных условий область применимости классической теории была ограничена несколькими случаями, в которых существует минимум термодинамического потенциала (например, система данного объема и с заданной температурой). Однако во многих задачах определены именно *граничные условия*, а не значения некоторых термодинамических переменных *внутри* системы. Как правило, минимум термодинамического потенциала тогда не достигается, и поэтому мы должны развить новый подход к проблеме устойчивости (гл. 5), который мог бы быть затем применен и к неравновесным явлениям. Как уже отмечалось, основной результат этого подхода — введение так называемого производства избыточной энтропии. Знак этой величины непосредственно связан с устойчивостью неравновесного процесса по отношению к флюктуациям.

Обобщение теории флюктуаций Эйнштейна обсуждено в гл. 8. В макроскопической теории, рассматриваемой в этой монографии, флюктуации вводятся некоторым внешним образом для исследования устойчивости. Такой метод рассмотрения имеет некоторые

серьезные недостатки. Например, он не позволяет оценить временную задержку, с которой может происходить переход из одного устойчивого состояния в другое. Кроме того, «усредненные уравнения» типа уравнений химической кинетики в окрестности точки перехода, по-видимому, соответствуют только первому приближению, так как флуктуации, по всей вероятности, значительно пре-восходят свой нормальный уровень.

Все эти вопросы очень интересны, и мы активно работаем над решением некоторых из них. В ближайших публикациях мы на-деемся продвинуться несколько дальше тех предварительных ре-зультатов, которые изложены в гл. 8, 14—16.

Мы уже упоминали понятия «универсальный критерий эво-люции» и «локальный потенциал» — они рассматриваются в гл. 9—10.

Гл. 11—16 посвящены приложениям. Из множества проблем, к которым развиваемая теория может быть приложима, приведены только несколько примеров для иллюстраций некоторых характерных особенностей. В гл. 11 излагается теория термической не-устойчивости слоев жидкости (задача Бенара). Наш критерий термодинамической устойчивости приводит сразу к тем же вариа-ционным принципам для задачи Бенара, которые получены из анализа нормальных мод [28]. По нашему мнению, это соотве-ствие иллюстрирует степень единства между термодинамическим и гидродинамическим методами, достигнутую в нашем подходе.

В гл. 12 рассмотрены более сложные задачи устойчивости слоев жидкости, такие, как устойчивость ламинарного потока и взаимное влияние потока и температурных градиентов на устой-чивость. Эти примеры также являются хорошей иллюстрацией ис-пользования метода локального потенциала.

Совершенно отличный тип задач изучается в гл. 13, где рассмат-ривается устойчивость распространения волн с конечной ампли-тудой в идеальной жидкости. Интересно, что производство избыточной энтропии (точнее, его обобщение, включающее инерциальные эффекты) возникает как *знакоопределенная форма*. Следовательно, проблема устойчивости может быть решена безотносительно к свой-ствам предельного состояния. В книге приведены примеры движе-ния, зависящего от времени, которое может быть неустойчивым (волны сжатия). Таким образом, вполне допустимо, что решение макроскопических дифференциальных уравнений в частных произ-водных (распространение волн) вполне корректно, но не соотве-тствует никакому устойчивому физическому процессу.

Гл. 14—16 посвящены исследованию открытых химических си-стем. Нам кажется, что их изучение представляет особый интерес благодаря ряду неожиданных свойств и непосредственной связи ре-зультатов с биологическими проблемами. Вдали от равновесия в таких системах могут существовать колебания во времени около стационарного состояния. Могут также возникнуть или неустойчи-

вости или ряд стационарных состояний, каждое из которых устойчиво в некоторой области.

Задачи о колебаниях изучаются в гл. 14. Первые модели периодических химических реакций были предложены уже давно [115, 193], но только за последние годы было накоплено значительное количество данных по низкочастотным химическим колебаниям, особенно в области биохимических реакций.

Как подчеркивается в гл. 14, существуют два типа химических колебаний. Первый тип соответствует колебаниям на «термодинамической ветви»; этот случай реализуется в модели Лотка — Вольтерра. Точнее, эта модель соответствует пределу бесконечного химического сродства. Другой тип соответствует колебаниям за пределом устойчивости термодинамической ветви. Это приводит к понятию «пределный цикл», введенному в теоретическую механику Пуанкаре в 1892 г. Такие предельные циклы представляют большой интерес, поскольку они являются прекрасным примером временного упорядочения, порожденного необратимыми процессами.

Химические неустойчивости, приводящие к пространственной организации, изучаются в гл. 15. Особый интерес представляют «неустойчивости, нарушающие симметрию», потому что они приводят к спонтанной «самоорганизации» системы, с точки зрения как ее пространственного порядка, так и ее функций. Здесь мы имеем пример того, что мы называем диссилативными структурами, соответствующими низкому значению энтропии. Они могут возникать в системах, в которых для установления внутреннего микроскопического порядка может осуществляться обмен энергией и веществом с внешней средой.

Существование таких диссилативных структур уже подтверждено как путем машинных, так и лабораторных экспериментов [141, 72]. Вдали от равновесия химические реакции могут компенсировать влияние диффузии и приводить к возникновению упорядоченных структур на макроскопическом уровне. Это факт первостепенной важности, который, по-видимому, открывает новые перспективы в классической термодинамике. Более того, требования, необходимые для получения неустойчивости вдали от равновесия, вполне совместимы с механизмом некоторых важнейших биохимических реакций, ответственных за поддержание биологической активности [158].

Другой интересный момент состоит в том, что число стационарных состояний открытой системы может сильно возрастать вдали от равновесия (гл. 16). Такое расширение возможностей имеет важное значение в биологических приложениях. В качестве иллюстрации изучается модель возбуждения мембранны, предложенная Блюменталем, Шанже и Лефевером [10], в которой кооперативное поведение вместе с необратимыми процессами вдали от равновесия приводит к новому типу «диссилативного» фазового перехода.

Все эти результаты показывают, что диссипация действительно может быть источником упорядочения как во времени, так и в пространстве. Вполне вероятно, что такое рассмотрение сможет в конечном счете уменьшить разрыв, существующий на сегодняшний день между биологией и теоретической физикой. Вдали от равновесия и неустойчивости*) мы на самом деле имеем новое состояние вещества, порождаемое заданным потоком свободной энергии. При надлежат ли биологические процессы к этому состоянию? Это совершенно особая проблема, для решения которой потребуются новые идеи и дальнейшее изучение. Теперь несомненно одно, что важные биологические процессы протекают за пределом устойчивости термодинамической ветви, и, следовательно, не могут быть объяснены экстраполяцией от термодинамического равновесия.

Данная книга состоит из трех частей: первая (гл. 1—9) посвящена общей теории; вторая (гл. 10—13) — вариационной технике и гидродинамическим приложениям и, наконец, третья (гл. 14—17) — неустойчивости химических систем.

Читатели, интересующиеся в основном последней частью, в которой обсуждается возможное приложение к биологии, могут при чтении книги опустить вторую часть.

Французский философ Анри Бергсон [5] назвал второй закон термодинамики самым метафизическим из всех законов природы. Этот сомнительный «комплимент» можно отнести и к «обобщенной термодинамике», которую мы развиваем в этой книге.

Классическая термодинамика, в сущности, — теория «разрушения структуры». Производство энтропии можно даже рассматривать как меру «скорости» этого разрушения. Но классическую термодинамику необходимо каким-то образом дополнить отсутствующей в ней теорией «создания структуры».

Кроме производства энтропии в этом подходе введено производство избыточной энтропии, которое, по-видимому, должно характеризовать появление новых структур и их устойчивость. В случае химических реакций мы увидим, что устойчивость определяется совокупностью кинетических и термодинамических величин. Никакие утверждения не возможны без учета конкретной кинетики, поэтому следует рассмотреть специальные классы химических реакций (например, системы мономолекулярных реакций, кросс-катализические реакции). Как следствие возникает большое число возможностей, что существенно отличается от универсального характера утверждений классической термодинамики о системах, стремящихся к равновесию.

Такое многообразие возможностей оказывается совершенно необходимым для описания различных ситуаций вдали от равновесия. Поток энергии может упорядочивать системы и уменьшать их

*) Авторы имеют в виду состояния, лежащие далеко за пределом устойчивости термодинамической ветви. — Прим. ред.

энтропию (как в описанном выше случае неустойчивости, нарушающей симметрию); в других случаях он может *увеличивать* их энтропию. Он может также увеличивать производство энтропии добавлением нового механизма диссипации (как при неустойчивости Бенара) или же уменьшать его. В данной книге изучены примеры всех этих возможностей.

Важность теории устойчивости подчеркивалась в целом ряде исследований, относящихся к биологии, экономике и социологии. Например, у Вейсса [197]; «Рассматривая клетку как совокупность множества различных частей, можно обнаружить закономерность, которая проявляется в том, что поведение системы как целого (всей популяции) бесконечно менее изменчиво во времени, чем поведение ее частей». Это утверждение так же хорошо приложимо к клетке, как и к человеческому обществу. Несмотря на свойство устойчивости, изменение переменных может привести к новой форме организации. Во всех этих случаях мы имеем ситуации, которые соответствуют гораздо более неравновесным условиям, чем условия, изучаемые классической термодинамикой. Какой бы объект мы ни рассматривали, клетку или общество, каждый взаимодействует со своей средой, и обмен энергией и веществом является существенным элементом самого его существования.

Таким образом, подход, который мы развиваем в этой книге, сближает проблемы, принадлежащие широкому кругу дисциплин.

Хорошо известно, что наиболее детальный анализ «порядка», проведенный в физике, относится к равновесным случаям. Но мы должны распространить его на неравновесные явления. Согласно Вейссу [197], следует изучить «молекулярную экологию», т. е. проанализировать порядок с помощью динамики популяций и сравнить его с порядком в равновесных системах. Соотношение между этим порядком и случайностью совершенно отлично от равновесного случая. В ячеистой структуре, возникающей при термической неустойчивости, макроскопическое число молекул совершает упорядоченное движение за макроскопические времена. В равновесии это соответствовало бы вероятности, меньшей любой воображаемой.

Но даже временное поведение таких систем должно описываться по-новому. Мы уже указывали на связь между флуктуациями и неустойчивостью. Поэтому поведение системы должно содержать как детерминистический, так и статистический аспекты и, по крайней мере, с макроскопической точки зрения обладать некоторыми существенно непредсказываемыми свойствами.

Еще классическая термодинамика обогатила понятие времени, введя различие между обратимыми и необратимыми процессами. Теперь появляется еще один новый фактор — история последовательных неустойчивостей. Таким образом, эти системы приобретают «историческое» измерение. Их состояние больше не может описываться с помощью только значения переменных в данный момент, но необходимо, кроме того, знать последовательность неустойчивостей,

которые встречались в прошлом. Информация о развитии биологической системы содержится в ней самой. Не имеет ли эта информация хоть какого-то отношения к «историческому» измерению?

Эти вопросы будят воображение, и чувствуется, что мы находимся еще в самом начале. Все же, как мы увидим позднее, в этом направлении уже можно обсуждать некоторые примеры.

Одной из наиболее привлекательных сторон термодинамики всегда была ее универсальность, возможность сведения огромного множества явлений к нескольким основным идеям. Этой традиции мы пытались следовать и в данной книге.

*П. Гленсдорф
И. Пригожин*

ЧАСТЬ I. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

ГЛАВА

1

ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ И УРАВНЕНИЯ БАЛАНСА

1.1. Общий вид уравнения баланса

Рассмотрим систему объемом V , ограниченную поверхностью Ω , и исследуем временное поведение интеграла

$$I(t) = \int f dV, \quad (1.1)$$

где интегрирование проводится по объему системы V и поверхность Ω остается неподвижной. В обычно принятой терминологии $I(t)$ — величина *экстенсивная*, например масса или энергия системы; $f(x, y, z, t)$ — напротив, величина *интенсивная*, которая не зависит от системы в целом. Она соответствует объемной плотности I и может быть представлена вариационной производной

$$f \equiv \frac{\delta I}{\delta V}. \quad (1.2)$$

Мы будем различать два *механизма* изменения $I(t)$ во времени

$$\frac{\partial I}{\partial t} = P[I] + \Phi[I]. \quad (1.3)$$

Первый член в правой части этого уравнения соответствует *производству* величины I в единицу времени внутри объема V ; его можно записать через объемный интеграл *)

$$P[I] = \int \sigma[I] dV, \quad (1.4)$$

где $\sigma[I]$ означает *источник* в единицу времени на единицу объема.

Второй член в правой части уравнения (1.3) представляет *поток* величины I через ограничивающую поверхность Ω и может быть записан в виде поверхностного интеграла

$$\Phi[I] = \int j_n[I] d\Omega. \quad (1.5)$$

*) Для упрощения обозначений пределы определенного интеграла не указываются, когда они соответствуют или полному объему системы V , как в (1.1) и (1.4), или ограничивающей поверхности, как в (1.5).

Таким образом, вводится *плотность потока* $j[I]$, связанного с величиной I ; $j_n[I]$ — проекция этого вектора на внутреннюю нормаль к поверхности (рис. 1.1). Для простоты в дальнейшем изложении мы будем использовать вместо плотности потока термин «поток». Вообще говоря, источник и поток в (1.3) могут быть как положительными, так и отрицательными величинами.



Рис. 1.1.

Используя уравнения (1.4) и (1.5), получим так называемое *уравнение баланса*, соответствующее экстенсивной переменной I ,

$$\frac{\partial I}{\partial t} = \int \sigma[I] dV + \int j_n[I] d\Omega. \quad (1.6)$$

Таким образом, изменение I во времени может быть представлено двумя членами, из которых один является объемным, а другой — поверхностным интегралом. Для векторной экстенсивной переменной $I(t)$, например импульса системы, уравнение баланса может быть записано в том же виде (1.6) для каждой из компонент I_x, I_y, I_z в отдельности.

Иногда бывает полезно записать уравнение баланса [(1.3) или (1.6)] символически следующим образом:

$$dI = d_I I + d_e I, \quad (1.7)$$

где $d_I I$ соответствует источнику, а $d_e I$ — потоку. Можно записать также

$$dI = dI + (-d_e I). \quad (1.8)$$

Из последней записи видно, что источник $d_I I$ определяет с одной стороны изменение во времени величины I , а с другой — поток от системы к внешней среде $(-d_e I)$. При этом следует подчеркнуть, что только dI является полным дифференциалом переменных состояния.

Равенство (1.6) должно быть справедливо всюду в объеме V , поэтому из формулы Грина непосредственно следует уравнение баланса в *локальной форме* *)

$$\frac{\partial I}{\partial t} = \sigma[I] - \operatorname{div} j[I]. \quad (1.9)$$

Такая формулировка удобна тем, что все законы сохранения выражаются единым образом — источник, соответствующий сохраняющейся величине, в уравнении исчезает. Например, если I обозначает полную массу системы $I = M$, а f — плотность массы ρ

*) Здесь использовано стандартное обозначение:

$$\operatorname{div} j = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}.$$

[см. (1.2)], $f = \rho$, то закон сохранения массы выражается соотношением

$$\sigma[M] = 0. \quad (1.10)$$

Изменение плотности ρ во времени с точностью до знака равно дивергенции потока массы; более того, поток массы имеет вид

$$j[M] = \rho v, \quad (1.11)$$

где v — скорость переноса вещества. Из уравнений (1.10) и (1.11) вытекает классическое уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho v = 0. \quad (1.12)$$

Сохранение полной энергии U (первое начало термодинамики) и полного импульса Q (в отсутствие внешних сил) может быть выражено аналогично

$$\sigma[U] = 0, \quad \sigma[Q] = 0. \quad (1.13)$$

Как будет показано в гл. 2, источник энтропии играет особую роль, так как второй принцип термодинамики постулирует следующее неравенство:

$$\sigma[S] \geq 0. \quad (1.14)$$

Это означает, что энтропия не сохраняется, а возрастает благодаря необратимым процессам, которые включены в источник, и только для обратимых процессов ее изменение полностью зависит от обмена с внешней средой.

Вернемся к плотности потока $j[I]$ в уравнении баланса (1.9). Вообще говоря, существует не только конвективный поток типа (1.11), но и кондуктивный поток j_{cond} , возникающий даже в покоящейся системе. Следовательно,

$$j = j_{\text{cond}} + j_{\text{conv}} = j_{\text{cond}} + fv. \quad (1.15)$$

Например, тепловой поток W является кондуктивным потоком внутренней энергии (ср. с разд. 1.4) (ниже будут рассмотрены другие примеры).

Во многих случаях полезно ввести так называемую *субстанциональную*, или *гидродинамическую*, производную

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_i v_i \frac{\partial}{\partial x_i}. \quad (1.16)$$

Тогда для любой интенсивной переменной $\varphi(x, y, z, t) \equiv \varphi(x_1, x_2, x_3, t)$ уравнение непрерывности может быть записано в виде

$$\rho \frac{d\varphi}{dt} = \rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \sum_i \rho v_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} = \frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i \varphi). \quad (1.17)$$

Применим этот формализм к наиболее важным величинам, характеризующим сплошную среду. Для этого воспользуемся методом, предложенным одним из авторов [141] несколько лет назад, но при этом ограничимся минимумом деталей, поскольку дополнительную информацию можно найти в других книгах (например, [36]).

1.2. Сохранение массы

Рассмотрим сплошную среду, состоящую из n компонент $\gamma (\gamma = 1, 2, \dots, n)$. Макроскопическую скорость компоненты γ обозначим v_γ . Массовая концентрация N_γ и парциальная плотность ρ_γ компоненты γ определяются соотношениями (1.2)

$$N_\gamma = \frac{\delta m_\gamma}{\delta m}, \quad \sum_\gamma N_\gamma = 1; \quad (1.18)$$

$$\rho_\gamma = \rho N_\gamma, \quad \sum_\gamma \rho_\gamma = \rho. \quad (1.19)$$

Скорость центра масс (которую мы будем также называть барицентрической скоростью) и диффузионный поток Δ_γ компоненты γ определяются равенствами

$$\rho v = \sum_\gamma \rho_\gamma v_\gamma, \quad (1.20)$$

$$\Delta_\gamma = v_\gamma - v. \quad (1.21)$$

Из (1.19) и (1.20) следует тождество

$$\sum_\gamma \rho_\gamma \Delta_\gamma = 0. \quad (1.22)$$

Поток $j[M_\gamma] = \rho_\gamma v_\gamma$ в уравнении баланса (1.9) для компоненты γ может быть, таким образом, расчленен на кондуктивный (здесь диффузионный) $\rho_\gamma \Delta_\gamma$ и конвективный $\rho_\gamma v$ потоки. Далее, если компонента γ участвует в каких-то химических реакциях, необходимо ввести источник. Запишем стехиометрическое уравнение для химической реакции

$$0 = \sum_\gamma v_\gamma M_\gamma. \quad (1.23)$$

Коэффициент v_γ соответствует компоненте γ с молярной массой M_γ ; он положителен, если компонента производится в химической реакции, отрицателен в противоположном случае и равен нулю, если γ не принимает участия в реакции.

Число молей, преобразующихся в реакции в единицу времени на единицу объема, дает нам источник

$$\sigma [M_\gamma] = v_\gamma M_\gamma w, \quad (1.24)$$

где ω — скорость химической реакции *). Конечно, если компонента γ участвует в r различных химических реакциях, то источник (1.24) приобретает вид

$$\sigma[M_\gamma] = \sum_{\rho} v_{\gamma\rho} M_\gamma \omega_\rho \quad (\rho = 1, 2, \dots, r), \quad (1.25)$$

а уравнение баланса (1.9) записывается в форме:

$$\sum_{\rho} v_{\gamma\rho} M_\gamma \omega_\rho = \frac{\partial \rho_\gamma}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho_\gamma \Delta_{\gamma i} + \rho_\gamma v_i). \quad (1.26)$$

Суммируя уравнения для всех компонент $\gamma = 1, 2, \dots, n$, получим закон сохранения полной массы (1.10). Действительно, из (1.23)

$$\sum_{\gamma} \sum_{\rho} v_{\gamma\rho} M_\gamma \omega_\rho = \sum_{\rho} \omega_\rho \left(\sum_{\gamma} v_{\gamma\rho} M_\gamma \right) = 0 = \sigma[M].$$

Для упрощения обозначений мы будем использовать повторяющийся нижний индекс « j » для суммирования по всем пространственным координатам x, y, z , нижний индекс « j » — для частной производной $\partial/\partial x_j$ по соответствующей координате x_j и символ ∂_t — для производной по времени $\partial/\partial t$. В этих обозначениях уравнения баланса (1.12) и (1.26) очень компактны

$$0 = \partial_t \rho + (\rho v_j)_{,j} \quad (1.27)$$

и

$$\sum_{\rho} v_{\gamma\rho} M_\gamma \omega_\rho = \partial_t \rho_\gamma + [\rho_\gamma \Delta_{\gamma j} + \rho_\gamma v_j]_{,j}. \quad (1.28)$$

1.3. Сохранение импульса и уравнения движения

Используя обозначения, приведенные выше, уравнения движения сплошной среды можно записать (см., например, [100]) в следующем виде:

$$\rho \frac{dv_i}{dt} = \rho F_i - (P_{ij})_{,j}, \quad (1.29)$$

где производная dv_i/dt компоненты скорости взята в соответствии с определением (1.16); F_i — i -ая компонента внешней силы на единицу массы и P_{ij} — компонента тензора давления. Из (1.16) следует, что уравнение (1.29) *нелинейно* по скоростям, что является характерной особенностью гидродинамики. В линейной гидродинамике в принципе нельзя наблюдать переход от ламинарного течения к турбулентному, так как изучение гидродинамической неустойчивости основано на нелинейности.

*) В формуле (1.24) скорость реакции выражается обычно в молях в единицу времени на единицу объема. Чтобы исключить множитель M_γ , можно вместо ω ввести скорость производства массы.

Уравнение (1.29) можно рассматривать как постулат, на котором основана классическая механика сплошных сред. Физический смысл этого уравнения станет гораздо яснее, если его записать в виде уравнения баланса. Подставляя (1.17) в (1.29), получим

$$\partial_t \rho v_i = \rho F_i - [P_{ij} + \rho v_i v_j]_j. \quad (1.30)$$

Сравнение этого уравнения с общим уравнением баланса (1.9) дает для источника, соответствующего i -й компоненте полного импульса Q , выражение

$$\sigma [Q_i] = \rho F_i, \quad (1.31)$$

которого и следовало ожидать. Отсюда следует, что полный импульс сохраняется в отсутствие внешних сил.

С другой стороны, поток импульса содержит как конвективный (ρv_i) v , так и кондуктивный член, соответствующий тензору давления. Тензор давления равен полному потоку импульса, вычисленному в системе центра масс. Это вполне согласуется с микроскопической интерпретацией тензора давления [79, 119, 141].

Принятые обозначения и разделение на источник и поток несколько отличаются от определений, которые используются в теории сплошных сред. Однако сохраняющиеся величины, введенные нами, вполне согласуются с микроскопическими свойствами столкновительных инвариантов, рассматриваемых в кинетической теории газов [30].

Чтобы избежать разночтения, проиллюстрируем это различие для случая сохранения полного импульса. В классической гидродинамике сохраняющийся импульс часто определяется как импульс, который не изменяется вдоль макроскопической траектории [уравнение (1.16)], т. е.

$$\frac{d\mathbf{Q}}{dt} = 0.$$

Очевидно, это противоречит свойствам сохранения, связанным с исчезновением источника во втором соотношении (1.13) [см. (1.31)].

Как правило, тензор P_{ij} можно разложить на упругую p_{ij}^e и диссипативную (вызванную, например, вязкостью) части:

$$P_{ij} = p_{ij}^e + p_{ij}. \quad (1.32)$$

Для жидкости упругий тензор сводится к скалярному гидростатическому давлению p , и уравнение (1.32) упрощается:

$$P_{ij} = p\delta_{ij} + p_{ij}; \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \quad (1.33)$$

Поэтому мы ограничимся случаем симметричного тензора давления ($P_{ij} = P_{ji}$). При термодинамическом равновесии вклад в (1.32) дает только упругий член p_{ij}^e .

Отметим также, что для системы из нескольких компонент, на каждую из которых действует сила F_γ , полная сила в уравнении (1.29) определяется следующим соотношением:

$$\rho F = \sum_\gamma \rho_\gamma F_\gamma. \quad (1.34)$$

Теперь рассмотрим уравнение баланса для энергии.

1.4. Сохранение энергии

Полная энергия системы U , вообще говоря, включает кинетическую (макроскопическую) энергию E_{kin} , потенциальную энергию Ω_γ , соответствующую внешним силам F_γ , и внутреннюю энергию E . Таким образом,

$$U = E_{\text{kin}} + \sum_\gamma \Omega_\gamma + E, \quad (1.35)$$

где Ω_γ — потенциальная энергия компоненты γ , на которую действует сила F_γ .

Для того чтобы вывести уравнение баланса кинетической энергии в системе центра масс, умножим обе части уравнения (1.29) на v_i и подставим в него (1.17):

$$\rho F_i v_i + P_{ij} v_{i,j} = \partial_i \frac{\rho v^2}{2} + \left[P_{ij} v_i + \rho \frac{v^2}{2} v_j \right]_j. \quad (1.36)$$

Как и раньше, повторяющиеся нижние индексы « i » и « j » означают суммирование, а $v_{i,j}$ — производную $\frac{\partial v_i}{\partial x_j}$.

Источник кинетической энергии дается выражением

$$\sigma [E_{\text{kin}}] = \rho F_i v_i + P_{ij} v_{i,j}. \quad (1.37)$$

Оно содержит два члена: один относится к работе внешних сил в единицу времени на единицу объема, другой связан с тензором давления.

Источник потенциальной энергии Ω_γ соответствует работе в единицу времени на единицу объема, совершающей силой F_γ , которая действует на компоненту γ в направлении скорости v_γ

$$\sigma [\Omega_\gamma] = -\rho_\gamma F_\gamma v_\gamma i. \quad (1.38)$$

Член, описывающий поток, соответствует конвективному переносу потенциальной энергии в том же направлении. Следовательно, обозначая через ω_γ потенциальную энергию единицы массы компоненты γ , можно записать уравнение баланса для Ω_γ

$$-\rho_\gamma F_\gamma v_\gamma i = \partial_i \rho_\gamma \omega_\gamma + [\rho_\gamma \omega_\gamma v_\gamma i]_i. \quad (1.39)$$

Здесь предполагается, что потенциальная энергия связана с движущейся массой. Чтобы учесть другие виды изменения энергии,

например излучение, необходимо ввести в уравнение баланса (1.13) дополнительный кондуктивный поток (вектор Пойнтинга электромагнитного поля), но в данной книге такие вопросы рассматриваются не будут.

Запишем теперь уравнение баланса для внутренней энергии. Источник внутренней энергии должен быть выбран таким образом, чтобы выполнялся закон сохранения полной энергии (1.13). Таким образом, получаем уравнение

$$\sigma [E] = -\sigma [E_{\text{kin}}] - \sum_{\gamma} \sigma [\Omega_{\gamma}] = \sum_{\gamma} F_{\gamma i} \rho_{\gamma} \Delta_{\gamma i} - P_{ij} v_{i'j}. \quad (1.40)$$

Работа диффузионных потоков против внешних сил трансформируется во внутреннюю энергию.

Как и прежде, поток внутренней энергии можно разделить на конвективный $\rho e v$ и кондуктивный. Как раз кондуктивный поток и является по определению тепловым потоком \mathbf{W} , следовательно,

$$\mathbf{j}[E] = \rho e v + \mathbf{W}, \quad (1.41)$$

где e — плотность энергии на единицу массы.

Это определение вполне согласуется с микроскопическим определением теплового потока. Для $\mathbf{j}[E]$ можно ввести другую эквивалентную форму [36, 141], но здесь она не будет использована.

Из (1.40) и (1.41) получим уравнение баланса для внутренней энергии в виде

$$\sum_{\gamma} F_{\gamma i} \rho_{\gamma} \Delta_{\gamma i} - P_{ij} v_{i'j} = \partial_t (\rho e) + [\dot{W}_i + \rho e v_i]_j. \quad (1.42)$$

Во многих задачах внешняя сила одинакова для всех компонент γ , как, например, в случае гравитационного поля, когда

$$\mathbf{F}_{\gamma} = \mathbf{F} = \mathbf{g}. \quad (1.43)$$

Тогда первый член в (1.42) исчезает, как следует из (1.22), и уравнение баланса (1.42) становится таким же, как и для однокомпонентной жидкости. Если еще заменить P_{ij} равновесным давлением p [см. (1.33)], то получим

$$-p v_{i'j} = \partial_t (\rho e) + [\dot{W}_i + \rho e v_i]_j, \quad (1.44)$$

или, используя (1.16) и (1.17),

$$-p \frac{dv}{dt} = \frac{de}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{W}, \quad (1.45)$$

где $v = \rho^{-1}$.

Предполагая далее, что давление однородно, и интегрируя по всей системе, получим

$$dQ = dE + p dV, \quad (1.46)$$

где dQ — количество тепла, получаемое системой за время dt . Выражение (1.46) соответствует обычной формулировке *первого начала термодинамики*, которое приводится во всех учебных пособиях.

И, наконец, рассмотрим уравнение баланса для полной энергии U . Суммируя (1.36), (1.39) и (1.42), получим

$$0 = \partial_t \left[\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho e + \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \omega_{\gamma} \right] + \\ + \left[W_I + P_{I/I} v_I + \left(\frac{1}{2} v^2 + e \right) \rho v_I + \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} v_{\gamma/I} \omega_{\gamma} \right]. \quad (1.47)$$

Это соотношение выражает закон сохранения полной энергии в локальной форме. Как и раньше, если силы, действующие на единицу массы, одинаковы для всех компонент γ [например, (1.43)], то уравнение баланса (1.47) можно упростить:

$$0 = \partial_t \left[\rho \left(\frac{1}{2} v^2 + e + \omega \right) \right] + \left[W_I + P_{I/I} v_I + \left(\frac{1}{2} v^2 + e + \omega \right) \rho v_I \right], \quad (1.48)$$

и оно будет совпадать с уравнением для одной компоненты.

Уравнения баланса для массы, импульса и энергии, выведенные в этой главе, неоднократно будут использованы в дальнейшем изложении. В гл. 2 с их помощью будут получены точные выражения для потока и производства энтропии, которые входят в уравнение баланса энтропии. В гл. 7 они играют существенную роль при выяснении условий устойчивости равновесных и неравновесных процессов. Наконец, в гл. 9 и 10 эти уравнения понадобятся для формулировки критерия эволюции и введения понятия локального потенциала.

ГЛАВА

2

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И УРАВНЕНИЕ БАЛАНСА ЭНТРОПИИ

2.1. Второе начало термодинамики

Сформулируем второе начало термодинамики феноменологически. Для этого постулируем существование функции состояния S , называемой энтропией, которая обладает следующими свойствами.

1. Энтропия является экстенсивной величиной. Если система состоит из нескольких частей, полная энтропия равна сумме энтропий этих частей. Изменение энтропии dS , следовательно, распадается на производство энтропии dS , вызываемое изменениями

внутри системы, и поток энтропии d_eS , возникающий за счет взаимодействия с внешней средой. Поэтому в соответствии с общим соотношением (1.7) имеем

$$dS = d_iS + d_eS. \quad (2.1)$$

2. Производство энтропии d_iS , связанное с изменениями внутри системы, всегда неотрицательно

$$d_iS \geq 0. \quad (2.2)$$

Понятие «энтропия» вводится специально для того, чтобы ясно различать два типа процессов: обратимые и необратимые. Производство энтропии d_iS исчезает, когда в системе протекают только обратимые процессы, и всегда положительно во всех остальных случаях. Следовательно,

$$d_iS = 0 \quad (\text{для обратимых процессов}) \quad (2.3)$$

к

$$d_iS > 0 \quad (\text{для необратимых процессов}) \quad (2.4)$$

В данной главе (для полноты изложения) будут даны точные выражения для потока d_eS и производства d_iS энтропии и выведены основные термодинамические соотношения, связанные с формулой Гиббса. Большинство этих соотношений хорошо известно; они приведены во многих учебных пособиях (например, [64, 143]). Здесь более подробно будут изучены вторые дифференциалы энтропии, так как эти величины имеют большое значение в общей теории устойчивости, развитой в последующих главах.

Для изолированной системы поток энтропии по определению равен нулю, и в этом случае уравнения (2.1) и (2.2) сводятся к классической формулировке второго начала

$$dS \geq 0 \quad (\text{для изолированной системы}). \quad (2.5)$$

Это неравенство утверждает, что энтропия *изолированной* системы никогда не убывает. В согласии с определением (1.4) для производства энтропии в единицу времени можно записать

$$\frac{d_iS}{dt} = P[S] = \int \sigma[S] dV \geq 0, \quad (2.6)$$

где $\sigma[S]$ — источник энтропии, который есть ни что иное, как производство энтропии на единицу объема в единицу времени. Это неравенство должно быть справедливым для любого макроскопического объема V , поэтому из (2.6) следует, что

$$\sigma[S] \geq 0. \quad (2.7)$$

Аналогично для потока энтропии имеем [из (1.5)]

$$\frac{d_eS}{dt} = \Phi[S] = \int \mathcal{P}_n d\Omega, \quad (2.8)$$

где \mathcal{S}_n — компонента потока энтропии по внутренней нормали к ограничивающей поверхности Ω .

Интересующие нас системы могут быть как *открытыми*, так и *замкнутыми*. Замкнутая система может обмениваться с внешней средой энергией, но не веществом. Наиболее простой пример — замкнутая система с постоянной температурой T (T — абсолютная температура). Классическая термодинамика основана на определении

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{обратимый процесс}).$$

В наших обозначениях это соотношение имеет вид

$$d_e S = \frac{dQ}{T}. \quad (2.9)$$

Поток энтропии определяется как поток тепла, деленный на T .

Если в системе не происходит никаких необратимых процессов, то из (2.1) и (2.3) следует, что

$$dS = d_e S = \frac{dQ}{T}. \quad (2.10)$$

Однако при протекании необратимых процессов, таких, как химические реакции, производство энтропии уже не исчезает, и мы приходим, согласно уравнениям (2.1) и (2.9), к классическому неравенству Карно — Клаузиуса:

$$d_l S = dS - \frac{dQ}{T} \geqslant 0. \quad (2.11)$$

Перейдем к рассмотрению более общего случая.

2.2. Локальное равновесие

Вообще говоря, расчет производства энтропии и потока энтропии можно провести только с помощью методов неравновесной статистической механики или кинетической теории газов. Даже само определение энтропии неравновесного состояния выходит за рамки макроскопической термодинамики. Однако в данной книге будут рассматриваться только такие случаи, для которых макроскопический расчет производства энтропии и потока энтропии все же можно сделать. Это те случаи, когда в каждом малом элементе объема среды существует состояние *локального равновесия*, для которого локальная энтропия s является той же функцией локальных макроскопических переменных, что и для равновесной системы. Предположение о локальном равновесии не противоречит тому факту, что система в целом неравновесна. Например, расширение газа в трубке представляет собой неравновесный процесс. Однако в каждой точке соотношение между температурой, давлением и плотностью выражается тем же законом

$pv = RT$, что и при равновесии. Энтропия также определяется формулой Гиббса. Другими словами, локальное состояние полностью описывается уравнением состояния, не зависящим от градиентов. Такое положение встречается во многих задачах макроскопической физики. К ситуациям, рассматриваемым иногда в реологии, где уравнение состояния включает градиенты, эта теория не применима.

Подчеркнем с самого начала, что предположение о локальном равновесии означает, что диссипативные процессы настолько значительны, что исключаются большие отклонения от статистического равновесия. Во многих случаях механизм диссипации, возвращающий систему в равновесное состояние, можно описать просто с помощью процессов «столкновения». Следовательно, необходимо достаточное число столкновений, чтобы компенсировать влияние приложенных градиентов или химического сродства. Все это справедливо для газов средней плотности и тем более для жидкостей и твердых тел, а также для идеальных жидкостей (гл. 13).

Таким образом, предположение о локальном равновесии можно ввести для процессов переноса, описываемых линейными законами, таких, как, например, закон Фурье для теплопроводности, или для не слишком быстрых химических реакций.

Наоборот, предположение о локальном равновесии совершенно несправедливо для сильно разреженных газов, когда столкновения становятся слишком редкими, или для взаимодействующих фермионов при очень низких температурах, когда диссипативные процессы становятся незначительными. Непрерывное гидродинамическое описание в этих случаях невозможно, и они полностью исключены из нашего рассмотрения.

Возможно, что некоторое обобщение термодинамики, не включающее понятия о локальном равновесии, окажется в будущем интересным [180], но в этой книге будут изучены следствия простого предположения о локальном равновесии [129].

В качестве термодинамических переменных, описывающих состояние малого элемента системы, можно выбрать плотность энергии e на единицу массы, удельный объем $v = \rho^{-1}$ (или давление p) и массовые концентрации N_γ , определенные в (1.18).

Предположение о локальном равновесии выражается тогда уравнением

$$s = s(e, v, N_\gamma) \quad (2.12)$$

и соотношениями равновесной теории

$$\left(\frac{\partial s}{\partial e}\right)_{v, N_\gamma} = T^{-1}; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{e, N_\gamma} = pT^{-1}; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial N_\gamma}\right)_{e, v, (N_\gamma)} = -\mu_\gamma T^{-1}. \quad (2.13)$$

Переменные T , p и химический потенциал μ_γ (на единицу массы) взяты при локальном равновесии и, следовательно, имеют тот же смысл, что и в равновесной термодинамике. В последнем

соотношении (2.13) индекс N_γ означает, что все массовые концентрации, кроме γ , остаются постоянными. Условие $\sum_\gamma N_\gamma = 1$ (1.18) между массовыми концентрациями рассматривается как дополнительное условие на термодинамические переменные e, v, N_γ . Соотношения (2.12) и (2.13) приводят к формуле Гиббса для полного дифференциала δs энтропии s на единицу массы:

$$T \delta s = \delta e + p \delta v - \sum_\gamma \mu_\gamma \delta N_\gamma. \quad (2.14)$$

Это основное соотношение, которым мы будем пользоваться для вывода уравнения баланса энтропии.

2.3. Уравнение баланса энтропии

Для вывода уравнения баланса энтропии подставим в формулу Гиббса (2.14) уравнения баланса массы и внутренней энергии, полученные в гл. 1 (см. также работы [36, 141] и другие книги по неравновесной термодинамике). Запишем сначала (2.14) вдоль траектории движения центра масс

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{de}{dt} + p \frac{dv}{dt} - \sum_\gamma \mu_\gamma \frac{dN_\gamma}{dt}. \quad (2.15)$$

Затем умножим обе части этого равенства на плотность ρ и воспользуемся соотношениями (1.17) и (1.19). В результате получим

$$\begin{aligned} T \partial_t (\rho s) + T (\rho s v_{,t})_{,t} &= \\ &= \partial_t (\rho e) + (\rho e v_{,t})_{,t} + \rho v_{,tt} - \sum_\gamma \mu_\gamma [\partial_t \rho_\gamma + (\rho_\gamma v_{,t})_{,t}]. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Первые три члена в правой части можно заменить выражением, вытекающим из уравнения баланса внутренней энергии (1.42) или соотношения (1.33); последний член определяется уравнением баланса массы (1.28). Таким образом,

$$\begin{aligned} \partial_t (\rho s) &= -(\rho s v_{,t})_{,t} - W_{,tt} T^{-1} - p_{,tt} T^{-1} v_{,tt} + \\ &+ \sum_\gamma (\rho_\gamma \Delta_{\gamma t}) (T^{-1} F_{\gamma t}) + \sum_\gamma (\rho_\gamma \Delta_{\gamma t})_{,t} (\mu_\gamma T^{-1}) + \sum_\rho \omega_\rho A_\rho T^{-1}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Мы ввели химическое сродство A_ρ реакции ρ , которое выражается через химический потенциал (см. [143], стр. 69)

$$A_\rho = - \sum_\gamma v_{\gamma\rho} M_\gamma \mu_\gamma \quad (\rho = 1, 2, \dots, r). \quad (2.18)$$

Напомним, что μ_γ — здесь химический потенциал на единицу массы *).

Применяя правило дифференцирования произведения ко второму и пятому членам в правой части (2.17), получим уравнение баланса энтропии

$$\begin{aligned} W_i T^{-1} - \sum_{\gamma} (\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma i}) [(\mu_{\gamma} T^{-1})_{,i} - T^{-1} F_{\gamma i}] - T^{-1} p_{i,i} v_{i,i} + \sum_{\rho} \omega_{\rho} A_{\rho} T^{-1} = \\ = \partial_t (\rho s) + \left[W_i T^{-1} - \sum_{\gamma} (\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma i}) (\mu_{\gamma} T^{-1}) + \rho s v_i \right]_{,i}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Это равенство имеет вид (1.9)

$$\sigma [S] = \partial_t (\rho s) + \operatorname{div} \mathcal{S} \geqslant 0, \quad (2.20)$$

где производство энтропии равно

$$\begin{aligned} \sigma [S] = W_i T^{-1} - \sum_{\gamma} (\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma i}) [(\mu_{\gamma} T^{-1})_{,i} - T^{-1} F_{\gamma i}] - \\ - p_{i,i} T^{-1} v_{i,i} + \sum_{\gamma} \omega_{\gamma} A_{\gamma} T^{-1} \geqslant 0, \end{aligned} \quad (2.21)$$

а поток энтропии

$$\mathcal{S} = \mathbf{W} \mathbf{T}^{-1} - \sum_{\gamma} (\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma}) (\mu_{\gamma} T^{-1}) + \rho s v. \quad (2.22)$$

Разделение на поток и источник проведено таким образом, чтобы производство энтропии исчезало, когда система находится в термодинамическом равновесии. Поток энтропии (2.22) содержит конвективный член $\rho s v$ и кондуктивный член, связанный с переносом тепла и вещества путем диффузии. Следует отметить, что разделение на поток и производство неоднозначно. Возможен целый ряд альтернативных формулировок, использующих различные определения теплового потока (более подробно см. работу [36]).

Проанализируем структуру источника энтропии. В него дает вклад перенос тепла, вещества и импульса, а также химические реакции. Каждый из этих членов представляет собой билинейную форму, содержащую два типа множителей: поток или скорость необратимого процесса (с этой точки зрения тензор p_{ij} также является потоком, соответствующим переносу импульса, разд. 1.3) и градиент или химическое сродство. Последние величины рассматриваются как «обобщенные» термодинамические силы, обозначаемые X_{α} ; в случае химических реакций X_{α} по определению равно $A_{\alpha} T^{-1}$. Для потоков или скоростей мы используем обозначе-

*). Если пользоваться химическим потенциалом на один моль (или молекулу), выражение (2.18) принимает более простой вид

$$A_{\rho} = - \sum_{\gamma} v_{\gamma \rho} \mu_{\gamma}.$$

ние J_α . Локальное производство энтропии (2.21) примет тогда известный вид:

$$\sigma[S] = \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} \geq 0. \quad (2.23)$$

Интегрируя это выражение, получим производство энтропии для всей системы

$$P[S] = \int \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} dV \geq 0. \quad (2.24)$$

Таким образом, производство энтропии описывает диссипативные необратимые процессы внутри системы. В равновесии как потоки, так и силы исчезают

$$J_{\alpha} = 0 \quad \text{и} \quad X_{\alpha} = 0. \quad (2.25)$$

В результате вблизи равновесия производство энтропии становится величиной второго порядка малости по отклонению от равновесия.

Производство энтропии является и *термодинамической* величиной, благодаря силам X_{α} , и *кинетической* — благодаря потокам J_{α} .

Ясно, что для производства энтропии можно вывести различные выражения, вводя разные системы обобщенных потоков J'_{α} и сил X'_{α} . Однако никакие физические следствия не могут зависеть от таких преобразований, и поэтому производство энтропии должно быть инвариантно по отношению к ним, т. е.

$$\sigma[S] = \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} = \sum_{\alpha} J'_{\alpha} X'_{\alpha}. \quad (2.26)$$

Но не всякое преобразование $(J_{\alpha} X_{\alpha}) \rightarrow (J'_{\alpha} X'_{\alpha})$, оставляющее инвариантным производство энтропии, приводит к описанию, допускающему физическую интерпретацию. Чтобы избежать ошибочных интерпретаций, на такие преобразования следует наложить определенные ограничения (гл. 4 в книге [152] и разд. 9.7 данной книги).

Диффузионный поток Δ_y и тензор давлений p_{ij} определены относительно барицентрического движения. Однако в задачах, куда не входит тензор давлений, часто удобнее пользоваться другой относительной скоростью для диффузии вместо (1.20) (например, средней молярной скоростью $c_v = \sum_{\gamma} c_{\gamma} v_{\gamma}$, где c_{γ} — молярная концентрация компоненты γ) [36].

Заметим также, что для замкнутых систем поток энтропии, соответствующий двум последним членам в уравнении (2.22), исчезает на ограничивающей поверхности Ω , и вновь получается классическое выражение для потока энтропии, связанное лишь с переносом тепла [см. выражение (2.9)].

Производство энтропии является одной из двух основных величин, играющих фундаментальную роль в нашем подходе. Другая величина — второй дифференциал энтропии, который мы будем изучать, начиная с разд. 2.5.

2.4. Основные термодинамические соотношения

Для удобства мы приводим в этом разделе ряд классических соотношений, которые понадобятся нам в дальнейшем. Масса, энергия и энтропия являются экстенсивными переменными, которые могут быть записаны в соответствии с (1.1) в виде следующих объемных интегралов:

$$\begin{aligned} M &= \int \rho dV; \\ E &= \int \rho e dV; \\ S &= \int \rho s dV. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Аналогичные формулы справедливы для энтальпии

$$\begin{aligned} H &= \int \rho h dV, \\ h &= e + \rho v; \end{aligned} \quad (2.28)$$

свободной энергии Гельмгольца

$$\begin{aligned} F &= \int \rho f dV, \\ f &= e - Ts; \end{aligned} \quad (2.29)$$

и свободной энергии Гиббса

$$\begin{aligned} G &= \int \rho g dV; \\ g &= h - Ts = \sum_{\gamma} N_{\gamma} \mu_{\gamma}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Используя четыре термодинамических потенциала E, H, F, G , основную формулу Гиббса (2.14) можно представить в эквивалентных формах

$$\begin{aligned} \delta e &= T \delta S - p \delta v + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \delta N_{\gamma}; \\ \delta h &= T \delta S + v \delta p + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \delta N_{\gamma}; \\ \delta f &= -s \delta T - p \delta v + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \delta N_{\gamma}; \\ \delta g &= -s \delta T + v \delta p + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \delta N_{\gamma}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Слева в выражениях (2.31) стоят полные дифференциалы, поэтому можно записать следующие тождества:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p, N_\gamma} = -s; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{T, N_\gamma} = v; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial N_\gamma}\right)_{T, p, (N_\gamma)} = \mu_\gamma \quad (2.32)$$

и

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p, N_\gamma} = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T, N_\gamma}; \quad \mu_{\gamma\gamma} = \mu_{\gamma'\gamma} = \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial N_\gamma}\right)_{T, p, (N_\gamma)}; \quad (2.33)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial T}\right)_{p, N_\gamma} = -\left(\frac{\partial s}{\partial N_\gamma}\right)_{T, p, (N_\gamma)} = -s_\gamma; \quad (2.34)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial p}\right)_{T, N_\gamma} = \left(\frac{\partial v}{\partial N_\gamma}\right)_{T, p, (N_\gamma)} = v_\gamma. \quad (2.35)$$

Здесь v_γ и s_γ — так называемые удельный парциальный объем и удельная парциальная энтропия компоненты γ (т. е. на единицу массы компоненты γ). Аналогичным путем из (2.31) можно вывести множество других тождеств типа

$$\begin{aligned} \mu_\gamma &= \left(\frac{\partial e}{\partial N_\gamma}\right)_{s, v, (N_\gamma)} = \left(\frac{\partial h}{\partial N_\gamma}\right)_{s, p, (N_\gamma)} = \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial N_\gamma}\right)_{T, v, (N_\gamma)} = \left(\frac{\partial g}{\partial N_\gamma}\right)_{T, p, (N_\gamma)}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Наиболее употребительны переменные T, v, N_γ или T, p, N_γ . Если ввести эти переменные в выражения (2.31) для δe и δh , получаем равенства

$$\begin{aligned} c_v &= \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{v, N_\gamma} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v, N_\gamma}, \\ c_p &= \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p, N_\gamma} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p, N_\gamma}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Полученные соотношения выражают удельную теплоемкость c_v и c_p при постоянном объеме и давлении соответственно через термодинамические потенциалы. Аналогично можно получить и соотношения Кельвина

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_{T, N_\gamma} &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, N_\gamma} - p, \\ \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T, N_\gamma} &= v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p, N_\gamma}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Используя соотношения Кельвина и формулу (2.37) для удельной теплоемкости, выразим разность между теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме через изотермическую

сжимаемость и найдем коэффициент теплового расширения при постоянном давлении:

$$c_p - c_v = \frac{T}{\chi v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, N_\gamma}^2; \\ \chi = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T, N_\gamma}. \quad (2.39)$$

Второе соотношение (2.30) вместе с (2.34) дает

$$h_\gamma \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial N_\gamma} \right)_{T, p, (N_\gamma)} = T s_\gamma + \mu_\gamma = -T \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial T} \right)_{p, N_\gamma} + \mu_\gamma \quad (2.40)$$

или

$$\left[\frac{\partial (\mu_\gamma T^{-1})}{\partial T} \right]_{p, N_\gamma} = -h_\gamma T^{-2}. \quad (2.41)$$

Это важное уравнение Гиббса — Гельмгольца связывает удельную парциальную энтальпию с производной химического потенциала по температуре.

Перейдем теперь к другой группе соотношений, вытекающих из того факта, что экстенсивные переменные E, S, H, F и G являются однородными функциями первого порядка по массам m_1, m_2, \dots, m_n . Действительно, для энергии

$$E(T, p, km_1, km_2, \dots, km_n) = kE(T, p, m_1, m_2, \dots, m_n). \quad (2.42)$$

Согласно теореме Эйлера об однородных функциях *) (подробнее см. работу [143], стр. 3),

$$E = \sum_\gamma m_\gamma \left(\frac{\partial E}{\partial m_\gamma} \right)_{T, p, (m_\gamma)} = \sum_\gamma m_\gamma e_\gamma \quad (2.43)$$

и, следовательно,

$$e = \sum_\gamma N_\gamma e_\gamma. \quad (2.44)$$

Рассматривая уравнение (1.18) как отдельное условие, можно также записать

$$\left(\frac{\partial E}{\partial m_\gamma} \right)_{T, p, (m_\gamma)} = \left(\frac{\partial e}{\partial N_\gamma} \right)_{T, p, (N_\gamma)}$$

и аналогично

$$h = \sum_\gamma N_\gamma h_\gamma, \\ s = \sum_\gamma N_\gamma s_\gamma, \\ g = \sum_\gamma N_\gamma \mu_\gamma. \quad (2.45)$$

*) Если $f(kx, ky, \dots) = k^m f(x, y, \dots)$, то $\frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \dots = mf(x, y, \dots)$. Это теорема Эйлера; функция f называется однородной функцией m -го порядка.

Последнее соотношение служит обоснованием для (2.30). Комбинируя его с выражением (2.31) для δg , получим формулу Гиббса — Дюгема

$$s \delta T - v \delta p + \sum_{\gamma} N_{\gamma} \delta \mu_{\gamma} = 0. \quad (2.46)$$

Уравнение (2.46) связывает вариации интенсивных переменных T , p и μ_{γ} . Используя выражения (1.19) и (2.30), можно переписать формулу Гиббса — Дюгема в двух эквивалентных формах:

$$\begin{aligned} \rho h \delta T^{-1} + T^{-1} \delta p - \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \delta (\mu_{\gamma} T^{-1}) &= 0, \\ \rho e \delta T^{-1} + \delta (p T^{-1}) - \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \delta (\mu_{\gamma} T^{-1}) &= 0. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Теперь рассмотрим соотношения, являющиеся следствием того, что химический потенциал — однородная функция нулевого порядка по массам,

$$\mu_{\gamma}(p, T, km_1, km_2, \dots, km_n) = \mu_{\gamma}(p, T, m_1, m_2, \dots, m_n). \quad (2.48)$$

Применение теоремы Эйлера [см. сноску после выражения (2.42)] дает n уравнений

$$\sum_{\gamma} N_{\gamma} \left(\frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial N_{\gamma}} \right)_{T, p, (N_{\gamma})} = \sum_{\gamma} N_{\gamma} \mu_{\gamma\gamma} = 0 \quad (\gamma = 1, 2, \dots, n). \quad (2.49)$$

Используя второе соотношение (2.33), можно также записать уравнение (2.49) в виде

$$\sum_{\gamma} N_{\gamma} \mu_{\gamma\gamma} = 0. \quad (2.50)$$

Два последних уравнения можно рассматривать как частный случай уравнения Гиббса — Дюгема, так как они могут быть выведены из уравнения (2.46) при постоянных температуре и давлении.

2.5. Второй дифференциал энтропии

Выведем теперь систему соотношений для величины $\delta^2 s$. Их можно получить непосредственно из хорошо известных равенств, приведенных в предыдущем разделе. Однако мы рассмотрим этот вопрос более подробно, так как эти соотношения составят основу теории устойчивости, развитую в гл. 4—7.

Вычислим сначала $\delta^2 s$ для однокомпонентной системы, взяв в качестве независимых переменных e и v . Величина $\delta^2 s$ соответствует удвоенной сумме квадратичных членов в разложении Тейлора приращения Δs :

$$\delta^2 s = \frac{\partial^2 s}{\partial e^2} (\Delta e)^2 + 2 \frac{\partial^2 s}{\partial e \partial v} \Delta e \Delta v + \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} (\Delta v)^2. \quad (2.51)$$

Если подставить сюда (2.13), получим

$$\delta^2 s = \left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial e} \Delta e + \frac{\partial T^{-1}}{\partial v} \Delta v \right) \Delta e + \left(\frac{\partial (pT^{-1})}{\partial e} \Delta e + \frac{\partial (pT^{-1})}{\partial v} \Delta v \right) \Delta v, \quad (2.52)$$

следовательно,

$$\delta^2 s = \delta T^{-1} \Delta e + \delta (pT^{-1}) \Delta v \quad (2.53)$$

или

$$\delta^2 s = \delta T^{-1} \delta e + \delta (pT^{-1}) \delta v. \quad (2.54)$$

В случае *независимых* переменных справедливы соотношения

$$\Delta e = \delta e; \quad \Delta v = \delta v; \quad \delta^2 e = \delta^2 v = 0. \quad (2.55)$$

Поэтому уравнение (2.54) может быть выведено непосредственно из формулы Гиббса (2.14) простым дифференцированием. И для многокомпонентной системы, таким образом, мы получим уравнение

$$\delta^2 s = \delta T^{-1} \delta e + \delta (pT^{-1}) \delta v - \sum_y \delta (\mu_y T^{-1}) \delta N_y \quad (2.56)$$

в переменных e, v, N_y . Мы привели более подробный вывод, чтобы подчеркнуть важность выбора подходящих независимых переменных, когда приходится иметь дело с дифференциалами второго порядка. Действительно, в переменных, отличных от $\{e, v, N_y\}$, соотношение (2.56) уже не дает $\delta^2 s$, так как при дифференцировании выражения (2.14) появляются неисчезающие члены $\delta^2 e$, $\delta^2 v$, $\delta^2 N_y$. Например, для вычисления второй производной по времени $\partial_t^2 s$ нельзя просто заменить приращение δ на ∂_t в уравнении (2.56).

Такая предосторожность является излишней, когда речь идет о первом дифференциале, поскольку он инвариантен по отношению к выбору независимых переменных. Например, в формуле Гиббса (2.14) e, v и N_y можно интерпретировать и как зависимые, и как независимые переменные. Напротив, в соотношениях второго порядка допустимые преобразования строго ограничиваются переменными e, v, N_y .

Используя формулу Гиббса еще раз, можно переписать уравнение (2.56) в виде

$$T \delta^2 s = -\delta T \delta s + \delta p \delta v - \sum_y \delta \mu_y \delta N_y. \quad (2.57)$$

Далее, выразив вариацию химического потенциала $\delta \mu_y$ через переменные T, p, N_y , получим [см. соотношения (2.34) и (2.35)]

$$T \delta^2 s = -\delta T \left[\delta s - \sum_y s_y \delta N_y \right] + \delta p \left[\delta v - \sum_y v_y \delta N_y \right] - \sum_{yy'} \mu_{yy'} \delta N_y \delta N_{y'}$$

Эту формулу, очевидно, можно записать в виде

$$T\delta^2s = -\delta T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p, N_\gamma} \delta T + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{T, N_\gamma} \delta p \right] + \\ + \delta p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, N_\gamma} \delta T + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T, N_\gamma} \delta p \right] - \sum_{\gamma\gamma'} \mu_{\gamma\gamma'} \delta N_\gamma \delta N_{\gamma'}$$

Используя (2.33), (2.37) и (2.39), получим характеристическую квадратичную форму:

$$\delta^2s = -\frac{1}{T} \left[\frac{c_v}{T} (\delta T)^2 + \frac{\rho}{\chi} (\delta v)_{N_\gamma}^2 + \sum_{\gamma\gamma'} \mu_{\gamma\gamma'} \delta N_\gamma \delta N_{\gamma'} \right], \quad (2.58)$$

где по определению

$$(\delta v)_{N_\gamma} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, N_\gamma} \delta T + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T, N_\gamma} \delta p.$$

Важность выражения (2.58) во всех вопросах, связанных с устойчивостью равновесного состояния, вполне очевидна. Так как для изолированной системы энтропия должна быть максимальна в равновесии, первый дифференциал энтропии должен исчезать, а второй (2.58) должен быть *отрицательным* (мы вернемся к этим вопросам в гл. 4). Проведя аналогичные вычисления (для которых оператор δ заменен на ∂_t) получим другое важное уравнение

$$\partial_t T^{-1} \partial_t e + \partial_t (p T^{-1}) \partial_t v - \sum_\gamma \partial_t (\mu_\gamma T^{-1}) \partial_t N_\gamma = \\ = -\frac{1}{T} \left[\frac{c_v}{T} (\partial_t T)^2 + \frac{\rho}{\chi} (\partial_t v)_{N_\gamma}^2 + \sum_{\gamma\gamma'} \mu_{\gamma\gamma'} \partial_t N_\gamma \partial_t N_{\gamma'} \right]. \quad (2.59)$$

Чтобы вывести это соотношение, достаточно сравнить правые части выражений (2.56) и (2.58). Как уже подчеркивалось, (2.59) *не* равно второй производной удельной энтропии по времени.

Для дальнейших приложений часто полезно будет брать $(n+1)$ независимых переменных pe , ρN_γ ($\rho v = 1$) вместо $(n+2)$ переменных e , v , N_γ . В первую группу входят только интенсивные величины, относящиеся к единице объема, тогда как вторая группа переменных соответствует величинам, относящимся к единице массы. Объемные плотности выводятся непосредственно из определений экстенсивных величин (2.27) — (2.30). В новых переменных формулу Гиббса (2.14) можно записать в виде

$$T\delta(ps) = \delta(pe) - \sum_\gamma \mu_\gamma \delta p_\gamma. \quad (2.60)$$

Следовательно, вместо (2.56) мы получим уравнение

$$\delta^2(ps) = \delta T^{-1} \delta(pe) - \sum_\gamma \delta(\mu_\gamma T^{-1}) \delta p_\gamma. \quad (2.61)$$

Из соотношения Гиббса — Дюгема (2.47) видно, что

$$v\delta^2(\rho s) = \delta^2s, \quad (2.62)$$

Таким образом, обе части этого равенства представляются одной и той же фундаментальной квадратичной формой (2.58). Однако подчеркнем еще раз, что левая часть уравнения (2.62) зависит от переменных ρe , ρv , в то время как правая — от e , v , N_y . Аналогично формула Гиббса (2.14) и соотношение (2.57) при различном выборе независимых переменных сразу приводят к следующей системе равенств:

$$\begin{aligned} T\delta^2(\rho s) &= T\rho\delta^2s = -\rho\delta^2e = -\delta^2(\rho e) = \\ &[\rho e, \rho v] \quad [e, v, N_y] \quad [s, v, N_y] \quad [\rho s, \rho v] \\ &= -\delta^2(\rho h) = -\rho\delta^2h + 2\rho\delta v \delta p, \quad (2.63) \\ &[\rho s, \rho, \rho v] \quad [s, p, N_y] \end{aligned}$$

где соответствующие независимые переменные указаны в квадратных скобках. Используя те же аргументы, что и при выводе уравнения (2.59), получим

$$\begin{aligned} \partial_t T^{-1} \partial_t (\rho e) - \sum_y \partial_t (\mu_y T^{-1}) \partial_t \rho_y &= \\ &= -\frac{\rho}{T} \left[\frac{c_v}{T} (\partial_t T^{-1})^2 + \frac{\rho}{\chi} (\partial_t v)_{N_y}^2 + \sum_{yy'} \mu_{yy'} \partial_t N_y \partial_t N_{y'} \right]. \quad (2.64) \end{aligned}$$

Однако дифференцирование уравнения Гиббса — Дюгема (2.47) и формула (2.61) приводят к другому выражению для $\delta^2(\rho s)$:

$$\delta^2(\rho s) = -[\rho e \delta^2 T^{-1} + \delta^2(\rho T^{-1}) - \sum_y \rho_y \delta^2(\mu_y T^{-1})]. \quad (2.65)$$

При этом использовалось следующее *соотношение взаимности*:

$$\begin{aligned} \delta_2 T^{-1} \delta_1 (\rho e) - \sum_y \delta_2 (\mu_y T^{-1}) \delta_1 \rho_y &= \\ &= \delta_1 T^{-1} \delta_2 (\rho e) - \sum_y \delta_1 (\mu_y T^{-1}) \delta_2 \rho_y. \quad (2.66) \end{aligned}$$

Здесь δ_1 означает один тип изменения, например приращение δ , употреблявшееся до сих пор, а δ_2 — другой тип изменения, которое может быть или локальной производной по времени, или любой компонентой градиента. Равенство (2.66) легко доказать, если разложить $\delta_2 T^{-1}$ и $\delta_2(\mu_y T^{-1})$ по степеням $\delta_2(\rho e)$ и $\delta_2 \rho_y$ и учесть (2.60):

$$\frac{\partial T^{-1}}{\partial \rho_y} = -\frac{\partial(\mu_y T^{-1})}{\partial(\rho e)}; \quad \frac{\partial(\mu_y T^{-1})}{\partial \rho_{y'}} = \frac{\partial(\mu_y T^{-1})}{\partial \rho_y}. \quad (2.67)$$

Теперь, примем в соотношении (2.66), что

$$\delta_1 = \delta \quad \text{и} \quad \delta_2 = \frac{\partial}{\partial x_j} dx_j,$$

тогда

$$T^{-1} \delta(\rho e) - \sum_{\gamma} (\mu_{\gamma} T^{-1})_{,j} \delta \rho_{\gamma} = \delta T^{-1} (\rho e)_{,j} - \sum_{\gamma} \delta(\mu_{\gamma} T^{-1}) \rho_{\gamma,j}. \quad (2.68)$$

Умножая обе части уравнения (2.68) на компоненту a_j произвольного вектора \mathbf{a} и используя снова формулу Гиббса — Дюгема (2.47) в виде

$$a_{T,j} \left[\rho e \delta T^{-1} + \delta(p T^{-1}) - \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \delta(\mu_{\gamma} T^{-1}) \right] = 0,$$

получим еще одно полезное тождество

$$a_j T^{-1} \delta(\rho e) - \sum_{\gamma} a_j (\mu_{\gamma} T^{-1})_{,j} \delta \rho_{\gamma} = \\ = (a_j \rho e)_{,j} \delta T^{-1} + a_{T,j} \delta(p T^{-1}) - \sum_{\gamma} (a_j \rho_{\gamma})_{,j} \delta(\mu_{\gamma} T^{-1}). \quad (2.69)$$

В дальнейших приложениях (2.69) вектор \mathbf{a} будет барицентрической скоростью \mathbf{v} или ее приращением $d\mathbf{v}$. Как было указано выше, величины второго порядка, вычисленные в этом разделе, играют существенную роль в теории устойчивости равновесных и неравновесных состояний.

2.6. Использование комплексных переменных

В задачах, которые мы будем рассматривать, основные приращения $\delta(\rho e)$ и $\delta \rho_{\gamma}$ соответствуют возмущениям, изменяющимся во времени. Как правило, эта временная зависимость определяется дифференциальными уравнениями в частных производных, вытекающими из уравнений баланса для приращений (гл. 1) и феноменологических законов, задающих потоки (гл. 3); она обсуждается в гл. 7.

Однако решение уравнений для возмущений получается, вообще говоря, в комплексной форме. Например, в самом простом случае одного нормального колебания около стационарного состояния временная зависимость определяется комплексной величиной $\exp i\omega t$, где

$$\omega = \omega_r + i\omega_i, \quad (2.70)$$

— комплексная частота, мнимая часть которой описывает колебания. А так как коэффициенты уравнения для возмущений действительны, то комплексно-сопряженное от решения также является решением.

Соответствующие комплексные величины приращений других переменных, рассматриваемых в последующем изложении, определяются теми же соотношениями, что и действительные величины.

Например, комплексная величина δs по-прежнему определяется формулой Гиббса (2.60).

Напомним также, что для комплексного приращения $\delta\varphi$ действительной переменной φ (например, e, v, ρ, N_y, \dots) будет^{*}

$$(\delta\varphi)_r = \frac{1}{2} (\delta\varphi + \delta\varphi^*), \quad (2.71)$$

где индекс « r » указывает действительную часть. Следовательно:

$$[\delta(\rho s)]_r = \frac{1}{2} [\delta(\rho s) + \delta(\rho s)^*]. \quad (2.72)$$

После соответствующей замены в уравнении (2.60) получим

$$[\delta^2(\rho s)]_r = \frac{1}{4} [\delta^2(\rho s) + \delta^2(\rho s)^* + 2\delta_m^2(\rho s)], \quad (2.73)$$

где $\delta_m^2(\rho s)$ — второй смешанный дифференциал:

$$\begin{aligned} \delta_m^2(\rho s) = \frac{1}{2} \left\{ \delta T^{-1} \delta(\rho e)^* + \delta T^{-1*} \delta(\rho e) - \right. \\ \left. - \sum_y [\delta(\mu_y T^{-1}) \delta\rho_y^* + \delta(\mu_y T^{-1})^* \delta\rho_y] \right\}. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Используя уравнения (2.71), (2.58) и (2.62), получим еще одно выражение для $\delta_m^2(\rho s)$

$$\begin{aligned} \delta_m^2(\rho s) = -\frac{\rho}{T} \left[\frac{c_v}{T} \delta T \delta T^* + \frac{\rho}{\chi} (\delta v)_{N_y} (\delta v)_{N_y}^* + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_y \mu_{yy'} (\delta N_y \delta N_{y'}^* + \delta N_y^* \delta N_{y'}) \right]. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Этот смешанный второй дифференциал обладает рядом полезных свойств. Во-первых, заметим, что $\delta_m(\rho s)$ — вещественная квадратичная форма. Во-вторых, какой бы ни была $[\delta^2(\rho s)]_r$ — положительно или отрицательно определенной квадратичной формой — такой же будет и $\delta_m^2(\rho s)$. Более того, $\delta_m^2(\rho s)$ сводится к $[\delta^2(\rho s)]_r$ в случае действительных приращений.

Выражения (2.74) и (2.75) дают правило построения $\delta_m^2(\rho s)$:

$$\delta A \delta B \rightarrow \frac{1}{2} (\delta A \delta B^* + \delta B \delta A^*). \quad (2.76)$$

Читатель легко может проверить это правило для других смешанных дифференциалов второго порядка, например для производной по времени от $\delta_m^2(\rho s)$. Отметим также, что иногда бывает полезно равенство (2.66) специального вида:

$$\delta T^{-1*} \delta(\rho e) - \sum_y \delta(\mu_y T^{-1})^* \delta\rho_y = \delta T^{-1} \delta(\rho e)^* - \sum_y \delta(\mu_y T^{-1}) \delta\rho_y^*. \quad (2.77)$$

^{*}) Для упрощения комплексно-сопряженные величины обозначаются $\delta\varphi^*$ вместо $(\delta\varphi)^*$.

ЛИНЕЙНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

3.1. Потоки и силы

В этой главе будет дан краткий обзор термодинамики необратимых процессов, *близких к равновесию*. Поскольку можно считать, что в этой области соотношения между потоками (или скоростями, токами, световыми потоками) J_α и силами (термодинамическими или обобщенными) X_α линейны, этот раздел термодинамики также можно назвать *линейной термодинамикой необратимых процессов*. Мы не будем вдаваться в детали, так как существует множество книг, посвященных этому вопросу (например [36, 151]).

Обратимся к общему выражению (2.23) для производства энтропии. При термодинамическом равновесии для *всех* необратимых процессов одновременно справедливо, что

$$J_\alpha = 0; \quad X_\alpha = 0. \quad (3.1)$$

Поэтому совершенно естественно предположить, что по крайней мере при малом отклонении от равновесия соотношения между потоками и силами будут линейными и однородными. Эмпирические законы типа закона Фурье для теплового потока или закона Фика для диффузии описываются такой схемой. Линейные законы подобного рода мы будем называть *феноменологическими соотношениями* и записывать следующим образом:

$$J_\alpha = \sum_\beta L_{\alpha\beta} X_\beta, \quad \text{где } \alpha, \beta = 1, 2, \dots, n \quad (3.2)$$

для n потоков и n сил. Коэффициенты $L_{\alpha\beta}$ называются *феноменологическими коэффициентами*; а диагональные коэффициенты матрицы $\|L_{\alpha\beta}\|$ — *собственными коэффициентами* (они могут соответствовать, например, теплопроводности, электропроводности, коэффициенту химического сопротивления и т. д.). Остальные коэффициенты $L_{\alpha\beta}$ ($\alpha \neq \beta$) называются *коэффициентами взаимности*; они описывают *интерференцию* между необратимыми процессами α и β .

Ясно, что существование таких феноменологических соотношений следует принять как некую сверхтермодинамическую гипотезу. Позже мы изучим много примеров, где соотношения между J_α и X_α гораздо более сложные. Однако уже на основе линейных соотношений термодинамический метод дает важную информацию о коэффициентах $L_{\alpha\beta}$ без привлечения какой бы то ни было кинетической модели.

Чтобы проиллюстрировать это, рассмотрим случай двух необратимых процессов, для которых феноменологические соотношения

(3.2) можно записать в виде

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Если два необратимых процесса представляют теплопроводность и диффузию, коэффициент L_{12} соответствует термодиффузии. Это означает, что концентрационный градиент возникает в однородной смеси под влиянием температурного градиента. Заменяя потоки (3.3) их значениями в выражении (2.23) для источника энтропии, получим квадратичную форму

$$\sigma[S] = L_{11}X_1^2 + (L_{12} + L_{21})X_1X_2 + L_{22}X_2^2 > 0. \quad (3.4)$$

Такая квадратичная форма должна быть положительной для всех значений (и положительных, и отрицательных) переменных X_1 и X_2 , за исключением $X_1 = X_2 = 0$, когда производство энтропии исчезает. Согласно элементарной алгебре, это требование приводит к следующим неравенствам:

$$L_{11} > 0; \quad L_{22} > 0; \quad (3.5)$$

$$(L_{12} + L_{21})^2 > 4L_{11}L_{22}. \quad (3.6)$$

Следовательно, собственные феноменологические коэффициенты L_{11}, L_{22} положительны. С другой стороны, коэффициенты взаимности L_{21}, L_{12} могут быть как положительными, так и отрицательными, но их величина ограничена условием (3.6). Это вполне согласуется с экспериментальными данными; коэффициенты типа теплопроводности или электропроводности всегда положительны, тогда как знак коэффициента термодиффузии не определен.

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} L_{\alpha\beta} &= L_{(\alpha\beta)} + L_{[\alpha\beta]}, \\ L_{(\alpha\beta)} &= L_{(\beta\alpha)}, \\ L_{[\alpha\beta]} &= -L_{[\beta\alpha]}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Таким образом, $L_{(\alpha\beta)}$ — симметричная, а $L_{[\alpha\beta]}$ — антисимметричная часть матрицы. Антисимметричная часть не дает вклада в производство энтропии (3.4):

$$\sigma[S] = \sum_{\alpha\beta} L_{(\alpha\beta)}X_\alpha X_\beta \geq 0. \quad (3.8)$$

Обсудим некоторые общие свойства феноменологических коэффициентов.

3.2. Соотношения взаимности Онзагера

Онзагер [132] доказал важную теорему:

$$L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha} \quad (\beta \neq \alpha). \quad (3.9)$$

Соотношения взаимности Онзагера выражают то свойство, что если на поток J_α , соответствующий необратимому процессу α , влияет сила X_β необратимого процесса β , то на поток J_β сила X_α влияет посредством того же интерференционного коэффициента $L_{\alpha\beta}$. Поэтому антисимметричная часть $L_{[\alpha\beta]}$ в выражениях (3.7) исчезает. Это свойство дополняет второй закон термодинамики; как следует из (3.8), производство энтропии не может дать никакой информации об антисимметричной части матрицы $L_{[\alpha\beta]}$.

Здесь не будут приведены ни доказательство теоремы Онзагера, ни условия ее применимости (литературные ссылки см. выше). Простейший пример относится к закону Фурье для теплопроводности. В этом случае обобщенные силы — это три компоненты температурного градиента T_i^{-1} . В соответствии с уравнением (3.2) тепловой поток определяется линейными соотношениями

$$W_i = L_{ii} T_i^{-1}; \quad (3.10)$$

в изотропной среде будет просто

$$W = L \nabla T^{-1}. \quad (3.11)$$

Обычный коэффициент теплопроводности равен

$$\lambda = L T^{-2}, \quad (3.12)$$

и соответствующее выражение для закона Фурье имеет вид

$$\mathbf{W} = -\lambda \nabla T. \quad (3.13)$$

Для анизотропной среды можно записать

$$W_i = -\lambda_{ii} T_i. \quad (3.14)$$

Соотношения взаимности Онзагера (3.9) означают, что тензор теплопроводности является симметричным, т. е.

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}, \quad (3.15)$$

что соответствует экспериментальным данным (см. приведенные выше литературные ссылки).

3.3. Требование симметрии для налагающихся необратимых процессов

Как было указано в разд. 3.1, феноменологические коэффициенты взаимности $L_{\alpha\beta}$ ($\alpha \neq \beta$) отражают взаимосвязь между двумя необратимыми процессами α и β . Установим теперь, какие необратимые процессы могут влиять друг на друга. Рассмотрим систему, в которой тепловой поток распространяется в направлении x и одновременно протекает химическая реакция. Согласно

уравнению (2.21), источник энтропии такой системы имеет вид

$$\sigma[S] = -\frac{W_x}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{A\omega}{T} > 0, \quad (3.16)$$

а феноменологические соотношения (3.2) запишутся в форме

$$\begin{aligned} W_x &= -\frac{L_h}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} + L_{12} \frac{A}{T}, \\ \omega &= -\frac{L_{21}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} + L_{\omega} \frac{A}{T}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Из соотношений взаимности Онзагера (3.9) следует, что $L_{12} = L_{21}$. Кроме того, в данном случае можно показать, что

$$L_{12} = L_{21} = 0. \quad (3.18)$$

Действительно, предположим, что $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$; тогда из уравнения (3.17)

$$W_x = L_{12} \frac{A}{T}, \quad (3.19)$$

так что «скалярная причина» A/T должна была бы производить «векторный эффект» W_x , а это противоречило бы общим требованиям принципа симметрии. Как термодинамическая сила химическое средство не может вызвать направленный тепловой поток, следовательно, необходимо, чтобы коэффициенты взаимности были равны нулю.

В таком случае не только полный источник энтропии является положительной величиной, но и существуют необратимые процессы или группы необратимых процессов, которые раздельно дают положительный вклад в полный источник энтропии. В формуле (3.16) имеем

$$-\frac{W_x}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} > 0 \quad \text{и} \quad \frac{A\omega}{T} > 0. \quad (3.20)$$

Как правило, вследствие невозможности взаимного влияния производство энтропии можно представить как сумму вкладов, каждый из которых положителен. Одна группа описывает *скалярные* процессы (такие, как химические реакции), вторая — *векторные* явления (такие, как диффузия и теплопроводность) и, наконец, третья — *тензорные* процессы (такие, как вязкое затухание). Наложение может существовать только для необратимых процессов, имеющих одинаковый тензорный характер.

Эти условия впервые были сформулированы одним из авторов данной книги, как расширение принципа симметрии Юри [141]. Однако, как выяснил впоследствии Качальский с сотрудниками, эти требования симметрии справедливы только в *изотропной*

среде. Для анизотропной же среды, такой, как биологическая мембрана, в феноменологических законах, для которых ограничения типа (3.18) уже не действуют (существует, например, активный перенос), могут возникнуть новые возможности для взаимного влияния [89].

Эффекты наложения могут также возникать из самих уравнений баланса; например, в системах, имеющих несколько стационарных состояний, и для состояний, находящихся за границей устойчивости. Типичным примером может служить неустойчивость Бенара, подробно рассмотренная в гл. 11. Выше критической точки температурные градиенты вызывают конвекцию, которая обеспечивает эффективное взаимодействие, не описываемое феноменологическими законами.

3.4. Неравновесные стационарные состояния и теорема о минимуме производства энтропии

Во многих случаях граничные условия, наложенные на систему, не позволяют ей достичь равновесия. Рассмотрим, например, систему, состоящую из двух сосудов, каждый из которых находится в равновесном состоянии и которые соединены капилляром или мембраной. Между этими сосудами поддерживается постоянная разность температур. Поэтому здесь имеются две силы X_{th} и X_m , соответствующие разности температур и химических потенциалов между двумя сосудами, и соответствующие им потоки J_{th} и J_m . Система достигает состояния, в котором перенос вещества J_m исчезает, но остаются и перенос энергии между фазами при различных температурах, и производство энтропии. Переходные состояния асимптотически стремятся к независимым от времени величинам. В этом случае достигается стационарное неравновесное состояние или просто стационарное состояние. Нельзя путать такие состояния и равновесие, которое характеризуется равенством нулю производства энтропии. Аналогичная ситуация осуществляется в однокомпонентных системах. В стационарном состоянии между двумя сосудами поддерживается так называемый *термомолекулярный перепад давлений*.

Другим примером стационарного состояния может служить система, где компонента A поступает из внешней среды и через ряд промежуточных соединений преобразуется в продукт F , который снова возвращается во внешнюю среду. Стационарное состояние возникает, когда концентрации промежуточных соединений не изменяются во времени. В этом случае условия существования стационарного состояния выражаются соотношениями между скоростями реакций различных процессов, которые ответственны за образование или разложение промежуточных соединений. Мы еще не раз вернемся к изучению таких химических неравновесных стационарных состояний.

Легко показать, что если стационарные состояния возникают достаточно близко к равновесию, то их можно характеризовать экстремальным принципом, согласно которому производство энтропии достигает минимального значения в стационарном состоянии, совместимом с заданными условиями (ограничениями), которые определяются характером задачи.

В нашем первом примере (термодиффузия или термомолекулярный перепад давлений) ограничению соответствует разность температур между двумя сосудами. Во втором примере ограничением могут служить концентрации исходного А и конечного Р продуктов во внешней среде.

Докажем сформулированную теорему для типичного случая переноса вещества и энергии, как в нашем первом примере. Согласно уравнению (2.23), источник энтропии дается выражением

$$\sigma[S] = J_{th}X_{th} + J_mX_m > 0 \quad (3.21)$$

и феноменологические законы записываются в виде [ср. с уравнением (3.3)]

$$\begin{aligned} J_{th} &= L_{11}X_{th} + L_{12}X_m, \\ J_m &= L_{21}X_{th} + L_{22}X_m. \end{aligned} \quad (3.22)$$

В стационарном состоянии поток вещества исчезает:

$$J_m = L_{21}X_{th} + L_{22}X_m = 0. \quad (3.23)$$

Покажем, что соотношение (3.23) эквивалентно следующему условию: производство энтропии минимально для заданной силы X_{th} . Используя уравнения (3.22) и соотношение взаимности Онзагера $L_{12} = L_{21}$, выразим производство энтропии (3.21) в виде

$$\sigma[S] = L_{11}X_{th}^2 + 2L_{21}X_{th}X_m + L_{22}X_m^2. \quad (3.24)$$

Дифференцируя (3.24) по X_m при постоянной величине X_{th} , получим

$$\frac{\partial}{\partial X_m} \sigma[S] = 2(L_{21}X_{th} + L_{22}X_m) = 2J_m = 0. \quad (3.25)$$

Отсюда следует, что два условия

$$J_m = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial}{\partial X_m} \sigma[S] = 0 \quad (3.26)$$

совершенно эквивалентны, если справедливы линейные соотношения (3.22) и коэффициенты $L_{\alpha\beta}$ можно считать константами, удовлетворяющими соотношению (3.9).

Если на систему не налагается никаких дополнительных условий, таких, как заданное X_{th} (а это означает, что нет ограничений), производство энтропии исчезает, и мы получаем равновесное состояние как частный случай стационарного состояния. Теорема о минимуме производства энтропии [140] обладает большой общностью, т. е. приложима ко всем неравновесным стационарным

состояниям независимо от природы действующих сил. С другой стороны, эта общность сильно ограничена, так как теорема справедлива лишь в области линейной термодинамики необратимых процессов, кроме того, при условии, что феноменологические коэффициенты можно считать константами, удовлетворяющими соотношениям Онзагера (3.9).

Однако на практике часто оказывается, что потоки J_α задаются линейными феноменологическими законами с постоянными коэффициентами, но через силы X'_α , связанные с X_α , они входят в выражение для производства энтропии с положительной весовой функцией

$$\varepsilon^2 = \frac{X_\alpha}{X'_\alpha}, \quad (3.27)$$

не зависящей от α . Обозначая через $l_{\alpha\beta}$ постоянные коэффициенты, запишем источник энтропии (2.23) так [см. выражение (2.26)]:

$$\sigma[S] = \sum_\alpha J_\alpha X_\alpha = \sum_{\alpha\beta} l_{\alpha\beta} X'_\alpha X_\beta = \varepsilon^2 \sum_{\alpha\beta} l_{\alpha\beta} X'_\alpha X'_\beta. \quad (3.28)$$

Разделив обе части на ε^2 , получим выражение, похожее на уравнение (3.24), с той лишь разницей, что производство энтропии в нем заменено *взвешенным* производством энтропии. Это приводит к некоторому обобщению теоремы о минимуме производства энтропии. Правда, такое обобщение возможно лишь тогда, когда существует весовая функция, не зависящая от α .

Чтобы проиллюстрировать теорему, рассмотрим неоднородную сплошную среду. В этом случае ограничениям соответствуют граничные условия, а законы сохранения дают линейные дифференциальные уравнения в частных производных. Рассмотрим, например, задачу теплопроводности в изотропной среде и предположим, что коэффициент теплопроводности λ и удельная теплоемкость c_v постоянны. Если в уравнении баланса внутренней энергии (1.44) заменить тепловой поток его значением (3.13), можно получить линейное уравнение Фурье

$$\lambda \nabla^2 T = \rho c_v \partial_t T. \quad (3.29)$$

Коэффициент λ играет здесь ту же роль, что и в выражении (3.28).

С другой стороны, производство энтропии (2.24) с весовым фактором $\varepsilon^2 = T^2$ имеет вид

$$\int \varepsilon^2 (-\lambda T_{,ij}) T_{,ij}^{-1} dV = \lambda \int (T_{,ij})^2 dV. \quad (3.30)$$

При фиксированных граничных условиях, согласно вариационному методу, следует [32], что минимум функционала (3.30) достигается при T , удовлетворяющем уравнению Эйлера — Лагранжа:

$$\nabla^2 T = 0. \quad (3.31)$$

Здесь снова минимум функционала (3.30) соответствует стационарному состоянию, как и в случае (3.29) ($\partial_t T = 0$, $\lambda = \text{const}$).

Если же коэффициент теплопроводности λ не постоянен, уравнение (3.29) должно быть заменено *нелинейным* дифференциальным уравнением в частных производных

$$\lambda \nabla^2 T + \lambda'_T (\nabla T)^2 = \rho c_v \partial_t T \quad \left(\lambda'_T = \frac{d\lambda}{dT} \right). \quad (3.32)$$

При этом теорема о минимуме производства энтропии, даже обобщенная, уже не выполняется.

Для анизотропной среды уравнение теплопроводности (3.32) принимает вид

$$\lambda_{ij} (T_{,i})_{,j} + (\lambda'_T)_{ij} (T_{,i}) (T_{,j}) = \rho c_v \partial_t T. \quad (3.33)$$

Ясно, что решение такого уравнения связано с большими трудностями. Однако в изотропном случае (3.32) замена функции

$$\Theta = \int_{T_1}^T \lambda(T) dT \quad (T_1 = \text{const}) \quad (3.34)$$

опять приводит к линейному уравнению [21]

$$\nabla^2 \Theta = \frac{\rho c_v}{\lambda} \frac{\partial \Theta}{\partial t}. \quad (3.35)$$

Но такое преобразование *ad hoc* допустимо только для изотропной среды.

В заключение следует отметить, что теорема о минимуме производства энтропии для стационарного состояния применима лишь к *строго линейному* случаю, описываемому уравнением (3.31). В случае уравнений (3.32) и (3.33) феноменологические законы линейны по силам, но при этом содержат коэффициенты $L_{\alpha\beta}$, которые в свою очередь зависят от термодинамических переменных. Эти случаи мы будем называть линейными в *расширенном смысле*.

Конечно, справедливость формулы Гиббса (2.14), использованной при выводе точного вида потока и производства энтропии, выходит за пределы области строгой линейности. В эту теорию можно включить даже ряд важных нелинейных проблем.

Для иллюстрации кратко рассмотрим случай химических реакций.

3.5. Химические реакции

Химические реакции представляют собой простой пример, когда потоки выражаются через обобщенные силы нелинейно.

Для сравнения линейных феноменологических законов (3.2) с обычными кинетическими выражениями для скоростей реакций

рассмотрим простой случай синтеза йодистой кислоты в газовой фазе. Химическая реакция имеет вид



соответствующее химическое сродство (2.18) равно

$$A = \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{I}_2} - 2\mu_{\text{HI}}. \quad (3.37)$$

Для удобства химические потенциалы определены здесь через число молей n_y , а именно

$$\mu_y = \left(\frac{\partial G}{\partial n_y} \right)_{p, T, (n_y)}. \quad (3.38)$$

В приведенном ниже уравнении химические потенциалы определяются по-другому, через массы:

$$\mu_y = \left(\frac{\partial G}{\partial m_y} \right)_{p, T, (m_y)}. \quad (3.39)$$

Тем не менее, как обычно, мы используем одни и те же обозначения и для (3.38), и для (3.39); см. гл. 2. Так как по определению

$$m_y = M_y n_y, \quad (3.40)$$

массы M_y в определении сродства (2.18) исчезают, если используется молярный химический потенциал. Для идеальных газов молярные химические потенциалы можно записать в виде

$$\mu_y = \eta_y(T) + RT \lg c_y. \quad (3.41)$$

Вводя константу равновесия K с помощью уравнения [143]

$$RT \lg K(T) = - \sum_y v_y n_y(T), \quad (3.42)$$

получим для сродства

$$A = - \sum_y v_y n_y(T) - RT \sum_y v_y \lg c_y = RT \lg \frac{K(T)}{c_1^{-1} \dots c_n^{-1}}. \quad (3.43)$$

Для синтеза HI , описываемого химической реакцией (3.36), из уравнения (3.43) следует, что

$$A = RT \lg \frac{K(T)}{c_{\text{I}_2}^{-1} c_{\text{H}_2}^{-1} c_{\text{HI}}^2}. \quad (3.44)$$

С другой стороны, обычное кинетическое выражение для скорости реакции (3.36) задается разностью между двумя *парциальными* скоростями реакции:

$$\omega = \vec{\omega} - \vec{\omega} = k_+ c_{\text{I}_2} c_{\text{H}_2} - k_- c_{\text{HI}}^2 = k_+ c_{\text{I}_2} c_{\text{H}_2} \left(1 - \frac{k_-}{k_+} \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{I}_2} c_{\text{H}_2}} \right). \quad (3.45)$$

Хорошо известно, что отношение кинетических констант k_+/k_- равно константе равновесия K , так что выражение (3.45) можно переписать в виде [ср. с (3.44)]

$$\omega = \overrightarrow{\omega} \left[1 - \exp \left(- \frac{A}{RT} \right) \right]. \quad (3.46)$$

Это уравнение выражает соотношение между скоростью реакции и химическим сродством; оно справедливо для широкого класса химических реакций. Вблизи равновесия

$$\left| \frac{A}{RT} \right| \ll 1, \quad (3.47)$$

и формула (3.46) в первом приближении сводится к формуле

$$\omega = \overrightarrow{\omega_e} \frac{A}{T}, \quad (3.48)$$

где $\overrightarrow{\omega_e}$ — значение парциальной скорости ω при равновесии:

$$\overrightarrow{\omega_e} = \overleftarrow{\omega_e} \text{ при } A = 0.$$

Можно заметить, что неравенство (3.47) дает условие применимости линейного закона

$$\omega = LX, \quad (3.49)$$

где

$$L = \frac{\overrightarrow{\omega_e}}{R}; \quad X = \frac{A}{T}. \quad (3.50)$$

Величина L зависит только от парциальной скорости $\overrightarrow{\omega_e}$ при равновесии.

Рассмотрим другой крайний случай, когда

$$\frac{A}{RT} \rightarrow \infty. \quad (3.51)$$

В более точной форме это условие означает, что [ср. (3.44)]

$$\frac{c_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2}}{c_{\text{HI}}^2} \rightarrow \infty, \quad \text{или} \quad c_{\text{HI}} \rightarrow 0, \quad (3.52)$$

т. е. для замкнутой системы оно относится к начальной стадии реакции. Соответствующая величина ω есть просто [ср. с (3.46)]

$$\omega = \overrightarrow{\omega}, \quad (3.53)$$

и поэтому не зависит от сродства. Такая ситуация соответствует своего рода *эффекту насыщения* по отношению к сродству, и в области, где этот эффект проявляется, производство энтропии становится линейной функцией сродства.

Если химическая реакция протекает не слишком быстро, упругие столкновения всегда будут поддерживать молекулярную функ-

цию распределения вблизи равновесия и мы можем опять пользоваться формулой Гиббса (2.14), основанной на предположении о локальном равновесии и применять макроскопический подход, несмотря на *нелинейный характер* соотношений (3.46) между скоростями и химическим сродством.

3.6. Заключительные замечания

Когда термодинамические ограничения (наложенные извне условия) изменяются таким образом, что система оказывается вне области, описываемой термодинамикой необратимых процессов, мы имеем, в сущности, одну из трех ситуаций:

1. Нарушается предположение о локальном равновесии. Например, в газе, когда относительное изменение температуры не мало на средней длине свободного пробега. Такие случаи мы совсем не рассматриваем. Однако следует отметить, что методы расчета, развитые в последующих главах, могут быть обобщены даже на эти случаи. Тем не менее отправным пунктом должна служить неравновесная статистическая механика или кинетическая теория газов.

2. В рамках применимости локального равновесия свойства системы непрерывно изменяются по мере отклонения от равновесия. Например, в выражении (3.46) w — непрерывная функция сродства и она сводится к линейному соотношению (3.48) вблизи равновесия. В таких случаях можно ожидать, что вдали от равновесия будут проявляться *некоторые свойства линейных систем*. Можно привести и другой пример — даже когда коэффициенты теплопроводности являются произвольной функцией температуры, средний тепловой поток на единицу объема

$$\langle W^2 \rangle = \frac{1}{V} \int W^2 dV \quad (3.54)$$

минимален в стационарном состоянии.

Действительно, используя тепловой потенциал Θ (3.34), можно записать:

$$\langle W^2 \rangle = \frac{1}{V} \int (\Theta_{,i})^2 dV; \quad (3.55)$$

условие минимума этого функционала [ср. с (3.31)]:

$$\nabla^2 \Theta = 0. \quad (3.56)$$

Это и есть точное условие стационарности состояния, согласующееся с уравнением (3.35). Аналогичные теоремы существуют также для некоторых классов химических реакций [145]. В области строгой линейности, как она была определена в разд. 3.4, справедлива теорема о минимуме производства энтропии.

3. В области применимости макроскопического описания, но вдали от равновесия, возникают новые типы организаций

материи. Такое положение обычно для гидродинамики и представляет наибольший интерес. В задаче Бенара (гл. 11) необходимо достичь критического градиента температуры прежде чем возникнет конвекция. Это критическое значение выражается через безразмерный параметр, называемый числом Релея. Аналогично число Рейнольдса должно достигнуть критического значения, чтобы нарушилась устойчивость ламинарного потока.

В разд. 7.3 будет выведена теорема Гельмгольца, согласно которой ламинарный поток соответствует минимальной диссипации энергии; при изотермических условиях это эквивалентно минимуму производства энтропии. Ламинарный поток соответствует состоянию системы вблизи термодинамического равновесия, в то время как турбулентность возникает при достаточном удалении от него, когда нелинейность, вызванная инерциальными эффектами, становится определяющей. Во всех таких случаях состояние за границей устойчивости не может быть получено непрерывным изменением состояния, находящегося вблизи равновесия.

Как будет показано в гл. 7, такие явления неустойчивости *не являются спецификой* одной гидродинамики и могут также встречаться в чисто диссипативных системах.

Наряду с такой неустойчивостью возникают совершенно новые свойства. Структуру и свойства решения нельзя экстраполировать за пределы границы устойчивости даже в первом приближении и все же мы остаемся в области, где макроскопическое описание еще допустимо. Действительно, все эти явления происходят в плотной среде, где число столкновений вполне достаточно, чтобы поддерживать равновесие на *микроскопическом уровне*.

Наша непосредственная задача — исследовать, какого рода информацию можно извлечь из макроскопической теории о явлениях неустойчивости. Этому вопросу посвящены гл. 4—7. В качестве введения к изучению неравновесных систем, кратко изложим классическую теорию устойчивости в равновесной термодинамике.

ГЛАВА

4

ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ РАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ ГИББСА—ДЮГЕМА

4.1. Введение

Прежде чем переходить к проблеме устойчивости неравновесных состояний, полезно напомнить хорошо известную теорию устойчивости термодинамического равновесия. Первоначальная теория была создана Гиббсом [51], позднее она была усовершен-

ствована многими авторами, но в большей степени Дюгемом [40] (последний обзор см. в книге [143]). Разработанный подход основан на свойствах термодинамических потенциалов, таких, как E , H , F , G , введенных в разд. 2.4.

Метод Гиббса хорошо приложим к большинству задач на устойчивость, возникающих в теории равновесия, однако он совершенно не может служить отправным пунктом для изучения устойчивости в неравновесных условиях, например устойчивости стационарных состояний (гл. 3). Это связано с тем, что, как правило, граничные условия, используемые в таких задачах, несовместимы с минимальными свойствами термодинамических потенциалов. В гл. 5 мы изложим более общий подход к проблеме устойчивости равновесного состояния, справедливый для *всех типов граничных условий*, совместимых с сохранением равновесия; в гл. 6 эта теория будет обобщена на неравновесные случаи.

4.2. Критерий устойчивости Гиббса — Дюгема

Подставим уравнение (1.46) в неравенство (2.11) и получим, таким образом, формулировку второго начала термодинамики, справедливую для замкнутых систем при постоянных температуре и давлении:

$$Td_1S = T dS - dE - p dV > 0. \quad (4.1)$$

Соотношение (4.1) определяет критерий устойчивости термодинамического равновесия. Действительно, если ни одно возмущение равновесного состояния не может удовлетворять неравенству (4.1), система должна оставаться в равновесном состоянии. Важно подчеркнуть, что возмущения, о которых идет речь, не обязательно должны вызываться внешним воздействием на систему, так как, например, молекулярные флуктуации неизбежно приводят к малым спонтанным отклонениям макроскопических величин от их средних значений.

Будем пользоваться символом δ для обозначения малых, но в остальном произвольных, приращений. Тогда критерий устойчивости примет вид

$$\delta E + p \delta V - T \delta S \geqslant 0. \quad (4.2)$$

Заметим, что знаки в выражении (4.2) противоположны знакам в неравенстве (4.1). Мы сохранили знак равенства в (4.2), так как, строго говоря, не существует обратимых преобразований, и поэтому процесс, отвечающий знаку равенства в (4.2), в действительности не мог бы нарушить устойчивость.

Для частного случая системы, у которой энтропия и объем постоянны, неравенство (4.2) дает следующее условие устойчивости

$$\delta E \geqslant 0 \quad (S, V = \text{const}). \quad (4.3)$$

Это важное неравенство означает, что внутренняя энергия *минимальна* в состоянии устойчивого равновесия, т. е. что

$$(\delta E)_{\text{eq}} = 0 \quad (\text{равновесие}), \quad (4.4)$$

$$(\Delta E)_{\text{eq}} > 0 \quad (\text{устойчивость}). \quad (4.5)$$

В неравенстве (4.5) символ Δ использован специально, чтобы подчеркнуть допустимость возмущений конечной величины. В случае бесконечно малых возмущений (4.5) сводится к условию второго порядка

$$(\delta^2 E)_{\text{eq}} > 0. \quad (4.6)$$

Для систем с постоянными энергией и объемом неравенство (4.2) дает условие устойчивости

$$\delta S \leq 0 \quad (E, V = \text{const}). \quad (4.7)$$

По определению такая система (с постоянными энергией и объемом) называется *изолированной*. Ее энтропия *максимальна* в состоянии устойчивого равновесия:

$$(\delta S)_{\text{eq}} = 0 \quad (\text{равновесие}), \quad (4.8)$$

$$(\Delta S)_{\text{eq}} < 0 \quad (\text{устойчивость}). \quad (4.9)$$

Как и прежде, для бесконечно малых возмущений

$$(\delta^2 S)_{\text{eq}} < 0. \quad (4.10)$$

Таким образом, существуют ситуации, когда выполняются неравенства (4.6) или (4.10), но при этом неравенства (4.5) и (4.9) неверны, по крайней мере для некоторых типов возмущений. В таких случаях равновесие *метастабильно* (например, разд. 4.4). Мы часто будем описывать стабильные и метастабильные системы как *стабильные*, поскольку они обладают общими свойствами, отличающими их от нестабильных систем.

Используя определение термодинамических потенциалов (2.30), из критерия устойчивости (4.2) можно вывести еще три альтернативные формы условий устойчивости. Таким образом, получаются хорошо известные неравенства:

$$\begin{aligned} \delta H &\geq 0 & (S, p = \text{const}); \\ \delta F &\geq 0 & (T, V = \text{const}); \\ \delta G &\geq 0 & (T, p = \text{const}). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Выведем из этих основных неравенств конкретный вид условий устойчивости.

4.3. Конкретный вид условий устойчивости

Подставим (2.58) в критерий устойчивости (4.10):

$$(\delta^2 S)_{\text{eq}} = \int \rho \delta^2 s \, dV = - \int \frac{\rho}{T} \left[\frac{c_v}{T} (\delta T)^2 + \right. \\ \left. + \frac{\rho}{\chi} (\delta v)^2_{N_y} + \sum_{yy'} \mu_{yy'} \delta N_y \delta N_{y'} \right] dV \leqslant 0. \quad (4.12)$$

Подынтегральное выражение представляет собой квадратичную форму, которая должна быть отрицательно определена. Следовательно, как уже отмечалось в связи с (3.4), условия устойчивости связаны со знаками коэффициентов. Таким образом, эти условия не зависят от требования, чтобы экстенсивные величины E и V оставались постоянными. Как будет доказано в разд. 5.2, последнее требование вообще несущественно, когда речь идет о малых возмущениях.

Из (4.12) следуют условия устойчивости:

$$c_v > 0 \quad (\text{термическая устойчивость}); \quad (4.13)$$

$$\chi > 0 \quad (\text{механическая устойчивость}). \quad (4.14)$$

Теплоемкость (при постоянном объеме) и изотермическая сжимаемость должны быть положительными. Кроме того, необходимо потребовать положительную определенность квадратичной формы

$$\sum_{yy'} \mu_{yy'} x_y x_{y'} > 0 \quad (\text{устойчивость по отношению к диффузии}) \quad (4.15)$$

для произвольных значений x_y ($y = 1, 2, \dots, n$).

Физический смысл этих условий очень прост (см. книгу [143], гл. 15). Действительно, рассмотрим возмущение типа неоднородности в составе бинарной системы, первоначально однородной и равновесной. Неравенство (4.15) означает, что система будет стремиться восстановить первоначальную однородность; поэтому оно и называется условием устойчивости по отношению к *диффузии*. Аналогично неравенства (4.13) и (4.14) выражают устойчивость по отношению к тепловым и механическим возмущениям.

В разд. 4.5 будет показано, что устойчивость химического равновесия также обеспечивается неравенством (4.15).

4.4. Расслоение на фазы в бинарных смесях

В качестве простой иллюстрации условия устойчивости (4.15) рассмотрим расслоение на фазы в бинарных смесях. Получим следующие неравенства:

$$\mu_{11} > 0; \quad \mu_{22} > 0; \\ \begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{21} \\ \mu_{12} & \mu_{22} \end{vmatrix} \geqslant 0. \quad (4.16)$$

Соотношения (2.33) и (2.49) позволяют упростить эти условия, так как

$$\begin{aligned}\mu_{12} &= \mu_{21}; \\ n_1\mu_{11} + n_2\mu_{21} &= 0; \\ n_1\mu_{12} + n_2\mu_{22} &= 0.\end{aligned}\quad (4.17)$$

Следовательно, детерминант в (4.16) исчезает и остается исследовать только первые два неравенства. Далее, согласно (4.17), имеем

$$n_1^2\mu_{11} = n_2^2\mu_{22}, \quad (4.18)$$

поэтому первые два неравенства в (4.16) эквивалентны; из них также следует, что

$$\mu_{12} = \mu_{21} < 0. \quad (4.19)$$

Для многих систем, называемых *идеальными* (таких, как смеси идеальных газов или *идеальных растворов*, образованных компонентами, состоящими из почти одинаковых молекул), химические потенциалы имеют вид

$$\mu_y = \eta_y(p, T) + RT \lg N_y. \quad (4.20)$$

Для удобства здесь использован *молярный* химический потенциал (как и в разд. 3.5).

В уравнении (4.20) $\eta_y(p, T)$ не зависит от состава, тогда как N_y обозначает *мольную долю* ($N_y = n_y/n$). Выражение (3.41) для идеальных газов является частным случаем уравнения (4.20).

Легко проверить, что условия устойчивости (4.16) и (4.19) выполняются. Однако они являются необходимыми для так называемых *регулярных растворов* (см. работу [65]), для которых вместо уравнения (4.20) следует писать:

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \eta_1(T, p) + RT \lg(1 - N_2) + \alpha N_2^2; \\ \mu_2 &= \eta_2(T, p) + RT \lg N_2 + \alpha(1 - N_2)^2; \quad (N_1 = 1 - N_2).\end{aligned}\quad (4.21)$$

Действительно, теперь мы имеем

$$\mu_{12} = \frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} = -\frac{RT}{1 - N_2} + 2\alpha N_2. \quad (4.22)$$

Исследование знака правой части (4.22) показывает, что при

$$\frac{2\alpha}{RT} > 4 \quad (4.23)$$

существует целая область значений мольных долей, когда условие устойчивости нарушается, и мы получаем расслоение на фазы. Фазовая диаграмма схематически представлена на рис. 4.1. Из

рисунка видно, что существует критическая точка C , соответствующая

$$N_2 = 0,5 \quad \text{и} \quad T_c = \frac{a}{2R}.$$

Выше этой точки обе компоненты смешиваются в любых пропорциях. Ниже кривой $OC1$ получаются две существующие фазы. Например, при $T = T_1$ имеются две фазы, соответствующие $N_2 = \gamma$ и $N_2 = \beta$. Внутри области aCb условие устойчивости (4.19) нарушается. Кривая aCb отделяет неустойчивые состояния от метастабильных состояний, которые локализованы в области сосуществования $0aC$ и $bC1$. В этой области смесь остается однородной.

Для метастабильных состояний условие устойчивости, выведенное в разд. 4.3, выполняется; однако свободная энергия Гиббса (при постоянных p и T) для однородной смеси больше, чем для системы, образованной двумя существующими фазами. Метастабильные системы устойчивы по отношению к малым возмущениям (условие устойчивости второго порядка (4.10), как и (4.19), выполняется), но неустойчивы по отношению к некоторым конечным возмущениям (полное условие устойчивости (4.9) не выполняется).

Вид химических потенциалов (4.21), по-видимому, будет первым приближением для смесей молекул одинакового размера, но отличающихся типом молекулярного взаимодействия [151].

4.5. Устойчивость химических реакций

Покажем теперь, как из общего критерия устойчивости (4.12) можно вывести устойчивость химического равновесия.

Легко доказать, что если система устойчива по отношению к диффузии, то все химические равновесия автоматически устойчивы ([39, 85, 143], гл. 15). Действительно, запишем скорость реакции (1.24) следующим образом:

$$\omega = \frac{d\xi}{dt}, \quad (4.24)$$

где ξ — так называемая степень полноты реакции, введенная де Донде [35] и Дюгемом [40]. Тогда изменение числа молей n_y , вызванное одной химической реакцией за время dt , равно [ср. с (1.24)]

$$dn_y = v_y d\xi. \quad (4.25)$$

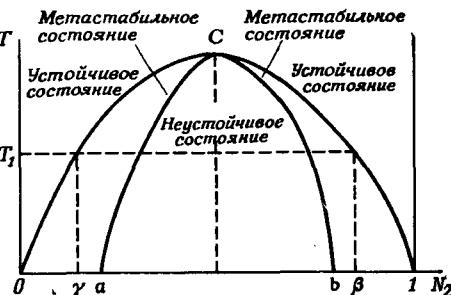


Рис. 4.1.

Выразим теперь условие устойчивости (4.15) через флуктуацию $\delta\xi$ степени полноты:

$$x_y = v_y \delta\xi \quad (4.26)$$

и, согласно (2.18), получим

$$\sum_{yy'} \mu_{yy'} v_y v_{y'} (\delta\xi)^2 = - \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\delta\xi)^2 > 0. \quad (4.27)$$

Следовательно, неравенство

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} < 0 \quad (4.28)$$

выражает условие *химической устойчивости*, которое выполняется как следствие условия стабильности по отношению к диффузии.

В общем случае нескольких химических реакций *критерий химической устойчивости* принимает вид отрицательно определенной квадратичной формы

$$\sum_{\rho\rho'} \left(\frac{\partial A_\rho}{\partial \xi_{\rho'}} \right)_{eq} \delta\xi_\rho \delta\xi_{\rho'} < 0 \quad (\rho, \rho' = 1, 2, \dots, r), \quad (4.29)$$

откуда следуют те же соотношения между коэффициентами, что и в (3.4), (4.12) и (4.16). Как и прежде, эти условия являются следствием условия устойчивости (4.15).

В гл. 6 и 7 будет показано, что этот случай принципиально отличается от неравновесных стационарных состояний с протекающими химическими реакциями. Такие стационарные состояния могут быть неустойчивыми, даже несмотря на то, что система устойчива по отношению к диффузии.

4.6. Пределы применимости теории Гиббса — Дюгема

Теория Гиббса — Дюгема дает необходимые и достаточные условия устойчивости термодинамического равновесия и для бесконечно малых, и для конечных возмущений. Однако теория может включать только те переменные, для которых можно определить термодинамический потенциал. К сожалению, это очень жесткое ограничение. В общем случае термодинамический потенциал можно сконструировать только в общепринятых переменных $[(T, V), (S, p)$ и пр.] и ни в каких других [35, 190].

Кроме того, во многих случаях равновесное состояние определяется *граничными условиями*, а не заданием определенных значений таких переменных, как p и V .

Например, условия теплового равновесия в твердом теле могут соответствовать заданным значениям температуры на границах или исчезновению теплового потока *через границы*. Во всех таких случаях теория устойчивости исходит из феноменологических законов, таких, как закон Фурье для теплопроводности. В результате

получаются дифференциальные уравнения в частных производных, которые вместе с граничными условиями описывают поведение системы. Теория устойчивости равновесных состояний относится к асимптотическому состоянию, в которое система приходит за достаточно продолжительный промежуток времени. Как уже отмечалось, вообще не существует термодинамический потенциал, достигающий минимума в стационарном состоянии.

Ограничения классической термодинамической теории устойчивости были ясно сформулированы еще самими ее создателями [39]. Однако с тех пор было изучено несколько примеров, когда потенциал все же можно построить. Рассмотрим потенциал

$$E + p_0 V - T_0 S.$$

Из теории Максвелла — Гуи следует, что изменение этого потенциала дает максимальную работу, производимую подобными системами (см., например, работу [84]). Здесь T_0 и p_0 — однородные температура и давление соответственно во *внешней среде*, которые остаются постоянными; кроме того, нет никаких условий, налагаемых на температуру и давление самой системы. В этом случае необходимо, чтобы достаточно далеко от системы выполнялись следующие требования:

$$T \rightarrow T_0 \text{ и } p \rightarrow p_0.$$

Рассмотренный потенциал был использован Ландау и Лифшицем [99] для вывода условий устойчивости. В данном случае граничные условия заменяются условиями на бесконечности; поэтому этот метод не приложим к решению краевых задач.

Существует другой частный случай, который можно исследовать методом потенциалов [41]. Это система, окруженная мембранами со специфическими свойствами (например, адиабатическая оболочка). Введение таких мембран уже ближе подводит нас к изучению устойчивости систем с хорошо определенными граничными условиями, которому посвящена следующая глава.

ГЛАВА

5

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

5.1. Термодинамическая устойчивость и уравнение баланса энтропии

Для того чтобы получить новую формулировку теории устойчивости равновесных состояний при заданных граничных условиях, используем физические идеи теории устойчивости Гиббса — Дюгема (гл. 4) и уравнение баланса энтропии (разд. 2.3). В этой

главе рассмотрены чисто диссипативные системы, т. е. системы без конвекции.

Для системы как целого (2.20) и (2.23) дают

$$\int \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} dV = \frac{\partial S}{\partial t} + \Phi[S] \geq 0. \quad (5.1)$$

Слева стоит производство энтропии (2.24) — величина второго порядка малости по отношению к отклонениям от равновесия (гл. 2). Запишем теперь в правой части (5.1) отдельно члены первого и второго порядка. Для этого разложим энтропию S около ее равновесного значения S_e вплоть до членов второго порядка:

$$S = S_e + (\delta S)_e + \frac{1}{2} (\delta^2 S)_e. \quad (5.2)$$

Так как S_e не зависит от времени, уравнение (5.2) приводит к равенству

$$\partial_t S = \partial_t (\delta S)_e + \frac{1}{2} \partial_t (\delta^2 S)_e. \quad (5.3)$$

Распишем подобным же образом поток энтропии $\Phi[S]$. Согласно (2.22), он равен

$$\Phi[S] = \int \left[W_n T^{-1} - \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \Delta_{\gamma n} (\mu_{\gamma} T^{-1}) + v_n \rho s \right] d\Omega. \quad (5.4)$$

Вблизи равновесия в выражении для потока мы имеем члены и первого порядка

$$\Phi[S]_e = \int \left[W_n T_e^{-1} - \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \Delta_{\gamma n} (\mu_{\gamma} T^{-1})_e \right] d\Omega \quad (5.5)$$

и второго порядка

$$\Delta \Phi[S] = \int \left[W_n \Delta T^{-1} - \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \Delta_{\gamma n} \Delta (\mu_{\gamma} T^{-1}) \right] d\Omega, \quad (5.6)$$

$$[T^{-1} = T_e^{-1} + \Delta T^{-1}; \quad \mu_{\gamma} T^{-1} = (\mu_{\gamma} T^{-1})_e + \Delta (\mu_{\gamma} T^{-1})]$$

при условии, что на ограничивающей поверхности отсутствуют флуктуации скорости около состояния покоя ($v_n = 0$ на Ω).

Подставим уравнения (5.3), (5.5) и (5.6) в уравнение баланса (5.1) и, приравняв в отдельности члены первого и второго порядка, получим два уравнения

$$\partial_t (\delta S)_e = -\Phi[S]_e \quad (1\text{-й порядок}), \quad (5.7)$$

$$\frac{1}{2} \partial_t (\delta^2 S)_e = P[S] - \Delta \Phi[S] \quad (2\text{-й порядок}). \quad (5.8)$$

Следует помнить, что разделение уравнения баланса энтропии (5.1) на два отдельных соотношения (5.7) и (5.8) не всегда справедливо. Мы рассмотрим это более подробно в общей теории

(гл. 7, разд. 7.10). Детальный анализ на основе свойств кинетических уравнений для возмущений показывает, что члены $\partial_t(\delta S)_e$ и $\Phi[S]_e$ в действительности содержат дополнительные величины второго порядка, сравнимые по величине с $\partial_t(\delta^2 S)_e$ и $\Delta\Phi[S]$. Тем не менее в данном случае уравнение (5.8) справедливо, так как добавочные величины второго порядка в $\partial_t(\delta S)_e$ и $\Phi[S]_e$ равны из-за отсутствия флуктуаций скорости и в уравнении (5.7) взаимно уничтожаются. Однако при возникновении флуктуаций скорости уравнение (5.8) уже не выполняется. По этой причине равновесная теория устойчивости, развитая в данной главе, так же, как и теория в гл. 4, применима лишь к покоящимся системам.

Рассмотрим отдельно каждое из равенств (5.7) и (5.8).

Условия первого порядка — равновесие

Проинтегрируем уравнение (5.7) по времени, считая, что в начальный момент состояние было равновесным:

$$(\delta S)_e = - \int_0^t \Phi [S]_e dt. \quad (5.9)$$

Это равенство можно рассматривать как обобщенное условие равновесия. Для изолированной системы правая часть обращается в нуль, и мы приходим к классическому условию равновесия

$$[\delta S]_e = 0. \quad (5.10)$$

Однако, если система не изолирована, малые изменения энтропии должны компенсироваться потоком энтропии, который появляется в правой части (5.9). Если такая компенсация невозможна, возникают необратимые процессы и начальное состояние системы не может быть равновесным.

Заметим, что (5.9) представляет собой другое выражение формулы Гиббса (2.15), примененной к равновесному состоянию. Можно вновь прийти к формуле Гиббса из равенства (5.9), используя (5.5), уравнения баланса (1.42) и (1.28) и пренебрегая всеми членами второго порядка по отклонению от равновесия. Эти вычисления не представляют трудностей и предлагаются читателю в качестве самостоятельного упражнения.

Устойчивость

Предположим, что на поверхности системы задан ряд определенных граничных условий. При этом не исключается возможность флуктуаций на этой поверхности, но мы полагаем, что можно восстановить заданные граничные условия, как бы они ни изменились. Отсюда следует, что поверхностный член второго порядка

(5.6) исчезает:

$$\Delta\Phi[S] = 0. \quad (5.11)$$

Это может быть достигнуто либо в результате исчезновения на поверхности отклонений ΔT^{-1} , $\Delta(\mu Y T^{-1})$, либо в результате исчезновения потоков W_n , $\rho_Y \Delta_{Yn}$. Можно рассмотреть также смешанный случай, когда исчезают некоторые отклонения и некоторые потоки. Как и раньше, рассмотрим покоящуюся систему ($v = 0$). Тогда уравнение баланса энтропии сводится к неравенству

$$\frac{1}{2} \partial_t (\delta^2 S)_e = P[S] \geq 0. \quad (5.12)$$

Это неравенство будет исходным в изучении устойчивости, основанном на уравнении баланса энтропии.

5.2. Условия термодинамической устойчивости

Неравенство (5.12) является критерием эволюции для состояний вблизи равновесия. Действительно, оно связывает временную производную кривизны $(\delta^2 S)_e$ с производством энтропии, т. е. с необратимыми процессами внутри системы, и описывает некоторое свойство минимальности. Обе части равенства обращаются в нуль при равновесии и положительны для всех возмущенных состояний.

Если нет возмущений, удовлетворяющих критерию эволюции (5.12) и, следовательно, приводящих к положительной величине производства энтропии, то система будет оставаться в равновесии. Отсюда вытекает условие устойчивости

$$\int_e^f P[S] dt < 0, \quad (5.13)$$

где e — начальное равновесное состояние, а f — конечное состояние. Тогда обратный процесс, изменение от f до e , является спонтанным и сопровождается положительным производством энтропии

$$\int_f^e P[S] dt > 0. \quad (5.14)$$

Ясно, что физическая идея, лежащая в основе неравенства (5.13), та же, что и в классической теории, основанной на неравенстве (4.2). В обоих случаях она означает, что система будет устойчива, если в невозмущенном состоянии не возникают никакие процессы, удовлетворяющие второму началу термодинамики. Единственное отличие нашей формулировки от классической состоит в том, что здесь это выражено как требование по-

ложительной определенности производства энтропии независимо от граничных условий, наложенных на систему.

Подставим условия (5.13) в неравенство (5.12). Интегрируя от e до f и используя при этом (2.6), получим

$$\frac{1}{2} (\delta^2 S)_e = \int_0^t P[S] dt = \int_0^t d_t S = \Delta_t S < 0. \quad (5.15)$$

Следовательно, устойчивость зависит только от знака кривизны $(\delta^2 S)_e$ в равновесном состоянии. Чтобы дальше обсуждать проблему устойчивости, необходимо вычислить производство энтропии (5.13), связанное с флуктуациями.

Учитывая (2.27), это неравенство можно переписать в виде

$$\int [\delta^2 (\rho s)]_e dV < 0. \quad (5.16)$$

Оно должно удовлетворяться для всех произвольных возмущений $\delta(\rho_e)$, $\delta\rho_y$, распределенных по объему V . Таким образом, неравенство (5.16) означает, что

$$[\delta^2 (\rho s)]_e < 0. \quad (5.17)$$

Используя (2.62), получим также

$$(\delta^2 s)_e < 0. \quad (5.18)$$

Неравенства (5.17) и (5.18)—локальные условия устойчивости. В (5.17) независимыми переменными являются ρ_e , ρ_y , в то время как в (5.18)— e , v , N_y . Уже было показано, что $\delta^2 s$ задается квадратичной формой (2.58). Следовательно, чтобы гарантировать устойчивость системы, эта квадратичная форма должна быть отрицательно определенной, что немедленно возвращает нас к условиям устойчивости Гиббса—Дюгема (4.13)–(4.15):

$$c_v > 0; \quad \chi > 0; \quad \sum_{yy'} \mu_{yy'} x_y x_{y'} > 0. \quad (5.19)$$

Интересно отметить, что, несмотря на большую общность рассматриваемой проблемы устойчивости, характеризуемой граничными условиями (5.11), которые совместимы с существованием равновесия, мы не получили никакого нового критерия устойчивости. Поэтому условия Гиббса—Дюгема (5.19) остаются необходимыми и достаточными условиями устойчивости равновесного состояния, даже когда не существует никаких термодинамических потенциалов.

Однако для более общих граничных условий следует ввести дополнительные *поверхностные* условия устойчивости [см. уравнение (7.81)].

Как уже было показано, соотношение (5.15) означает, что производство энтропии, вызванное флуктуацией в системе,

непосредственно связано с величиной $(\delta^2 S)_e$. Отсюда следует, что полное производство энтропии $\Delta_i S$ не зависит от типа изменения, которое вызывает начальное возмущение по крайней мере для членов первых двух порядков, а членами высших порядков мы пре-небрегаем. Особенно примечательно, что $\Delta_i S$ не зависит от обмена веществом и энергией в внешней средой в процессе этого изменения. Условие устойчивости (5.18) зависит только от знака $(\delta^2 s)_e$, т. е. в конечном счете от условий (5.19), которым должно удовлетворять исходное равновесное состояние.

В тех немногих случаях, которые полностью соответствуют теории Гиббса — Дюгема, само производство энтропии можно выразить через термодинамический потенциал. Действительно, согласно (4.1), а также (2.28) — (2.30), имеем равенства

$$-T_e \Delta_i S = (\Delta E)_{S, V} = (\Delta H)_{S, P} = (\Delta F)_{T, V} = (\Delta G)_{T, P}. \quad (5.20)$$

Используя (5.15), получим для малых возмущений

$$\left. \begin{array}{l} -T_e (\delta^2 S)_e \\ [\rho_e, \rho_V] \end{array} \right\} = -T_e (\delta^2 S)_{e; E, V} = (\delta^2 E)_{e; S, V} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} > 0. \quad (5.21)$$

$$\left. \begin{array}{l} (\delta^2 E)_e \\ [\rho_S, \rho_V] \end{array} \right\} = (\delta^2 H)_{e; S, P} = (\delta^2 F)_{e; T, V} = (\delta^2 G)_{e; T, P}$$

Во всех рассмотренных случаях устойчивость равновесного состояния определяется только знаком $(\delta^2 S)_e$.

Подчеркнем еще раз, что условие устойчивости (5.15) относится к малым возмущениям. Для того чтобы выяснить, устойчива ли система по отношению к конечным возмущениям, т. е. является она стабильной или метастабильной, в настоящее время мы располагаем только одним критерием, основанным на термодинамических потенциалах. Может даже оказаться, что для случаев, когда термодинамические потенциалы не существуют, само понятие метастабильности теряет привычный смысл. Устойчивость системы в состоянии A по сравнению с состоянием B , находящимся от A на конечном расстоянии, может тогда зависеть не только от свойств самих состояний A и B , но также от способа, каким система переходит из A в B ; а этот способ может зависеть от типа начальной флуктуации конечной амплитуды.

Однако здесь мы не будем вдаваться в детали этой проблемы, которая заслуживает более подробного исследования.

5.3. Сравнение с кинетической теорией устойчивости

В этом разделе мы покажем, что *термодинамическая теория устойчивости* в приложении к равновесным состояниям вполне согласуется с *кинетической теорией устойчивости*. Рассмотрим замкнутую систему, в которой компоненты γ ($\gamma = 1, \dots, n$) участвуют в r химических реакциях, характеризуемых химическими переменными $\{\xi_\rho\}$ и скоростями $\{w_\rho\}$, определенными в (4.24). Как

и в разд. 4.5, рассмотрим только устойчивость химического равновесия. Предположим, что температура и давление постоянны. Пусть значения химических переменных получат сначала произвольные малые приращения $\{\delta\xi_\rho\}_{\text{ln}}$. Кинетическая устойчивость системы означает, что

$$\delta\xi_\rho \rightarrow 0 \quad \text{при } t \rightarrow \infty.$$

Вблизи равновесия переменные $\{\delta\xi_\rho\}$ удовлетворяют линейным уравнениям

$$\frac{d(\delta\xi_\rho)}{dt} = \sum_{\rho'=1}^r \alpha_{\rho\rho'} \delta\xi_{\rho'} \quad (\rho, \rho' = 1, \dots, r), \quad (5.22)$$

где $\alpha_{\rho\rho'}$ — постоянные коэффициенты, относящиеся к интересующему нас равновесному состоянию. Уравнение (5.22) допускает решения вида:

$$\delta\xi_\rho = (\delta\xi_\rho) e^{i\omega t} \quad (\rho = 1, \dots, r). \quad (5.23)$$

Такое решение называется нормальной модой. Устойчивость означает, что собственное значение $\omega = \omega_r + i\omega_i$, соответствующее каждой нормальной моде, имеет отрицательную действительную часть. Из (5.23), согласно дальнейшему определению устойчивости, следует, что все корни детерминантного уравнения

$$|\omega \delta_{\rho\rho'} - \alpha_{\rho\rho'}| = 0; \quad \delta_{\rho\rho'} = \begin{cases} 0 & (\rho \neq \rho') \\ 1 & (\rho = \rho') \end{cases} \quad (5.24)$$

должны удовлетворять условию

$$\omega_r < 0. \quad (5.25)$$

Уравнение (5.24) называется дисперсионным уравнением.

Хорошо известно, что условия устойчивости (5.25) можно записать также с помощью критерия Гурвица [83]. Если записать дисперсионное уравнение в виде

$$\mathcal{A}_0\omega^r + \mathcal{A}_1\omega^{r-1} + \dots + \mathcal{A}_r = 0, \quad (5.26)$$

то по критерию Гурвица все $(r+1)$ детерминантов

$$\mathcal{A}_0, \mathcal{A}_1, \left| \begin{array}{cc} \mathcal{A}_1 & \mathcal{A}_3 \\ \mathcal{A}_0 & \mathcal{A}_2 \end{array} \right|, \left| \begin{array}{ccc} \mathcal{A}_1 & \mathcal{A}_3 & \mathcal{A}_5 \\ \mathcal{A}_0 & \mathcal{A}_2 & \mathcal{A}_4 \\ 0 & \mathcal{A}_1 & \mathcal{A}_3 \end{array} \right|, \dots \quad (5.27)$$

должны быть положительными. Эти соотношения составляют *кинетические условия устойчивости для равновесного состояния*.

Вблизи равновесного состояния можно также записать

$$A_p = \sum_{p'=1}^r \beta_{pp'} \delta \xi_{p'}, \quad \beta_{pp'} = \frac{\partial A_p}{\partial \xi_{p'}}, \quad (5.28)$$

так как химическое сродство обращается в нуль при равновесии. Индексы $T, p, (\xi_p)$ подразумеваются всюду во втором равенстве (5.28). Из (2.18), (2.33) и (4.25) следует, что матрица $\|\beta_{pp'}\|$ симметрична. С другой стороны, скорости ω_p , или здесь $\delta \omega_p$, связаны с химическим сродством линейными соотношениями типа (3.2) с помощью симметричной матрицы $\|L_{pp'}\|$, что вытекает из соотношений Онзагера (3.9).

Поэтому коэффициенты $\alpha_{pp'}$ в уравнениях (5.22) являются элементами симметричной матрицы

$$\|\alpha_{pp'}\| = \|L_{pp'}\| \times \|\beta_{pp'}\|, \quad (5.29)$$

так как произведение двух симметричных матриц дает симметричную матрицу. Следовательно, все мнимые части ω_i тождественно равны нулю. Другими словами, около положения равновесия никогда не существуют химические осцилляции. В этом случае дисперсионное уравнение (5.24) обычно называют *секулярным* уравнением. Это типичная особенность равновесной теории устойчивости, которая отсутствует в кинетической теории устойчивости вблизи неравновесных состояний (гл. 7).

Покажем, наконец, что термодинамические условия устойчивости (4.29) химического равновесия эквивалентны условиям (5.25) или (5.27). Действительно, согласно (2.19), источник энтропии, так же, как и производство энтропии, вызванное химической реакцией в однородной системе, можно записать как

$$P = \sum_{p=1}^r \omega_p \frac{A_p}{T} = \sum_p \frac{d \xi_p}{dt} \frac{A_p}{T} = \sum_p \frac{d(\delta \xi_p)}{dt} \frac{A_p}{T} \geqslant 0. \quad (5.30)$$

Если подставить сюда равенства (5.23) и (5.28), получим

$$P = \omega_r \sum_{pp'} \left(\frac{\partial A_p}{\partial \xi_{p'}} \right) \delta \xi_p \delta \xi_{p'} > 0 \quad (5.31)$$

для каждой нормальной моды отдельно.

Ясно, что *термодинамическое условие устойчивости* (4.29) и *кинетические условия устойчивости* (5.25) и (5.27) связаны неравенством (5.31).

В заключение мы хотим подчеркнуть простоту и общность термодинамического метода в изучении устойчивости в противоположность кинетическому подходу. В последнем всегда надо оценивать знаки детерминантов (5.27) с помощью коэффициентов $\alpha_{pp'}$ секулярного уравнения, а это часто оказывается чрезвычайно сложной задачей.

УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ

6.1. Введение

Перейдем от теории устойчивости равновесных состояний к значительно более трудной проблеме устойчивости неравновесных состояний. С кинетической точки зрения эта проблема очень близка к той, что рассматривалась в разд. 5.3,— в линейной теории устойчивости стационарных состояний по отношению к малым возмущениям необходимо, чтобы для каждой нормальной моды выполнялось неравенство (5.25).

Мы хотим дополнить этот кинетический критерий термодинамическим, который даст нам достаточное (а в некоторых случаях и необходимое) условие устойчивости и стационарных состояний, и процессов, зависящих от времени. Основное преимущество такого обобщения термодинамической теории устойчивости на неравновесные случаи заключается в более физическом подходе к изучению механизма устойчивости.

Мы будем рассматривать только малые возмущения (линейную устойчивость), и это будет нашим основным ограничением. И даже при таких ограничениях область исследования очень широка. Она содержит все гидродинамические задачи устойчивости, такие, как возникновение конвекции или турбулентности; проблему устойчивости чисто диссипативных процессов типа химических реакций; термодиффузию и пр. Наиболее привлекательной чертой этого метода является единый теоретический подход, справедливый для широкого круга макроскопических систем.

В данной главе мы выведем общие условия устойчивости неравновесных процессов, вытекающие из самого определения устойчивости. Эти условия можно рассматривать как дополнительные к тем, которые были выведены для равновесной теории (гл. 5). Затем мы кратко обсудим их связь с методом Ляпунова, принципом Ле Шателье — Брауна и с кинетической теорией устойчивости.

6.2. Определение устойчивости. Функции Ляпунова

Для начала введем точное определение устойчивости, которое было бы справедливо при достаточно общих условиях, включая как равновесные, так и неравновесные состояния.

Рассмотрим произвольную точку внутри системы объема V . Обозначая через x совокупность независимых переменных, характеризующих состояние системы в этой точке, запишем

локальное изменение состояния *)

$$x = \varphi(t, t_0, x_0), \quad (6.1)$$

где x_0 обозначает состояние в момент времени t_0 . Здесь предполагается, что φ — функция, непрерывно дифференцируемая по t ($t \geq t_0$). Кроме того, предположим, что (6.1) остается справедливым в окрестности x_0 , определяемой некоторым отклонением δ . Величина

$$y(t) = \varphi(t; x_0 + \delta) - \varphi(t, x_0) \quad (6.2)$$

характеризует изменение функции φ , вызванное первоначальным возмущением δ в момент времени t . Из непрерывности φ следует, что $|y(t)|$ мало, если мало $|\delta|$ и не слишком велико t . Здесь $|y(t)|$ означает *расстояние* $V(\sum y_i^2)$ в пространстве состояний.

Это приводит к следующему определению устойчивости движения (6.1): если для любого $\varepsilon > 0$ существует $k(\varepsilon) > 0$, такое, что

$$|\varphi(t; x_0 + \delta) - \varphi(t, x_0)| < \varepsilon \quad (6.3)$$

при всех значениях t , как только $|\delta| < k(\varepsilon)$, то говорят, что движение (6.1) *устойчиво по Ляпунову* (подробнее об устойчивости по Ляпунову см. работу [134]).

Кроме того, устойчивость будет *асимптотической* (или *полной*), если для всех допустимых δ

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |\varphi(t; x_0 + \delta) - \varphi(t, x_0)| = 0. \quad (6.4)$$

В этом случае возмущенное движение стремится вернуться к первоначальному при $t \rightarrow \infty$. Поэтому если положительно определенная сумма y^2 (квадрат расстояния) не возрастает, другими словами, ее производная по времени удовлетворяет условию

$$(y^2)' \leq 0 \quad (< 0) \quad (6.5)$$

при всех значениях t , то движение (6.1) будет устойчивым (≤ 0) или асимптотически устойчивым (< 0). Однако в обоих случаях (6.5) является только *достаточным условием*, так как осциллирующие возмущения y^2 , совместимые с основным определением устойчивости, здесь не рассматриваются.

Аналогично, используя вместо y^2 другие положительно (или отрицательно) определенные квадратичные формы с постоянными коэффициентами, можно получить различные *достаточные условия устойчивости*. Знакоопределенная функция типа y^2 , которая приводит к условию устойчивости (6.5), называется «функцией Ляпунова».

*) Функция φ в уравнении (6.1) допускает существование циклов и пересечений в пространстве состояний.

6.3. Устойчивость диссипативных систем

Метод баланса энтропии (гл. 5) нельзя без модификаций применить к проблеме устойчивости неравновесных состояний (ни стационарных, ни зависящих от времени). Действительно, при произвольном отклонении от термодинамического равновесия мы уже не можем разделить уравнение баланса энтропии (5.1) на два: (5.7) и (5.8), так как производство энтропии больше не является величиной второго порядка малости. Поэтому неравенство (5.12), из которого мы исходили при построении теории устойчивости равновесного состояния, в данном случае не выполняется.

Однако мы все еще можем использовать фундаментальное предположение о локальном равновесии. Кроме того, всегда будем предполагать, что состояние локального равновесия устойчиво. Согласно (5.17) или (5.18), это означает, что

$$\delta^2 s < 0 \quad \text{или} \quad \delta^2 (\rho s) < 0. \quad (6.6)$$

Кроме того, из (2.58) и (2.62) следует, что эти величины являются отрицательно определенными формами приращений независимых переменных e , v , N_y и ρe , ρr соответственно, которые характеризуют локальное состояние диссипативной системы (т. е. системы без конвекции). Поэтому теорию устойчивости следует строить на основе функций $\delta^2 s$ или $\delta^2 (\rho s)$ как функций Ляпунова в том смысле, как они были определены в предыдущем разделе.

Таким образом, мы получим условия устойчивости

$$(\delta^2 s)_{t_0} \geq 0; \quad [\delta^2 (\rho s)]_{t_0} \geq 0. \quad (6.7)$$

для всех времен ($t \geq t_0$). Индекс t_0 означает, что при дифференцировании по времени коэффициенты квадратичных форм (6.6) остаются постоянными, т. е. теми же, что и в момент времени t_0 . Этот индекс, как и условие асимптотической устойчивости в (6.5), будет подразумеваться во всех последующих формулах.

Сравним более подробно условия (6.7) с альтернативным определением устойчивости, основанным на неравенстве (6.5) и общении классического принципа Ле Шателье — Брауна в равновесной термодинамике.

6.4. Теоремы демпфирования и принцип Ле Шателье — Брауна

Применяя неравенство (6.5) к случаю асимптотической устойчивости в переменных e , v , N_y , получим

$$\delta e (\delta e) + \delta v (\delta v) + \delta N_y (\delta N_y) < 0. \quad (6.8)$$

Вблизи равновесия имеем

$$(\delta e) = \dot{e}, \quad (\delta v) = \dot{v}, \quad (\delta N_y) = \dot{N}_y, \quad (6.9)$$

поэтому из (6.8) следуют неравенства

$$\begin{aligned}\dot{e} \delta e &< 0 \quad (v, N_y = \text{const}); \\ \dot{v} \delta v &< 0 \quad (e, N_y = \text{const}); \\ \dot{N}_y \delta N_y &< 0 \quad (e, v = \text{const}).\end{aligned}\tag{6.10}$$

В равновесной термодинамике такие неравенства хорошо известны; они соответствуют так называемому принципу Ле Шателье — Брауна. Этот принцип можно сформулировать следующим образом: «В любой системе, находящейся в химическом равновесии, при изменении одного из факторов, управляющих этим равновесием, возникают компенсирующие процессы, стремящиеся ослабить действие указанного изменения».

Этот принцип утверждает, что изменение переменных, характеризующих равновесное состояние, демпфируется (или затухает). По этой причине неравенства типа (6.10) также называются теоремами демпфирования [143]. Следует помнить, что неравенства (6.8) или (6.10) относятся к интенсивным переменным. Для экспенсивных же переменных принцип Ле Шателье — Брауна не всегда справедлив даже при равновесии. Этот вопрос изучается, например, в книге [143].

Итак, можно сделать вывод, что неравенство (6.8) дает обобщение принципа Ле Шателье — Брауна, которое сводится к обычному виду вблизи равновесия. С другой стороны, обобщенный принцип Ле Шателье — Брауна, выражаемый неравенством (6.8), можно принять за основу теории устойчивости так же, как при выводе (6.7) можно основываться на использовании $\delta^2 s$ или $\delta^2 (\rho s)$ в качестве функций Ляпунова. Однако по причинам, изложенным в разд. 6.6, неравенства (6.7) более удобны и именно они будут использованы в последующих главах. Если можно показать, используя $\delta^2 s$ в качестве функции Ляпунова, что система устойчива, то принцип Ле Шателье — Брауна будет выполняться автоматически.

6.5. Интегральные условия устойчивости

В общей теории устойчивости диссипативных процессов приходится иметь дело с граничными задачами, описываемыми дифференциальными уравнениями в частных производных. В частности, надо рассматривать изменение во времени возмущений $\delta(\rho e)$, $\delta \rho_y$, ..., т. е. $\partial_t \delta(\rho e)$, $\partial_t \delta \rho_y$, Последние описываются уравнениями баланса возмущенного движения и полностью приведены в гл. 7.

Ясно, что локальная формулировка условий устойчивости типа (6.7) или (6.8) не годится в этом случае, так как теперь необходимо учесть граничные условия. Нужна интегральная формулировка. Поскольку определение устойчивости, принятное

в разд. 6.2, относится к фиксированной точке системы, то символ «точка», использованный в (6.7) для пространства состояний, здесь будет относиться к частной производной по времени ∂_t , вычисленной при постоянных значениях координат x_j . Символом δ будем обозначать локальное изменение ($\delta x_j = 0$). Проинтегрируем теперь (6.7) по произвольной части V' полного объема системы V . Обозначая через S' соответствующую энтропию, получим

$$\partial_t \delta^2 S' \geq 0 \quad (> 0) \quad (t \geq t_0), \quad (6.11)$$

так как условие (6.7) должно выполняться в каждой точке V при всех t . Напротив, неравенство (6.11) должно быть справедливо для любого малого объема V' , что предполагает справедливость (6.7) в результате непрерывности подынтегрального выражения. Применяя (6.11) ко всему объему V , получим достаточные условия устойчивости в интегральной форме

$$\partial_t \delta^2 S \geq 0 \quad (> 0) \quad (6.12)$$

и неравенство

$$\delta^2 S < 0 \quad (6.13)$$

(ср. с (6.6)).

Подчеркнем, что здесь мы снова получаем два основных неравенства (5.12) и (5.15) теории устойчивости для равновесного состояния. Однако теперь содержание этих неравенств меняется. Если в случае равновесия все строится на неравенстве (6.12), вытекающем из второго начала термодинамики, тогда как (6.13) является условием устойчивости, то в неравновесном случае, наоборот, теория исходит из неравенства (6.13) (локальное равновесие), а условием устойчивости является (6.12).

Следовательно, в теории устойчивости диссиликативных процессов система неравенств (6.12) и (6.13) в сочетании с равновесными соотношениями подчиняется своего рода *принципу дополнительности*.

6.6. Характеристические свойства функции $\delta^2 s$ как функции Ляпунова

Как уже подчеркивалось в разд. 6.2, в качестве функций Ляпунова вместо $\delta^2 s$ можно рассмотреть, по крайней мере в принципе, целый ряд знакоопределенных квадратичных форм, чтобы затем использовать их в теории устойчивости. Выясним основную причину, по которой выбор пал на функцию $\delta^2 s$. В системе соотношений (6.12) и (6.13) этот выбор совершенно логичен, так как он дает и равновесную и неравновесную теории устойчивости. И все же это само по себе не может служить достаточным оправданием.

Рассмотрим квадратичные выражения $\delta^2 s$ и $\delta^2 (\rho s)$ в переменных δe , δv , δN_y и $\delta(\rho e)$, $\delta \rho v$ соответственно. По теореме Эйлера

об однородных функциях второй степени имеем

$$2\dot{f}(u, v, w) = u\dot{f}'_u + v\dot{f}'_v + w\dot{f}'_w. \quad (6.14)$$

Сравнение этого выражения с (2.56) и (2.61) показывает, что производные при постоянных коэффициентах можно записать в виде

$$\frac{1}{2} \partial_t \delta^2 s = \delta T^{-1} \partial_t \delta e + \delta(\rho T^{-1}) \partial_t \delta v - \sum_y \delta(\mu_y T^{-1}) \partial_t \delta N_y, \quad (6.15)$$

$$\frac{1}{2} \partial_t \delta^2 (\rho s) = \delta T^{-1} \partial_t \delta (\rho e) - \sum_y \delta(\mu_y T^{-1}) \partial_t \delta \rho_y. \quad (6.16)$$

Из такой записи видно, что только временные производные в правых частях точно соответствуют величинам, которые даются уравнениями баланса массы и энергии возмущенного движения (уравнения баланса для приращений, гл. 7), а множители δT^{-1} , $\delta(\rho T^{-1})$ и $\delta(\mu_y T^{-1})$ непосредственно связаны с граничными условиями. Действительно, дифференциальные уравнения в частных производных, выведенные из этих уравнений баланса и феноменологических законов, содержат градиенты или этих величин, или величин, непосредственно с ними связанных (например, уравнение теплопроводности, уравнение диффузии).

Эти два свойства играют фундаментальную роль в общей теории устойчивости, которая детально изучается в следующей главе.

Однако с функциями, содержащими члены типа $\delta T \partial_t \delta T$ или $\delta(\rho e) \partial_t \delta(\rho e)$, было бы очень трудно оперировать в общей теории. В первом случае потому, что $\partial_t \delta T$ не вытекает непосредственно из уравнений баланса, а во втором — потому, что $\delta(\rho e)$ не связана прямо с граничными условиями. По той же самой причине другие квадратичные формы, встречающиеся в (2.63), не могут быть выбраны в качестве функций Ляпунова, так как они приводят к очень громоздким выражениям, которые вряд ли могут быть полезны. Из этих же соображений мы не начали исследование устойчивости с обобщенного принципа Ле Шателье — Брауна (разд. 6.4). Чтобы оценить по достоинству эти замечания, необходимо прочесть сначала следующую главу, где выведены точные условия устойчивости. В конце концов, оказывается, что только $\delta^2 s$ или $\delta^2 (\rho s)$ и некоторые другие знакопределенные функции, тесно связанные с этими выражениями *), представляют интерес в теории устойчивости. Вместе с тем и по физическому смыслу теория устойчивости должна исходить из свойств величины $\delta^2 s$. В самом деле эта величина по формуле Эйнштейна непосредственно связана со статистической макроскопической теорией флуктуаций (гл. 8). Таким образом, наш подход приводит

*) Как, например, $\epsilon^2 \delta^2 s$, где ϵ^2 — положительная весовая функция ($\delta \epsilon^2 \equiv 0$). Иногда полезная при вычислениях [см., например (3.27)].

к единой теории, приложимой и к равновесным и к неравновесным случаям в согласии со статистическим смыслом устойчивости.

6.7. Устойчивость при наличии конвекции

До сих пор мы пренебрегали флюктуациями средней скорости в каждой точке макроскопической системы [локальным движением центра масс, барицентрической скоростью в многокомпонентных системах, см. (1.20)], за исключением случая флюктуаций, вызываемых возмущением плотности. Чтобы, кроме уже рассмотренных диссипативных эффектов, учесть также конвективные эффекты в проблеме устойчивости, необходимо расширить систему независимых переменных, например e , v , N_y , v_i вместо e , v , N_y или ρe , ρv , v_i вместо ρe , ρv ; здесь v_i — скорость вдоль оси x_i . Следовательно, $\delta^2 s$ и $\delta^2(\rho s)$ больше не являются знакопредeterminedными функциями по отношению к приращениям δe , δv , δN_y , δv_i и $\delta(\rho e)$, $\delta \rho v$, $\delta(\rho v_i)$ соответственно. Они становятся *вырожденными знакопредeterminedными* функциями, так как могут обращаться в нуль при неисчезающих значениях возмущения скорости (согласно определению знакопредeterminedной и вырожденной знакопредeterminedной функций). Поэтому $\delta^2 s$ и $\delta^2(\rho s)$ больше не могут служить функциями Ляпунова. Введем функцию

$$z = s - \frac{1}{2} T_0^{-1} v^2. \quad (6.17)$$

Тогда в качестве подходящей функции Ляпунова можно рассмотреть отрицательно определенную квадратичную форму

$$\delta^2 z = \delta^2 \left(s - \frac{1}{2} T_0^{-1} v^2 \right) = \delta^2 s - T^{-1} (\delta v)^2. \quad (6.18)$$

Здесь T_0 — температура рассматриваемого состояния в момент времени t_0 , которая не изменяется со временем. Первое условие устойчивости (6.7) принимает вид

$$(\delta^2 z) \geqslant 0. \quad (6.19)$$

Исходя из уравнений (2.56) и (6.15), получим развернутые выражения для (6.18) и (6.19) соответственно:

$$\delta^2 z = \delta T^{-1} \delta e + \delta(\rho T^{-1}) \delta v - \sum_y \delta(\mu_y T^{-1}) \delta N_y - T^{-1} (\delta v)^2 < 0 \quad (6.20)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \partial_t \delta^2 z &= \delta T^{-1} \partial_t \delta e + \delta(\rho T^{-1}) \partial_t \delta v - \\ &- \sum_y \delta(\mu_y T^{-1}) \partial_t \delta N_y - \frac{1}{2} T^{-1} \partial_t (\delta v)^2 \geqslant 0 \quad (> 0). \end{aligned} \quad (6.21)$$

Аналогичные выражения можно вывести и в переменных ρe , ρv_i , которые, как уже отмечалось, более удобны для формулировки условий устойчивости в целом. Сначала заметим, что в переменных ρ , ρv_i

$$\delta(\rho v_i^2) = 2v_i \delta(\rho v_i) - v_i^2 \delta\rho; \quad (6.22)$$

это в свою очередь дает

$$\delta^2\left(\frac{1}{2}\rho v_i^2\right) = \delta v_i \delta(\rho v_i) - \delta\left(\frac{1}{2}v_i^2\right) \delta\rho \quad (6.23)$$

или

$$\delta^2\left(\frac{1}{2}\rho v^2\right) = \rho (\delta v)^2 = \rho \delta^2\left(\frac{1}{2}v^2\right). \quad (6.24)$$

[ρv_i , ρ] [v_i]

Это положительная квадратичная величина; в квадратных скобках указаны соответствующие независимые переменные. Рассматривая совместно уравнения (2.58) и (2.62), так же, как (6.23) и (6.24), получим в качестве функций Ляпунова отрицательно определенную квадратичную форму

$$\delta^2(\rho z) = \delta^2\left(\rho s - \frac{1}{2}\rho T_0^{-1}v^2\right) < 0. \quad (6.25)$$

Соответствующее условие устойчивости теперь выглядит как

$$\partial_t \delta^2(\rho z) \geqslant 0 \quad (> 0). \quad (6.26)$$

Следовательно, точно так же, как и в (6.20) и (6.21), локальная устойчивость неравновесных процессов по отношению к малым возмущениям определяется системой неравенств [ср. с (2.61) и (6.23)]

$$\delta^2(\rho z) = \delta T^{-1} \delta(\rho e) - \sum_y \delta\left(\mu_y T^{-1} - \frac{1}{2}T_0^{-1}v^2\right) \delta\rho_y - T^{-1} \delta v_i \delta(\rho v_i) < 0 \quad (6.27)$$

и

$$\frac{1}{2} \partial_t \delta^2(\rho z) = \delta T^{-1} \partial_t \delta(\rho e) - \sum_y \delta\left(\mu_y T^{-1} - \frac{1}{2}T_0^{-1}v^2\right) \partial_t \delta\rho_y - T^{-1} \delta v_i \partial_t \delta(\rho v_i) \geqslant 0 \quad (> 0). \quad (6.28)$$

в переменных ρe , ρv_i ($\delta\rho = \sum_y \delta\rho_y$). Здесь опять временные производные в правых частях непосредственно получаются из уравнений баланса, включающих теперь и уравнение для приращения импульса, а остальные множители связаны с граничными условиями.

Соответствующая интегральная формулировка выводится так же, как в разд. 6.5. Запишем

$$Z = \int \rho z \, dV, \quad (6.29)$$

где величина z , определяемая уравнением (6.17), заменяет удельную энтропию s . Тогда, интегрируя (6.27) и (6.28), получим

$$\delta^2 Z < 0 \quad (6.30)$$

и

$$\partial_t \delta^2 Z \geq 0 \quad (> 0). \quad (6.31)$$

Эти соотношения обобщают неравенства (6.13) и (6.12) соответственно на случай неравновесных процессов, включающих как диссипативные, так и конвективные эффекты. Следовательно, они представляют собой общее достаточное термодинамическое и гидродинамическое условие устойчивости (≥ 0) или асимптотической устойчивости (> 0). Мы воспользуемся этими неравенствами в следующей главе, чтобы получить конкретные критерии устойчивости для частных случаев.

Заметим также, что для покоящихся систем, находящихся в механическом равновесии, $v_i = 0$ и $Z = S$ [согласно (6.17)]. И несмотря на это, $\delta^2 Z$, вообще говоря, отличается от $\delta^2 S$ из-за флуктуаций скорости в состоянии покоя ($\delta v_i \neq 0$).

6.8. Сравнение с кинетической теорией устойчивости

Мы уже убедились в простейшем случае, что термодинамические условия устойчивости в равновесии эквивалентны кинетическим (разд. 5.3). Мы хотим расширить этот вывод на более общий случай неравновесных стационарных состояний. Как и ранее, рассмотрим одну *нормальную моду*. Временное изменение величины $\delta\phi$ тогда описывается равенством

$$\partial_t \delta\phi = \omega \delta\phi. \quad (6.32)$$

Однако здесь частота ω содержит и действительную и мнимую части, как и в (2.70), поэтому необходимо ввести комплексные переменные в соответствии с методом, развитым в разд. 2.6. Из неравенства (6.27)

$$\begin{aligned} \delta_m^2(\rho z) = & \frac{1}{2} \{ \delta T^{-1} \delta(\rho e)^* + \delta T^{-1*} \delta(\rho e) - \\ & - \sum_{\gamma} \left[\delta \left(\mu_{\gamma} T^{-1} - \frac{1}{2} T_0^{-1} v^2 \right) \delta \rho_{\gamma}^* + \delta \left(\mu_{\gamma} T^{-1} - \frac{1}{2} T_0^{-1} v^2 \right)^* \delta \rho_{\gamma} \right] - \\ & - T^{-1} [\delta v_i \delta(\rho v_i)^* + \delta v_i^* \delta(\rho v_i)] \} < 0. \end{aligned} \quad (6.33)$$

Применяя ту же процедуру к временнóй производной (6.28), получим сразу

$$\partial_t \delta_m^2(\rho z) = 2\omega_r \delta_m^2(\rho z). \quad (6.34)$$

Очень важно, что выражение (6.34) содержит только действительную часть частоты ω_r . Это, конечно, является прямым следствием

определения $\delta_m^2(\rho z)$ или $\delta_m^2 z^*$). Очевидно, что наши условия устойчивости (6.20) и (6.21) так же, как и (6.25) и (6.26) или интегральные выражения (6.30) — (6.31), переписанные с помощью оператора δ_m^2 , дают для каждой нормальной моды

$$\omega_r \leqslant 0. \quad (6.35)$$

В линейной теории устойчивости вообще предполагается, что самое общее возмущение можно разложить по полному набору нормальных мод [28].

Наоборот, если допустить, что $\omega_r \leqslant 0$ и $\delta^2(\rho z) < 0$ (отсюда следует, как подчеркивалось в разд. 2.6, что $\delta_m^2(\rho z) < 0$), то из соотношения (6.34) видно, что

$$\partial_t \delta_m^2(\rho z) \geqslant 0 \quad (> 0) \quad (6.36)$$

для каждой нормальной моды. Следовательно, неравенство (6.36) или соответствующая ему интегральная форма

$$\partial_t \delta_m^2 Z \geqslant 0 \quad (> 0) \quad (6.37)$$

становится необходимым и достаточным условием устойчивости.

В случае произвольного возмущения, образованного суперпозицией двух или более нормальных мод, правая часть (6.34) будет зависеть также от мнимых частей ω_i соответствующих частот. Их знак может быть тогда или положительным, или отрицательным даже для устойчивых систем. Однако на больших временах, $t \rightarrow \infty$, убывающие члены $\exp\{-|\omega_i|t\}$ становятся определяющими и $\partial_t \delta_m^2(\rho z)$ стремятся к положительным значениям. Теперь видно, почему основное условие устойчивости (6.31) или (6.37) является слишком строгим требованием в общем случае произвольного малого возмущения и дает нам только достаточное условие устойчивости **).

В связи с этим необходимо отметить, что даже для отдельной комплексной нормальной моды и ее комплексно-сопряженной знак

$$\partial_t [\delta^2 Z]_r$$

также зависит от ω_r . Это можно доказать, применяя выражение (2.71) к каждому приращению, входящему в правую часть неравенства (6.28). Таким образом, свойство, выражаемое соотноше-

*) Для рассматриваемых состояний требование, чтобы временные производные вычислялись при постоянных коэффициентах, удовлетворяется тождественно.

**) Менее жесткое необходимое и достаточное условие означало бы, что через достаточно большой промежуток времени Δt соответствующее приращение $\Delta \delta_m^2 Z$ становится положительным. Такая возможность в этой книге не рассматривается,

нием (6.34), является типичным для смешанного второго дифференциала, определенного в гл. 2.

Итак, система неравенств

$$\delta^2 Z < 0, \quad \partial_t \delta^2 Z \geq 0 \quad (t \geq t_0) \quad (6.38)$$

дает нам достаточное условие устойчивости (≥ 0) или асимптотической устойчивости (> 0). Аналогично система неравенств

$$\delta_m^2 Z < 0 \quad \partial_t \delta_m^2 Z \geq 0 \quad (t \geq t_0) \quad (6.39)$$

является необходимым и достаточным условием устойчивости (≥ 0) или асимптотической устойчивости (> 0) для каждой нормальной моды в отдельности вместе с ее комплексно-сопряженной. Во всех случаях в квадратичной форме $\delta^2(\rho z)$ временная производная вычисляется при постоянных коэффициентах $c_v, \chi, \mu_{yy}, \rho, T_0^{-1}$.

И, наконец, если во втором соотношении (6.38) знак равенства справедлив для всех t и, кроме того, выполняется первое соотношение, то $\delta_m^2 Z$ становится константой. Возмущенное движение в этом случае отвечает состоянию на границе устойчивости.

6.9. Раздельные термодинамическое и гидродинамическое условия устойчивости

Различные выражения условий устойчивости (6.38) и (6.39) можно получить, вводя подходящую весовую функцию в основную квадратичную форму (6.25). Можно, например, исходить из функции Ляпунова

$$\delta^2(\rho \xi) = \varepsilon^2 \delta^2(\rho s) - \frac{1}{2} T^{-1} \tau^2 \delta^2(\rho v^2) < 0. \quad (6.40)$$

Здесь ε^2 и τ^2 означают положительные гладкие функции (для всех значений x_i и t в объеме V) переменных рассматриваемого состояния ($\delta \varepsilon^2 = \delta \tau^2 = 0$), которые имеют одну и ту же физическую размерность. Поэтому величина

$$\zeta = \varepsilon^2 s - \tau^2 T_0^{-1} \frac{v^2}{2} \quad (6.41)$$

является простым обобщением (6.17). В остальном ε^2 и τ^2 — произвольные величины, которые могут быть выбраны независимо. В результате критерий устойчивости (6.38) приобретает вид системы двух отдельных условий:

$$\int \varepsilon^2 \delta^2(\rho s) dV < 0, \quad \partial_t \int \varepsilon^2 \delta^2(\rho s) dV \geq 0 \quad (> 0) \quad (t \geq t_0); \quad (6.42)$$

$$\int \tau^2 T_0^{-1} \frac{1}{2} \delta^2(\rho v^2) dV > 0, \quad \partial_t \int \tau^2 T_0^{-1} \frac{1}{2} \delta^2(\rho v^2) dV \leq 0 \quad (< 0) \quad (t \geq t_0). \quad (6.43)$$

Необходимо подчеркнуть, что только система условий (6.42) и (6.43) в целом дает критерий устойчивости, так как в общем случае подынтегральные выражения, рассматриваемые отдельно, являются *вырожденными знакопредeterminedными квадратичными формами* (разд. 6.7).

Условия (6.42) и (6.43) называют *термодинамическим и гидродинамическим* условиями устойчивости соответственно (см. например, гл. 11).

ГЛАВА

7

КОНКРЕТИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ

7.1. Введение

Конкретизируем критерий устойчивости, установленный выше. Начнем с изучения уравнения баланса для $\delta^2 S$ и $\delta^2 Z$. Чтобы получить уравнение баланса энтропии S , воспользуемся методом, аналогичным методу в гл. 2. Как и в гл. 2, надо исходить из уравнений баланса массы, импульса и энергии, но так как здесь речь идет о *возмущениях*, то соответствующие уравнения баланса преобразуются в *уравнения баланса для приращений*; они описывают поведение возмущений массы, импульса и энергии. Поэтому вместо производства энтропии имеем *производство избыточной энтропии* (или обобщенное производство избыточной энтропии при наличии конвективных эффектов). Для начала рассмотрим несколько простых случаев.

Интересно отметить, что в окрестности термодинамического равновесия получающийся критерий устойчивости удовлетворяется тождественно. Как и следовало ожидать, устойчивость термодинамического равновесия обеспечивает устойчивость и *вблизи* равновесия. По этой причине все нетривиальные задачи по устойчивости нельзя исследовать методами линейной термодинамики необратимых процессов. Возможность появления новых типов организации материи за точкой неустойчивости под влиянием неравновесных условий возникает только тогда, когда система находится достаточно далеко от равновесия. Изучение такой новой организации, так называемой *диссипативной структуры*, возникающей благодаря обмену энергией и веществом с окружающей средой, представляет одну из наиболее привлекательных задач макроскопической физики (ср. гл. 11 и 14).

С другой стороны, указанный метод дает еще и условие устойчивости на границе. Как показано в разд. 7.10, это условие также применимо к равновесным состояниям, поэтому теория устойчи-

сти равновесных состояний больше не ограничивается условием (5.11) и допускает рассмотрение других типов граничных условий [например, (7.20)]. Кроме этого, мы имеем теперь условия устойчивости равновесных состояний по отношению к возникновению конвекции.

В дальнейшем мы будем рассматривать два случая. Первый, когда $P[\delta S]$ (или $P[\delta Z]$) является *знакоопределенной квадратичной формой*, указывающей, устойчиво ли рассматриваемое состояние (например, устойчивость состояния вблизи равновесия, разд. 7.8); и второй, более интересный случай, когда знак квадратичной формы $P[\delta S]$ (или $P[\delta Z]$) не определен (см. гл. 11, 14 и 15). Для определения *границы устойчивости*, соответствующей возникновению *первой критической моды*, будет использовано неравенство (6.37).

7.2. Термическая устойчивость

Рассмотрим устойчивость процесса теплопроводности в твердом теле, когда единственной переменной величиной является температура. Из соотношения (6.15) сразу следует, что

$$\frac{1}{2} \partial_t \delta^2 s = \delta T^{-1} \partial_t \delta e, \quad (7.1)$$

а из уравнения баланса (1.44) получаем^{*})

$$\rho \partial_t \delta e = - [\delta W_i]_i. \quad (7.2)$$

Это очень простой пример «уравнения баланса для приращений». Подставим (7.2) в (7.1):

$$\frac{1}{2} \rho \partial_t \delta^2 s = - \delta T^{-1} [\delta W_i]_i = \delta W_i \delta T^{-1} - [\delta W_i \delta T^{-1}]_i. \quad (7.3)$$

Рассмотрим следующие граничные условия на поверхности твердого тела Ω :

$$(\delta T^{-1})_{\Omega} = 0 \quad \text{или} \quad [\delta W_i]_{\Omega} = 0. \quad (7.4)$$

(Чаще всего на границах задаются или температура, или тепловой поток.) Для нашего случая критерий устойчивости (6.12) имеет вид

$$\frac{1}{2} \int \rho \partial_t \delta^2 s \, dV = \int \delta W_i \delta T^{-1}_i \, dV > 0. \quad (7.5)$$

^{*}) Отметим, что символы δ и ∂_x так же, как δ и ∂_t , можно переставлять. Действительно, символ δ , используемый здесь, означает *локальное* изменение и, следовательно, может рассматриваться как частная производная по некоторому произвольному параметру τ . Перестановочность означает просто, что $\partial_{xx}^2 = \partial_x^2$ или $\partial_{tt}^2 = \partial_t^2$.

Отсюда следует, что фундаментальной величиной, определяющей устойчивость, является производство избыточной энтропии

$$P[\delta S] \equiv \int \delta W_i \delta T_i^{-1} dV. \quad (7.6)$$

Эта величина должна быть положительной для всех малых возмущений. Не следует путать производство избыточной энтропии $P[\delta S]$ с приращением $\delta P[S]$ производства энтропии

$$P[S] = \int W_i T_i^{-1} dV > 0. \quad (7.7)$$

Производство избыточной энтропии (7.6) — величина второго порядка малости по отклонению от рассматриваемого состояния, тогда как изменение $\delta P[S]$ может содержать члены как первого, так и второго порядка, и не имеет простой связи с проблемой устойчивости, за исключением строго линейного случая, когда справедлива теорема о минимуме производства энтропии (разд. 7.9).

Следует отметить, что знак производства избыточной энтропии (7.6) не определяется раз и навсегда вторым началом термодинамики, и поэтому его придется искать, исходя из феноменологических законов.

Простейший случай соответствует линейному закону (3.10) с постоянными феноменологическими коэффициентами ($L_{ij} = L_{ij}^0$), тогда

$$\frac{1}{2} \int \rho \partial_t \delta^2 s dV = \int L_{ij}^0 \delta T_i^{-1} \delta T_j^{-1} dV. \quad (7.8)$$

Мы видим, что условие устойчивости удовлетворяется тождественно, так как величина в правой части точно совпадает с выражением для производства энтропии (3.8). Это частный случай очень общего результата, который будет получен в разд. 7.8. В области применимости линейной термодинамики необратимых процессов условия устойчивости всегда выполняются.

Рассмотрим теперь случай, когда L_{ij} непостоянны. Предположим сначала, что эти коэффициенты можно свести к константам путем подходящего выбора обобщенных сил и положительной весовой функции ε^2 (разд. 3.2 и 3.4). Вместо соотношения (7.3) получим

$$\frac{1}{2} \rho \varepsilon^2 \partial_t \delta^2 s = \delta W_i [\varepsilon^2 \delta T^{-1}]_i - [\varepsilon^2 \delta W_i \delta T^{-1}]_i, \quad (7.9)$$

которое совместно с граничными условиями (7.4) приводит к условию устойчивости

$$\frac{1}{2} \int \rho \varepsilon^2 \partial_t \delta^2 s dV = \int \delta W_i [\varepsilon^2 \delta T^{-1}]_i dV > 0. \quad (7.10)$$

В качестве примера рассмотрим закон Фурье в виде [ср. с (3.14)]

$$W_i = -\lambda_{ij}^0 T_p, \quad (7.11)$$

где коэффициент теплопроводности λ_{ij}^0 не зависит от температуры. Имеем

$$L_{ij} = -\lambda_{ij}^0 T^2. \quad (7.12)$$

Пусть весовая функция

$$\varepsilon^2 = T^2. \quad (7.13)$$

Условие устойчивости (7.10) примет вид

$$\frac{1}{2} \int \rho T^2 \partial_{ij} \delta^2 s \, dV = \int \lambda_{ij}^0 \delta T_i \delta T_j \, dV > 0. \quad (7.14)$$

Сравнение с соответствующим выражением для производства энтропии показывает, что условие устойчивости удовлетворяется тождественно. Аналогичный метод пригоден и в том случае, когда теплопроводность является произвольной функцией температуры, по крайней мере для изотропной среды. В этом случае вводится новая функция (3.34)

$$\Theta = \int_{T_1}^T \lambda(T) \, dT \quad (T_1 = \text{const}), \quad (7.15)$$

откуда тепловой поток получается в виде

$$W_j = -\Theta_j. \quad (7.16)$$

Новая функция $\Theta(T)$, таким образом, является потенциалом теплового потока. Возьмем весовую функцию

$$\varepsilon^2 = \lambda T^2, \quad (7.17)$$

тогда

$$\{\varepsilon^2 \delta T^{-1}\}_j = -(\delta \Theta)_j = -\delta \Theta_j = \delta W_j. \quad (7.18)$$

Учитывая (7.10), вместо (7.14) получим следующее условие устойчивости:

$$\frac{1}{2} \int \rho \lambda T^2 \partial_{ij} \delta^2 s \, dV = \int (\delta W_j)^2 \, dV > 0, \quad (7.19)$$

которое тоже удовлетворяется тождественно.

Перейдем к рассмотрению более общих граничных условий. Очень распространенный случай соответствует так называемому закону Ньютона для теплообмена на изотермической части Ω_1 поверхности Ω :

$$W_n = \alpha(T - T_{ex}). \quad (7.20)$$

Предположим, что внешняя температура задана ($\delta T_{ex} = 0$), α постоянна и индекс « n » соответствует внешней нормали. Тогда на Ω_1 имеем

$$(\delta W_n)_{\Omega_1} = \alpha(\delta T)_{\Omega_1}. \quad (7.21)$$

Предполагается, кроме того, что для остальной части ограничивающей поверхности $\Omega - \Omega_1$ выполняются обычные условия (7.4).

В этом случае из соотношения (7.9) вытекает следующий критерий устойчивости:

$$\frac{1}{2} \int \rho \varepsilon^2 \partial_t \delta^2 s \, dV = \int \delta W_n [\varepsilon^2 \delta T^{-1}]_t \, dV + \int_{\Omega_1} \varepsilon^2 a T^{-2} (\delta T)^2 \, d\Omega > 0. \quad (7.22)$$

Это условие состоит из двух частей: первая сводится к критерию устойчивости (7.10) для задачи с постоянными граничными условиями, а вторая дает условия устойчивости на поверхности

$$\int_{\Omega_1} \varepsilon^2 T^{-2} a (\delta T)^2 \, d\Omega > 0. \quad (7.23)$$

Возможность разбиения (7.22) на два независимых члена объясняется тем, что здесь условие устойчивости является только достаточным. Отсюда сразу следует, что в данном простом случае условия поверхностной устойчивости приводят к неравенству

$$a > 0, \quad (7.24)$$

которое имеет четкий физический смысл. Оно означает, что рассматриваемое состояние устойчиво даже по отношению к флуктуациям температуры на поверхности.

Точно так же можно изучать и более общие граничные условия. Например, можно рассмотреть случай, когда с помощью некоторой «обратной связи» определяется соотношение между T_{ex} и температурой на границе Ω_1 . Вариация внешней температуры не исчезает и (7.21) заменяется на

$$(\delta W_n)_{\Omega_1} = a (\delta T - \delta T_{ex})_{\Omega_1}, \quad (7.25)$$

что дает новое условие устойчивости

$$\int_{\Omega_1} \varepsilon^2 T^{-2} a (\delta T - \delta T_{ex}) \delta T \, d\Omega > 0, \quad (7.26)$$

которое совместно с (7.24) приводит к неравенству

$$(\delta T - \delta T_{ex}) \delta T > 0, \quad (7.27)$$

или

$$|\delta T_{ex}| < |\delta T| \quad \text{при} \quad \delta T \delta T_{ex} > 0. \quad (7.28)$$

Если изменение внешней температуры (по абсолютной величине) меньше изменения граничной температуры, то устойчивость обеспечена. Условия устойчивости на границе типа (7.24) или (7.28) могут осуществляться и в некоторых равновесных случаях (разд. 7.1).

В заключение можно сказать, ссылаясь на (7.19), что не следует ожидать возникновения неустойчивости в задачах теплопроводности, если справедливы линейные уравнения типа Фурье. Конечно, вне области применимости закона Фурье неустойчивость

может появиться, но при этом нужно быть уверенными, что макроскопическое описание еще применимо. Ситуация совершенно меняется, если, кроме теплопроводности, возникает еще и конвекция. В этом случае неустойчивость макроскопических масштабов наблюдается очень часто; явления такого рода подробно изучаются в гл. 11.

7.3. Теорема Гельмгольца о движении вязких жидкостей

В качестве второго примера рассмотрим медленное стационарное движение вязкой несжимаемой жидкости во внешнем поле потенциальных сил. Предположим, что жидкость находится при постоянной температуре, что для достаточно медленного движения вполне оправдано. При этих условиях энтропия $s(\rho, T)$ остается постоянной. Будем рассматривать только те возмущения, при которых температура и плотность не изменяются ($\delta T = \delta \rho = 0$), и поэтому $\delta s = \delta^2 s = 0$. И, наконец, поле скоростей на границе будем считать заданным ($\delta v_i = 0$ на Ω). Согласно (6.18), критерий устойчивости в этом случае выражается через возмущение кинетической энергии.

Поскольку движение медленное, можно пренебречь инерциальными членами $\rho v_j v_{i,j}$ в уравнении (1.29) как величинами второго порядка малости и использовать упрощенное уравнение движения

$$\rho \partial_t v_i = \rho F_i - P_{i,j,j}. \quad (7.29)$$

Тогда для малых возмущений имеем

$$\rho \partial_t \delta v_i = -\delta (P_{i,j,j}) \quad (7.30)$$

и

$$\frac{1}{2} \rho \partial_t (\delta v)^2 = -\delta v_i \delta (P_{i,j,j}). \quad (7.31)$$

Интегрируя последнее равенство по всему объему, получим [ср. с (1.32)]

$$\frac{1}{2} \int \rho \partial_t (\delta v)^2 dV = \int \delta p_{i,j} \delta v_{i,j} dV. \quad (7.32)$$

При выводе этой формулы были использованы граничные условия и условие несжимаемости

$$v_{i,j} = 0 \quad (\rho = \text{const}). \quad (7.33)$$

Точно так же, как в случае теплопроводности (7.5), устойчивость определяется производством избыточной энтропии, которое появляется в правой части выражения (7.32) (с точностью до постоянного множителя T_0^{-1}); чтобы выяснить знак, надо в (7.32) ввести феноменологический закон.

Примем линейный закон ньютоновской жидкости, соответствующий приближению линейной термодинамики необратимых

процессов (гл. 3):

$$\rho_{tt} = -\eta(v_{t' t} + v_{t' t}), \quad (7.34)$$

где η — коэффициент вязкости. Предположим также, что η постоянна (более общие случаи см. в гл. 12). Тогда

$$\delta\rho_{tt} = -\eta\delta(v_{t' t} + v_{t' t}), \quad (7.35)$$

и из соотношения (7.32) вытекает критерий устойчивости

$$\int \rho\delta_t(\delta v)^2 dV = - \int \eta[\delta(v_{t' t} + v_{t' t})]^2 dV < 0, \quad (7.36)$$

который удовлетворяется тождественно, так как коэффициент вязкости — величина всегда положительная, что следует из положительной определенности производства энтропии (2.21). Выражение

$$2F = \int \eta(v_{t' t} + v_{t' t})^2 dV \geq 0, \quad (7.37)$$

введенное Релеем, называется *диссипативной функцией*. С помощью этой функции неравенство (7.36) можно записать в виде

$$\delta^2 F > 0. \quad (7.38)$$

Кроме того, если рассматриваемое состояние стационарно, то одновременно с (7.38) выполняется равенство

$$\delta F = 0. \quad (7.39)$$

Это легко показать, используя для вычисления δF выражения (7.37) и (7.29), переписанные для стационарного состояния.

Таким образом, диссипативная функция минимальна в стационарном состоянии. Это классическая теорема Гельмгольца — Кортевега [98]. В данном случае наше условие устойчивости приводит к хорошо известной теореме гидродинамики, аналогичной теореме о минимуме производства энтропии, так как имеет место равенство

$$P[S] = FT^{-1}.$$

Даже для нестационарных состояний неравенство (7.38) обеспечивает устойчивость по отношению к малым возмущениям.

Интересно подробнее сравнить проблему термической устойчивости (разд. 7.2) с исследованной здесь задачей. Оказывается, что в обоих случаях устойчивость имеет разную природу. Термическая устойчивость связана с затуханием во времени флюктуации энтропии $|\delta^2 s|$, тогда как устойчивость по Гельмгольцу связана с затуханием флюктуаций кинетической энергии $(\delta v)^2$ или $\delta^2(v^2/2)$ [ср. с (6.24)]. Гидродинамический случай интуитивно более понятен: если возмущение кинетической энергии $(\delta v)^2$ возрастает при расходе тепловой энергии, то мы выходим из области медленного ламинарного течения и рассматриваемое состояние становится не-

устойчивым [114]. В отличие от чистой теплопроводности, когда в рамках макроскопического описания неустойчивость получить вообще нельзя, теорема Гельмгольца справедлива только для *медленного* движения. Действительно, в этом разделе мы пренебрегли нелинейными членами в уравнениях движения (7.29). Если же их учесть, то нельзя будет доказать устойчивость ламинарного движения. Как показано в гл. 12, ламинарное течение становится неустойчивым и система, в конце концов, переходит в турбулентный режим.

7.4. Химические реакции

В качестве третьего примера рассмотрим случай химических реакций в однородных покоящихся системах. Соотношения (6.15) и (1.28) прямо дают условие устойчивости

$$\frac{1}{2} \partial_i \delta^2 s = T^{-1} \sum_{\rho} \delta \omega_{\rho} \delta A_{\rho} > 0. \quad (7.40)$$

Здесь снова фундаментальной величиной, определяющей устойчивость, является производство избыточной энтропии в смысле (7.6), связанное с возмущением химического сродства и соответствующими скоростями реакций. Это можно записать следующим образом [ср. с (2.21)]:

$$\sigma [\delta S] = T^{-1} \sum_{\rho} \delta \omega_{\rho} \delta A_{\rho}. \quad (7.41)$$

Особый интерес представляют химически неравновесные стационарные состояния (разд. 3.4). И снова в строго линейном случае знак (7.41) положителен, и все стационарные состояния устойчивы. Однако, как уже отмечалось в разд. 3.4, встречаются случаи, когда скорости химических реакций нелинейно выражаются через сродство. Тогда легко видеть, что существуют механизмы, которые могут дать *отрицательный* вклад в сумму (7.41). Рассмотрим химическую реакцию



Нас интересует область, далекая от равновесия, поэтому мы пренебрегаем обратной реакцией и для скорости реакции запишем (3.45) в виде *)

$$\omega = XY. \quad (7.43)$$

Согласно выражению (3.43), для сродства имеем

$$A = \lg \frac{XY}{CD}. \quad (7.44)$$

*) Для упрощения обозначений все кинетические и равновесные константы, а также RT , будем считать равными единице; кроме того, концентрация c_X обозначена $X\dots$.

Флуктуация концентрации X около некоторого стационарного значения приводит к появлению производства избыточной энтропии

$$\delta\omega \delta A = \frac{Y}{X} (\delta X)^2 > 0, \quad (7.45)$$

и потому не может нарушить условие устойчивости (7.40).

Рассмотрим теперь вместо реакции (7.42) аутокаталитическую реакцию



Предположим, что скорость реакции попрежнему определяется выражением (7.43), но химическое средство равно

$$A = \lg \frac{XY}{X^2} = \lg \frac{Y}{X}. \quad (7.47)$$

В этом случае мы имеем уже «опасный» вклад в производство избыточной энтропии:

$$\delta\omega \delta A = -\frac{Y}{X} (\delta X)^2 < 0. \quad (7.48)$$

В гл. 14 рассмотрены более реальные примеры и показано, что такие системы действительно становятся неустойчивыми.

Здесь же мы сделаем только несколько качественных замечаний. Как в гидродинамике, так и в химической кинетике, неустойчивость связана с нелинейными эффектами, которые возникают вдали от равновесия. Если в гидродинамике нелинейные эффекты вызваны инерциальными членами (критическое число Рейнольдса), то задачам химической кинетики может соответствовать практический бесконечное разнообразие допустимых математических схем. В химической кинетике мы сталкиваемся с произвольным числом стадий, каждая из которых обычно включает моно- или бимолекулярный механизм. Наша основная задача состоит в том, чтобы узнать, при каких условиях следует ожидать появления неустойчивости в таких схемах. Оказывается, что всегда требуется наличие какого-нибудь аутокаталитического эффекта в широком смысле слова: одно и то же соединение должно выполнять по крайней мере две различные функции в схеме реакции.

Наконец, мы видим, что в условиях, далеких от равновесия, химическая устойчивость уже не является следствием устойчивости по отношению к диффузии, как это было вблизи равновесия (гл. 4, теорема Дюгема — Жуге).

7.5. Уравнения баланса для приращений

Рассмотрим теперь общий случай. Сначала выведем конкретные выражения для временных производных, входящих в правую часть локального условия устойчивости (6.28). Для этого нам понадобятся законы сохранения массы, импульса и энергии, которые

определяют поведение малых возмущений. Другими словами, нам необходимы линеаризованные уравнения баланса для приращений. Эти уравнения выводятся непосредственно из общих законов сохранения массы, импульса и энергии (1.27), (1.28), (1.30) и (1.42).

В результате получаем

$$\partial_t \delta \rho_\gamma = \sum \nu_{\gamma\rho} M_\gamma \delta \omega_\rho - [\delta (\rho_\gamma \Delta_{\gamma i} + \rho_\gamma v_i)]_{,j}; \quad (7.49)$$

$$\partial_t \delta \rho = - [\delta (\rho v_i)]_{,j}; \quad (7.50)$$

$$\partial_t \delta (\rho v_i) = F_i \delta \rho - [\delta P_{ti} + \delta (\rho v_i v_{i'})]_{,j}; \quad (7.51)$$

$$\partial_t \delta (\rho e) = \sum_\gamma F_{\gamma i} \delta (\rho_\gamma \Delta_{\gamma i}) - \delta (P_{ti} v_{i'}) - [\delta W_i + \delta (\rho e v_i)]_{,j}. \quad (7.52)$$

Предполагается, что внешние силы не подвержены возмущениям ($\delta F_i = \delta F_{yi} = 0$). Как подчеркивалось в гл. 1 и 2, правая часть каждого уравнения содержит приращение потока, заключенное в квадратные скобки и приращение интенсивности источника. Члены, соответствующие приращению интенсивности источников, даются следующими выражениями соответственно:

масса

$$\sigma [\delta M_\gamma] = \sum_\rho \nu_{\gamma\rho} M_\gamma \delta \omega_\rho \quad (\gamma = 1, 2 \dots, n); \quad (7.53)$$

импульс

$$\sigma [\delta Q_i] = F_i \delta \rho \quad (i = 1, 2, 3); \quad (7.54)$$

энергия

$$\sigma [\delta E] = \sum_\gamma F_{\gamma i} \delta (\rho_\gamma \Delta_{\gamma i}) - \delta (P_{ti} v_{i'}), \quad (7.55)$$

и, конечно, $\sigma [\delta M] = 0$. Обозначения, использованные в левой части, указывают на то, что мы имеем источники, связанные с возмущением рассматриваемого состояния (стационарного или зависящего от времени).

Следует отметить, что уравнения баланса для приращений в виде (7.49)–(7.52) справедливы и для конечных приращений, но в последующих разделах (кроме разд. 7.11) символ δ используется только как инфинитезимальный оператор. В результате уравнения (7.49)–(7.52) сводятся к линеаризованным уравнениям баланса для приращений.

7.6. Уравнение баланса для избыточной энтропии

Подставим выражения для временных производных (7.49), (7.51) и (7.52) в локальное условие устойчивости (6.28) и проделаем те же преобразования, что и при выводе уравнения баланса энтропии (разд. 3.3). Напомним, что в гл. 2 для вывода уравнения баланса энтропии были использованы уравнения баланса массы, импульса и энергии и формула Гиббса (2.14). Мы получили, таким

образом, формулировку второго закона термодинамики через конкретное выражение для производства энтропии.

Чтобы из уравнения (6.28) вывести *уравнение баланса для избыточной энтропии*, также используем уравнения баланса для приращений. Единственное отличие от вывода в гл. 2 состоит в том, что уравнение Гиббса (2.14) дает $\partial_t s$, а (6.28) содержит $\partial_t \delta^2(\rho s)$ или $\partial_t \delta^2(\rho z)$ при наличии конвекции. По аналогии можно ожидать, что из *производства избыточной энтропии* удастся получить общий вид условий устойчивости.

Подставим соотношения (7.49), (7.51) и (7.52) в (6.28). После элементарных преобразований получим уравнение баланса для избыточной энтропии в случае малых возмущений:

$$\frac{1}{2} \partial_t \delta^2(\rho z) = \sigma [\delta Z] - \left\{ \delta W_i \delta T^{-1} - \sum_{\gamma} \delta (\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma i}) \delta (\mu_{\gamma} T^{-1}) - T^{-1} \left[\delta P_{i i} \delta v_i + \frac{1}{2} \rho v_i (\delta v)^2 \right] + v_i \delta^2(\rho s) \right\}_{i i}. \quad (7.56)$$

Член в фигурных скобках представляет собой *поток избыточной энтропии*, а *источник избыточной энтропии* дается выражением

$$\begin{aligned} \sigma [\delta Z] = & \sum_a \delta T_a \delta X_a - \left[\delta (\rho e) \delta v_i + \delta P_{i i} \delta v_i + \frac{1}{2} \rho v_i (\delta v)^2 \right] T_{i i}^{-1} - \\ & - \sum_{\gamma} \delta \rho_{\gamma} \delta v_i \left[F_{\gamma i} T^{-1} - (\mu_{\gamma} T^{-1})_{, i} \right] - \left[\delta P_{i i} \delta T^{-1} - T^{-1} \delta (\rho v_i) \delta v_i \right] v_{i i} + \\ & + \frac{1}{2} T^{-1} (\delta v)^2 (\rho v_i)_{, i} + \left[\delta (\rho e) \delta T_{i i}^{-1} - \sum_{\gamma} \delta \rho_{\gamma} \delta (\mu_{\gamma} T^{-1})_{, i} \right] v_i^0. \end{aligned} \quad (7.57)$$

При выводе уравнений (7.57) и (7.56) были использованы следующие равенства:

1) выводится из (2.69), где $a_i = \delta v_i$,

$$\begin{aligned} - \delta T^{-1} [\delta (\rho e v_i)]_{, i} + \sum_{\gamma} \delta (\mu_{\gamma} T^{-1}) [\delta (\rho_{\gamma} v_i)]_{, i} = & \\ = - \delta T^{-1} [v_i \delta (\rho e)]_{, i} + \sum_{\gamma} \delta (\mu_{\gamma} T^{-1}) [v_i \delta \rho_{\gamma}]_{, i} - & \\ - \delta v_i \delta (\rho e) T_{i i}^{-1} + \sum_{\gamma} \delta v_i \delta \rho_{\gamma} (\mu_{\gamma} T^{-1})_{, i} + \delta (p T^{-1}) \delta v_{i i}; & \end{aligned} \quad (7.58)$$

2) $- \delta T^{-1} \delta (P_{i i} v_{i i}) + \delta (p T^{-1}) \delta_{i i} =$

$$\begin{aligned} = - \delta (P_{i i} T^{-1}) \delta v_{i i} - v_{i i} \delta T^{-1} \delta P_{i i} + \delta (p T^{-1}) \delta v_{i i} + & \\ + T^{-1} \delta P_{i i} \delta v_{i i} = - \delta (p_{i i} T^{-1}) \delta v_{i i} - v_{i i} \delta T^{-1} \delta P_{i i} + & \\ + T^{-1} \delta P_{i i} \delta v_{i i}. & \end{aligned} \quad (7.59)$$

Первый член в правой части входит в сумму по α в уравнении (7.57). В связи с этим заметим, что множитель T^{-1} входит только

в поток J_α и не входит в обобщенную силу X_α . Источник (7.57) содержит вклады двух типов:

1) член диссипативного типа

$$\sum_{\alpha} \delta J_{\alpha} \delta X_{\alpha},$$

где J_α и X_α определены соотношением (2.21);

2) члены, включающие конвекцию через v_j или δv_j .

Именно благодаря членам второго типа источник $\sigma[\delta Z]$ важен для понимания того случая, когда и диссипативные и механические явления играют одинаковую роль. Обычное производство энтропии (2.21) так же, как и его приращение, содержит лишь диссипативные члены. Поскольку источник избыточной энтропии (7.57) непосредственно связан с критерием устойчивости (6.31), наличие членов обоих типов позволит исследовать проблему устойчивости в очень общих случаях. Члены первого типа ответственны за неустойчивость чисто диссипативных систем типа химических (гл. 14). Члены второго типа, напротив, определяют гидродинамическую неустойчивость, как в задаче Бенара (гл. 11). В дальнейшем изложении источник $\sigma[\delta Z]$, входящий в уравнение баланса для избыточной энтропии (7.56), мы будем называть *производством обобщенной избыточной энтропии**, а соответствующий поток — *потоком обобщенной избыточной энтропии*.

Можно получить другой вид уравнений баланса для приращений, используя подходящую весовую функцию (разд. 7.2) для задачи теплопроводности (см. также разд. 7.13).

Следует подчеркнуть, что уравнение баланса для избытка энтропии (7.56) с учетом уравнения (7.57) записано в инерциальной системе отсчета. Чтобы получить соответствующее выражение в неинерциальной системе, необходимо выполнить следующие операции:

1) кроме внешних сил F_i , ввести в уравнение (7.57) соответствующие *инерциальные силы*, например центробежную или кориолисовы;

2) в (7.56) и (7.57) v_j , δv_j и оператор ∂_t — соответственно скорость, ее возмущение и локальная временная производная в движущихся осях; при этом предполагается, что движение неинерциальной системы отсчета никак не возмущается.

7.7. Конкретизация критерия устойчивости для диссипативных процессов

Как и в гл. 6, начнем рассмотрение с важного частного случая системы без конвекции. Для таких систем $v_j = \delta v_j = 0$ и, согласно

*) Производство избыточной энтропии не следует путать с приращением производства энтропии $\delta \left(\sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} \right)$ (ср. разд. 7.2).

выражению (6.17), $z = s$. Подставляя эти равенства в уравнения (7.56) и (7.57), получаем гораздо более простую форму уравнения баланса для избыточной энтропии:

$$\frac{1}{2} \partial_t \delta^2 (\rho s) = \sigma [\delta S] - \left[\delta W_I \delta T^{-1} - \sum_{\gamma} \delta (\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma I}) \delta (\mu_{\gamma} T^{-1}) \right], \quad (7.60)$$

где

$$\sigma [\delta S] = \sum_{\alpha} \delta J_{\alpha} \delta X_{\alpha} \quad (7.61)$$

и J_{α} и X_{α} определены неравенством (2.21).

Заметим, что поток обобщенной избыточной энтропии и производство обобщенной избыточной энтропии, включающие влияние конвекции, здесь сводятся просто к потоку избыточной энтропии и производству избыточной энтропии соответственно. Это можно проверить на выражениях (2.22) и (2.23) для потока и производства энтропии при условии $v_j = 0$.

Поскольку мы имеем уравнение баланса для избыточной энтропии, то используя (6.12) и интегрируя по всему объему, получаем конкретный вид условия устойчивости. Таким образом, для фиксированных граничных условий

$$P [\delta S] = \int \sum_{\alpha} \delta J_{\alpha} \delta X_{\alpha} dV \geqslant 0 \quad (> 0) \quad (t \geqslant t_0). \quad (7.62)$$

Следовательно, конкретный вид условия устойчивости определяется знаком *производства избыточной энтропии*. Ниже приведены примеры фиксированных граничных условий:

$$(\delta T^{-1})_{\Omega} \text{ или } (\delta W_n)_{\Omega} = 0; \quad (7.63)$$

$$[\delta (\mu_{\gamma} T^{-1})]_{\Omega} = 0 \text{ или } [\delta (\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma n})]_{\Omega} = 0. \quad (7.64)$$

Однако, как уже подчеркивалось в (7.23), та же самая процедура справедлива для более общих граничных условий. Тогда появляется дополнительное условие, задающее поток избыточной энтропии,

$$\int_{\Omega_1} \left[\sum_{\gamma} \delta (\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma n}) \delta (\mu_{\gamma} T^{-1}) - \delta W_n \delta T^{-1} \right] d\Omega \geqslant 0 \quad (> 0), \quad (7.65)$$

где Ω_1 — часть границы или вся граница. В частном случае, когда рассматриваемая система находится в стационарном состоянии с фиксированными граничными условиями, условие устойчивости (7.62) можно переписать в виде

$$P_{st} [\delta S] = \int \sum_{\alpha} J_{\alpha} \delta X_{\alpha} dV \geqslant 0 \quad (> 0). \quad (7.66)$$

Действительно, в данном случае

$$\int \sum_{\alpha} (J_{\alpha})_{st} \delta X_{\alpha} dV = 0. \quad (7.67)$$

Соотношение (7.67) легко вывести с помощью уравнений баланса массы и энергии (1.26) и (1.42) соответственно. Для стационарного состояния без конвекции эти уравнения имеют вид

$$0 = \sum_{\rho} v_{\gamma\rho} M_{\gamma} w_{\rho} - [\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma}]_{,j}; \quad (7.68)$$

$$0 = \sum_{\gamma} F_{\gamma j} \rho_{\gamma} \Delta_{\gamma j} - W_{,j}. \quad (7.69)$$

Умножим (7.68) и (7.69) соответственно на $-\delta(\mu_{\gamma} T^{-1})$ и δT^{-1} , затем сложим эти уравнения и проинтегрируем по частям. Границные члены будут равны нулю и в результате

$$\begin{aligned} \int \left\{ W_j \delta T^{-1} - \sum_{\gamma} (\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma j}) \delta [(\mu_{\gamma} T^{-1})_{,j} - T^{-1} F_{\gamma j}] + \right. \\ \left. + \sum_{\rho} w_{\rho} \delta (A_{\rho} T^{-1}) \right\}_{st} dV = 0. \end{aligned} \quad (7.70)$$

Очевидно, что соотношение (7.70) тождественно (7.67).

Этот вывод справедлив и в случае теоремы Гельмгольца (разд. 7.3). Действительно, уравнение баланса импульса можно использовать независимо вместо (7.68) и (7.69). Умножая его на $T^{-1} dv_i$ и проделывая те же самые операции, мы снова придем к уравнению (7.67). Несколько дополнительных замечаний по поводу уравнения (7.67) сделано в разд. 7.9.

7.8. Устойчивость и линейная термодинамика

До сих пор критерий устойчивости (7.62) появлялся как чисто термодинамическое условие, не зависящее от феноменологических законов. Рассмотрим теперь случай линейных феноменологических законов (3.2) с постоянными коэффициентами $L_{\alpha\beta}$. Тогда критерий (7.62) превращается в

$$P[\delta S] = \int \sum_{\alpha\beta} L_{\alpha\beta} \delta X_{\alpha} \delta X_{\beta} dV \geqslant 0 \quad (> 0). \quad (7.71)$$

Правая часть включает квадратичную форму того же типа, что и производство энтропии (3.8). Поэтому можно считать, что условие устойчивости (7.71) выполняется тождественно, и проявляются все особенности, которые уже выявились в примерах с теплопроводностью (7.8), (7.14) и химическими реакциями (7.41). Более того, в этом случае устойчивость, как правило, асимптотическая. Действительно, для линейных законов при заданных граничных

условиях может существовать лишь единственное решение. Это означает, что правая часть (7.71) является знакоопределенной функцией по приращениям независимых термодинамических переменных e , v , N_y или ρe , ρ_y (обращение в нуль этих приращений означает исчезновение $\delta^2 S$, и наоборот). Основной вывод, который можно сделать из условия (7.71), состоит в том, что в линейной термодинамике при фиксированных граничных условиях и в отсутствие инерциальных эффектов неустойчивость возникнуть не может. Она может появиться только за пределами области линейности, т. е. вдали от равновесия. Это заключение лежит в основе обобщения термодинамики необратимых процессов на нелинейную область.

7.9. Устойчивость и производство энтропии

Вводя в рассмотрение соотношения взаимности Онзагера (3.9), получим

$$\sum_{\alpha} J_{\alpha} \delta X_{\alpha} = \sum_{\alpha\beta} L_{\alpha\beta} X_{\beta} \delta X_{\alpha} = \sum_{\alpha\beta} X_{\beta} \delta (L_{\beta\alpha} X_{\alpha}) = \sum_{\alpha} X_{\alpha} \delta J_{\alpha}. \quad (7.72)$$

Тогда приращение производства энтропии имеет вид

$$\delta P [S] = \int \sum_{\alpha} \delta (J_{\alpha} X_{\alpha}) dV = 2 \int \sum_{\alpha} J_{\alpha} \delta X_{\alpha} dV. \quad (7.73)$$

Для рассматриваемой системы, находящейся в стационарном состоянии с фиксированными граничными условиями, согласно (7.67), имеем

$$(\delta P)_{st} = 0. \quad (7.74)$$

Следовательно,

$$(\Delta P)_{st} = \frac{1}{2} (\delta^2 P)_{st} = \int \sum_{\alpha} \delta J_{\alpha} \delta X_{\alpha} dV. \quad (7.75)$$

Этот результат позволяет ввести приращение $(\Delta P)_{st}$ в критерий устойчивости (7.62). Таким образом, получается другое интересное доказательство теоремы о минимуме производства энтропии (разд. 3.4). Действительно, видно, что производство энтропии в возмущенном состоянии всегда больше, чем в рассматриваемом стационарном состоянии.

7.10. Устойчивость и равновесие

В данном разделе будет показано, что теорию устойчивости равновесного состояния, развитую в гл. 4 и 5, можно вывести как частный случай общего подхода, описанного в этой главе. Для невозмущенного состояния, соответствующего термодинамическому равновесию, все обобщенные силы в выражениях для произ-

водства энтропии (2.21) обращаются в нуль. Следовательно,

$$A_p = 0; \quad T^{-1} = 0; \quad F_\gamma T^{-1} - (\mu_\gamma T^{-1})_i = 0; \quad v_i = 0. \quad (7.76)$$

Подставляя (7.76) в уравнение баланса для приращений (7.57) и рассматривая случай невозмущенных граничных условий, получим общее соотношение

$$\frac{1}{2} \partial_t \delta^2 Z = P[\delta Z] = \int \sum_a J_a X_a dV = P[S] \geq 0. \quad (7.77)$$

Заметим, что в отличие от задачи, рассмотренной в разд. 7.7, возмущения скорости здесь не исключаются ($\delta v_j \neq 0$). Согласно (2.6), неравенство (7.77) удовлетворяется тождественно. Интегрируя (7.77) по времени, получим

$$-\frac{1}{2} \delta^2 Z = \int_i^e P dt > 0 \quad (i — начальное состояние, \\ e — равновесное состояние); \quad (7.78)$$

поэтому [ср. с (6.17)]

$$\delta^2 s - T^{-1} (\delta v)^2 < 0. \quad (7.79)$$

Полученные условия устойчивости те же, что и раньше [см. (5.18)], так как коэффициент T^{-1} в добавочном члене — величина строго положительная. Тем не менее (7.79) содержит дополнительную информацию. Например, можно сделать вывод, что в системе, находящейся в термодинамическом равновесии, в состоянии покоя не может возникнуть самопроизвольная внутренняя конвекция. Это, конечно, специфическое свойство равновесного состояния. В гл. 11 будет показано, что возникновение свободной конвекции становится возможным, начиная со стационарных неравновесных состояний даже в линейной области (задача Бенара).

В общей проблеме устойчивости равновесного состояния, включающей переменные граничные условия (ср. с разд. 7.2), условие (7.78) следует заменить следующим [ср. с (7.56)] (в равновесии $v_i = 0$):

$$-\frac{1}{2} \delta^2 Z = \int_i^e P dt - \int_i^e dt \int_{\Omega} \left[W_j \delta T^{-1} - \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \Delta_{\gamma j} \delta (\mu_{\gamma} T^{-1}) - T^{-1} p_{ij} v_i - T^{-1} v_i \delta p \right] \alpha_j d\Omega > 0, \quad (7.80)$$

где α_j — компонента внешней нормали вдоль оси x_j . Так как первый член в правой части (7.80) всегда положителен, условие устойчивости будет выполняться одновременно с неравенством

$$\int_{\Omega} \left[-W_j \delta T^{-1} + \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \Delta_{\gamma j} \delta (\mu_{\gamma} T^{-1}) + T^{-1} p_{ij} v_i + T^{-1} v_i \delta p \right] \alpha_j d\Omega > 0. \quad (7.81)$$

Заметим, что дополнительное условие (7.81) содержит приращение кондуктивного потока энтропии и члены, связанные с тензором давления, но не содержит приращения конвективного потока энтропии $v_n \delta(ps)$, что можно было бы ожидать из (2.22). Подробно это обсуждается в следующем разделе. Если неравенство (7.81) не выполняется, внешние возмущения могут индуцировать в системе неустойчивость, например появление конвекции.

7.11. Сравнение с уравнением баланса энтропии *)

В гл. 5 был рассмотрен критерий устойчивости равновесных систем, выведенный в разд. 7.10 из *уравнения баланса для избыточной энтропии* в случае чисто диссипативных систем, которое в свою очередь было получено из *уравнения баланса энтропии* (5.1). Покажем теперь, как, используя уравнения баланса для приращения массы, импульса и энергии (7.49) — (7.52), можно распространить описанный метод на случаи, включающие инерциальные эффекты, связанные с возмущением барицентрической скорости около состояния покоя ($v_i = 0, \delta v_i \neq 0$). Таким образом, будет установлено соответствие между различными методами. При этом станет более ясной причина, по которой исчезает конвективный поток избыточной энтропии в (7.81). Как будет показано, метод уравнения баланса для избыточной энтропии (разд. 7.10) наиболее прост.

Прежде чем разбивать уравнение баланса энтропии (5.1) на две части, содержащие соответственно члены первого и второго порядков, необходимо разделить члены второго порядка на $\partial_t(\delta S)_e$ и $\Phi[S]_e$ (разд. 5.1). Вблизи равновесного состояния можно записать для W_n

$$W_n = \Delta W_n = \delta W_n + \frac{1}{2} \delta^2 W_n, \quad (7.82)$$

а также для потоков $\rho_\gamma \Delta_{\gamma n}$ и v_n , входящих в выражение (5.4). Вклад членов второго порядка от $\Phi[S]_e$ получается в виде

$$\frac{1}{2} \int \left[T^{-1} \delta^2 W_n - \sum_\gamma (\mu_\gamma T^{-1}) \delta^2 (\rho_\gamma \Delta_{\gamma n}) + \rho s \delta^2 v_n \right] d\Omega. \quad (7.83)$$

С другой стороны, вклад членов второго порядка от $\partial_t(\delta S)_e$ можно вычислить по уравнению Гиббса (2.60); около равновесного состояния оно дает

$$\partial_t \delta(ps) = T^{-1} \partial_t \Delta(ps) - \sum_\gamma \mu_\gamma T^{-1} \partial_t \Delta \rho_\gamma. \quad (7.84)$$

Конкретный вид $\partial_t \Delta(ps)$ и $\partial_t \Delta \rho_\gamma$ можно получить из *нелинеаризованных* уравнений баланса для приращений (7.49) и (7.52), заменив в них δ конечным приращением ($\delta = \Delta$, разд. 7.5). В связи с этим подчеркнем, что использование линеаризованных уравнений

*) Результаты этого раздела в дальнейшем изложении не используются.

означало бы пренебрежение членами второго порядка в уравнении баланса энтропии (5.1). Тогда можно было бы пренебречь и самой величиной $\delta^2 S$, и уравнение баланса энтропии сводилось бы просто к уравнению первого порядка (5.7), которое не представляет интереса для теории устойчивости.

Нелинейаризованные уравнения баланса для приращений (7.49) и (7.52) вблизи равновесия можно записать как

$$\partial_t \Delta \rho_\gamma = \sum_p v_{\gamma p} M_\gamma \Delta \omega_p - [\Delta (\rho_\gamma \Delta v_i) + \rho_\gamma \Delta v_i + \Delta \rho_\gamma \Delta v_i]_{,i}; \quad (7.85)$$

$$\begin{aligned} \partial_t \Delta (\rho e) = \sum_\gamma F_{\gamma i} \Delta (\rho_\gamma \Delta v_i) - p \Delta v_{i,i} - \Delta P_{ij} \Delta v_{i,j} - \\ - [\Delta W_i + \rho e \Delta v_i + \Delta (\rho e) \Delta v_i]_{,i}. \end{aligned} \quad (7.86)$$

Подставим эти соотношения в уравнение (7.84) и используем следующие условия равновесия:

$$A_p = 0; \quad F_{\gamma i} = \mu_{\gamma i}; \quad T_{,i} = 0. \quad (7.87)$$

Последнее условие вытекает также из формулы Гиббса — Дюгема (2.46):

$$\sum_\gamma \rho_\gamma \mu_{\gamma i} = p_{,i}. \quad (7.88)$$

Используя (2.60) и (2.40) в виде

$$\sum_\gamma \rho_\gamma \mu_\gamma = \rho e + p - \rho s T, \quad (7.89)$$

после элементарных преобразований, получим

$$\begin{aligned} T \partial_t \delta (\rho s) = - \Delta P_{ij} \Delta v_{i,j} - \sum_\gamma \mu_{\gamma i} \Delta \rho_\gamma \Delta v_i - \\ - [\Delta W_i - \sum_\gamma \mu_\gamma \Delta (\rho_\gamma \Delta v_i) + T \delta (\rho s) \Delta v_i + \rho s T \Delta v_i]_{,i}. \end{aligned} \quad (7.90)$$

Аналогично, используя второе равенство (7.87) и пренебрегая членами третьего порядка типа $\Delta v_i (\rho_\gamma \Delta v_i \Delta v_j)_{,j}$ или $(\Delta v)^2 \partial_t \rho$, из нелинейаризованного уравнения баланса для приращений импульса (7.51) находим

$$\frac{1}{2} \partial_t [\rho (\Delta v)^2] = \sum_\gamma \mu_{\gamma i} \Delta v_i \Delta \rho_\gamma - \Delta v_i (\Delta P_{ij})_{,j}. \quad (7.91)$$

Подставим (7.91) в (7.90):

$$\begin{aligned} \partial_t \delta (\rho s) = - \left[T^{-1} \Delta W_i - \sum_\gamma \mu_\gamma T^{-1} \Delta (\rho_\gamma \Delta v_i) + \right. \\ \left. + (\rho s + \delta (\rho s)) \Delta v_i + T^{-1} \Delta P_{ij} \Delta v_i \right]_{,i} - \frac{1}{2} T^{-1} \partial_t [\rho (\Delta v)^2]. \end{aligned} \quad (7.92)$$

И, наконец, определим вклад членов второго порядка от $\partial_t(\rho S)_e$ в уравнение баланса энтропии (5.1):

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \int \left[T^{-1} \delta^2 W_n - \sum_{\gamma} (\mu_{\gamma} T^{-1}) \delta^2 (\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma n}) + \rho s \delta^2 v_n \right] d\Omega - \\ & - \int [\delta(\rho s) + T^{-1} \delta p] v_n d\Omega - \int T^{-1} p_{tj} v_t a_j d\Omega - \partial_t \int \frac{1}{2} \rho T^{-1} v^2 dV. \quad (7.93) \end{aligned}$$

Это выражение и член (7.83) являются теми величинами, которые надо добавить к левой части в уравнении баланса энтропии второго порядка (5.8). В отсутствие конвекции ($\delta v_i = v_i = 0$) выражения (7.89) и (7.93) не входят в уравнение баланса энтропии. Это замечание подтверждает справедливость метода, развитого в гл. 5 для чисто диссипативных систем. Однако для более общих случаев, учитывающих конвекцию, мы получаем условия, выведенные в предыдущем разделе. Действительно, благодаря последнему члену в выражении (7.93) величина $\partial_t \delta^2 S$ заменяется на $\partial_t \delta^2 Z$, что вполне согласуется с определениями (6.17) и (6.29). Второй член в (7.93) показывает, что приращение конвективного потока энтропии $v_n \delta(\rho s)$, входящего в $\Delta \Phi[S]$, тоже исчезает. Третий член в (7.93) определяет приращение потока, связанное с тензором давления, что согласуется с замечанием в конце разд. 7.10.

Метод, использованный в разд. 7.10 и основанный на уравнении баланса для избытка энтропии, более естествен и прост, чем метод этого раздела, исходящий из уравнения баланса энтропии (5.1). Для неравновесных систем этот второй метод совершенно непригоден.

7.12. Гидротермодинамическая устойчивость

Возвращаясь к полному выражению уравнения баланса для избыточной энтропии (7.56) и используя (6.31), для постоянных граничных условий выведем общий критерий устойчивости

$$P[\delta Z] = \int \sigma[\delta Z] dV \geq 0 \quad (> 0) \quad (t \geq t_0). \quad (7.94)$$

Следовательно, общий критерий связан со знаком производства обобщенной избыточной энтропии всей системы. Конкретный вид $\sigma[\delta Z]$ дается выражением (7.57). Условие устойчивости для произвольной макроскопической системы, включающей и диссипативные и инерциальные эффекты, содержит три типа членов:

- 1) производство избыточной энтропии (определяет устойчивость в отсутствие конвекции);
- 2) члены, содержащие в качестве сомножителей градиенты;
- 3) члены, содержащие макроскопические скорости,

Для переменных граничных условий должно выполняться еще неравенство

$$\int \left\{ \sum_{\gamma} \delta(\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma I}) \delta(\mu_{\gamma} T^{-1}) - \delta W_I \delta T^{-1} + T^{-1} [\delta P_{I I} \delta v_I + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \rho v_I (\delta v)^2] - v_I \delta^2 (\rho s) \right\} a_I d\Omega \geqslant 0 \quad (> 0) \quad (t \geqslant t_0). \quad (7.95)$$

Левая часть (7.95) представляет собой поток обобщенной избыточной энтропии. Общие условия (7.94) и (7.95) назовем условиями гидротермодинамической устойчивости, так как они включают и гидродинамическое и термодинамическое описание системы. Чтобы понять физический смысл этих условий, следует рассмотреть различные частные случаи. Это и будет сделано в соответствующих главах. В связи с этим бывают полезны отдельно термодинамические (6.42) и гидродинамические (6.43) условия устойчивости.

7.13. Конкретный вид термодинамического и гидродинамического критериев устойчивости

Чтобы получить конкретный вид только термодинамического критерия (6.42), подставим в (6.16) линеаризованные уравнения баланса для приращений массы (7.49) и энергии (7.52) и умножим обе части на весовую функцию e^2 (разд. 6.9), а затем будем действовать точно так же, как и в разд. 7.6. Используя (7.58) и (7.59) в правой части и учитывая, что временные производные в левой части (6.16) вычисляются при постоянных коэффициентах, после элементарных преобразований получим

$$\frac{1}{2} \partial_t [e^2 \delta^2 (\rho s)] = \sum_{\alpha} \delta J_{\alpha} \delta X'_{\alpha} - e^2 \delta v_I \left\{ T^{-1} \delta (\rho e) + \right. \\ \left. + \sum_{\gamma} [F_{\gamma I} T^{-1} - (\mu_{\gamma} T^{-1})_{, I}] \delta \rho_{\gamma} \right\} + \\ + v_I \left\{ \delta (\rho e) [e^2 \delta T^{-1}]_{, I} - \sum_{\gamma} \delta \rho_{\gamma} [e^2 \delta (\mu_{\gamma} T^{-1})]_{, I} \right\} + \\ + e^2 [F_I T^{-1} \delta \rho \delta v_I + T^{-1} \delta P_{I I} \delta v_{I'} I - v_{I, I} \delta T^{-1} \delta P_{I I}] - \\ - \left\{ e^2 \left[\delta W_I \delta T^{-1} - \sum_{\gamma} \delta (\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma I}) \delta (\mu_{\gamma} T^{-1}) + v_I \delta^2 (\rho s) \right] \right\}_{, I}. \quad (7.96)$$

Здесь X'_{α} — взвешенные обобщенные силы:

$$\sum_{\alpha} \delta J_{\alpha} \delta X'_{\alpha} = \delta W_I \delta (e^2 T^{-1})_{, I} + \sum_{\gamma} \delta (\rho_{\gamma} \Delta_{\gamma I}) \delta [e^2 F_{\gamma I} T^{-1} - (e^2 \mu_{\gamma} T^{-1})_{, I}] - \\ - \delta (P_{I I} T^{-1}) \delta (e^2 v_{I'} I) - \sum_{\rho} \delta \omega_{\rho} \delta (e^2 A_{\rho} T^{-1}). \quad (7.97)$$

Конкретное выражение термодинамического критерия устойчивости (6.42) следует из уравнения баланса (7.96) непосредственно после интегрирования по всему объему. Для постоянных граничных условий последний член в (7.96) после интегрирования равен нулю и термодинамический критерий устойчивости принимает вид

$$P[\varepsilon^2 \delta S] \geq 0 \quad (> 0) \quad (t \geq t_0). \quad (7.98)$$

Для более общих граничных условий получается дополнительное условие устойчивости:

$$\int \left[\sum_y \delta(\rho_y \Delta_{y\eta}) \delta(\mu_y T^{-1}) - \delta W_n \delta T^{-1} - v_n \delta^2(\rho s) \right] \varepsilon^2 d\Omega \geq 0 \quad (> 0) \quad (t \geq t_0). \quad (7.99)$$

Как и следовало ожидать, уравнение баланса (7.96) показывает, что условия (7.98) и (7.99) для диссипативных систем ($v_j = \delta v_j = 0$) сводятся к условиям (7.62) и (7.65) соответственно.

Аналогично, чтобы получить конкретное выражение чисто гидродинамического критерия (6.43), воспользуемся весовой функцией $\tau^2 T_0^{-1}$ (разд. 6.9). Учитывая (6.23) для временных производных, получим (при постоянных коэффициентах)

$$\frac{1}{2} \partial_t \left[\frac{\tau^2}{2} \delta^2(\rho v^2) \right] = \tau^2 \delta v_i \partial_t \delta(\rho v_i) - \tau^2 \delta \left(\frac{v^2}{2} \right) \partial_t \delta \rho. \quad (7.100)$$

Подставим теперь в правую часть (7.100) уравнения баланса для приращения полной массы (7.50) и импульса (7.51). После преобразований, подобных (6.24), найдем, что

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \partial_t \left[\frac{\tau^2}{2} \delta^2(\rho v^2) \right] &= \frac{1}{2} \partial_t [\rho \tau^2 (\delta v)^2] = \\ &= \tau^2 F_i \delta \rho \delta v_i + \delta P_{ii} (\tau^2 \delta v_i)_{,i} - \tau^2 v_{i,i} \delta v_i \delta(\rho v_i) - \\ &\quad - \frac{1}{2} (\delta v)^2 (\tau^2 \rho v_{ii})_{,i} - \left[\tau^2 \delta v_i \delta P_{ii} + \frac{\tau^2}{2} \rho v_{ii} (\delta v)^2 \right]_{,i}. \end{aligned} \quad (7.101)$$

При $\tau = 1$ это уравнение сводится к уравнению баланса для приращения кинетической энергии. В общем же случае оно дает нам конкретное выражение гидродинамического критерия устойчивости (6.43). Для постоянных граничных условий последний член в (7.101) после интегрирования по объему равен нулю и гидродинамический критерий устойчивости принимает вид

$$P[\tau^2 \delta E_{kin}] \leq 0 \quad (t \geq t_0). \quad (7.102)$$

Для более общих граничных условий получается дополнительное условие устойчивости на поверхности Ω

$$\int v_{i,i} (\delta v)^2 \tau^2 a_i d\Omega \geq 0, \quad (t \geq t_0), \quad (7.103)$$

аналогичное условию (7.99). В частности, при $\epsilon^2 = 1$ и $\tau^2 = T^{-1}$ сумма (7.99) и (7.103) дает (7.95).

Физический смысл раздельных термодинамического и гидродинамического критериев устойчивости обсуждается в гл. 11 в связи с проблемой Бенара.

ГЛАВА

8

УСТОЙЧИВОСТЬ И ФЛУКТУАЦИИ

8.1. Формула Эйнштейна для флюктуаций

Термодинамическая теория устойчивости, развитая в гл. 6 и 7, по существу основана на неравенствах (6.12) и (6.13) [здесь мы пренебрегаем макроскопическим движением и поэтому $Z = S$; ср. с (6.17)]:

$$\delta^2 S < 0 \quad (8.1)$$

и

$$-\partial_t \delta^2 S > 0. \quad (8.2)$$

Рассмотрим теперь эти неравенства с точки зрения теории флюктуаций, что позволит глубже понять смысл теории устойчивости с молекулярной точки зрения.

Сначала обсудим равновесный случай. Вероятность возникновения флюктуаций в изолированной системе выражается основной формулой Эйнштейна (см. прекрасный обзор по теории флюктуаций [18]):

$$Pr \sim \exp \frac{\Delta S}{k}, \quad (8.3)$$

где ΔS — отклонение энтропии от равновесного значения ($\Delta S < 0$), связанное с флюктуациями, и k — постоянная Больцмана. Как и в (5.2), разложим энтропию около ее равновесного значения

$$S = S_e + (\delta S)_e + \frac{1}{2}(\delta^2 S). \quad (8.4)$$

Для изолированной системы

$$(\delta S)_e = 0, \quad (8.5)$$

следовательно, соотношение (8.3) можно записать в виде

$$Pr \sim \exp \left[\frac{1}{2} \frac{(\delta^2 S)_e}{k} \right]. \quad (8.6)$$

В работах Грина и Келлена [63] и Тисса и Куэ [177] установлена справедливость выражения (8.6) для малых флюктуаций. Но

справедливо ли (8.6) в неравновесных условиях? Поскольку неравенство (8.1) непосредственно связано с основным предположением о локальном равновесии, принятом в этой книге, логично предположить, что (8.6) выполняется и в этой области.

Справедливость формулы Эйнштейна для неравновесных флуктуаций была постулирована одним из авторов данной книги несколько лет назад. К сожалению, в этом направлении была проделана очень незначительная работа [104, 143, 144]. Однако недавно Николис и Баблоянц [127] подробно изучили различные простые случаи и установили справедливость формулы Эйнштейна для неравновесных систем, по крайней мере для тех случаев, когда времена релаксации удовлетворяют некоторым заданным условиям. Эти условия связаны с разделением временных масштабов между флуктуирующей системой и внешней средой. Времена, связанные с флуктуирующей системой, должны быть малы по сравнению с характерными временами внешней среды, чтобы состояние внешней среды можно было рассматривать независимо от мгновенного состояния флуктуирующей системы. Это условие связано с тем, что именно за счет заданных граничных условий поддерживается неравновесное состояние флуктуирующей системы; простой пример будет рассмотрен в разд. 8.2.

8.2. Химические реакции

Простейший случай для проверки формулы Эйнштейна в неравновесных условиях представляют однородные неравновесные стационарные состояния, возникающие при химических реакциях в открытых системах (разд. 3.4). Сделаем следующие упрощающие предположения:

а) флуктуации зависят от дискретной конечной системы переменных вместо бесконечной, которая возникает при описании явлений переноса;

б) путем изменения отношения исходного и конечного продуктов реакции, можно получить ситуацию, сколь угодно далекую от термодинамического равновесия.

В этом простом случае формула Эйнштейна (8.6) принимает вид [см. (2.58)]

$$Pr \sim e^{-\frac{1}{2kT} \sum_{\gamma\gamma'} \mu_{\gamma\gamma'} \delta N_\gamma \delta N_{\gamma'}}, \quad (8.7)$$

где N_γ — число частиц сорта γ . Термодинамические величины типа химических потенциалов являются функциями среднего числа частиц \bar{N}_γ , поэтому для идеальной системы [см. (4.20)] имеем

$$\mu_{\gamma\gamma'} = \frac{kT}{\bar{N}_\gamma} \delta_{\gamma\gamma'}, \quad \delta_{\gamma\gamma'} = \begin{cases} 0 & \gamma \neq \gamma' \\ 1 & \gamma = \gamma' \end{cases} \quad (8.8)$$

Тогда соотношение (8.7) сводится к следующему:

$$Pr \sim e^{-\sum_{\gamma} \frac{(\delta N_{\gamma})^2}{2N_{\gamma}}}. \quad (8.9)$$

Это гауссово распределение, описывающее независимо флюктуации каждого компонента в идеальной системе. Чтобы проверить формулу (8.9), рассмотрим две мономолекулярные реакции:



Химическое средство полной реакции $A \rightarrow F$ дается соотношением [см. (3.43)]^{*)}

$$\frac{\mathcal{A}}{RT} = \lg \frac{K}{FA^{-1}}, \quad (8.11)$$

где K — константа равновесия. Средство может принимать различные значения в зависимости от концентраций F и A . Уравнения химической кинетики выражают скорость изменения X через разность между двумя парциальными скоростями реакции [см. (3.45)]:

$$\frac{dX}{dt} = \omega = (k_{12}A + k_{32}F) - (k_{21} + k_{23})X, \quad (8.12)$$

следовательно, стационарное значение X равно

$$X_{st} = \frac{k_{12}A + k_{32}F}{k_{21} + k_{23}}. \quad (8.13)$$

Использование уравнений химической кинетики типа (8.12) для описания системы означает пренебрежение флюктуациями: в уравнении (8.12) X представляет *среднюю концентрацию* компонента X .

Перейдем теперь к более тонкому описанию химических процессов, учитывающих флюктуации. В связи с этим введем функцию $P(A, X, F, t)$, определяющую вероятность того, что концентрации A, X, F имеют заданные значения в момент времени t . Существует классический метод, основанный на так называемом *стохастическом* подходе, который позволяет вывести уравнение для изменения P во времени (некоторые основные статьи по этому вопросу собраны Ваксон в отдельном томе [195]). Вопрос молекулярного обоснования метода стохастических уравнений выходит за рамки данной книги. Заметим только, что для не слишком быстрых реакций этот подход безусловно пригоден (см. гл. 2). Специальные приложения стохастических методов к химическим реакциям очень хорошо изложены в статье Мак-Куэрри [121], где читатель может найти множество примеров и подробностей.

^{*)} В этой главе для химического средства используется символ \mathcal{A} вместо A , чтобы не путать его с исходным продуктом реакции (8.10).

Рассмотрим сначала реакцию $A \rightarrow X$. Чтобы в момент $(t + \Delta t)$ получить состояние (A, X, F) , надо в начальный момент времени t иметь состояние $(A + 1, X - 1, F)$, если Δt достаточно мало. Следовательно,

$$\begin{aligned} P(A, X, F, t + \Delta t) = & (\text{Вероятность протекания реакции}) \times \\ & \times P(A + 1, X - 1, F, t) + (\text{Вероятность отсутствия реакции}) \times \\ & \times P(A, X, F, t). \end{aligned}$$

Далее, вероятность протекания реакции в состоянии (A, X, F) равна
Вероятность $= k_{12} A \Delta t + O(\Delta t)^2$,

где k_{12} — скорость реакции $A \rightarrow X$. Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} P(A, X, F, t + \Delta t) = & k_{12}(A + 1) \Delta t P(A + 1, X - 1, F, t) + \\ & + (1 - k_{12} A \Delta t) P(A, X, F, t). \end{aligned}$$

Временное уравнение для $P(A, X, F, t)$ получается с учетом вкладов от всех четырех парциальных реакций (8.10). Кроме того, перейдем к пределу $\Delta t \rightarrow 0$, поскольку интересующие нас процессы непрерывны во времени. Таким образом, получается следующее дифференциальное уравнение для P :

$$\begin{aligned} \partial_t P = & k_{12}(A + 1)P(A + 1, X - 1, F) - k_{12}AP + \\ & + k_{21}(X + 1)P(A - 1, X + 1, F) - k_{21}XP + \\ & + k_{23}(X + 1)P(A, X + 1, F - 1) - k_{23}XP + \\ & + k_{32}(F + 1)P(A, X - 1, F + 1) - k_{32}FP. \quad (8.14) \end{aligned}$$

Это уравнение трудно использовать, так как оно содержит конечные разности. По этой причине удобно перейти от A, X, F к новым переменным $\mathcal{S}_A, \mathcal{S}_X, \mathcal{S}_F$, связанным с производящей функцией моментов $\mathcal{F}(\mathcal{S}_A, \mathcal{S}_X, \mathcal{S}_F, t)$ соотношением

$$\mathcal{F}(\mathcal{S}_A, \mathcal{S}_X, \mathcal{S}_F, t) = \sum_{\substack{|\mathcal{S}_i| \leq 1 \\ i=A, X, F}} \mathcal{S}_A^A \mathcal{S}_X^X \mathcal{S}_F^F P(A, X, F, t). \quad (8.15)$$

Условие $|\mathcal{S}_i| \leq 1$ необходимо для сходимости суммы по A, X, F .

Для удобства изложим здесь некоторые фундаментальные свойства производящей функции моментов. Полагая в формуле (8.15) $\mathcal{S}_A, \mathcal{S}_X, \mathcal{S}_F \rightarrow 1$, получим

$$\lim_{\mathcal{S}_A, \mathcal{S}_X, \mathcal{S}_F \rightarrow 1} \mathcal{F}(\mathcal{S}_A, \mathcal{S}_X, \mathcal{S}_F, t) \equiv (\mathcal{F})_{\mathcal{S}=1} = \sum_{A, X, F} P(A, X, F, t) = 1.$$

Единица в правой части появляется благодаря тому, что функции распределения P нормированы. Кроме того,

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{S}_X} \right)_{\mathcal{S}=1} = \sum_{A, X, F} X P(A, X, F, t) = \text{Среднее значение } X = \bar{X} \quad (8.16)$$

и

$$\left[\frac{\partial}{\partial \mathcal{S}_X} \left(\mathcal{S}_X \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{S}_X} \right) \right]_{\mathcal{S}=1} = \sum_{A, X, F} X^2 P(A, X, F, t) = \bar{X}^2. \quad (8.17)$$

Следовательно, существует простая связь между частными производными от \mathcal{F} при $\mathcal{S} = 1$ и *моментами* функции P типа \bar{X}^n . Например,

Средняя квадратичная флюктуация $X = \overline{\Delta X^2} = \overline{(X - \bar{X})^2} = \bar{X}^2 - \bar{X}^2$ заменяется на

$$\overline{\Delta X^2} = \left[\frac{\partial}{\partial \mathcal{P}_X} \left(\mathcal{P}_X \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{P}_X} \right) \right]_{\mathcal{S}=1} - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{P}_X} \right)_{\mathcal{S}=1}^2.$$

Возьмем теперь временну́ю производную от \mathcal{F} и заменим в формуле (8.15) производную по времени от P ее значением (8.14). После простых преобразований получим дифференциальное уравнение в частных производных

$$\begin{aligned} \partial_t \mathcal{F} = & k_{12} (\mathcal{P}_X - \mathcal{P}_A) \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{P}_A} + k_{21} (\mathcal{P}_A - \mathcal{P}_X) \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{P}_X} + \\ & + k_{23} (\mathcal{P}_F - \mathcal{P}_X) \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{P}_X} + k_{32} (\mathcal{P}_X - \mathcal{P}_F) \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{P}_F}, \end{aligned} \quad (8.18)$$

которое изучать гораздо проще, чем уравнение в конечных разностях (8.14). Уравнение (8.18), вообще говоря, не допускает никакого не зависящего от времени решения, отличного от полного термодинамического равновесия между продуктами A, X, F, в (8.10). Однако в данном случае нас интересуют главным образом неравновесные стационарные состояния, которые определяются сохраняющимися значениями концентраций исходного и конечного продуктов; следовательно, эти условия необходимо ввести в уравнение (8.18). Для этого воспользуемся методом Николиса и Баблоянц [127]. Определим сначала приведенную производящую функцию

$$\begin{aligned} f(\mathcal{P}_X, t) = & \mathcal{F}(\mathcal{P}_A = 1, \mathcal{P}_X, \mathcal{P}_F = 1, t) = \\ = & \sum_X \mathcal{P}_X^X \left\{ \sum_{A, F} P(A, X, F, t) \right\}. \end{aligned} \quad (8.19)$$

С другой стороны, переходя в (8.18) к пределу $\mathcal{P}_A = \mathcal{P}_F = 1$, получим уравнение

$$\begin{aligned} \partial_t f = & k_{12} (\mathcal{P} - 1) \sum_X \mathcal{P}_X^X \left\{ \sum_{A, F} AP \right\} + (k_{21} + k_{23}) (1 - \mathcal{P}) \frac{\partial f}{\partial \mathcal{P}} + \\ & + k_{32} (\mathcal{P} - 1) \sum_X \mathcal{P}_X^X \left\{ \sum_{A, F} FP \right\}, \end{aligned} \quad (8.20)$$

где \mathcal{P}_X обозначено через \mathcal{P} .

Предположим теперь, что *условные* средние

$$\sum_{A, F} AP(A, X, F) \quad \text{и} \quad \sum_{A, F} FP(A, X, F) \quad (8.21)$$

не зависят от концентрации продукта X. По физическому смыслу это соответствует тому, что концентрации исходного и конечного

компонентов играют роль *граничных условий* и не зависят от «внутреннего» состояния системы. Из этого предположения следует уравнение

$$\partial_t f = (1 - \mathcal{S}) \left[(k_{23} + k_{21}) \frac{\partial f}{\partial \mathcal{S}} - (k_{12}A + k_{32}F) f \right]. \quad (8.22)$$

Здесь A и F — заданные концентрации компонентов A и F. Важно отметить, что уравнение (8.22) дает не зависящее от времени решение: при следующей нормировке [$f(\mathcal{S}) = 1$ при $\mathcal{S} = 1$; см. (8.19)]

$$f = \exp X_{st} (\mathcal{S} - 1), \quad (8.23)$$

где X_{st} — средняя концентрация продукта X в стационарном состоянии (8.13). Ясно, что (8.23) — производящая функция распределения Пуассона

$$\rho(X) = e^{-X_{st}} \frac{(X_{st})^X}{X!}. \quad (8.24)$$

Действительно [см. 8.19],

$$e^{-X_{st}} \sum_X \frac{(X_{st})^X}{X!} \mathcal{S}^X = e^{-X_{st}} e^{X_{st} \mathcal{S}}. \quad (8.25)$$

Для малых флуктуаций около X_{st} (8.24) сводится к гауссову распределению

$$\rho(X) \sim e^{-\frac{(\delta X)^2}{2X_{st}}}. \quad (8.26)$$

Соотношение (8.26) согласуется с формулой Эйнштейна (8.9). Единственное отличие по сравнению со случаем равновесных флуктуаций заключается в том, что X_{st} определяется формулой (8.13), тогда как для равновесных флуктуаций [при $\mathcal{A} = 0$ в (8.11)]

$$X_{st} = \frac{k_{12}}{k_{21}} A \quad (\text{при термодинамическом равновесии}). \quad (8.27)$$

Легко убедиться в том, что независимо от вида начальной функции f , решение будет стремиться к (8.23). Аналогичные вычисления применимы и для более общих систем химических реакций [127]. Если предположить, что распределение исходного и конечного компонентов не зависит от внутреннего состояния системы, формула Эйнштейна всегда будет справедлива для малых флуктуаций.

8.3. Флуктуации температуры

Приведенное выше рассмотрение можно применить и к другим необратимым процессам, например к диффузии или теплопроводности. В частном случае флуктуаций около *равновесия* формула Эйнштейна (8.6) дает для флуктуаций температуры (напри-

мер, [99])

$$Pr \sim e^{-\frac{1}{2k} \int \frac{c_v^e}{T_e^2} (\delta T)^2 dV} \quad (8.28)$$

Формула (8.28) позволяет вычислить вероятность температурного распределения $T(x, t)$ по известной равновесной температуре T_e . Отметим еще раз существенную роль термодинамического условия устойчивости (8.1), которое обеспечивается неравенством $c_v^e > 0$.

Теперь можно ввести стохастическую модель обмена энергией аналогично тому, как это было сделано в разд. 8.2 для химических реакций. Основная трудность состоит в том, как первоначально разбить систему на конечное число ячеек, между которыми происходит обмен энергией.

Система как целое помещена в тепловой резервуар. Предполагается, что состояние этого резервуара не зависит от распределения температуры внутри системы (эта процедура расцепления близка к той, что использовалась в разд. 8.2). Как только это предположение выполнено, обобщенная формула Эйнштейна справедлива (подробнее см. работу [127]), и распределение вероятности имеет вид

$$Pr \sim e^{-\frac{1}{2k} \int \frac{c_v^0}{T_0^2} (\delta T)^2 dV} \quad (8.29)$$

Стационарное распределение T_0 теперь имеет такую же пространственную зависимость, как и отклонение от локального стационарного распределения δT . Формула (8.29) остается справедливой даже для флуктуаций около зависящего от времени макроскопического распределения температуры $T_0(x_i, t)$.

Все эти выводы основаны на *предположении о расцеплении*, когда внутреннее состояние системы не влияет непосредственно на состояние резервуара. Этому случаю соответствует, как и в разд. 8.2, замкнутое основное кинетическое уравнение *), в которое переменные состояния резервуара входят как параметры и которое дает формулу Эйнштейна для малых флуктуаций.

8.4. Затухание флуктуаций

Справедливость формулы Эйнштейна для задач, исследованных в этой главе, позволяет дать простую физическую интерпретацию теории устойчивости, развитой в гл. 5—7. Неравенство (8.1) означает, что рассматриваемое стационарное состояние (или

*) Английский термин «master equation» мы переводим как «основное кинетическое уравнение», следуя книге Честера Дж. «Теория необратимых процессов» (перевод с английского под редакцией Зубарева Д. Н., изд-во «Наука», М., 1966). — Прим. ред.

макроскопическое движение) более вероятно, чем ближайшие состояния, в которых система оказывается благодаря флуктуациям. Однако это еще не обеспечивает устойчивость. Действительно, рассмотрим вероятность Pr как функцию некоторой флуктуирующей переменной ξ . Разберем случай, когда у Pr существует второй, более высокий максимум (рис. 8.1, б). Можно ожидать, что флуктуации будут расти до тех пор,

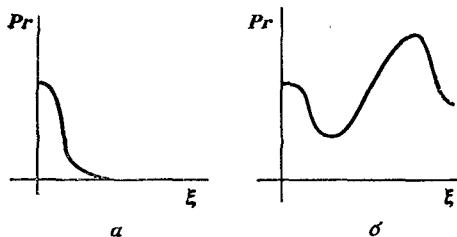


Рис. 8.1. Устойчивое состояние (а) и неустойчивое состояние (б) при $\xi = 0$.

пока система не достигнет этого второго максимума. Достаточным условием того, что это не произойдет и что *флуктуации будут затухать*, служит неравенство (8.2). Как было показано, переход между устойчивыми и неустойчивыми состояниями связан с нарушением неравенства (8.2) для критической моды (гл. 7). Од-

нако $\delta^2 S$, вообще говоря, не обращается в нуль. С этой точки зрения существует известный параллелизм между неустойчивостью и фазовыми переходами. Как хорошо известно из равновесной термодинамики, $\delta^2 S$ не исчезает при подходе к границе раздела двух фаз на фазовой диаграмме. Ситуация совершенно изменяется вблизи критической точки, когда $\delta^2 S \rightarrow 0$.

Выше критической моды неравенство (8.2) не выполняется, флуктуации растут. В рамках линейной теории следует ожидать, что они растут бесконечно. В действительности же флуктуации будут затухать под влиянием нелинейных членов, которыми мы пренебрели [99].

8.5. Причинное описание и флуктуации

Один из наиболее привлекательных аспектов теории устойчивости — ее промежуточное положение между детерминистическим описанием с помощью макроскопических уравнений (типа уравнения Навье — Стокса) и теорией случайных процессов. Само существование самопроизвольных флуктуаций является следствием того, что рассматриваемые системы состоят из большого числа частиц. Однако, когда система устойчива, флуктуации не важны, так как они затухают; они влияют только на усредненное поведение статистических шумов. Положение радикально меняется, когда возникает неустойчивость. Тогда флуктуации растут и достигают макроскопических размеров. Как только достигнуто новое устойчивое состояние (стационарное или нестационарное), макроскопическое описание вновь становится справедливым. Однако даже здесь статистический аспект времени^{ного} поведения остается существенным, так как характер нового устойчивого состояния может

зависеть от исходной случайной флуктуации. Как будет показано позже, неустойчивость может приводить к самым различным новым состояниям (особенно случай неустойчивости с нарушением симметрии; гл. 15). Оказывается, что будущее состояние определяется начальной флуктуацией.

Таким образом, временное поведение таких систем можно понять только, пользуясь детерминистическими и стохастическими методами одновременно. Было бы, конечно, очень желательно применить универсальный подход на основе лишь стохастического уравнения типа (8.14). Тогда не пришлось бы вводить произвольные возмущения, чтобы исследовать устойчивость, и временное поведение определялось бы сразу функцией распределения, заданной в начальный момент времени. Этот подход давал бы также и временную задержку, связанную с образованием нового состояния, когда достигается область неустойчивости. Это направление очень активно разрабатывается, но говорить об этом еще рано. Главная трудность состоит в решении основных кинетических уравнений при наличии неустойчивости (см. разд. 8.2). Мы надеемся также, что удастся установить соотношение между $\delta^2 S$ и теорией флуктуаций более общим способом.

Следует отметить, что для справедливости нашего термодинамического подхода не необходима формула Эйнштейна. Даже если для некоторого класса нелинейных систем окажется, что стохастический анализ не дает формулу Эйнштейна, все же $\delta^2 S$ не утратит свой смысл как мера флуктуаций. Действительно, $\delta^2 S$ имеет определенный знак для устойчивых систем и обращается в нуль только в стационарном состоянии.

ГЛАВА

9

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ КРИТЕРИЙ ЭВОЛЮЦИИ

9.1. Введение

В этой главе мы установим общее неравенство, справедливое во всей области макроскопической физики при постоянных граничных условиях в предположении, что выполняется локальное равновесие. Обладая высокой степенью общности, такое неравенство представляет собой по существу универсальный критерий эволюции. Линейная теория устойчивости, развитая в предыдущих главах, здесь оказывается простым частным случаем, соответствующим движению вблизи рассматриваемого состояния, как было показано в работах [142, 153]. Поэтому здесь мы не будем останавливаться на обсуждении устойчивости при малых отклонениях от равновесия, за исключением вывода некоторых дополнительных ре-

зультатов, связанных с поведением системы вблизи стационарного состояния. Будут изучены только некоторые общие вопросы, связанные с критерием эволюции. В связи с этим полезно различать два типа задач: одни можно свести к вариационной формулировке благодаря существованию так называемого «кинетического потенциала», для других такого потенциала нет.

Рассмотрим сначала случай граничных условий, совместимых с сохранением равновесного состояния. Из второго начала термодинамики сразу вытекает критерий, определяющий стремление к равновесию. Действительно, как мы уже видели, производство энтропии всегда не отрицательно [см. (2.2)]

$$d_i S \geq 0. \quad (9.1)$$

Знак равенства соответствует равновесию (или обратным процессам). Так как производство энтропии представляет только часть прироста энтропии, связанную с изменением внутреннего состояния системы, критерий (9.1) имеет вид *неполного дифференциала*. Однако, если существует термодинамический потенциал, неравенство (9.1) можно преобразовать в полный дифференциал. Например, для системы при постоянных температуре и объеме из (5.20) следует, что производство энтропии становится полным дифференциалом

$$d_i S = - T^{-1} (dF)_{TV} \geq 0. \quad (9.2)$$

Эта величина непосредственно связана с изменением свободной энергии Гельмгольца F . Все процессы протекают в направлении уменьшения F до тех пор, пока свободная энергия не достигнет минимума в устойчивом равновесном состоянии.

Теперь рассмотрим постоянные граничные условия, не соглашающиеся с равновесием. В этом случае очевидно, что система может переходить в стационарное неравновесное состояние, как, например, в задаче теплопроводности с температурой, заданной на поверхности. Общий критерий эволюции дополняет неравенство (9.1) новым неполным дифференциалом, скажем $d\mathcal{D}$, который удовлетворяет неравенству

$$d\mathcal{D} \leq 0, \quad (9.3)$$

где

$$d\mathcal{D} < 0 \quad (\text{для процессов, зависящих от времени}), \quad (9.4)$$

$$d\mathcal{D} = 0 \quad (\text{для стационарных состояний}). \quad (9.5)$$

Различие между этими соотношениями и равенством (9.1), которое, конечно, справедливо всегда, состоит в том, что условие (9.5) должно выполняться для всех не зависящих от времени состояний, совместимых с граничными условиями, а не только в равновесии, как (9.1). В неравенстве (9.3) знак «<», противоположный знаку

« $>$ » в (9.1), введен для удобства, поскольку выбор знака является вопросом определения.

При обобщении неравенства (9.2) на неравновесные случаи возникает следующий вопрос: существует ли потенциал типа F , знак которого определяет направление изменений в системе? Другими словами, можно ли найти такой положительный интегрирующий множитель ε , чтобы

$$\varepsilon d\mathcal{D} = d\Phi, \quad (9.6)$$

где $d\Phi$ — полный дифференциал некоторой функции Φ . Если такая функция существует для неравновесных условий, мы будем называть ее кинетическим потенциалом, чтобы не спутать с обычными термодинамическими потенциалами и потенциалами скоростей в гидродинамике. Фактически этот вопрос изучался раньше, чем общий критерий эволюции [140]. В разд. 3.4 было показано, что стационарные состояния недалеко от равновесия можно характеризовать минимумом производства энтропии $P[S]$. Следовательно, для этого класса явлений всегда существует термодинамический потенциал, который изменяется так, чтобы уменьшить производство энтропии. В некоторых частных случаях также можно ввести различные кинетические потенциалы (см. гл. 3, разд. 3.4 и 3.6). Однако для общего случая поиск «универсального» кинетического потенциала оказался безуспешным [48]. Это по существу связано с большим многообразием макроскопического поведения систем, находящихся вдали от равновесия. Для иллюстрации рассмотрим химически неравновесную систему (разд. 3.5 и 7.4):

$$\{A\} \rightleftharpoons \{X\} \rightleftharpoons \{B\}$$

где $\{A\}$ — набор исходных компонент, а $\{B\}$ — набор конечных компонент. Концентрации $\{A\}$ и $\{B\}$ не изменяются со временем (постоянные граничные условия); $\{X\}$ — напротив, промежуточные компоненты, и их концентрации могут изменяться. Допустим, что $\{X_0\}$ отвечает стационарному состоянию (все равно, устойчивому или нет). Поведение такой системы совершенно различно в зависимости от «расстояния» стационарного состояния от равновесия. Если оно близко к равновесию, то всегда будет устойчиво (разд. 7.8), т. е. если систему слегка возмутить, то она вернется в стационарное состояние (рис. 9.1). Стационарные же состояния вдали от равновесия могут быть как устойчивыми, так и неустойчивыми. Даже в тех случаях, когда это состояние устойчиво,

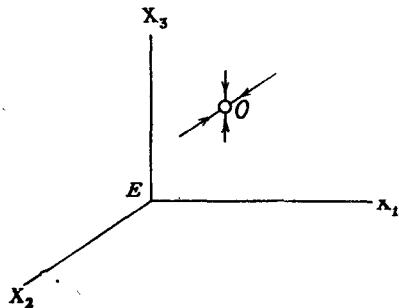


Рис. 9.1. Поведение вблизи стационарного состояния O , находящегося недалеко от равновесия E .

система может вести себя совершенно по-разному, например, как на рис. 9.1 или на рис. 9.2 и 9.3. Примеры обоих типов будут рассмотрены позднее (разд. 9.5 и гл. 14). Наконец, в случае неустойчивых стационарных состояний возникает еще больше возможностей.

Теперь совершенно ясно, что, например, вращение около стационарного состояния в пространстве концентраций X (рис. 9.3) с амплитудой, зависящей от начального возмущения, вообще говоря, несовместимо с существованием однозначного кинетического

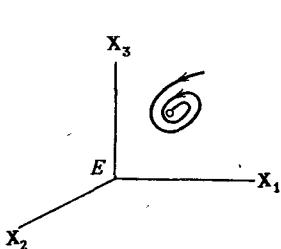


Рис. 9.2. Стремление к стационарному состоянию по спирали.

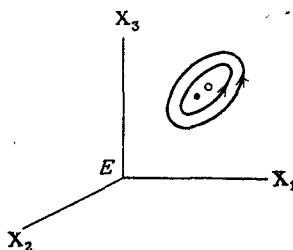


Рис. 9.3. Вращение вокруг стационарного состояния.

потенциала. Действительно, на каждой замкнутой линии, изображенной на рис. 9.3, кинетический потенциал должен был бы убывать непрерывно, что следует из (9.6), и в то же время возвращаться к своему первоначальному значению после каждого поворота.

Это, конечно, невозможно (простой пример будет приведен в разд. 9.5).

Структура неполного дифференциала (9.3), впервые полученная для систем, находящихся в механическом равновесии [52], на-против, может быть настолько обобщена, чтобы учитывать процессы механической конвекции [53, 54]; этот «универсальный» критерий тесно связан со свойствами производства энтропии. Чтобы подойти к общей проблеме устойчивости неравновесных состояний

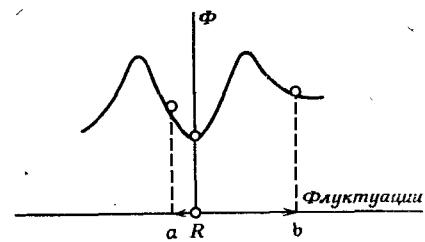


Рис. 9.4. Метастабильность в случае произвольных флюктуаций.
a — малая флюктуация — устойчивость;
b — большая флюктуация — неустойчивость;
R — исходное состояние.

относительно больших флюктуаций (устойчивость, метастабильность, неустойчивость), существующая теория предоставляет в наше распоряжение только термодинамические (гидротермодинамические) законы. Схематически это изображено на рис. 9.4, для случая, когда существует термодинамический потенциал Φ (разд. 14.3).

9.2. Критерий эволюции для диссипативных процессов

Рассмотрим систему без конвекции. Тогда уравнения баланса массы и энергии (1.28) и (1.42) соответственно принимают простой вид [$d_t = \partial_t$, см. (1.16)]

$$d_t \rho_\gamma = \sum_\rho v_{\gamma\rho} M_\gamma w_\rho - [\rho_\gamma \Delta_{\gamma J}]_J \quad (9.7)$$

и

$$d_t (\rho e) = \sum_\gamma F_{\gamma J} \rho_\gamma \Delta_{\gamma J} - W_{J' J}. \quad (9.8)$$

Умножим уравнения (9.7) и (9.8) на $-d_t(\mu_\gamma T^{-1})$ и $d_t T^{-1}$ соответственно. Полученные уравнения сложим почленно и проинтегрируем по всей системе. Затем примем, что граничные условия и внешние силы не зависят от времени:

$$(d_t \mu_\gamma)_\Omega = (d_t T)_\Omega = 0; \quad d_t F_{\gamma J} = 0. \quad (9.9)$$

Используя (2.64) и интегрируя правую часть по частям, получим соотношение

$$\begin{aligned} - \int \frac{\rho}{T} \left[\frac{c_v}{T} (d_t T^{-1})^2 + \frac{\rho}{\chi} (d_t v)_{N_\gamma}^2 + \sum_{\gamma\gamma'} \mu_{\gamma\gamma'} d_t N_{\gamma'} d_t N_{\gamma'} \right] dV = \\ = \int \left\{ W_J d_t T^{-1} - \sum_\gamma \rho_\gamma \Delta_{\gamma J} d_t [(\mu_\gamma T^{-1})_J - T^{-1} F_{\gamma J}] + \right. \\ \left. + \sum_\rho w_\rho d_t (A_\rho T^{-1}) \right\} dV \leqslant 0. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Знак неравенства определяется условиями устойчивости локального равновесия (4.13)–(4.15). Только для не зависящего от времени состояния, которое может быть либо равновесным, либо не равновесным стационарным, (9.10) обращается в нуль.

Сравним неравенство (9.10) с выражением для производства энтропии, записанным в виде [ср. с (2.21) и (2.24)]

$$\begin{aligned} P[S] = \int \sum_a J_a X_a dV = \int \left\{ W_J T^{-1} - \sum_\gamma \rho_\gamma \Delta_{\gamma J} [(\mu_\gamma T^{-1})_J - T^{-1} F_{\gamma J}] + \right. \\ \left. + \sum_\rho w_\rho A_\rho T^{-1} \right\} dV \geqslant 0. \end{aligned} \quad (9.11)$$

Удобно разделить временное изменение производство энтропии на две части

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d_X P}{dt} + \frac{d_I P}{dt}. \quad (9.12)$$

По определению

$$\frac{d_X P}{dt} = \int \sum_a J_a d_t X_a dV; \quad \frac{d_I P}{dt} = \int \sum_a X_a d_t J_a dV. \quad (9.13)$$

Неравенство (9.10) переходит в неравенство

$$\frac{d_X P}{dt} \leq 0. \quad (9.14)$$

Это компактная форма записи критерия эволюции для диссипативных систем. Изменение сил X_α протекает всегда так, чтобы уменьшить величину производства энтропии. Выведенный критерий не зависит ни от каких предположений о феноменологических соотношениях между скоростями и силами. Однако необходимо отметить, что этот критерий не дает никакой информации ни о знаке, ни о величине $d_X P$. Таким образом, знак полного дифференциала (9.12), относящийся к полному изменению производства энтропии, никаким образом не определяется неравенством (9.14). Как видно из левой части (9.10), существование критерия эволюции является прямым следствием условия устойчивости локального равновесия, и потому — косвенным следствием второго начала термодинамики.

Знак равенства в (9.14) соответствует стационарному состоянию, если оно существует. Пользуясь уравнениями баланса массы и энергии (9.7) и (9.8), легко проверить так же, как и для (7.67), что в стационарном состоянии

$$\left(\frac{d_X P}{dt} \right)_{st} = \int \sum_a J_{a st} d_t X_a dV = 0. \quad (9.15)$$

Поэтому можно записать критерий эволюции через приращение потоков и приращение сил по отношению к стационарному состоянию:

$$\begin{aligned} \frac{d_X \Delta P}{dt} &= - \int \frac{\rho}{T} \left[\frac{c_v}{T} (d_t \Delta T^{-1})^2 + \frac{\rho}{\chi} (d_t \Delta v)^2_{N_y} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{yy'} \mu_{yy'} d_t \Delta N_y d_t \Delta N_{y'} \right] dV = \\ &= \int \sum_a \Delta J_a d_t \Delta X_a dV \leq 0 \quad (\Delta J_a = J_a - J_{a st}; \Delta X_a = X_a - X_{a st}). \quad (9.16) \end{aligned}$$

Таким образом, вблизи стационарного состояния критерий эволюции не зависит от членов первого порядка так же, как производство энтропии около равновесия (разд. 4.1).

9.3. Критерий эволюции и теорема о минимуме производства энтропии

В линейной термодинамике необратимых процессов (гл. 3) имеем, используя соотношения взаимности Онзагера (3.9),

$$\sum_a J_a d_t X_a = \sum_{\alpha\beta} L_{\alpha\beta} X_\beta d_t X_\alpha = \sum_{\alpha\beta} X_\beta d_t (L_{\beta\alpha} X_\alpha) = \sum_\beta X_\beta d_t J_\beta. \quad (9.17)$$

Отсюда следует, что существует полная симметрия между силами и скоростями, и оба члена в правой части (9.12) равны; поэтому

$$d_X P = d_I P = \frac{1}{2} dP \leqslant 0. \quad (9.18)$$

Как и следовало ожидать, мы получаем просто теорему о минимуме производства энтропии (разд. 3.4); она является частным случаем общего критерия эволюции (9.14).

9.4. Критерий эволюции и условия стационарности

Как уже подчеркивалось, $d_X P$, как и $d_I S$, не является полным дифференциалом. Несмотря на это, мы смогли из $d_I S$ вывести и классические условия равновесия, и соответствующие условия устойчивости. Также можно попытаться вывести из $d_X P$ условия стационарности и соответствующие им условия устойчивости.

Для этого рассмотрим сначала химические реакции в однородной среде. Поскольку в этом случае единственными силами X_α являются величины химического сродства A_ρ , получаем [см. (2.21) и (4.24)]

$$Td_I S = \sum_\rho A_\rho d\xi_\rho \geqslant 0, \quad (9.19)$$

где ξ_ρ — химическая переменная, соответствующая реакции ρ . Рассмотрим произвольное изменение ξ_ρ . Система будет находиться в равновесии, если для всех возможных изменений независимой переменной ξ_ρ будет выполняться неравенство

$$T\delta d_I S = \sum_\rho A_\rho \delta\xi_\rho \leqslant 0. \quad (9.20)$$

Неравенство (9.20) содержит условие равновесия

$$(A_\rho)_{eq} = 0 \quad (9.21)$$

и условие устойчивости

$$\sum_{\rho\rho'} \left(\frac{\partial A_\rho}{\partial \xi_{\rho'}} \right)_{eq} \delta\xi_\rho \delta\xi_{\rho'} < 0 \quad (9.22)$$

согласно выражениям (3.1) и (4.29).

Поступим аналогично с $d_X P$ для стационарного состояния. Рассматривая снова химические реакции в однородной среде, где единственными силами X_α являются A_ρ имеем

$$P = \sum_\rho \omega_\rho A_\rho T^{-1} \geqslant 0 \quad (9.23)$$

и ($T = \text{const}$)

$$d_X P = \sum_\rho \omega_\rho T^{-1} dA_\rho \leqslant 0. \quad (9.24)$$

Геометрическая интерпретация неравенств (9.23) и (9.24) приведена на рис. 9.5. Согласно (9.23), скалярное произведение

«вектора» \mathbf{A} (с компонентами A_1, \dots, A_r) и «вектора» w — величина положительная, тогда как, согласно (9.24), скалярное произведение «вектора» $d\mathbf{A}$ и «вектора» w отрицательно. Как следует из (9.24), достаточным условием устойчивости стационарного состояния является неравенство

$$\delta_X P = \sum_{\rho} w_{\rho} T^{-1} \delta A_{\rho} \geq 0, \quad (9.25)$$

так как температура здесь считается постоянной ($\delta T = 0$). Система будет находиться в стационарном состоянии, если в (9.25) выполняется строгое равенство. Это означает, что коэффициенты при

независимых величинах средства обрашаются в нуль [например, (9.32) ниже], а именно

$$w_{\rho} = 0, \quad (9.26)$$

где w_{ρ} — относительная скорость [например, (9.33)]. Кроме того, (9.25) приводит к точному условию устойчивости для малых отклонений от стационарного состояния:

$$\sum_{\rho} \delta w_{\rho} \delta A_{\rho} > 0. \quad (9.27)$$

Рис. 9.5. Геометрическая интерпретация неравенств (9.23) и (9.24).

Это снова согласуется с нашими основными результатами, так как получается условие для производства избыточной энтропии (7.40).

Таким же образом, из критерия эволюции (9.14) можно вывести и полную теорию устойчивости неравновесных стационарных состояний по отношению к малым возмущениям. Этот метод дает те же результаты, которые уже были получены в гл. 7. Поэтому мы не будем рассматривать его более подробно.

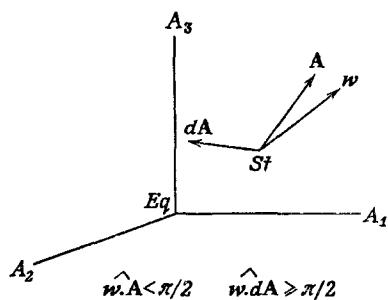
Укажем другой вид условий стационарности (9.26). Неравенство (9.25) можно переписать в виде

$$\delta_X P = \delta P - \sum_{\rho} A_{\rho} T^{-1} \delta w_{\rho} \geq 0. \quad (9.28)$$

Если стационарное состояние зависит от какого-нибудь параметра, например концентрации Y некоторого промежуточного компонента, неравенство (9.28) дает следующее условие стационарности:

$$\frac{\partial P}{\partial Y} - \sum_{\rho} A_{\rho} T^{-1} \frac{\partial w_{\rho}}{\partial Y} = 0; \quad (9.29)$$

тогда как (9.26) — кинетическая форма условия стационарности, (9.29) — его термодинамический вариант. В связи с этим легко проверить, что вблизи к равновесию второй член в (9.29) можно объединить с первым так, чтобы получить теорему (9.18) о мини-



муме производства энтропии в виде (примеры см. в книге [153])

$$\frac{\partial P}{\partial Y} = 0. \quad (9.30)$$

Уравнение (9.29) является, таким образом, обобщением этой теоремы на случай стационарных состояний вдали от равновесия.

Перейдем, наконец, к интерпретации кинетического условия (9.26). Рассмотрим последовательность химических реакций



уже упомянутую в разд. 9.1. Полное сродство A_{tot} постоянно:

$$A_{\text{tot}} = A_1 + A_2 + A_3 = \text{const}, \quad (9.32)$$

так как концентрации A и B заданы. Неравенство (9.25) можно записать через *независимые* величины сродства

$$\delta_X P = (\omega_1 - \omega_3) T^{-1} \delta A_1 + (\omega_2 - \omega_3) T^{-1} \delta A_2 \geq 0; \quad (9.33)$$

это приводит к условиям стационарности

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega_2 - \omega_3 = 0, \quad (9.34)$$

которые являются конкретной формой (9.26). В результате имеем

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3. \quad (9.35)$$

Ясно, что в стационарном состоянии скорости всех трех процессов должны быть равны.

9.5. Вращение вокруг стационарного состояния — кинетический потенциал

Начнем снова с критерия эволюции (9.24) для химических реакций (разд. 9.4). Рассмотрим более тщательно поведение вблизи стационарного состояния. Пользуясь выражением (9.16), можно записать

$$T d_X P = \sum_{\rho} \Delta \omega_{\rho} d \Delta A_{\rho} \leq 0. \quad (9.36)$$

Так как мы ограничились областью, близкой к стационарному состоянию, $\Delta \omega_{\rho}$ можно разложить по отклонениям ΔA_{ρ} сродства и оставить члены только первого порядка. Такое разложение означает, что отклонения ω_{ρ} зависят только от отклонений сродства. В этом случае получаем

$$\Delta \omega_{\rho} = \delta \omega_{\rho} = \sum_{\rho'} l_{\rho\rho'} \delta A_{\rho'}, \quad (9.37)$$

где коэффициенты

$$l_{\rho\rho'} = \frac{\partial \omega_{\rho}}{\partial A_{\rho'}} \quad (9.38)$$

относятся к рассматриваемому стационарному состоянию. В гл. 14 будет рассмотрено несколько специальных примеров химических реакций и приведено точное выражение этих коэффициентов. Здесь же мы хотим сделать лишь несколько замечаний теоретического характера [149, 150, 152]. Так же, как и в (3.7), $l_{\rho\rho'}$ можно разбить на симметричную и антисимметричную части:

$$l_{\rho\rho'} = l_{(\rho\rho')} + l_{[\rho\rho']}, \quad (9.39)$$

где

$$l_{(\rho\rho')} = l_{(\rho'\rho)}, \quad l_{[\rho\rho']} = -l_{(\rho'\rho)}. \quad (9.40)$$

Тогда для (9.36) получим

$$Td_X P = \sum_{\rho\rho'} [l_{(\rho\rho')} \delta A_\rho d(\delta A_\rho) + l_{[\rho\rho']} \delta A_{\rho'} d(\delta A_\rho)] \leq 0. \quad (9.41)$$

Рассмотрим следующие частные случаи.

а) Стационарное состояние настолько близко к равновесию, что применима линейная термодинамика необратимых процессов. В этом случае коэффициенты $l_{\rho\rho'}$ равны феноменологическим коэффициентам $L_{\rho\rho'}$ (гл. 3). Благодаря соотношениям взаимности Онзагера (3.9) имеем

$$Td_X P = \sum_{\rho\rho'} L_{(\rho\rho')} \delta A_\rho d(\delta A_\rho) = Td_I P = \frac{1}{2} T dP \leq 0. \quad (9.42)$$

Согласно (9.18), снова получаем теорему о минимуме производства энтропии.

б) Стационарное состояние слишком далеко от равновесия и линейная теория (гл. 3) не применима, но можно рассмотреть случаи, когда антисимметричные коэффициенты обращаются в нуль

$$l_{[\rho\rho']} = 0. \quad (9.43)$$

Это — достаточное условие существования кинетического потенциала, так как тогда, согласно (9.41), имеем

$$Td_X P = d\Phi \leq 0, \quad (9.44)$$

где однородная функция второй степени по δA_ρ

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\rho\rho'} l_{(\rho\rho')} \delta A_\rho \delta A_{\rho'} \quad (9.45)$$

является этим кинетическим потенциалом.

в) Антисимметричные коэффициенты не обращаются в нуль. Стремление к стационарному состоянию тогда будет иметь вид, представленный на рис. 9.2. Даже здесь в некоторых случаях можно найти кинетический потенциал, вводя подходящий интегрирующий множитель [см. (9.6)]. Однако, как уже отмечалось в разд. 9.1, кинетический потенциал, вообще говоря, не существует. Для иллюстрации рассмотрим крайний случай двух химических процессов,

описываемых чисто антисимметричной матрицей $I_{\rho\rho'}$,

$$I_{(\rho\rho')} = 0; \quad I_{[12]} = -I_{[21]} = I. \quad (9.46)$$

Тогда неравенство (9.41) превращается в

$$T d_x P = I (\delta A_2 d \delta A_1 - \delta A_1 d \delta A_2) \leqslant 0. \quad (9.47)$$

Вводя полярные координаты r, θ вблизи стационарного состояния, (9.47) можно записать в более простой форме

$$Td_x P = -lr^2 d\theta \leqslant 0. \quad (9.48)$$

Полученное неравенство задает необратимое направление вращения вокруг стационарного состояния. Однако функция

$$\Phi = lr^2 \theta \quad (9.49)$$

не пригодна в качестве кинетического потенциала, так как она многозначна и возрастает на величину $-2\pi lr^2$ после каждого оборота вокруг стационарного состояния. На самом деле можно получить однородную функцию, используя в (9.48) интегрирующий множитель

$$\lambda = \sin \theta.$$

Это даст однозначный потенциал

$$\Phi = lr^2 \cos \theta. \quad (9.50)$$

К сожалению, для кинетического потенциала (9.50) не выполняется неравенство $d\Phi \leqslant 0$. Ясно, что с помощью исчезающего интегрирующего множителя нельзя получить однозначную функцию, удовлетворяющую неравенству (9.48). Отсюда можно заключить, что в таком случае несингулярный кинетический потенциал построить невозможно.

9.6. Поведение нормальных мод вблизи стационарного состояния в диссипативных системах

Исследуем поведение одной нормальной моды, соответствующей малому отклонению от стационарного состояния в диссипативной системе (система без конвекции). Для этого рассмотрим выражение критерия эволюции (9.16), ограничиваясь членами второго порядка. С помощью (2.76) можно записать (9.16) в комплексных переменных:

$$\begin{aligned} & - \int \frac{\rho}{T} \left[\frac{c_v}{T} d_t \delta T^{-1} d_t \delta T^{-1*} + \frac{\rho}{\chi} (d_t \delta v)_{N_y} (d_t \delta v)_{N_y}^* + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{yy'} \mu_{yy'} (d_t \delta N_y d_t \delta N_{y'}^* + d_t \delta N_{y'}^* d_t \delta N_{y'}) \right] dV = \\ & \quad = \frac{1}{2} \int \sum_a (\delta J_a d_t \delta X_a^* + \delta J_a^* d_t \delta X_a) dV \leqslant 0. \quad (9.51) \end{aligned}$$

Как уже отмечалось, левая часть (9.51) является действительной, отрицательно определенной величиной благодаря условиям устойчивости локального равновесия (4.13) — (4.15). Для одной нормальной моды неравенство (9.51) принимает вид^{*}

$$(\omega_r^2 + \omega_i^2) \delta^2 S = \omega_r \delta P + \omega_i \delta \Pi \leq 0, \quad (9.52)$$

где

$$\delta P = \frac{1}{2} \int \sum_a (\delta J_a \delta X_a^* + \delta J_a^* \delta X_a) dV \quad (9.53)$$

— производство избыточной энтропии. Аналогично

$$\delta \Pi = -\frac{i}{2} \int \sum_a (\delta J_a \delta X_a^* - \delta J_a^* \delta X_a) dV \quad (9.54)$$

является действительной величиной, знак которой задается направлением необратимого вращения вокруг стационарного состояния в пространстве X_j (рис. 9.2, 9.3). Действительно, равенство

$$\frac{1}{2} d_t \delta^2 S = \omega_r \delta^2 S = \delta P = P[\delta S], \quad (9.55)$$

возникающее из (6.34), (6.39) и (7.62), позволяет разбить неравенство (9.52) на два отдельных соотношения:

$$\omega_r^2 \delta^2 S = \omega_r \delta P \leq 0 \quad (9.56)$$

и

$$\omega_i^2 \delta^2 S = \omega_i \delta \Pi \leq 0. \quad (9.57)$$

Первое неравенство снова сводится к условию устойчивости одной нормальной моды ($\delta P > 0$ или $\omega_r < 0$), а второе — связывает знак $\delta \Pi$ с угловой частотой вращения в пространстве X_j . Условие $\delta P = 0$ отвечает предельному состоянию критической устойчивости, если оно выполняется для нетривиальных нулевых значений возмущения ($\omega_r = 0$). Аналогично условие $\delta \Pi = 0$ соответствует критическому состоянию, когда возникает апериодическое движение ($\omega_i = 0$).

С другой стороны, дифференцируя по времени равенство (9.55), получим

$$d_t \delta P = 2\omega_r \delta P = 2\omega_r^2 \delta^2 S \leq 0. \quad (9.58)$$

Этот результат позволяет интерпретировать производство избыточной энтропии как потенциал, убывающий во времени и стремящийся к минимуму для устойчивого стационарного состояния ($\delta P \geq 0$) и к максимуму в случае неустойчивости ($\delta P < 0$). В обоих случаях экстремум соответствует обращению в нуль величины δP .

^{*}) Для простоты индекс « m » всюду в выражениях $\delta_m^2 S$, $\delta_m P$, $\delta_m \Pi$ опущен (но подразумевается).

Как и в (9.12), изменение во времени δP можно разбить на две части:

$$d\delta P = d_x \delta P + d_j \delta P \quad (x \equiv \delta X; j \equiv \delta J). \quad (9.59)$$

Заметим, что, согласно (9.53), член $d_x \delta P/dt$ совпадает с правой частью (9.51); поэтому, сравнивая его с (9.52), получим

$$\frac{d_x \delta P}{dt} = (\omega_r^2 + \omega_i^2) \delta^2 S \leq 0. \quad (9.60)$$

При этом $d_x \delta P$ так же, как и $d\delta P$, выведенное из (9.58), отрицательно, но знак $d_j \delta P$ не определен. Его можно получить из разности

$$\frac{d_j \delta P}{dt} = (\omega_r^2 - \omega_i^2) \delta^2 S = \omega_r \delta P - \omega_i \delta \Pi. \quad (9.61)$$

Знак $d_j \delta P$ зависит от соотношения величин $|\omega_r|$ и $|\omega_i|$, т. е. от логарифмического декремента рассматриваемой нормальной моды.

Теперь рассмотрим случай, когда приращения потоков можно разложить по приращениям сил

$$\delta J_\alpha = \sum_\beta l_{\alpha\beta} \delta X_\beta, \quad (9.62)$$

где

$$l_{\alpha\beta} = \frac{\partial J_\alpha}{\partial X_\beta}. \quad (9.63)$$

Это непосредственное обобщение химической задачи, рассмотренной в разд. 9.5 [ср. с (9.37) и (9.38)]. Тогда соотношения (9.53) и (9.54) превращаются соответственно в

$$\delta P = \frac{1}{2} \int \sum_{\alpha\beta} l_{(\alpha\beta)} (\delta X_\alpha^* \delta X_\beta + \delta X_\alpha \delta X_\beta^*) dV = \int \sum_{\alpha\beta} l_{(\alpha\beta)} \delta X_\alpha^* \delta X_\beta dV \quad (9.64)$$

и

$$\delta \Pi = -\frac{i}{2} \int \sum_{\alpha\beta} l_{[\alpha\beta]} (\delta X_\alpha^* \delta X_\beta - \delta X_\alpha \delta X_\beta^*) dV = -i \int \sum_{\alpha\beta} l_{[\alpha\beta]} \delta X_\alpha^* \delta X_\beta dV. \quad (9.65)$$

Если выражение (9.64) подставить в (9.56), то можно связать знак ω_r с симметричной матрицей $l_{(\alpha\beta)}$, а подстановка уравнения (9.65) в (9.57) связывает направление вращения ω_i с элементами антисимметричной матрицы $l_{[\alpha\beta]}$. Однако, как правило, разложение (9.62) не полно, и поэтому уравнения (9.64) и (9.65) не представляют особого интереса. Действительно, приращения потоков δJ_α зависят не только от приращения сил δX_β , но и от приращения других функций состояния. Например, по закону Фурье (3.13) приращение теплового потока δW можно записать в виде

$$\delta W = -\lambda \delta(\nabla T) - (\delta \lambda) \nabla T,$$

из которого следует, что только в частном случае, когда $\lambda = \text{const}$ ($\delta \lambda = 0$), оно совпадает с (9.62).

9.7. Конвективные процессы*)

Для обобщения критерия эволюции (9.14) на конвективные процессы необходимо ввести новые обобщенные силы и потоки, учитывающие конвекцию.

Сначала рассмотрим систему в *механическом стационарном состоянии*, т. е. предположим, что

$$\partial_t v_i = \partial_t p = \partial_t F_\gamma = 0 \quad (9.66)$$

и на границах [см. (9.9)]

$$(\partial_t \mu_\gamma)_\Omega = (\partial_t T)_\Omega = 0. \quad (9.67)$$

Как уже подчеркивалось в (9.13) и (9.14), формулировка универсального критерия эволюции связана в основном с билинейным характером выражения для источника энтропии через потоки и обобщенные силы. Условие инвариантности (2.26) независимо от феноменологических соотношений позволяет выбрать совокупность потоков и сил, которая лучше всего подходит для этой цели. Поэтому можно ввести потоки J'_a , содержащие и уже рассмотренные *кондуктивные* потоки J_a , и *конвективные* потоки, которые еще следуют определить. Новые обобщенные силы X'_a должны быть выбраны так, чтобы выполнялось условие

$$\sigma[S] = \sum_a J'_a X'_a \geq 0. \quad (9.68)$$

Здесь мы имеем пример *неэквивалентного* описания в смысле гл. 2, разд. 2.3, т. е. новые потоки и силы имеют совершенно другой физический смысл.

Конвективные потоки можно ввести в источник энтропии (9.68) через соотношение Гиббса — Дюгема (2.47), записав его в виде

$$\rho h v_j T^{-1} + T^{-1} v_j p_{,j} - \sum_\gamma \rho_\gamma v_j (\mu_\gamma T^{-1})_{,j} = 0, \quad (9.69)$$

где оператор δ заменен оператором градиента. Подчеркнем, что скорость v_j определена в системе отсчета, в которой граничные условия локально не зависят от времени. Складывая (9.69) с выражением (2.21) для источника энтропии, получим

$$\begin{aligned} \sigma[S] &= [W_j + \rho h v_j] T^{-1} - p_{,j} T^{-1} v_{,j} + v_j T^{-1} p_{,j} + \\ &+ \sum_\gamma \rho_\gamma \Delta_\gamma j (T^{-1} F_\gamma) - \sum_\gamma \rho_\gamma v_{\gamma j} (\delta_\gamma T^{-1})_{,j} + \sum_\rho w_\rho T^{-1} A_\rho \geq 0. \end{aligned} \quad (9.70)$$

Определение J'_a и X'_a приведено в табл. 9.1. При отсутствии конвекции мы возвращаемся к обычному описанию.

*) Результаты разд. 9.7 и 9.8 в дальнейшем изложении не используются.

Таблица 9.1

**Обобщенные потоки J'_a и силы X'_a для системы
в механическом стационарном состоянии**

J'_a	X'_a
$W_I + \rho h v_I$	T_I^{-1}
ρv_I	$-T^{-1} v_{I'} I$
v_I	$T_0^{-1} p_{I'}$
$\rho_Y \Delta_{YI}$	$T^{-1} F_{YI}$
$\rho_Y v_{YI}$	$-(\mu_Y T^{-1})_{I'}$
ω_ρ	$T^{-1} A_\rho$

Теперь, как и в разд. 9.2, построим критерий эволюции. Из (1.28), (1.42) и (2.64) следует, что

$$-\partial_t T^{-1} [W_I + \rho h v_I]_{I'} - \partial_t T^{-1} P_{I'I} v_{I'} + \partial_t T^{-1} v_I p_{I'} + \\ + \partial_t T^{-1} \sum_Y \rho_Y \Delta_{YI} F_{YI} + \sum_Y \partial_t (\mu_Y T^{-1}) [\rho_Y v_{YI}]_{I'} + \sum_\rho \omega_\rho \partial_t (T^{-1} A_\rho) \leq 0. \quad (9.71)$$

Интегрируя по частям первый и пятый члены в (9.71) и используя соотношения (9.66), (9.67) и определения из табл. 9.1, получаем обобщенный критерий эволюции

$$\frac{\partial X'P}{\partial t} = \int \sum_a J'_a \partial_t X'_a dV \leq 0. \quad (9.72)$$

Аналогия с (9.12) и (9.14) очевидна. Временное изменение производства энтропии

$$P = \int \sum_a J'_a X'_a dV, \quad (9.73)$$

как и раньше, можно разбить на две части

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial X'P}{\partial t} + \frac{\partial J'P}{\partial t}. \quad (9.74)$$

Вклад (9.72), связанный с изменением сил X'_a при постоянных потоках J'_a , имеет точно определенный знак. Знак же второго члена

$$\frac{\partial J'P}{\partial t} = \int \sum_a X'_a \partial_t J'_a dV, \quad (9.75)$$

как и для чисто диссипативных систем, вообще говоря, не определен.

Однако в рассматриваемом описании не существует простых феноменологических соотношений между потоками J'_a и силами X'_a . Кроме того, если в равенстве (9.15) заменить J_a на J'_a , то это будет неверно. Но несмотря на это, знак равенства в (9.72), как и в (9.14), относится к стационарному состоянию, потому что тогда вариация по времени от сил обращается в нуль.

Вблизи стационарного состояния $\partial_x P / \partial t$ теперь содержит члены и первого, и второго порядков. Именно поэтому изучать теорию устойчивости при наличии конвективных процессов проще методами гл. 7, а не с помощью критерия эволюции.

9.8. Конвективные процессы, зависящие от времени

Чтобы вывести критерий эволюции в самом общем виде, ослабим условие (9.66). Границные условия, как и прежде, задаются соотношением (9.67). Рассуждать будем точно так же, как и в разд. 9.2, но введем в рассмотрение еще и уравнение баланса для импульса (1.29). Умножим (1.29) на $-T^{-1} \partial_t v_i$ и сложим с (9.10). Тогда в левой части вместо (2.64) получим

$$-\frac{\rho}{T} \left[\frac{c_v}{T} (\partial_t T)^2 + \frac{\rho}{\chi} (\partial_t v)^2_N + \sum_{\gamma\gamma} \rho_{\gamma\gamma} \partial_t N_\lambda \partial_t N_\gamma + (\partial_t v_i)^2 \right] \leq 0. \quad (9.76)$$

Для правой части (9.76) после элементарных преобразований получается неравенство

$$\begin{aligned} & \left[- (W_j + \rho e v_j) \partial_t T^{-1} + P_{ij} T^{-1} \partial_t v_i + \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} v_{\gamma j} \partial_t (\mu_{\gamma} T^{-1}) \right]_{,j} + \\ & + \left[W_j + \rho h v_j + p_{ij} v_i + \rho v_j \frac{v^2}{2} \right] \partial_t T^{-1} - \\ & - \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} v_{\gamma j} \partial_t [(\mu_{\gamma} T^{-1})_{,j} - T^{-1} F_{\gamma j}] - (P_{ij} + \rho v_i v_j) \partial_t (T^{-1} v_i)_{,j} + \\ & + \rho v_j \partial_t \left(T^{-1} \frac{v^2}{2} \right)_{,j} - \rho F_j \partial_t (v_j T^{-1}) - \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} v_{\gamma j} T^{-1} \partial_t F_{\gamma j} + \\ & + \sum_{\rho} \omega_{\rho} \partial_t (T^{-1} A_{\rho}) \leq 0 \end{aligned} \quad (9.77)$$

с дополнительным граничным условием (9.9)

$$[\partial_t (v_i)]_{\Omega} = 0.$$

Первый член в квадратных скобках в (9.77) — не что иное, как поток *).

*). Формулу Гиббса — Дюгема (2.47) можно записать в виде

$$\rho h \partial_t T^{-1} + T^{-1} \partial_t p = \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \partial_t (\mu_{\gamma} T^{-1}).$$

Таким образом, поток в (9.77) превращается в

$$\left[- W_j \partial_t T^{-1} + \partial_t (p T^{-1} v_j) + p_{ij} T^{-1} \partial_t v_i + \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \Delta_{\gamma j} \partial_t (\mu_{\gamma} T^{-1}) \right]_{,j}.$$

Используя граничные условия (9.67) и интегрируя по объему, получим критерий эволюции в наиболее общем виде

$$\int \sum_{\alpha} J'_{\alpha} \partial_t X''_{\alpha} dV \leqslant 0. \quad (9.78)$$

Определение записанных здесь потоков и сил следует непосредственно из выражения (9.77). В частном случае консервативных систем

$$\partial_t F_{\gamma i} = 0. \quad (9.79)$$

Легко проверить, что

$$P = \int \sum_{\alpha} J'_{\alpha} X'_{\alpha} dV = \int \sum_{\alpha} J''_{\alpha} X''_{\alpha} dV + \oint_{\Omega} p T^{-1} v_n d\Omega. \quad (9.80)$$

Следовательно, для постоянных граничных условий

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int \sum_{\alpha} J''_{\alpha} X''_{\alpha} dV \quad (P > 0), \quad (9.81)$$

причем

$$\frac{\partial X'' P}{\partial t} = \int \sum_{\alpha} J''_{\alpha} \partial_t X''_{\alpha} dV \leqslant 0. \quad (9.82)$$

Можно сделать следующий вывод: для консервативных систем критерий эволюции всегда связан с производством энтропии.

Разные другие выражения критерия эволюции (9.82) можно получить тем же методом. Уравнения баланса массы, импульса и энергии можно умножить не на величины

$$-\partial_t (\mu_v T^{-1}), \quad -T^{-1} \partial_t v_i, \quad \partial_t T^{-1}$$

соответственно, как это делалось раньше, а, например, на

$$-\varepsilon_m^2 \partial_t (\mu_v T^{-1}), \quad -\varepsilon_q^2 T^{-1} \partial_t v_i, \quad \varepsilon_e^2 \partial_t T^{-1},$$

где ε_m^2 , ε_q^2 и ε_e^2 — подходящие множители. В разд. 10.2, 10.10 и 10.19 будет показано, что такая возможность представляет практический интерес. Но для того чтобы сохранить фундаментальную отрицательно определенную форму (2.64), мы должны потребовать выполнения условия

$$\varepsilon_m^2 = \varepsilon_e^2 = \varepsilon^2. \quad (9.83)$$

Следовательно, в нашем распоряжении имеются два независимых множителя, которые оба должны быть не отрицательными (разд. 6.9)

$$\varepsilon^2 \geqslant 0, \quad \varepsilon_q^2 = \tau^2 \geqslant 0, \quad (9.84)$$

иметь одну и ту же размерность и не иметь особенностей в пространстве обобщенных сил X_{α} .

ЧАСТЬ II

ВАРИАЦИОННАЯ ТЕХНИКА И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

ГЛАВА

10

ЛОКАЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

10.1. Законы сохранения и вариационное исчисление

В этой главе мы рассмотрим систему законов сохранения (гл. 1) и феноменологических законов, которые выражают потоки через обобщенные силы (гл. 3) и из них получим систему дифференциальных уравнений в частных производных, которые в случае интенсивных переменных, не зависящих от пространственных координат, сводятся к обыкновенным дифференциальным уравнениям. При этом мы имеем или краевую задачу (стационарное состояние), или задачу с заданными начальными условиями (зависящие от времени однородные процессы), или задачу, в которой заданы как начальные условия, так и условия на границах (зависящие от времени неоднородные процессы). Как правило, возникающие задачи очень сложны и, за исключением нескольких простых случаев, их точное решение получить не удается. Поэтому приходится пользоваться приближенными методами или численными расчетами.

Для линейных уравнений существует много различных методов (конечно-разностные схемы, вариационные методы и пр.). Они подробно изложены в прекрасных учебниках, к которым мы и отсылаем читателя (например, [87]). Но в случае нелинейных уравнений положение гораздо хуже. Для большинства задач, связанных с необратимыми процессами, трудность заключается еще в том, что дифференциальные уравнения являются несамосопряженными (см. гл. 12) и их нельзя вывести из какого-нибудь экстремального (минимального или максимального) принципа. Поэтому их нельзя исследовать классическими вариационными методами; например, такой мощный метод, как метод Релея — Ритца [87], уже неприменим. Тонти [178] развел вариационное исчисление в применении к некоторым нелинейным задачам.

В этой главе будет показано, что наша макроскопическая теория содержит дополнительную информацию, из которой вытекает понятие *локального потенциала*, позволяющее использовать вариационные методы в несамосопряженных задачах. На самом деле, указанное минимальное свойство имеет простой физический смысл. Оно означает, что решение задачи соответствует наиболее вероят-

ному состоянию по отношению к малым флюктуациям, согласно формуле Эйнштейна (гл. 8).

Сначала будет рассмотрена нелинейная задача теплопроводности в изотропном теле. На этом примере легко показать, как вводится понятие локального потенциала и как его можно использовать для вариационной формулировки.

В некоторых частных случаях можно построить истинные потенциалы (*пригодные только для этих случаев*), которые затем могут быть исследованы обычными вариационными методами. Например, в нелинейной задаче теплопроводности, соответствующей стационарному состоянию, в качестве лагранжиана можно пользоваться величиной $(\Theta_{ij})^2$ [см. (7.15)], но в анизотропной среде этого сделать уже нельзя; поэтому такие лагранжианы здесь рассматриваться не будут.

В разд. 10.8 будет приведено общее выражение для локальных потенциалов, которое иллюстрируется несколькими примерами в гл. 12. В связи с этим, необходимо подчеркнуть, что в практических целях локальный потенциал можно использовать и в обычных вариационных методах, независимо от его физической интерпретации, например на основе формулы Эйнштейна. В этом случае предположение о локальном равновесии непринципиально и метод вычисления можно применять к более общим задачам, относящимся, например, к реологии, для которой локальная энтропия может зависеть от дополнительных переменных. Некоторые приложения такого типа были исследованы Шехтером [166].

10.2. Локальный потенциал в задаче теплопроводности

Рассмотрим уравнение баланса энергии (1.44) в твердом теле:

$$\rho \partial_t e = -W_{ij} \quad (10.1)$$

Умножим обе его части на δT^{-1} и проинтегрируем по всему объему. После интегрирования правой части по частям для фиксированных граничных условий получим

$$\int \rho \delta T^{-1} \partial_t e \, dV = \int W_{ij} \delta T^{-1} \, dV \quad (10.2)$$

или, используя закон Фурье (3.11),

$$\int \rho \delta T^{-1} \partial_t e \, dV = \frac{1}{2} \int \lambda T^2 \delta (T^{-1})^2 \, dV. \quad (10.3)$$

Здесь рассматривается стационарная задача, а зависимость от времени будет изучена в разд. 10.3. Вблизи стационарного состояния, характеризуемого температурой $T_0(x_j)$, имеем

$$\partial_t e = \partial_t \delta e \quad (10.4)$$

и, если пренебречь членами более высокого порядка,

$$\lambda T^2 = \lambda_0 T_0^2 + \delta(\lambda T^2). \quad (10.5)$$

Тогда соотношение (10.3) можно записать в виде

$$\int \rho \delta T^{-1} \partial_t \delta e dV = \frac{1}{2} \int \lambda_0 T_0^2 \delta (T_j^{-1})^2 dV + \frac{1}{2} \int \delta (\lambda T^2) \delta (T_j^{-1})^2 dV. \quad (10.6)$$

Согласно уравнению (7.1), левая часть (10.6) равна $\frac{1}{2} \partial_t \delta^2 S$. Следовательно, правая часть соответствует производству избыточной энтропии. Так как в данном случае условие устойчивости выполнено [см. (7.8) и (7.19)], производство избыточной энтропии положительно.

В окрестности стационарного состояния обе части (10.1) — величины первого порядка. Таким образом, уравнение (10.6) устанавливает соотношение между величинами второго порядка и поэтому вторым членом в правой части (10.6) нельзя пренебречь по сравнению с первым. По той же причине знак одного первого члена не определяется условием устойчивости. Исследуем знак первого члена отдельно. Для этого введем следующее обозначение:

$$\Phi(T, T_0) = \int \mathcal{L}(T, T_0) dV, \quad (10.7)$$

где подынтегральное выражение — лагранжиан

$$\mathcal{L}(T, T_0) = \frac{1}{2} \lambda_0 T_0^2 (T_j^{-1})^2; \quad (10.8)$$

тогда первый член в (10.6) равен $\delta\Phi$. Величина Φ является функционалом двух переменных: неварьируемой переменной T_0 — предполагаемого решения (оно еще будет определено) — и переменной T , которая варьируется. Ниже будет показано, что T можно интерпретировать как *флуктуирующее* температурное распределение, среднее от которого равно T_0 [см. (10.21)].

Исследуем теперь условие, при котором интеграл Φ стационарен (экстремален) по отношению к вариациям T . Это классическая задача вариационного исчисления [32]. Условие стационарности дается уравнением Эйлера — Лагранжа:

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta T^{-1}} = -(\lambda_0 T_0^2 T_j^{-1})_{,j} = 0. \quad (10.9)$$

При этом мы должны считать, что решение $T^+(x_j)$ этого уравнения совпадает с предполагаемым решением T_0 . Это *a posteriori* приводит к дополнительному условию:

$$T^+ = T_0, \quad (10.10)$$

подставляя которое в (10.9), получим экстремаль

$$\left(\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta T^{-1}} \right)_{T_0} = (\lambda_0 T_0^2)_{,j} = 0, \quad (10.11)$$

т. е. стационарное уравнение задачи теплопроводности. Таким образом, подынтегральное выражение (10.8) функционала (10.7) можно интерпретировать как обобщенный лагранжиан. Исследуем природу этого экстремума. Для этого вычислим $\Phi(T, T_0)$ вблизи стационарного состояния. Получим

$$\begin{aligned}\Delta\Phi &= \Phi(T, T_0) - \Phi(T_0, T_0) = \\ &= \frac{1}{2} \int \lambda_0 T_0^2 \{[(T_0^{-1} + \theta)_j]^2 - [T_{0j}^{-1}]^2\} dV (\theta = T^{-1} - T_0^{-1}).\end{aligned}\quad (10.12)$$

Раскрывая скобки в правой части (10.12) и интегрируя по частям линейный по θ член, увидим, что этот член равен нулю благодаря (10.11). Следовательно, вблизи стационарного состояния

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2} \int \lambda_0 T_0^2 (\theta_j)^2 dV > 0. \quad (10.13)$$

Поэтому экстремум Φ соответствует *абсолютному минимуму*. Функционалы, обладающие свойствами (10.11) и (10.13), будем называть *локальными потенциалами* (локальными по отношению к функции T_0). С другой стороны, из (10.13) следует, что первый член в правой части (10.6) положителен.

Вообще функционал типа $\Phi(y_k, y_{k0})$ от нескольких функций $y_k (k = 1, 2, \dots)$ будем называть локальным потенциалом, если выполнены следующие условия:

1) условие первого порядка для минимума Φ по отношению к y_k

$$\delta\Phi = 0 \quad (10.14)$$

совместно с дополнительными условиями

$$y_k^+ = y_{k0} \quad (10.15)$$

не противоречат законам сохранения для y_k ;

2) условие более высокого порядка

$$\Delta\Phi > 0 \quad (10.16)$$

для абсолютного минимума всегда выполнено.

Отметим, что условие второго порядка, менее жесткое, чем условие (10.16),

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2} \delta^2\Phi > 0 \quad (10.17)$$

нам не подходит, так как пользоваться локальным потенциалом в качестве основы вариационной техники значит пользоваться пробными функциями, соответствующими произвольным отклонением от неизвестного решения. Например, по определению функционал

$$F(T, T_0) = \int W_{0j} T_{-j}^{-1} dV = \int \lambda_0 T_0^2 T_{0j}^{-1} T_{-j}^{-1} dV \quad (10.18)$$

удовлетворяет первому условию, но второму не удовлетворяет, и поэтому его нельзя рассматривать как локальный потенциал. В самом деле, интегрирование по частям немедленно дает $\Delta F = 0$ вблизи стационарного состояния, а не условие минимума (рис. 10.1, а).

Кроме того, в задаче теплопроводности знак $\Delta\Phi$ в (10.16) совпадает со знаком (10.6), так как условие устойчивости здесь выполнено. Но этого уже не будет в задачах, допускающих неустойчивое решение *). Такая ситуация представлена на рис. 10.1, где функционалы изображены как обычные функции.

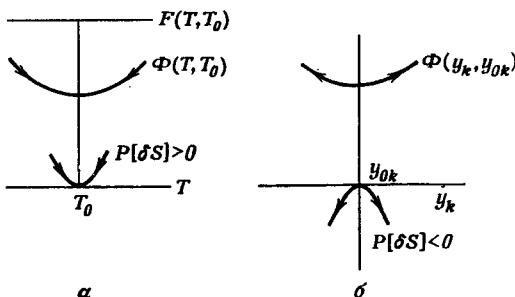


Рис. 10.1. а — локальный потенциал $\Phi(T, T_0)$ для устойчивого решения задачи теплопроводности и функционал $F(T, T_0)$; б — локальный потенциал $\Phi(y_k, y_{0k})$ для неустойчивого решения задачи теплопроводности.

ранее рассмотренные множители, можно построить несколько лагранжианов. Например, в задаче теплопроводности, кроме лагранжиана (10.8), можно рассмотреть следующие выражения:

$$\frac{1}{2} \lambda_0 T_0 [(\ln T)_{,l}]^2 \quad \text{или} \quad \frac{1}{2} \lambda_0 T_l^2. \quad (10.19)$$

Для этого (10.1) надо умножить на $T\delta T^{-1}$ или $-\delta T$, а не на δT^{-1} . Как правило, наиболее подходящий для практических целей локальный потенциал связан с характером кинетического закона. Например, в данном случае лагранжиан (10.8) более удобен, если $\lambda_0 T_0^2$ почти не изменяется, тогда как второй лагранжиан (10.19) подходит для случая $\lambda_0 = \text{const}$.

Сделаем несколько замечаний о смысле вариационных уравнений (10.9) и (10.11). Как уже отмечалось, характерной особенностью локального потенциала $\Phi(T, T_0)$ (10.7) является то, что он зависит от двух функций T и T_0 . Вместе с тем из выражений (7.7) и (10.8) следует, что

$$2\Phi(T, T) = P(T), \quad (10.20)$$

*.) При первоначальном выводе локального потенциала наши представления об этом были ошибочны. Здесь же видно, что соотношение $\partial_t \Phi < 0$ справедливо только вблизи устойчивого решения. Если система неустойчива, флуктуации растут вместе с Φ (рис. 10.1, б).

где правая часть означает производство энтропии $P[S]^*$). В частных случаях, когда $\lambda \sim T^{-2}$ или когда λ , и T можно считать константами (как в случае стационарных состояний вблизи равновесия), Φ не зависит от T_0 , а зависит только от T и тогда совпадает с производством энтропии $P[S]$.

Чтобы наглядно представить свойства функционала Φ по отношению к функциям T и T_0 , рассмотрим поведение одной функции Φ двух переменных T и T_0 (рис. 10.2). Сечение ABC поверхности Φ плоскостью $T = T_0$ является графиком функции $\Phi(T, T_0)$,

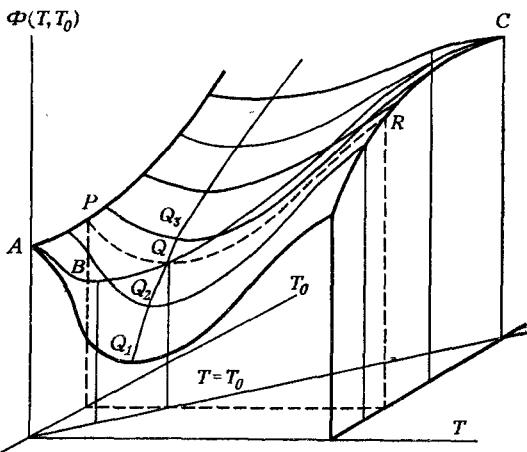


Рис. 10.2. Локальный потенциал $\Phi(T, T_0)$ как функция флукутирующей температуры T и температуры стационарного состояния T_0 .
Точка B соответствует минимуму производства энтропии, а точка Q — минимуму $\Phi(T_0, T_0)$ локального потенциала.

которая, согласно соотношению (10.20), равна половине производства энтропии. Если выполнена теорема о минимуме производства энтропии, минимум B на этой кривой соответствует стационарному состоянию системы. Но независимо от этой теоремы $\Phi(T, T_0)$ как функция T всегда имеет минимум при неизменном значении T_0 в стационарном состоянии (см. кривую PQR). Другими словами, этот минимум относится к классу функций, которые можно рассматривать как возмущения данного стационарного состояния. Именно поэтому нам необходим функционал от двух температурных распределений T и T_0 . Уравнение (10.11) нельзя интерпретировать как выражение вариационного принципа в обычном смысле, так как T_0 в лагранжиане является лишь параметром. Гораздо

*) Это свойство имеет место для всех диссипативных стационарных задач, но уже неверно для задач, зависящих от времени или учитывающих конвекцию (например, см. разд. 10.3).

разумнее рассматривать уравнения (10.10) и (10.11) как некое *вариационное свойство*, которому должно удовлетворять любое стационарное распределение $T_0(x_j)$. Это означает, что, если в $\Phi(T, T_0)$ заменить T_0 некоторым другим стационарным распределением, решение уравнения (10.9), реализующее минимум Φ , даст значение T^+ величины T , вообще говоря, отличное от T_0 . Это осуществляется, например, в точках Q_1 , Q_2 и Q_3 на рис. 10.2, которые не лежат в секущей плоскости $T = T_0$. Наоборот, минимум, соответствующий точке Q , лежит в плоскости $T = T_0$ и описывает истинно стационарное состояние. Однако эту точку не следует путать с точкой B — минимумом производства энтропии. Так как T^+ — функционал заданного стационарного распределения, дополнительное условие (10.10) можно записать в виде

$$T^+ (\{T_0\}) = T_0, \quad (10.21)$$

позволяющим дать физическую интерпретацию метода локального потенциала. Так, T^+ , являясь решением вариационной задачи, соответствует нулевому значению вариации δT и, следовательно, нулевому значению положительно определенной формы $-\delta^2 S$ [см. (2.58)]. Согласно формуле Эйнштейна (см. гл. 8), существует простое соотношение между вероятностью флюктуации и $\delta^2 S$. Наиболее вероятное состояние соответствует $\delta^2 S = 0$. Поэтому и решение T^+ соответствует наиболее вероятному распределению температур (по сравнению с другими распределениями, допустимыми при малых флюктуациях). С другой стороны, $T_0(x_j)$ — макроскопическое решение, т. е. среднее температурное распределение, которое означает, что T_0 учитывает влияние флюктуаций произвольной величины. Поэтому физический смысл дополнительного условия (10.21) заключается в том, что *наиболее вероятное распределение температур* (по отношению к малым флюктуациям) *должно совпадать со средним распределением* (по отношению ко всем флюктуациям вообще)..

10.3. Задача теплопроводности, зависящая от времени

Метод локального потенциала легко распространить на временные задачи, характеризуемые температурой $T_0(x_j, t)$. Сначала из подынтегральных выражений обеих частей уравнения (10.3) вычтем величину $\rho \partial_t e_0 \delta T^{-1}$ ($\rho \equiv \rho_0$). Тогда вместо уравнения (10.6) получим

$$\int \rho \delta T^{-1} \partial_t \delta e dV = \int \left[\frac{1}{2} \lambda_0 T_0^2 \delta (T_{-l}^{-1})^2 - \rho_0 \partial_t e_0 \delta T^{-1} \right] dV + \\ + \frac{1}{2} \int \delta (\lambda T^2) \delta (T_{-l}^{-1})^2 dV. \quad (10.22)$$

Так как левая часть (10.22) та же, что и в уравнении (10.6), два члена в правой части соответствуют положительному производству

избыточной энтропии и остаются, как и предполагалось, величинами второго порядка. С помощью первого члена построим локальный потенциал. Для этого лагранжиан (10.8) заменим выражением, зависящим от времени *)

$$\mathcal{L}(T, T_0) = \frac{1}{2} \lambda_0 T_0^2 (T^{-1})^2 - \rho_0 T^{-1} \partial_t e_0, \quad (10.23)$$

и зададим дополнительное условие (10.10) для всех t . В этом случае уравнение Эйлера — Лагранжа будет совпадать с уравнением теплопроводности, зависящим от времени:

$$\left(\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta T^{-1}} \right)_{T_0} = (\lambda_0 T_0)_t - \rho_0 c_0^0 \partial_t T_0 = 0. \quad (10.24)$$

С другой стороны, из-за того, что в $\Delta\Phi$ новый зависящий от времени член и линейный по θ член взаимно уничтожаются, выполняется условие абсолютного минимума (10.13). Поэтому и здесь изменение локального потенциала дает положительный вклад в производство избыточной энтропии и является минимальным для макроскопического движения. Наконец, сохраняются все свойства, установленные для стационарного состояния, за исключением (10.20). Поэтому нельзя вывести простое соотношение между локальным потенциалом и производством энтропии.

10.4. Сравнение с методом Галеркина

Рассмотрим нелинейную задачу теплопроводности в стационарном случае. Предположим, что решение $T_0(x_j)$ уравнения Фурье (10.11) всюду в объеме V можно разложить по полной системе линейно независимых функций $\{\varphi_k(x_j)\}$, каждая из которых удовлетворяет граничным условиям. Запишем приближения n -го порядка

$$T_n^{-1} = \sum_1^n \alpha_k \varphi_k(x_j) \quad \text{и} \quad T_{0n}^{-1} = \sum_1^n \alpha_{0k} \varphi_k(x_j), \quad (10.25)$$

где $\{\alpha\}$ и $\{\alpha_0\}$ — две системы параметров, и подставим их в локальный потенциал $\Phi(T, T_0)$. Проведем минимизацию, как в обычном методе Релея — Ритца [87], по каждому параметру α_k при постоянных $\{\alpha_0\}$. Тогда, после интегрирования по x_j получим систему n уравнений

$$f(\{\alpha\}, \{\alpha_0\}) = 0. \quad (10.26)$$

Пользуясь дополнительным условием (10.10), записанным в виде

$$\{\alpha\} = \{\alpha_0\}, \quad (10.27)$$

*) Этот метод был предложен авторам профессором Броком (Техасский университет).

сведем систему (10.26) к n уравнениям для параметров α_{0k} . Этот подход к вариационной задаче можно интерпретировать как *самосогласованный*, поскольку его следует понимать как схему последовательных приближений.

Подставляя приближения (10.25) в лагранжиан (10.8), после интегрирования по частям и обращения в нуль граничных членов, получим n уравнений для α_{0k} :

$$\int \Phi_k [\lambda_{0n} T_{0n}^2 T_{0n'}^{-1}]_{,j} dV = - \int \Phi_k [\lambda_{0n} T_{0n'}]_{,j} dV = 0. \quad (10.28)$$

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

Отсюда сразу видно, что n подынтегральных выражений имеют вид произведения ортогональной функции Φ_k , удовлетворяющей граничным условиям, на соответствующее приближение левой части уравнения Фурье (10.11), решение которого мы ищем. Следовательно, при численном расчете самосогласованный метод сводится к хорошо известному методу Галеркина [87]. Следуя этому методу, надо в уравнение теплопроводности (10.11) подставить приближение n -го порядка (10.25) (опускаем индекс «0»). Тогда n коэффициентов α_k определяются n условиями ортогональности:

$$\int (\lambda_n T_{n'}{}_{,j})_{,j} \Phi_k dV = 0.$$

Ясно, что система уравнений (10.28) идентична этим уравнениям.

Как будет показано в следующем разделе, вариационный самосогласованный метод позволяет доказать сходимость последовательных приближений. Это доказательство основано на том, что $\Phi(T, T_0)$ имеет минимум при $T = T_0$ (10.16); оно является прямым следствием вариационных свойств локального потенциала, отсутствующего в методе Галеркина. Кроме того, локальный потенциал дает простую физическую интерпретацию метода Галеркина. Действительно, как мы уже видели, уравнение (10.28) отражает тот факт, что наиболее вероятное решение совпадает со средним.

10.5. Сходимость самосогласованного метода

Рассмотрим величину \bar{T}_n^{-1} , которая минимизирует локальный потенциал (10.7), когда класс пробных функций ограничен семейством (10.25), в котором T_0^{-1} заменено его точным значением. После минимизации по параметрам α_k и интегрирования по частям получим систему n уравнений:

$$\int \Phi_k [\lambda_0 T_0^2 \bar{T}_{n'}^{-1}]_{,j} dV = 0. \quad (10.29)$$

Последовательность минимумов локального потенциала, конечно, не возрастает с увеличением n , так как каждое последующее семейство содержит все функции из предыдущего. Таким образом,

имеем неравенства

$$\Phi(\bar{T}_1, T_0) \geq \Phi(\bar{T}_2, T_0) \dots \geq \Phi(\bar{T}_n, T_0) \dots \geq \Phi(T_0, T_0). \quad (10.30)$$

Для полной системы функций φ_k можно найти такое n , для которого $\Phi(\bar{T}_n, T_0)$ будет сколь угодно близким приближением к точному минимуму $\Phi(T_0, T_0)$, а именно

$$\varepsilon_n = \bar{T}_n^{-1} - T_0^{-1} \rightarrow 0 \quad \text{при } n \rightarrow \infty. \quad (10.31)$$

До сих пор мы интересовались свойствами сходимости классического метода Релея — Ритца в приложении к истинному потенциалу, и T_0 в уравнении (10.29) фигурировало как параметр, не

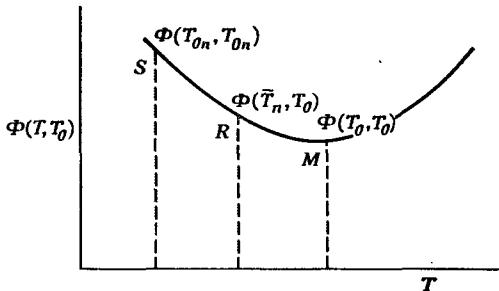


Рис. 10.3. Зависимость локального потенциала $\Phi(T, T_0)$ от температуры T . M — минимальное значение точного решения; R — минимум для n -го приближения по методу Релея — Ритца; S — самосогласованное решение в том же приближении.

зависящий от приближения. Вернемся теперь к решению T_{0n}^{-1} уравнения (10.28); предположим, что

$$\theta_n = T_{0n}^{-1} = \bar{T}_{0n}^{-1}. \quad (10.32)$$

Мы хотим найти условия, при которых для всех n (рис. 10.3)

$$|\theta_n| < |\varepsilon_n| \quad (10.33)$$

или, по крайней мере, имеется сходимость в среднем:

$$\sqrt{\int \theta_n^2 dV} < \sqrt{\int \varepsilon_n^2 dV}. \quad (10.34)$$

Чтобы ввести θ_n , вычтем (10.29) из (10.28), затем умножим подынтегральное выражение на $(\alpha_{0k} - \bar{\alpha}_k)$ и просуммируем по k . Замечая, что

$$\theta_n = \sum_{k=1}^n (\alpha_{0k} - \bar{\alpha}_k) \varphi_k(x_j), \quad (10.35)$$

получим

$$\int \theta_n [\lambda_{0n} T_{0n}^2 T_{0n}^{-1} - \lambda_0 T_0^2 \bar{T}_0^{-1}]_j dV = 0. \quad (10.36)$$

После интегрирования по частям и с учетом исчезновения граничного члена уравнение (10.36) принимает вид

$$\int \lambda_0 T_0^2 (\theta_{n'j})^2 dV = - \int (\lambda_{0n} T_{0n}^2 - \lambda_0 T_0^2) \theta_{n'j} [T_0^{-1} + (\theta_n + \varepsilon_n)]_j dV. \quad (10.37)$$

Оперируя этим уравнением, так же, как и при выводе (10.13), можно показать, что левая часть (10.37) равна удвоенному приращению

$$\Phi(T_{0n}, T_0) - \Phi(\bar{T}_n, T_0).$$

При малых θ_n и ε_n в разложении можно оставить только члены первого порядка:

$$\lambda_{0n} T_{0n}^2 = \lambda_0 T_0^2 + (\lambda_0 T_0^2)' (\theta_n + \varepsilon_n) + \dots, \quad (10.38)$$

которые в уравнении (10.37) становятся членами второго порядка. Тогда получаем

$$\int \lambda_0 T_0^2 (\theta_{n'j})^2 dV = - \int (\theta_n + \varepsilon_n) \theta_{n'j} (\lambda_0 T_0^2)_j dV. \quad (10.39)$$

Это соотношение дает следующее неравенство между модулями:

$$(\lambda_0 T_0^2)_{\min} \int (\theta_{n'j})^2 dV < |(\lambda_0 T_0^2)_j|_{\max} \int (|\theta_n| + |\varepsilon_n|) |\theta_{n'j}| dV. \quad (10.40)$$

Индексы «*мин*» и «*макс*» означают соответственно нижний и верхний пределы при данном V ; хотя эти пределы неизвестны, они не зависят от приближения. Применим к каждому члену в правой части (10.40) неравенство Шварца*) и разделим затем обе части неравенства на величину

$$\sqrt{\left[\int (\theta_{n'j})^2 dV \right]}$$

В результате

$$(\lambda_0 T_0^2)_{\min} \left[\int (\theta_{n'j})^2 dV \right]^{1/2} < |(\lambda_0 T_0^2)_j|_{\max} \left\{ \left[\int \theta_n^2 dV \right]^{1/2} + \left[\int \varepsilon_n^2 dV \right]^{1/2} \right\}. \quad (10.41)$$

Используя неравенство **)

$$\int (\theta_{n'j})^2 dV > \frac{\pi^2}{L^2} \int \theta_n^2 dV, \quad (10.42)$$

*) $(f, g)^2 \leq (f, f)(g, g); \quad (f, g) = \int fg dV; \text{ см. [32].}$

**) Напомним, что для любой кусочно-непрерывной функции $y(x)$, обращающейся в нуль при $x = x_0$ и $x = x_1$, интеграл

$$\int_{x_0}^{x_1} \left[y'^2 - \frac{\pi^2}{(x_1 - x_0)^2} y^2 \right] dx$$

всегда положителен [32]. Обобщение на трехмерный случай проводится непосредственно.

можно избавиться от производной $\theta_{n'l}$ в левой части (10.41). Здесь L — длина, определяемая равенством

$$\frac{1}{L^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}, \quad (10.43)$$

где a, b, c — ребра параллелепипеда, заключающего объем V , вдоль осей x, y и z соответственно. Запишем также

$$|(\lambda_0 T_0^2)_{,l}|_{\max} = \frac{(\lambda_0 T_0^2)_{\max} - (\lambda_0 T_0^2)_{\min}}{L}, \quad (10.44)$$

где $(\lambda_0 T_0^2)_{\max}$ соответствует экстраполяции до указанного значения длины L . Вообще говоря, эта экстраполяция будет больше максимума $\lambda_0 T_0^2$ внутри объема. Наконец, подставляя (10.42) и (10.44) в неравенство (10.41), получаем

$$\begin{aligned} & [(\lambda_0 T_0^2)_{\min} \pi - [(\lambda_0 T_0^2)_{\max} - (\lambda_0 T_0^2)_{\min}]] \left[\int \theta_n^2 dV \right]^{1/2} < \\ & < [(\lambda_0 T_0^2)_{\max} - (\lambda_0 T_0^2)_{\min}] \left[\int \epsilon_n^2 dV \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (10.45)$$

Согласно (10.34), этим соотношением устанавливается сходимость в среднем при условии, что

$$\frac{(\lambda_0 T_0^2)_{\max} - (\lambda_0 T_0^2)_{\min}}{(\lambda_0 T_0^2)_{\min}} < \pi. \quad (10.46)$$

Неравенство (10.46) является лишь *достаточным* условием. Пользуясь, например, переменной T , а не T^{-1} , и лагранжианом (10.19) вместо (10.8), можно тем же способом получить несколько отличное условие:

$$\frac{\lambda_0 \max - \lambda_0 \min}{\lambda_0 \min} < \pi. \quad (10.47)$$

Более тонкий анализ мог бы дать менее жесткие условия. При некоторых зависимостях λ от T может быть даже так, что не потребуется никакого дополнительного условия, как и в обычном методе Релея — Ритца.

Мы видим, что положение здесь такое же, как в обычных самосопряженных задачах. Существование вариационного метода позволяет найти некоторые дополнительные свойства, не вытекающие из уравнений Галеркина (10.28). Но так как локальный потенциал не является истинным, выводы получаются менее убедительные, чем в обычной самосопряженной задаче. На самом деле сходимость метода локального потенциала выходит за рамки области, ограниченной выведенным выше достаточным условием. В качестве примера рассмотрим экспоненциальную зависимость λ от T [175]

$$\lambda(T) = \gamma \exp(-\beta T). \quad (10.48)$$

В работе [175] автор исследовал одномерную стационарную задачу теплопроводности в изотропной среде, заключенной между стенками, которые поддерживаются при заданной температуре. В этом простом случае можно получить точное решение. Оно соответствует минимуму потенциала [ср. с (7.15)]:

$$\Phi(\beta, \gamma) = \frac{1}{2} \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{d\Theta}{dx} \right)^2 dx. \quad (10.49)$$

Сравнение значений Φ , полученных из точного решения и методом локального потенциала (табл. 10.1), указывает на очень быструю сходимость в области, гораздо более широкой, чем следует из условий (10.46) и (10.47). Результаты, полученные методом локального потенциала, соответствуют первому приближению, т. е. одному члену в системе (10.25). Учитывая замечание относительно равенства (10.17), можно доказать, что условия сходимости (10.46) и (10.47) справедливы и без ограничений (10.38) и (10.39) на величины отклонений θ_n и ε_n [58]. Как и в классическом методе, здесь труднее всего доказать полноту системы функций φ_k .

Таблица 10.1

$$\Phi(\beta) = \frac{1}{2} \int_{x_1}^{x_2} \lambda^2 \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 dx$$

$\gamma = 2; T_1 = 300, x_1 = 0; T_2 = 500, x_2 = 1$

β	Точное решение	Метод локального потенциала
0	$8 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-4}$	$7,386 \cdot 10^4$	$7,388 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-3}$	$3,607 \cdot 10^4$	$3,609 \cdot 10^4$
$5 \cdot 10^{-3}$	$15,915 \cdot 10^2$	$15,936 \cdot 10^2$
$1 \cdot 10^{-2}$	37,53	37,75
$6 \cdot 10^{-2}$	$1,288 \cdot 10^{-13}$	$3,866 \cdot 10^{-13}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$1,75 \cdot 10^{-26}$	$4,37 \cdot 10^{-26}$
1	$5,30 \cdot 10^{-261}$	$265 \cdot 10^{-261}$

10.6 Временные задачи

Рассмотрим лагранжиан (10.23) и предположим, что зависящее от времени решение $T_0(x_j, t)$ уравнения Фурье (10.24) можно разложить по полной системе функций $\{\varphi_k(x_j, t)\}$ всюду в объеме V и для всех значений t . Предположим также, что эти функции линейно независимы и каждая из них удовлетворяет граничным условиям при всех значениях времени t . Кроме того, допустим, что

начальное условие при $t = 0$ можно аппроксимировать следующим образом:

$$T_n^{-1} = \sum_1^n a_k \varphi_k(x_j, t); \quad T_{0n}^{-1} = \sum_1^n a_{0k} \varphi_k(x_j, t). \quad (10.50)$$

Эти соотношения будут использованы вместо (10.25).

Такую временну́ю задачу также можно исследовать вариационным самосогласованным методом, используя дополнительные условия в виде (10.27). Для этого случая достаточное условие сходимости последовательных приближений (10.47) имеет вид [58]

$$\frac{\lambda_{0\max} - \lambda_{0\min}}{\lambda_{0\min}} + \frac{(c_v^0)_{\max} - (c_v^0)_{\min}}{(c_v^0)_{\max}} \frac{\pi}{2} \frac{\tau}{t} < \pi, \quad (10.51)$$

где

$$\tau = \frac{L^2}{\pi^2} \frac{\rho^0 (c_v^0)_{\max}}{\lambda_{0\min}}. \quad (10.52)$$

Из классической линейной теории теплопроводности следует, что τ — максимальное время релаксации. Неравенство (10.51) показывает, что при достаточно больших значениях τ условие сходимости становится тождественным (10.47). Доказательство (10.51) близко к доказательству (10.46) или (10.47); подробности можно найти в статье [58].

10.7. Метод итераций

Вводя локальный потенциал, вместо самосогласованного метода можно использовать метод пробных функций в вариационном методе итераций. Например, для стационарной задачи теплопроводности, исходя из произвольной функции T_0 , удовлетворяющей граничным условиям, первое приближение для T вычисляется путем минимизации локального потенциала точно так же, как в методе Релея — Ритца. Затем полученный результат для T берется за исходное распределение T_0 и по нему вычисляется второе приближение и т. д. Критерии сходимости (10.46), (10.47) и (10.51), полученные выше для самосогласованного метода, могут быть доказаны и в данном случае независимо от выбора первой пробной функции [60]. Другой, несколько отличный от этого критерий был получен ранее Крускалом [97] для частного случая одномерной стационарной задачи теплопроводности.

10.8. Общий вид локального потенциала для стационарного состояния

Чтобы получить общее выражение для локального потенциала, возьмем полные уравнения баланса массы (1.28), импульса (1.30) и энергии (1.42) и обработаем их так же, как в случае уравнения теплопроводности (см. разд. 10.2).

Сначала запишем уравнения баланса в компактном виде

$$\partial_t \rho_\gamma = [\mathcal{M}_\gamma]; \quad \rho \partial_t v_i = [\mathcal{Q}_i]; \quad \partial_t (\rho e) = [\mathcal{E}]. \quad (10.53)$$

Умножим обе части этих равенств на $-\delta(\mu_\gamma T^{-1})$, $-T_0^{-1}\delta v_i$, δT^{-1} соответственно, сложим их и проинтегрируем по всему объему; тогда правая часть примет вид

$$\int \{-[\mathcal{M}_\gamma] \delta(\mu_\gamma T^{-1}) - [\mathcal{Q}_i] T_0^{-1} \delta v_i + [\mathcal{E}] \delta T^{-1}\} dV. \quad (10.54)$$

Исходя из этого выражения, построим локальный потенциал в виде функционала

$$\Phi = \int \mathcal{L}[T, T_0; \mu_\gamma, \mu_{\gamma 0}; v_i, v_{i0}] dV, \quad (10.55)$$

который является обобщением (10.7) и должен удовлетворять основным условиям (10.14)–(10.16). Здесь опять T , μ_γ и v_i — флукутирующие переменные, тогда как T_0 , $\mu_{\gamma 0}$, v_{i0} — неизменяющиеся известные решения. Например, непосредственное обобщение функционала (10.18), т. е.

$$F(T, T_0; \mu_\gamma, \mu_{\gamma 0}; v_i, v_{i0}) = \int \{-[\mathcal{M}_\gamma]_0 \mu_\gamma T^{-1} - [\mathcal{Q}_i T^{-1}]_0 v_i + [\mathcal{E}]_0 T^{-1}\} dV, \quad (10.56)$$

нельзя интерпретировать как локальный потенциал, связанный со стационарным состоянием, по той же причине, что и для (10.18). Экстремали (10.56) дают законы сохранения типа

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta(\mu_\gamma T^{-1})} &= [\mathcal{M}_\gamma]_0 = 0; \quad \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta v_i} = [\mathcal{Q}_i T^{-1}]_0 = 0; \\ \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta T^{-1}} &= [\mathcal{E}]_0 = 0. \end{aligned} \quad (10.57)$$

Однако условие (10.16) для абсолютного минимума не выполняется, так как из (10.56) следует, что

$$\Delta F = \int \{-[\mathcal{M}_\gamma]_0 \Delta(\mu_\gamma T^{-1}) - [\mathcal{Q}_i T^{-1}]_0 \Delta v_i + [\mathcal{E}]_0 \Delta T^{-1}\} dV = 0. \quad (10.58)$$

Чтобы получить подходящее выражение для локального потенциала, сначала в (10.54) проинтегрируем по частям члены, содержащие потоки W_j , $\rho_\gamma \Delta_{\gamma j}$ и p_{ij} ; это приводит к следующему выражению:

$$\begin{aligned} \int \left\{ \left[-W_j \delta T^{-1} + \sum_\gamma \rho_\gamma \Delta_{\gamma j} \delta(\mu_\gamma T^{-1}) + p_{ij} T_0^{-1} \delta v_i \right]_j + \right. \\ \left. + W_j \delta T^{-1} - \sum_\gamma \rho_\gamma \Delta_{\gamma j} \delta(\mu_\gamma T^{-1}) - p_{ij} T_0^{-1} \delta v_i \right]_j + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{\rho} \omega_{\rho} \delta(A_{\rho} T^{-1}) - [(\rho e v_i)_{,j} + P_{ij} v_{i'j}] \delta T^{-1} + \\
 & + \sum_{\gamma} (\rho_{\gamma} v_{ij})_{,j} \delta(\mu_{\gamma} T^{-1}) + [(\rho v_i v_{i'j} - \rho F_i + p_{ij}) T_0^{-1} - p_{ij} T_0^{-1}] \delta v_i \} dV. \tag{10.59}
 \end{aligned}$$

Предположим для простоты, что

$$F_{\gamma i} = F_{i'}$$

Первые три члена в (10.59) представляют поток через ограничивающую поверхность системы Ω . Для фиксированных граничных значений T , μ_{γ} и v_i , как и для исчезающих на границах потоков, эти члены обращаются в нуль. Вторые три члена в (10.59) можно привести к полному дифференциальному, пользуясь обычными феноменологическими законами (законами Фурье, Фика, Ньютона):

$$\begin{aligned}
 W_j &= \lambda T^2 T_{,j}^{-1}; \quad \rho_{\gamma} \Delta_{\gamma j} = -D_{\gamma} (\mu_{\gamma} T^{-1})_{,j}; \\
 p_{ij} &= -2\eta d_{ij}; \quad d_{ij} = \frac{1}{2} (v_{i'j} + v_{j'i}). \tag{10.60}
 \end{aligned}$$

Здесь D_{γ} — коэффициент диффузии компонента γ , а η — коэффициент вязкости. Как и в разд. 10.2, предположим, что феноменологические коэффициенты в (10.60) не изменяются, т. е.

$$\lambda T^2 = \lambda_0 T_0^2; \quad D_{\gamma} = D_{\gamma 0}; \quad \eta = \eta_0. \tag{10.61}$$

Коэффициенты при остальных членах в (10.59) также будут считаться неизменными. Тогда для фиксированных граничных условий или исчезающих на границе потоков получим локальный потенциал

$$\begin{aligned}
 \Phi = \int \Bigg\{ & \frac{1}{2} \lambda_0 T_0^2 (T_{,j}^{-1})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} D_{\gamma 0} [(\mu_{\gamma} T^{-1})_{,j}]^2 + \\
 & + \eta_0 T_0^{-1} d_{ij}^2 + \sum_{\rho} \omega_{\rho} A_{\rho} T^{-1} - [(\rho e v_i)_{,j} + P_{ij} v_{i'j}]_0 T^{-1} + \\
 & + \sum_{\gamma} [(\rho_{\gamma} v_{ij})_{,j}]_0 (\mu_{\gamma} T^{-1}) + [(\rho v_i v_{i'j} - \rho F_i + p_{ij}) T^{-1} - p_{ij} T_0^{-1}]_0 v_i \} dV. \tag{10.62}
 \end{aligned}$$

Это выражение является обобщением (10.17).

Чтобы показать, что функционал (10.62) удовлетворяет условиям, выведенным в разд. 10.2, (10.14) и (10.16), запишем соответствующие уравнения Эйлера — Лагранжа для экстремалей с учетом дополнительных условий (10.15):

$$T^+ = T_0; \quad \mu_{\gamma}^+ = \mu_{\gamma 0}; \quad v_i^+ = v_{i 0}. \tag{10.63}$$

Согласно (2.18) и (10.60), получим последовательно:

$$\left[\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta (\mu_\gamma T^{-1})} \right]_{T_0, \mu_{\gamma 0}, v_{t0}} = \\ = [(\rho_\gamma v_i)_{,ij}]_0 + [(\rho_\gamma \Delta_{\gamma i})_{,j}]_0 - \sum_\rho v_{\gamma\rho} M_\gamma \omega_{\rho 0} = -[\mathcal{M}_\gamma]_0 = 0; \quad (10.64)$$

$$\left[\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta v_i} \right]_{T_0, \mu_{\gamma 0}, v_{t0}} = [(T^{-1} p_{ij})_{,j}]_0 + [\rho v_i v_{i'j} - \rho F_i + p_i] T^{-1} - p_{ij} T^{-1}]_0 = \\ = T_0^{-1} [P_{i'j} + \rho v_i v_{i'j} - \rho F_i]_0 = -T_0^{-1} [Q_i]_0 = 0; \quad (10.65)$$

$$\left[\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta T^{-1}} \right]_{T_0, \mu_{\gamma 0}, v_{t0}} = -[(\rho e v_i)_{,j} + P_{i'j} v_{i'j}]_0 - [W_{i'j}]_0 = [\mathcal{E}]_0 = 0. \quad (10.66)$$

$(F_{\gamma i} = F_i)$

Как и следовало ожидать, мы вновь получили стационарные уравнения баланса массы, импульса и энергии.

Остается вычислить $\Delta\Phi$, чтобы доказать, что условие (10.16) для строгого минимума также выполняется. Введем следующие обозначения:

$$\theta_\gamma = \mu_\gamma T^{-1} - \mu_{\gamma 0} T_0^{-1}; \quad u_i = v_i - v_{i0}; \\ \theta = T^{-1} - T_0^{-1}; \quad \varepsilon_{ij} = d_{ij} - d_{ij0} \quad (10.67)$$

и запишем (10.62) с помощью этих функций. Таким образом, получим

$$\Phi = \Phi_0 + \int \left\{ \frac{1}{2} \lambda_0 T_0^2 (\theta_{ij})^2 + \frac{1}{2} \sum_\gamma D_{\gamma 0} (\theta_{\gamma j})^2 + \eta_0 T_0^{-1} \varepsilon_{ij}^2 + \right. \\ + \lambda_0 T_0^2 T_{0'j} \theta_{ij} + \sum_\gamma D_{\gamma 0} (\mu_\gamma T)_{0'j} \theta_{\gamma'j} + 2\eta_0 T_0^{-1} d_{ij0} u_{i'j} - \\ - [(\rho e v_i)_{,j} + P_{i'j} v_{i'j}]_0 \theta + \sum_\gamma (\rho_\gamma v_i)_{,j0} \theta_\gamma - \sum_\rho \sum_\gamma \omega_{\rho 0} v_{\gamma\rho} M_\gamma \theta_\gamma + \\ \left. + [(\rho v_i v_{i'j} - \rho F_i + p_i) T^{-1} - p_{ij} T^{-1}]_0 u_i \right\} dV, \quad (10.68)$$

а затем проинтегрируем по частям члены, содержащие градиенты $\theta_{\gamma'j}$, $u_{i'j}$ и θ_{ij} . После обращения в нуль граничных членов, получаем

$$\Delta\Phi = \int \left\{ \frac{1}{2} \lambda_0 T_0^2 (\theta_{ij})^2 + \frac{1}{2} \sum_\gamma D_{\gamma 0} (\theta_{\gamma j})^2 + \eta_0 T_0^{-1} \varepsilon_{ij}^2 - \right. \\ \left. - [\mathcal{M}_\gamma]_0 \theta_\gamma - [Q_i T^{-1}]_0 u_i + [\mathcal{E}]_0 \theta \right\} dV. \quad (10.69)$$

Отсюда видно, что, согласно (10.64) — (10.66), линейная по отклонениям часть исчезает. Положение здесь такое же, как и в (10.12) для задачи теплопроводности, и условие минимума (10.16) удовлетворяется тождественно, так как

$$\Delta\Phi = \int \left\{ \frac{1}{2} \lambda_0 T_0^2 (\theta_{ij})^2 + \frac{1}{2} \sum_y D_{y0} (\theta_{yy})^2 + \eta_0 T_0^{-1} \epsilon_{ij}^2 \right\} dV > 0. \quad (10.70)$$

Уравнение (10.62) является общим выражением локального потенциала (10.55).

Конечно, возможны и другие формулировки, например с использованием множителей, определенных в (9.84) [58]. Кроме того, ради простоты, мы не интегрировали по частям тот член в (10.59), который соответствует химическим процессам. Это позволило нам избежать дополнительных выкладок, связанных с конкретизацией законов химической кинетики. Во всяком случае, метод от этого не меняется. Подчеркнем также, что отвлекаясь от физической интерпретации (10.21) как наиболее вероятного состояния, локальным потенциалом можно пользоваться просто как вариационной техникой безотносительно к нашему фундаментальному предположению о локальном равновесии. В связи с этим, как отмечалось в разд. 10.1, можно рассматривать не только линейные кинетические законы типа (10.60), но и такие, как в реологии (неньютоновы жидкости и пр.). Несколько задач такого типа было изучено Шехтером [166]. С другой стороны, можно ожидать, что метод локального потенциала приложим не только в термо- и гидродинамике, но и в других областях. Такой пример, относящийся к кинетической теории газов, кратко изложен в разд. 10.11 [153], [124—126]. Однако прежде всего посмотрим, как метод локального потенциала можно обобщить на случай процессов, зависящих от времени.

10.9. Общая формулировка метода локального потенциала для временных процессов

Действовать будем точно так же, как в разд. 10.3. Подынтегральное выражение

$$\mathcal{L}(T, T_0; \mu_y, \mu_{y0}; v_t, v_{t0})$$

в (10.55), вычисленное точно в (10.62), заменим новым лагранжианом

$$L(T, T_0; \mu_y, \mu_{y0}; v_t, v_{t0}) = \mathcal{L} + \mu_y T^{-1} \partial_t \rho_{y0} + v_t \rho_0 T^{-1} \partial_t v_{t0} - T^{-1} \partial_t (\rho e)_0. \quad (10.71)$$

На этот раз индекс «0» относится к величинам, зависящим как от координат x , так и от времени t . Сразу получаем, что функционалом

$$\Psi = \int L(T, T_0; \mu_y, \mu_{y0}; v_t, v_{t0}) dV \quad (10.72)$$

задается общий вид локального потенциала для временных процессов при условии, что на границе заданы значения T , μ_y , v_i (все равно, зависящие от времени или нет) или нулевые потоки (для всех t). Действительно, с учетом дополнительных условий (10.63) уравнения Эйлера — Лагранжа для функционала Ψ , согласно (10.64) — (10.66), принимают вид

$$\left[\frac{\delta L}{\delta (\mu_y T^{-1})} \right]_{T_0, \mu_{y0}, v_{i0}} = -[\mathcal{M}_y]_0 + \partial_t \rho y_0 = 0; \quad (10.73)$$

$$\left[\frac{\delta L}{\delta v_i} \right]_{T_0, \mu_{y0}, v_{i0}} = -T_0^{-1} [\mathcal{Q}_i]_0 + \rho_0 T_0^{-1} \partial_t v_{i0} = 0; \quad (10.74)$$

$$\left[\frac{\delta L}{\delta T^{-1}} \right]_{T_0, \mu_{y0}, v_{i0}} = [\mathcal{E}]_0 - \partial_t (\rho e)_0 = 0. \quad (10.75)$$

Сравнение этих уравнений с уравнениями (10.53) показывает, что полученные таким путем экстремали в действительности являются уравнениями баланса массы, импульса и энергии для общего случая с зависимостью от временей. Кроме того, условие строгого минимума

$$\Delta \Psi > 0 \quad (10.76)$$

тоже выполняется. Добавочные временные члены в (10.71) взаимно уничтожаются с линейной частью по отклонениям. Учитывая (10.70), получаем

$$\Delta \Psi = \Delta \Phi > 0. \quad (10.77)$$

Ясно, что задача, исследованная в разд. 10.3, является частным случаем зависящего от времени локального потенциала. В последующих главах будут даны другие приложения этого метода (см. также [166]).

10.10. Избыточный локальный потенциал

Проблему устойчивости заданного стационарного состояния, основанную на анализе нормальных мод (см. разд. 6.8), можно решить также методом зависящего от времени локального потенциала. Этот метод дает приближенные значения частот ω и приближенное условие для границы устойчивости ($\omega_r = 0$). В решении этой проблемы проще всего исходить из *избыточного локального потенциала*, построенного с помощью уравнений баланса для приращений (7.49) — (7.52), а не уравнений (10.53). В окрестности стационарного состояния уравнения для приращений можно записать в компактной форме:

$$\partial_t \delta \rho y = [\delta \mathcal{M}_y]; \quad \rho \partial_t \delta v_i = [\delta \mathcal{Q}_i]; \quad \partial_t \delta (\rho e) = [\delta \mathcal{E}]. \quad (10.78)$$

Множители $-\delta(\mu_y T^{-1})$, $-T_0^{-1} \delta v_i$ и δT^{-1} теперь нужно заменить соответственно приращениями:

$$-\delta'[\delta(\mu_y T^{-1})]; \quad -T_0^{-1}\delta'[\delta v_i]; \quad \delta'[\delta T^{-1}].$$

В результате вместо (10.54) получим выражение:

$$\int \{-[\delta M_y] \delta'[\delta(\mu_y T^{-1})] - T_0^{-1} [\delta Q_i] \delta'[\delta v_i] + [\delta \mathcal{E}] \delta'[\delta T^{-1}] \} dV. \quad (10.79)$$

Здесь зависящие от времени решения возмущенных уравнений обозначаются символом δ , а символ δ' нужен для обозначения флуктуаций около наиболее вероятного решения. Стохастически это

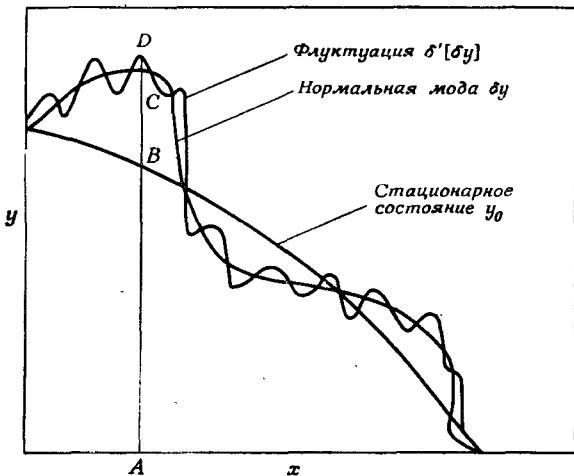


Рис. 10.4.

AB — стационарное состояние $y_0(x)$; BC — зависящая от времени нормальная мода δy ; CD — флуктуация $\delta'[\delta y]$ около нормальной моды.

изображено на рис. 10.4. По существу, возмущение рассматривается как частный случай макроскопического движения. Оно может соответствовать, например, возбуждению нормальной моды. Чтобы вывести выражение для избыточного локального потенциала тем же способом, каким был получен полный, зависящий от времени локальный потенциал из (10.54), надо рассмотреть выражение (10.79). Мы предлагаем читателю проделать это в качестве самостоятельного упражнения; в гл. 12 будет приведен пример.

Основное достоинство метода избыточного локального потенциала состоит в том, что для него самосогласованный метод с приближениями типа (10.25) для возмущений δ при учете дополнительных условий (10.27) приводит к системе алгебраических уравнений (19.26), линейных и однородных по параметрам $\{\alpha_0\}$. Действительно, эти возмущенные уравнения должны тождественно

удовлетворяться для исчезающих значений возмущения δ . Тогда в силу условий постоянства $\{\alpha_0\}$ можно исключить из уравнений. Следовательно, для вычисления значений ω можно сразу вывести приближенное дисперсионное уравнение (см., например, гл. 12).

10.11. Локальные потенциалы в кинетической теории

Определение функции распределения по кинетическому уравнению — основная задача как в статистической механике, так и в кинетической теории. В линейной области, соответствующей малым отклонениям от локального равновесия, можно с успехом использовать вариационный метод [131]. Заметим, что при рассмотрении несамосопряженных задач вдали от локального равновесия (область нелинейности, система во внешнем поле и т. п.) уже невозможно вывести кинетические уравнения из лагранжиана. В этом разделе будет показано, что понятие локального потенциала, введенное ранее в макроскопической физике, можно использовать для определения функции распределения, по крайней мере методом последовательных приближений [124—126, 153].

Рассмотрим систему многих частиц, характеризуемую их мгновенными координатами x_i и скоростями v_i . Предположим, что система разрежена настолько, что столкновения между частицами можно считать мгновенными, и будем рассматривать только парные столкновения. Такие системы полностью описываются одночастичной больцмановской функцией распределения $f(x_i, v_i, t)$. Во внешнем поле сил F_i (на единицу массы) функция распределения f удовлетворяет уравнению Больцмана [30]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial v_i} = I(f, f), \quad (10.80)$$

где $I(f, f)$ — интеграл столкновений. В рассматриваемом приближении $I(f, f)$ не зависит от F_i , x_i и t . Кроме того, в частном случае разреженного однокомпонентного нейтрального газа, состоящего из молекул, не обладающих внутренними степенями свободы, $I(f, f)$ имеет хорошо известный больцмановский вид:

$$I_B = \int \sigma(k, k') |g| (f' f'_1 - f f_1) dv_1 dK. \quad (10.81)$$

В этом выражении: σ — сечение рассеяния; штрих указывает на величину после столкновения; интегрирование по скоростям ведется в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ и по единичной сфере для K ; k — единичный вектор вдоль относительной скорости $g = v - v_1$. Заметим, что I_B — нелинейный оператор по f . Это основная особенность кинетической теории, благодаря которой вдали от равновесия нельзя пользоваться обычным вариационным принципом.

Теперь, оставаясь в рамках теории флуктуаций, перейдем к x_i, v_i -пространству. В любой точке этого пространства в момент

времени t функцию распределения $f(x_i, v_i, t)$ можно рассматривать как функцию, флюктуирующую около некоторого среднего значения \bar{f} . Пусть

$$f = \bar{f} + \delta f. \quad (10.82)$$

Подставляя это выражение в (10.80), получим

$$\frac{\partial \delta f}{\partial t} = -\frac{\partial \bar{f}}{\partial t} - v_i \frac{\partial \bar{f}}{\partial x_i} - F_i \frac{\partial \bar{f}}{\partial v_i} + I(f, \bar{f}). \quad (10.83)$$

Так же как и в разд. 10.9, умножим обе части (10.83) на $-\bar{f}^{-1} \partial f$ и проинтегрируем по x_i, v_i . После аналогичных преобразований правая часть (10.83) принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(f, \bar{f}) = & \int \left[\frac{\partial \bar{f}}{\partial t} + v_i \frac{\partial \bar{f}}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial \bar{f}}{\partial v_i} \right] \delta \lg f d\mathbf{v} d\mathbf{x} - \\ & - \int \sigma |g| (f' f'_1 - f \bar{f}_1) \delta \lg f d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{x} d\mathbf{K}. \end{aligned} \quad (10.84)$$

Столкновительный член теперь можно симметризовать:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{\text{col}} = & -\frac{1}{2} \int \sigma |g| (f' f'_1 - f \bar{f}_1) \delta \lg f \bar{f}_1 d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{x} d\mathbf{K} = \\ = & -\frac{1}{4} \int \sigma |g| f \bar{f}_1 \left(1 - \frac{f f'_1}{\bar{f} \bar{f}_1} \right) \delta \lg \frac{f' f'_1}{f \bar{f}_1} d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{x} d\mathbf{K}. \end{aligned} \quad (10.85)$$

Ясно, что величины (10.84) и (10.85) не являются полными дифференциалами по отношению к оператору δ . Следовательно, \mathcal{L} нельзя записать в виде $\delta \Psi$ некоторой непрерывно дифференцируемой функции Ψ . Теперь воспользуемся фундаментальным свойством локального потенциала и построим новый функционал двух функций исходя из (10.84):

$$\begin{aligned} \Psi(f, \bar{f}) = & \int \left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial t} + v_i \frac{\partial \bar{f}}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial \bar{f}}{\partial v_i} \right) \lg f d\mathbf{v} d\mathbf{x} - \\ & - \frac{1}{4} \int \sigma |g| f \bar{f}_1 \left(1 - \frac{f' f'_1}{\bar{f} \bar{f}_1} + \lg \frac{f' f'_1}{f \bar{f}_1} \right) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{x} d\mathbf{K}. \end{aligned} \quad (10.86)$$

Прямым вычислением можно проверить, что $\Psi(f, \bar{f})$ удовлетворяет основным условиям (10.14)–(10.16), а именно:

a) вариационное уравнение

$$\frac{\delta \Psi(f, \bar{f})}{\delta f} = 0 \quad (10.87)$$

с дополнительным условием

$$f = \bar{f} \quad (10.88)$$

дает уравнение Больцмана (10.80). В терминах теории флюктуаций это условие можно интерпретировать как отождествление наиболее вероятной функции распределения со средней;

б) функционал $\Psi(f, \tilde{f})$ удовлетворяет условию

$$\Psi(f, \tilde{f}) > \Psi(\tilde{f}, \tilde{f}) \quad \text{или} \quad \Delta\Psi > 0 \quad (10.89)$$

Действительно, легко проверить, что приращение $\Delta\Psi$ по членам второго порядка содержит положительно определенную квадратичную часть, зависящую от диссипации, а линейные члены взаимно уничтожаются, как в приведенных примерах. Следовательно, функционал Ψ , заданный уравнением (10.86), пригоден в качестве локального потенциала для уравнения (10.80). С помощью элементарных преобразований можно показать, что в пределе малых градиентов и внешних сил, т. е. когда система близка к равновесию, Ψ становится функционалом от одной функции и сводится к лагранжиану для линейной области необратимых процессов (см. также разд. 10.2). Такие лагранжианы тесно связаны с производством энтропии, выраженным здесь через функцию распределения, а не через термодинамические средние [131]. Однако в общем случае из уравнения (10.86) все же можно получить обобщенный вариационный принцип, пригодный для определения функции распределения в нелинейной области, что соответствует первому приближению Чепмена — Энскога (см. работу [30]).

Метод локального потенциала особенно интересен для разреженных газов и плазмы, где нельзя сделать предположения о локальном равновесии. Но даже в обычных задачах газокинетической теории этот метод можно использовать для вычисления высших приближений Чепмена — Энскога. Конечно, в этом случае пробные функции нужно выбирать, исходя из локальных равновесных распределений Максвелла. Читателя, интересующегося приложениями, отсылаем к оригинальным статьям, посвященным этому вопросу [27, 125].

10.12. Сравнение с другими вариационными методами

Метод локального потенциала позволяет решать несамосопряженные системы дифференциальных уравнений с помощью приближенных методов вариационного исчисления, который в частном случае самосопряженных уравнений сводится к классическому методу Релея — Ритца. Конечно, существуют и другие методы построения функционалов, дающих стационарное решение заданной несамосопряженной системы дифференциальных уравнений. Для этого строятся лагранжианы, содержащие дополнительные неизвестные функции, не входящие в первоначальные уравнения. Общий обзор таких методов и особенно методов, относящихся к ассоциированным функциям, дан Шехтером [166]; этот автор рассматривает также трудности, которые могут здесь возникнуть. Методы, основанные на ассоциированных функциях, не следует путать с методом локального потенциала. Как мы видели, метод

локального потенциала основан на различии между флюктуирующими функциями и их наиболее вероятными значениями.

Некоторые авторы предлагали вариационные методы, в которых неизвестная функция в одних членах лагранжиана варьировалась, а в других оставалась постоянной. Однако это было сделано только для некоторых частных случаев.

Как следует из (10.28), метод Галеркина и метод локального потенциала приводят к одним и тем же уравнениям Эйлера — Лагранжа. Основное достоинство метода Галеркина заключается в его большой общности [87]. Он может быть использован в решении и несамосопряженных и нелинейных систем дифференциальных уравнений. К сожалению, этот метод не имеет вариационной природы и потому не содержит никакого минимального свойства, позволяющего решить задачу о сходимости последовательных приближений (разд. 10.5—10.7). Именно в этом пункте метод локального потенциала вносит существенное дополнение к методу Галеркина, так как заранее постулирует свойство минимума. Кроме того, во всей области, где справедливо предположение о локальном равновесии, минимальное свойство допускает очень интересную физическую интерпретацию. Как показано в гл. 8, этот минимум соответствует наиболее вероятному состоянию, что согласуется с формулой Эйнштейна для флюктуаций около неравновесного состояния.

ГЛАВА

11

ПРОБЛЕМА УСТОЙЧИВОСТИ ПОКОЯЩЕЙСЯ ЖИДКОСТИ

11.1. Введение

Теперь мы переходим к применению теории, развитой в предыдущих главах. Мы рассмотрим в основном такие случаи, к которым можно применить линейную теорию устойчивости (гл. 6—7) и критерий эволюции (гл. 9). В гл. 12 рассмотрены приложения метода локального потенциала, изложенного в гл. 10. Такое рассмотрение различных частных случаев применения условий устойчивости совершенно необходимо, так как данная нами формулировка этих условий весьма общая и, следовательно, рассмотрение частных случаев проясняет физическое содержание теории.

В исследуемых нами задачах устойчивость определяется как диссипативными, так и конвективными эффектами. Такого рода задачи встречаются обычно в гидродинамической теории устойчивости, например при рассмотрении начала свободной конвекции в слое покоящейся жидкости или при переходе от ламинарного к турбулентному режиму (гл. 12). Мы остановимся также на двух

важных предельных случаях: случае идеальных жидкостей, когда диссипативными процессами можно пренебречь (разд. 11.12 и гл. 13), и случае чисто диссипативных систем, когда можно пренебречь конвекцией (гл. 14—16).

В данной главе мы изучаем задачу о возникновении свободной конвекции в слое покоящейся жидкости с температурным градиентом. Слой жидкости будет предполагаться тонким и расположенным горизонтально, жидкость — несжимаемой и нагреваемой снизу (задача Бенара). В разд. 11.12 рассмотрена задача устойчивости вертикального столба жидкости.

11.2. Уравнения для возмущений

На возникновении термической неустойчивости в горизонтальном слое жидкости, нагреваемом снизу, удобно проиллюстрировать многие положения теории устойчивости. Мы детально обсудим физические причины появления этой неустойчивости. Кроме того, при подходящих граничных условиях, математическая задача определения критических параметров возникновения неустойчивости решается точно (разд. 11.9). Подробности, относящиеся к этой задаче, можно найти в превосходной монографии Чандрасекара [28] — к ней мы отсылаем читателя, которому понадобится дополнительная информация.

Рассмотрим горизонтальный слой жидкости, находящийся в постоянном гравитационном поле между двумя бесконечно протяженными параллельными плоскостями. Пусть на нижней границе слоя поддерживается температура T_1 , а на верхней T_2 , причем, $T_1 > T_2$. Такой перепад температур называется неблагоприятным (*adverse*), поскольку в результате термического расширения жидкость внизу становится легче, чем жидкость наверху.

В тонком слое можно пренебречь зависимостью плотности от давления, поэтому уравнение состояния оказывается линейным

$$\rho = \rho^+ [1 - \alpha(T - T^+)], \quad (11.1)$$

где α — коэффициент расширения (при постоянном давлении) и ρ^+ — плотность при некоторой заданной температуре T^+ . Для изучаемых жидкостей и газов α имеет порядок величины от 10^{-3} до 10^{-4} . Следовательно, для разностей температур порядка 10°C изменения плотности малы и ρ можно считать величиной постоянной. Будем считать также постоянными все коэффициенты, такие, как удельная теплоемкость c_v , теплопроводность λ и вязкость η .

Мы собираемся исследовать устойчивость состояния покоя, т. е. состояния без конвекции:

$$\mathbf{v} = 0. \quad (11.2)$$

Соответствующее этому состоянию стационарное распределение температуры линейно

$$T = -\beta z + T_1, \quad \text{где} \quad \beta = -\frac{\partial T}{\partial z} > 0. \quad (11.3)$$

Здесь мы принимаем систему координат, в которой нижняя граница совпадает с плоскостью x, y , а z — расстояние от нее по вертикали. Далее, имеем

$$F_x = F_y = 0; \quad F_z = -g. \quad (11.4)$$

Рассмотрим малые возмущения скорости и температурного распределения. Будем использовать следующие обозначения:

$$\omega = \delta v_z, \quad u_i = \delta v_i, \quad \theta = \delta T, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (11.5)$$

Эти возмущения удовлетворяют уравнениям баланса для приращений полной массы ($\gamma = 1$), импульса и энергии (7.50)–(7.52) соответственно. Для нашего случая эти уравнения имеют вид

$$u_{i'j} = 0; \quad (11.6)$$

$$\rho \partial_t u_i = -g_i \alpha \theta - (\delta P_{ij})_{,j} \quad (g_i = 0, 0, -g); \quad (11.7)$$

$$\rho c_v \partial_t \theta = -\delta W_{i'j} + \rho c_v \beta \omega. \quad (11.8)$$

При выводе линеаризованных уравнений (11.6)–(11.8) мы считали плотность ρ постоянной всюду кроме уравнения (11.7), которое содержит член $\alpha \theta$. Этот член должен бытьдержан, поскольку именно он приводит к возникновению термической неустойчивости. Такой подход известен под названием *приближения Буссинеска*.

Для вклада $\delta \rho$ в (11.7) мы использовали в соответствии с (11.1) и (11.5) равенство

$$\delta \rho = -\alpha \theta^+ \simeq -\alpha \theta. \quad (11.9)$$

Приращение потока импульса в (11.7) и приращение потока тепла в (11.8) непосредственно связаны с флуктуациями θ и u_i . Действительно, обычные феноменологические законы (7.11) и (7.34) дают нам соотношения

$$\delta W_j = -\lambda \theta_{,j}; \quad \delta p_{ij} = -\eta (u_{i'j} + u_{j'i}), \quad (11.10)$$

Поскольку жидкость заключена между плоскостями $z = 0$ и $z = h$, очевидно, что выполнены следующие граничные условия:

$$\left. \begin{array}{l} \theta = 0 \\ w = 0 \end{array} \right\} \quad \text{для} \quad \left\{ \begin{array}{l} z = 0 \\ z = h \end{array} \right. \quad (11.11)$$

Далее, если жидкость граничит с твердой поверхностью и не может скользить вдоль нее, то

$$u_x = u_y = 0. \quad (11.12)$$

Но если поверхность жидкости является *свободной*, т. е. не подвержена действию тангенциальных напряжений, то

$$P_{xz} = P_{yz} = 0. \quad (11.13)$$

Прежде всего обратимся к тем свойствам, которые выводятся непосредственно из общего критерия устойчивости (разд. 7.12 и 7.13).

Условия устойчивости, обсужденные нами в разд. 11.3—11.5 специально записаны в терминах вещественных возмущений. Необходимо помнить, что соответствующие выражения в терминах комплексных возмущений можно легко получить, используя (2.76). Очевидно, что следствия в обоих случаях будут одинаковы. В разд. 11.6—11.8 мы будем использовать комплексную формулировку условий устойчивости.

11.3. Условия устойчивости для слоя жидкости

Применим к задаче Бенара отдельно термодинамическое (7.98) и гидродинамическое (7.102) условия устойчивости. Вследствие граничных условий (11.11)—(11.13) поверхностные интегралы (7.99) и (7.103) исчезают. Мы получаем условия устойчивости, содержащие лишь объемные интегралы

$$P[\epsilon^2 \delta S] > 0; \quad P[\tau^2 \delta E_{kin}] < 0. \quad (11.14)$$

Развёрнутые выражения для соответствующих источников можно получить из уравнений баланса для приращений (7.96), (7.97) и (7.101). Они значительно упрощаются при использовании условия (11.2) и приближения Буссинеска (разд. 11.2). Используя феноменологические законы (11.10) и принимая $\tau^2 = 1$, получим следующие уравнения:

$$\delta p_{ii} \delta v_{i'i} = \delta p_{ii} u_{i'i} = -\eta(u_{i'i} + u_{i'i})u_{i'i} = -2\eta d_{ii}^2; \quad (11.15)$$

$$F_i \delta \rho \delta v_i = g \alpha \theta \omega; \quad (11.16)$$

$$\delta W_j \delta (\epsilon^2 T^{-1})_{,j} = \lambda \epsilon^2 T^{-2} (\theta_{,j})^2 + \frac{1}{2} \lambda (\theta^2)_{,j} (T^{-2} \epsilon^2)_{,j}; \quad (11.17)$$

$$-\delta(p_{ii} T^{-1}) \delta(\epsilon^2 v_{i'i}) + \epsilon^2 T^{-1} \delta p_{ii} \delta v_{i'i} = 0; \quad (11.18)$$

$$-\epsilon^2 \delta v_j [T^{-1} \delta(\rho e) - (\mu T^{-1})_{,j} \delta \rho] = -\rho c_v \beta \omega \theta \epsilon^2 T^{-2}. \quad (11.19)$$

В соотношении (11.15) мы использовали обозначение

$$d_{ii} = \frac{1}{2}(u_{i'i} + u_{i'i}); \quad (11.20)$$

удобно также принять

$$\epsilon = T_0, \quad (11.21)$$

где индекс «о» относится к невозмущенному состоянию. Тогда в уравнениях (11.17)—(11.19) следует положить $\delta \epsilon^2 = 0$. Вследствие

этого второй член в правой части (11.17) исчезает и уравнение принимает вид

$$-\delta W_j \delta T_{ij} = \lambda (\theta_{ij})^2. \quad (11.22)$$

Мы имеем здесь типичный пример алгебраического упрощения, которое достигнуто подходящим выбором весовой функции. Теперь подставим эти соотношения в источники уравнений баланса (7.96) и (7.101). В результате получим условия устойчивости для задачи Бенара в развернутой форме.

Гидродинамическое условие устойчивости. Второе неравенство (11.14) дает

$$\int [2\nu d_{ij}^2 - g\alpha\theta\omega - \nu u_{ij} \delta p] dV > 0, \quad (11.23)$$

где ν — кинематическая вязкость:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}. \quad (11.24)$$

Поскольку слой неограничен в горизонтальных направлениях, возмущения θ , u_i , δp — периодические функции x и y . Следовательно, интегрирование по x и y сводится к усреднению в горизонтальной плоскости. Будем обозначать такие усредненные величины, используя угловые скобки; тогда неравенство (11.23) можно записать в виде

$$\int_0^h [2\nu \langle d_{ij}^2 \rangle - g\alpha \langle \theta\omega \rangle - \nu \langle u_{ij} \delta p \rangle] dz > 0. \quad (11.25)$$

Последний член в (11.25) равен нулю, поскольку жидкость считается несжимаемой (11.6). Вычитая из подынтегрального выражения (11.25) нулевую величину $\nu \langle (u_{ij})^2 \rangle$ и интегрируя по частям первый член в (11.25), получим после некоторых упрощений

$$\int_0^h [\nu \langle (u_{ij})^2 \rangle - g\alpha \langle \theta\omega \rangle] dz > 0. \quad (11.26)$$

Условие термодинамической устойчивости. Первое неравенство (11.14) после аналогичных преобразований превращается последовательно в

$$\int \left[\kappa (\theta_{ij})^2 - \beta \theta\omega + \frac{T}{c_v} \nu u_{ij} \delta p \right] dV > 0 \quad (11.27)$$

и

$$\int_0^h [\kappa \langle (\theta_{ij})^2 \rangle - \beta \langle \theta\omega \rangle] dz > 0, \quad (11.28)$$

где κ — коэффициент теплопроводности:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\rho c_p}. \quad (11.29)$$

Неравенство (11.26) хорошо известно. Его смысл был разъяснен Чандрасекаром *): «*Минимальный перепад температур, при котором возникает неустойчивость, должен быть таким, чтобы возникла стационарный баланс между вязкой диссипацией кинетической энергии и производством внутренней энергии за счет сил выталкивания*». Таким образом, неравенство (11.26) является следствием конкуренции между диссипацией кинетической энергии и возникновением внутренней энергии.

Интерпретация неравенства (11.28) несколько другая. Первый его член соответствует производству энтропии, возникающему за счет температурных флуктуаций, а второй — потоку энтропийных флуктуаций, увлекаемых флуктуациями вертикальной составляющей скорости. Следовательно, смысл второго неравенства состоит в том, что *минимальный перепад температур, при котором возникает неустойчивость, должен быть таким, чтобы существовал стационарный баланс между производством энтропии за счет теплопроводности от температурных флуктуаций и потоком энтропии, переносимой флуктуациями скорости*.

Если поток энтропии превосходит производство энтропии за счет теплопроводности, флуктуации начнут проникать глубоко в слой жидкости и состояние покоя станет неустойчивым. Отметим, что оба неравенства (11.26) и (11.28) выражают свойства флуктуаций. Диссипация кинетической энергии в (11.26) связана с флуктуациями скорости, но поскольку мы изучаем устойчивость состояния покояющейся жидкости, эта диссипация равна полной диссипации кинетической энергии в системе. Напротив, производство энтропии в (11.28), связанное с температурными флуктуациями, не следует путать с производством энтропии в результате температурного перепада (11.3). К этому вопросу мы еще вернемся в разд. 11.11, когда будем кратко рассматривать проблему Бенара для бинарных смесей. Там мы увидим, что неустойчивость может возникнуть даже тогда, когда более легкая жидкость находится наверху!

11.4. Неустойчивость Бенара и производство энтропии

В разд. 11.3 устойчивость слоя жидкости обсуждалась на основе двух различных условий устойчивости — гидродинамическом и термодинамическом. Теперь рассмотрим полные термогидродинамические условия (6.39), точнее, их форму (6.40) и (6.41), которая позволит нам использовать подходящие весовые функции. Здесь

*) См. книгу Чандрасекара [28] (гл. II, разд. 19 и библиографические замечания). На стр. 73 этой книги даны ссылки на более ранние работы по термической неустойчивости Джейфриса и Маркуса. Следует также отметить, что именно прекрасная работа Чандрасекара [27] позволила авторам включить в обобщенную неравновесную термодинамику гидродинамические процессы.

мы примем, что

$$\varepsilon^2 = T^{+^{-1}} T^2, \quad \tau^2 = T \quad (\zeta = z'), \quad (11.30)$$

где T^+ — положительная постоянная, имеющая размерность температуры, величина которой будет выбрана позднее в (11.32). Соответствующие условия устойчивости будут слегка отличны от (7.94), так как последние были получены при

$$\varepsilon^2 = \tau^2 = 1.$$

Исходя из приближения Буссинеска и учитывая несжимаемость жидкости, получим неравенство [ср. с (11.26) и (11.28); см. также (7.57)]

$$P[\delta Z'] = \int [\lambda T^{+^{-1}} (\theta_{,i})^2 + \eta (u_{i,j})^2 - (\beta \rho c_v T^{+^{-1}} + \rho g a) \theta w] dV > 0. \quad (11.31)$$

В правой части (11.31) есть диссипативные члены, связанные с термодинамическими потоками и силами, и два члена, возникающие от флуктуаций скорости, которые входят в (11.26) и (11.28).

Пусть величина T^+ равна

$$T^+ = \frac{c_v \beta}{\alpha g}; \quad (11.32)$$

тогда последние два члена в (11.31) объединяются в один. Далее, введем безразмерное число Релея

$$\mathcal{R}_a = \frac{\alpha g h^4}{\kappa v} \beta > 0; \quad (11.33)$$

характеризующее масштаб градиента β . Теперь полное условие устойчивости (11.31) примет вид

$$P[\delta Z'] = \int \rho \left[(\mathcal{R}_a)^{-1} \frac{(ga)^2 h^4}{v} (\theta_{,i})^2 + v (u_{i,j})^2 - 2ga\theta w \right] dV > 0. \quad (11.34)$$

Правая часть (11.34) может рассматриваться как приращение функции

$$\mathcal{F} = \int \rho \left[(\mathcal{R}_a)^{-1} \frac{(ga)^2 h^4}{v} (T_{,i})^2 + v (v_{i,j})^2 - 2gaTv_z \right] dV. \quad (11.35)$$

Это приращение между возмущенным состоянием и состоянием покоя. Для доказательства разложим (11.35) по величинам θ , u_i , полагая

$$T = T_0 + \theta; \quad v_i = 0 + u_i \quad (11.36)$$

(где T_0 — температура невозмущенного состояния) и учитывая, что средние $\langle \theta \rangle$ и $\langle u_i \rangle$ исчезают. После усреднения в плоскости x, y получим для этого разложения равенство

$$\langle \mathcal{F} \rangle = \langle \mathcal{F}_0 \rangle + \langle P[\delta Z'] \rangle. \quad (11.37)$$

Кроме того, вычисляя (11.35), для состояния покоя, найдем

$$\langle \mathcal{F}_0 \rangle = \frac{\rho v k^2}{h^3} \mathcal{R}_a. \quad (11.38)$$

Таким образом, условие устойчивости (11.31) для состояния покоя можно интерпретировать как условие минимума для функции $\langle \mathcal{F} \rangle$. Мы еще вернемся к этому вопросу в разд. 11.6, а теперь отметим, что вблизи состояния термодинамического равновесия, т. е. когда $\mathcal{R}_a \rightarrow 0$, имеем $\langle \mathcal{F}_0 \rangle \rightarrow 0$, в то время как $\langle \mathcal{F} \rangle \rightarrow +\infty$ и $\langle P[\delta Z'] \rangle \rightarrow +\infty$ для всех возмущенных состояний. Схематически это представлено на рис. 11.1.

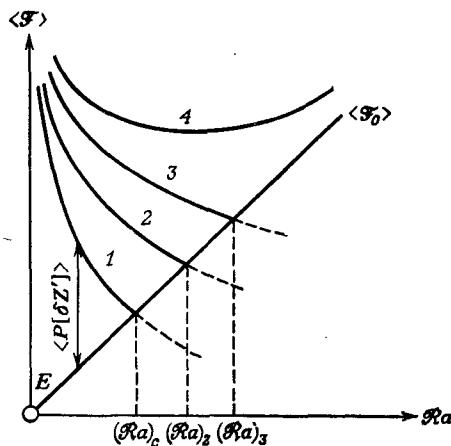


Рис. 11.1. Схематическое изображение неустойчивости Бенара в терминах (11.37) при $t = t_0$.

Прямая $\langle \mathcal{F}_0 \rangle$ соответствует состоянию покоя. Кривые 1–4 относятся к нормальным модам в плоскости x, y ; их пунктирные части находятся в области неустойчивости, т. е. в области $\langle P[\delta Z'] \rangle < 0$ или $\langle P_m[\delta Z'] \rangle < 0$ для комплексных мод (см. разд. 11.2). Возникновению конвективной неустойчивости отвечает критическое число Релея $(\mathcal{R}_a)_c = (\mathcal{R}_a)_1$

Для нормальных мод типа кривой 4 приращение $\langle \mathcal{F}_4 \rangle - \langle \mathcal{F}_0 \rangle$, т. е. $\langle P_4[\delta Z'] \rangle$, всегда положительно. Следовательно, по отношению к таким возмущениям система всегда устойчива. Однако для случаев, изображенных на рисунке кривыми 2 и 3, неустойчивость наступает соответственно за $(\mathcal{R}_a)_2$ и $(\mathcal{R}_a)_3$. Наименьшее число \mathcal{R}_a с таким свойством называется критическим числом Релея: $(\mathcal{R}_a)_c = (\mathcal{R}_a)_1$. Точка Бенара, т. е. начало неустойчивости, достигается при $(\mathcal{R}_a)_1 = (\mathcal{R}_a)_c$. Неустойчивость возникает, когда исчезает $\langle P[\delta Z'] \rangle$. Функция $\langle \mathcal{F} \rangle$ принимает тогда одно и то же значение, как в состоянии покоя, так и в возмущенном состоянии с нормальной модой [см. (11.37)]. Таким образом, неустойчивости соответствует вырождение $\langle \mathcal{F} \rangle$. Мы имеем здесь поразительную аналогию с фазовым переходом; к ней мы еще вернемся в разд. 11.5.

Важно отметить также, что для всех флуктуаций, ведущих к неустойчивости, функция $\langle \mathcal{F} \rangle$, получаемая из (11.35), является разностью двух положительных величин:

$$\langle \mathcal{F} \rangle = (\text{Диссипативные эффекты}) - (\text{Конвективные эффекты}). \quad (11.39)$$

Иначе говоря, устойчивость возникает как результат конкуренции двух противоположных тенденций: стабилизирующих диссипативных эффектов и дестабилизирующих конвективных эффектов. Наличие конкуренции — общее характеристическое свойство всех задач, связанных с возникновением неустойчивости. Это вполне согласуется с нашими представлениями, изложенными в разд. 7.6.

Неравенство (11.34) показывает, что в области малых чисел Релея преобладают диссипативные эффекты, порождаемые температурными флуктуациями, и что по мере увеличения числа Релея возрастает роль флуктуаций скорости.

11.5. Термодинамическая интерпретация и диссипативная структура

В разд. 11.2 мы считали постоянными такие феноменологические коэффициенты, как вязкость и теплопроводность. Отсюда следует, что к состоянию покоя ниже критического значения числа Релея (рис. 11.1) применима линейная неравновесная термодинамика, в частности теорема о минимуме производства энтропии (разд. 3.4 и 7.9). Когда мы достигаем предельного состояния, производство энтропии резко изменяется с возникновением первой неустойчивой нормальной моды (разд. 11.10). Возникновение этой моды приводит к тому, что *наклон* кривой производства энтропии $\langle P[S] \rangle$ в критической точке *претерпевает разрыв* (рис. 11.2), и это неудивительно, поскольку в критической точке возникает новый механизм вязкой диссипации, порождаемой конвекцией. Сама величина $\langle P[S] \rangle$ не претерпевает разрыва, поскольку амплитуда критической нормальной моды в предельном состоянии остается бесконечно малой. Чтобы получить конечную амплитуду, следует рассмотреть значения \mathcal{R}_a , несколько превышающие $(\mathcal{R}_a)_c$. При значениях \mathcal{R}_a , превышающих $(\mathcal{R}_a)_c$, линейная термодинамика необратимых процессов более не применима к описанию системы. Появляется новая взаимосвязь, благодаря которой температурный градиент порождает конвективный поток. Эта связь, не содержащаяся в феноменологических законах, возникает из стационарных уравнений для возмущений (разд. 3.3).

Мы уже говорили об аналогии между проблемой Бенара и фазовым переходом. Рассмотрим эту аналогию подробнее. Ниже критического числа Релея возмущенные уравнения (11.6)–(11.8) имеют только тривиальное (нулевое) стационарное решение, соответствующее состоянию покоя (разд. 11.10). Все нормальные

колебания затухающие: $\omega_r < 0$ (и все ω_i исчезают, как показано в разд. 11.7). При $\mathcal{R}a = (\mathcal{R}a)_c$, кроме тривиального решения, у возмущенных уравнений появляется еще одно новое нетривиальное решение. Как было показано в разд. 11.4, функция $\langle \mathcal{F} \rangle$, определенная соотношением (11.35), принимает для этих двух решений одно и то же значение. Эта функция зависит от амплитуды возмущений и от таких параметров, как длина волны или волновой вектор рассматриваемой нормальной моды (см. также разд. 11.10).

Построим зависимость $\langle \mathcal{F} \rangle$ от таких параметров, предполагая для простоты, что имеется только один параметр — волновое число k . Рис. 11.3, *a* отвечает случаю, когда устойчиво состояние покоя

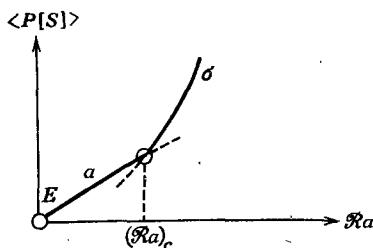


Рис. 11.2. Схематическое изображение производства энтропии.

a — термодинамическая ветвь, содержащая равновесное состояние *E*; *б* — ветвь, связанная с возникновением критической нормальной моды.

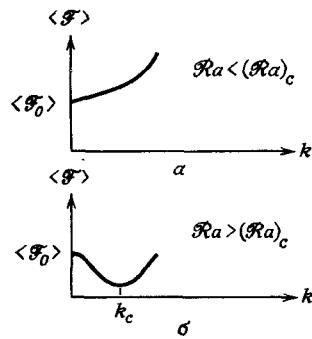


Рис. 11.3. *a* — состояние покоя устойчиво; $\langle \mathcal{F}_0 \rangle$ минимально; *б* — выше точки перехода состояние покоя неустойчиво; минимум $\langle \mathcal{F} \rangle$ достигается на новом решении, которое предполагается устойчивым.

[$\mathcal{R}a < (\mathcal{R}a)_c$]. Соответствующие значения $\langle \mathcal{F}_0 \rangle$ из (11.38) меньше, чем $\langle \mathcal{F} \rangle$ для всех величин k .

Однако, если число $\mathcal{R}a$ немного больше, чем $(\mathcal{R}a)_c$ значение $\langle \mathcal{F} \rangle$ для критической нормальной моды будет немного меньше, чем $\langle \mathcal{F}_0 \rangle$, и минимум будет реализован на новом решении, если оно устойчиво (рис. 11.3, *б*).

Многообразие решений, соответствующих покоящейся системе, назовем *термодинамической ветвью* (thermodynamic branch). В точке Бенара термодинамическая ветвь становится неустойчивой, и мы переходим на новую «ветвь» (рис. 11.2). С этим переходом связано возникновение *диссипативной структуры*. В самом деле, в критической точке система переводит часть своей тепловой энергии в кинетическую энергию, необходимую для поддержания макроскопического стационарного движения в ячейках, которое связано с возникновением свободной конвекции. Тогда слой жидкости можно представить составленным из соседствующих друг с

другом ячеек, образующих в горизонтальной плоскости гексагональную решетку ([28], гл. 2). Стационарное движение в этих ячейках рассматривается в разд. 11.7.

Функция $\langle \mathcal{F} \rangle$ играет здесь роль, сходную с ролью свободной энергии Гельмгольца в обычных фазовых переходах. Параметры, такие, как волновое число возмущения (рис. 11.3), соответствуют интенсивным переменным.

Два стационарных состояния ($k = 0$ и $k = k_c$), изображенных на рис. 11.3, б, разделены последовательностью нестационарных процессов. Но имеется и существенное отличие от *фазовых переходов вандерваальса типа* (рис. 11.3). Мы не имеем в данном случае двух стабильных или метастабильных равновесных состояний, разделенных одним нестабильным равновесным состоянием. Здесь до точки Бенара существует только одно стационарное состояние, а затем, сразу за точкой Бенара, мы получаем два стационарных состояния — одно стабильное и одно нестабильное. Если увеличивать число Релея за пределы $(Ra)_c$, стационарному состоянию будет отвечать суперпозиция все более увеличивающегося количества нормальных мод.

В гл. 16 мы встретимся с некоторыми примерами, более близкими к переходам *вандерваальса типа*, когда возникают два стабильных стационарных состояния, разделенных одним нестабильным состоянием.

11.6. Условие нейтральной устойчивости

Рассмотрим слой жидкости в предельном состоянии *нейтральной устойчивости*, которое является границей между устойчивыми и неустойчивыми состояниями. Согласно кинетической теории устойчивости, основанной на анализе нормальных мод, предельное состояние достигается в тот момент, когда действительная часть частоты нормальной моды исчезает.

В соответствии с (6.34) и (6.39) термогидродинамическое условие нейтральной устойчивости можно записать в виде

$$\partial_t \delta_m^2 Z' = 2\omega_i \delta_m^2 Z' = 0. \quad (11.40)$$

Здесь штрих означает, что использованы весовые функции (11.30). Как было показано в гл. 7 [см. (7.94) и (7.95)] для неварьируемых граничных условий

$$\frac{1}{2} \partial_t \delta_m^2 Z' = P_m [\delta Z'], \quad (11.41)$$

поэтому из условия (11.40) следует, что

$$P_m [\delta Z'] = 0. \quad (11.42)$$

Применяя правило (2.76) для комплексных величин, можно получить из (11.34) следующее развернутое условие нейтральной

устойчивости:

$$\int \rho \left[(\mathcal{R}_a)^{-1} \frac{(ga)^2 h^4}{v} \theta_{,j} \theta_{,j}^* + vu_{i,j} u_{i,j}^* - ga(\theta w^* + \theta^* w) \right] dV = 0 \quad (11.43)$$

Значение числа Релея, соответствующее этому состоянию, получается из (11.43) после усреднения по плоскости x, y

$$\mathcal{R}_a = \frac{\int_0^h \langle \theta_{,j} \theta_{,j}^* \rangle dz}{gav \int_0^h (\langle \theta \omega^* \rangle + \langle \theta^* w \rangle) dz - v^2 \int_0^h \langle u_{i,j} u_{i,j}^* \rangle dz}. \quad (11.44)$$

Наименьшее значение этого отношения, вычисленное по нетривиальным нулевым решениям уравнений для возмущений (11.6) — (11.8) равно критическому числу Релея, которому соответствует возникновение свободной конвекции. Это свойство критического числа Релея позволяет применить вариационный подход для его определения (разд. 11.8 и 11.9). Но сначала вычислим величину ω_1 (мнимую часть ω) в предельном состоянии.

11.7. Принцип смены устойчивости и критерий эволюции

Мы покажем теперь, что в проблеме Бенара конвекция устанавливается как стационарное движение или, говоря иначе, что выполнен так называемый *принцип смены устойчивости* ([28], гл. 1 и 2). Это значит, что в предельном состоянии ($\omega_r = 0$) частота ω действительна (т. е. $\omega_1 = 0$). Фактически мы докажем даже, что $\omega_1 = 0$ и для неисчезающих ω_r .

Исходя из эволюционного критерия, обобщим сначала результаты разд. 9.6 на случай с конвекцией. Пользуясь тем же методом, умножим обе части уравнения для приращения импульса (11.7) на $-d_t u_i^*, a$ уравнения для приращения энергии (11.8) на

$$-\frac{\alpha g}{c_0 \beta} \partial_t \theta^*$$

в соответствии с весовыми функциями, определенными в (11.30) и (11.32). Проделаем те же преобразования с уравнениями для комплексно-сопряженных амплитуд и сложим полученные результаты. Выполняя затем в правой части получившегося соотношения интегрирование по частям (разд. 9.2) и используя выражение (11.6), получим после обращения в нуль поверхностных членов критерий эволюции в виде

$$\begin{aligned} & -2(\omega_r^2 + \omega_1^2) \int \rho \left(\frac{\alpha g}{\beta} \theta \theta^* + u_i u_i^* \right) dV = \\ & = (\omega_r - i\omega_1) \int \rho \left[(\mathcal{R}_a)^{-1} \frac{(ga)^2 h^4}{v} \theta_{,j} \theta_{,j}^* + vu_{i,j} u_{i,j}^* - ga(w\theta^* + w^*\theta) \right] dV + \\ & + (\omega_r + i\omega_1) \int \rho \left[(\mathcal{R}_a)^{-1} \frac{(ga)^2 h^4}{v} \theta_{,j}^* \theta_{,j} + vu_{i,j}^* u_{i,j} - ga(w^*\theta + w\theta^*) \right] dV \leqslant 0. \end{aligned} \quad (11.45)$$

Это выражение является непосредственным обобщением неравенства (9.52), которое включает конвективные эффекты. Действительно, выражение (11.45) можно записать в компактной форме

$$(\omega_r^2 + \omega_i^2) \delta_m^2 Z' = \omega_r P_m [\delta Z'] + \omega_i \Pi_m [\delta Z'] \leqslant 0. \quad (11.46)$$

Как и при доказательстве (9.57), равенство [ср. с (11.40) и (11.41)]

$$\omega_r \delta_m^2 Z' = P_m [\delta Z'] \quad (11.47)$$

позволяет записать *отдельно*:

$$\omega_i^2 \delta_m^2 Z' = \omega_i \Pi_m [\delta Z'] \leqslant 0. \quad (11.48)$$

Но непосредственно из неравенства (11.45) видно, что в этой задаче $\Pi_m [\delta Z']$ тождественно равно нулю. Следовательно, получаем

$$\omega_i = 0, \quad (11.49)$$

поскольку $\delta_m^2 Z'$ — отрицательно определенная квадратичная форма [см. (6.39)]. Таким образом, осциллирующие возмущения стационарного состояния, соответствующего покоящейся жидкости, невозможны вплоть до предельного состояния и включая его. С помощью нашего критерия эволюции мы вывели свойство, ранее установленное Пеллью и Саутвеллом [135] путем детального анализа уравнений для возмущений в предельном состоянии.

Использованный метод представляет интерес благодаря его большой общности. Как только антисимметричный вклад Π в критерий эволюции может быть исключен подходящим выбором весовых функций, становится справедливым принцип смены устойчивости.

11.8. Вариационный принцип безусловного минимума для критического числа Релея

С помощью выражения (11.44) число Релея в предельном состоянии может быть выражено отношением двух интегралов

$$\mathcal{R}_a = \frac{I_1}{I_2}. \quad (11.50)$$

Критическое значение $(\mathcal{R}_a)_c$, соответствующее началу конвективной неустойчивости, — наименьшее из всех допустимых отношений, если функции в правой части (11.50) выражены через стационарные решения уравнений для возмущений. Мы покажем, что критическое число Релея является *безусловным минимумом* правой части (11.50). Как известно, при отыскании безусловного минимума все функции, входящие в правую часть, должны варьироваться *произвольно и независимо* одна от другой; при этом они должны только удовлетворять граничным условиям. Предлагаемый нами

вариационный принцип отличается от вариационных формулировок, данных ранее Пеллью, Саутвелом и Чандрасекаром [28]. В прежних формулировках требовалось, чтобы все неизвестные функции были выражены через одну из них с помощью самих уравнений для возмущений [28], а в нашем подходе независимо варьируются все функции.

Отношение (11.50) первоначально было получено из уравнений для возмущений (11.6) — (11.8). Теперь же мы используем его как основу для вариационного принципа, уравнениями Эйлера — Лагранжа которого будут уравнения для возмущений в предельном состоянии (стационарные состояния; разд. 11.7). Такой подход применим лишь при условии, что при выводе уравнения (11.43) не было сделано дополнительных предположений. В противном случае мы должны были бы учесть эти дополнительные условия с помощью лагранжевых множителей. Именно так следовало бы поступить с условием несжимаемости $u_{,j} = 0$ [см. (11.25) — (11.26)]. Но мы хотим получить его как одно из уравнений Эйлера — Лагранжа, не употребляя лагранжевых множителей. С этой целью запишем (11.43) в полной форме

$$\int \rho \left[(\mathcal{R}_a)^{-1} \frac{(ga)^2 h^4}{v} \theta_{,j} \theta_{,j}^* + 2v d_{ij} d_{ij}^* - ga(\theta w^* + \theta^* w) - v(\tilde{\omega} u_{,j}^* + \tilde{\omega}^* u_{,j}) \right] dV = 0. \quad (11.51)$$

($\tilde{\omega} \equiv \delta p$)

При этом условие несжимаемости включается только в основные уравнения (11.6) и (11.8), но не в (11.7) *). Тогда интегралы в (11.50) имеют вид

$$I_1 = (ga)^2 h^4 \int \theta_{,j} \theta_{,j}^* dV \quad (11.52)$$

и

$$I_2 = \int [ga v(\theta w^* + \theta^* w) - 2v^2 d_{ij} d_{ij}^* + vv(\tilde{\omega} u_{,j}^* + \tilde{\omega}^* u_{,j})] dV, \quad (11.53)$$

Теперь будем минимизировать отношение (11.50). Из (11.50) имеем

$$\delta \mathcal{R}_a = \frac{1}{I_2} \left(\delta I_1 - \frac{I_1}{I_2} \delta I_2 \right) = \frac{1}{I_2} (\delta I_1 - \mathcal{R}_a \delta I_2),$$

следовательно, условие минимума следующее:

$$\delta I_1 - \mathcal{R}_a \delta I_2 = 0. \quad (11.54)$$

*) Эти ограничения можно снять, если получить (11.51) непосредственно из уравнений (11.6—11.8). При этом нужно использовать общий метод, развитый в разд. 7.5, вместо того, чтобы вводить различные ограничения (такие, как условие несжимаемости, приближение Буссинеска и т. д.), как это было сделано при выводе (11.31) из общих условий устойчивости.

Вариации δI_1 и δI_2 можно вычислить, используя (11.52) и (11.53):

$$\delta I_1 = -(ga)^2 h^4 \int [(\theta_{ij})_{ij} \delta\theta^* + (\theta_{ij}^*)_{ij} \delta\theta] dV. \quad (11.55)$$

$$\begin{aligned} \delta I_2 = & \int \{gav[\theta \delta w^* + w^* \delta\theta + \theta^* \delta w + w \delta\theta^*] + \\ & + 2v^2[(d_{ij})_{ij} \delta u_i^* + (d_{ij}^*)_{ij} \delta u_i] - vv[\tilde{\omega}_{ij} \delta u_i^* + \tilde{\omega}_{ij}^* \delta u_i] - \\ & - vv[u_{ij} \delta \tilde{\omega}^* + u_{ij}^* \delta \tilde{\omega}] \} dV. \end{aligned} \quad (11.56)$$

Эти два выражения подставим в (11.54). Тогда уравнения Эйлера — Лагранжа, соответствующие этому вариационному принципу, получаются приравниванием нулю коэффициентов при независимых приращениях $\delta\theta^*$, $\delta\theta$, δu_i^* , δu_i , $\delta \tilde{\omega}^*$, $\delta \tilde{\omega}$. Группируя члены в (11.54) и используя определение (11.33) для числа Релея, получим следующее.

1) Для коэффициента при $\delta\theta^*$

$$\lambda(\theta_{ij})_{ij} + \rho c_v \beta w = 0. \quad (11.57)$$

Сопряженное выражение для $\delta\theta$ получается аналогично. Таким образом, мы имеем стационарное уравнение возмущений для энергии, совпадающее с первым уравнением (11.10) [см. (11.8)].

2) Для коэффициента при δu_i^*

$$2\eta(d_{ij})_{ij} - \tilde{\omega}_{ij} \delta_{ij} - g_i \alpha \theta = 0 \quad (g_i = 0, 0, -g); \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \quad (11.58)$$

Это не что иное, как стационарное уравнение возмущений для импульса, совпадающее со вторым уравнением (11.10), если учесть (11.7) и (11.20).

3) Для коэффициента при $\delta \omega^*$

$$u_{ij} = 0. \quad (11.59)$$

Это условие несжимаемости совпадает с (11.6), полученным из уравнения баланса для возмущения массы.

Осталось доказать, что отношение (11.50) при критическом числе Релея действительно достигает своего минимального значения. Так же, как и при выводе (11.43) из (11.34), можно показать, что

$$\rho^{-1} \mathcal{R}a v P_m [\delta Z'] = I_1 - \mathcal{R}a I_2. \quad (11.60)$$

Тогда для данного критического числа Релея разность между производствами обобщенной избыточной энтропии для произвольной и критической моды с учетом (11.50) дается выражением

$$\rho^{-1} \mathcal{R}a v P_m [\delta Z'] = \rho^{-1} \mathcal{R}a v \Delta P_m [\delta Z'] = \Delta I_1 - \mathcal{R}a \Delta I_2. \quad (11.61)$$

При $\mathcal{R}_a = (\mathcal{R}_a)_c$ все возмущения, за исключением критической моды, удовлетворяют условию устойчивости (11.34), поэтому

$$\rho^{-1} \mathcal{R}_a v P_m [\delta Z'] = \Delta I_1 - (\mathcal{R}_a)_c \Delta I_2 > 0. \quad (11.62)$$

С учетом этого условия устойчивости приращение отношения I_1/I_2 можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{I_1}{I_2} \right) &= \frac{I_1 + \Delta I_1}{I_2 + \Delta I_2} - \frac{I_1}{I_2} = \\ &= \frac{1}{I_2 + \Delta I_2} \left(\Delta I_1 - \frac{I_1}{I_2} \Delta I_2 \right) \simeq \frac{(\mathcal{R}_a)_c}{I_1} [\Delta I_1 - (\mathcal{R}_a)_c \Delta I_2] > 0. \end{aligned} \quad (11.63)$$

В последнем члене предполагалось, что ΔI_2 мало, а именно

$$\Delta I_2 < I_2. \quad (11.64)$$

Кроме того, мы использовали тот факт, что $(\mathcal{R}_a)_c$ и I_1 — положительные величины [см. (11.52)]. Тем самым установлено, что значение $(\mathcal{R}_a)_c$ — минимум отношения (11.50). В заключение сделаем несколько дополнительных замечаний.

Из соотношения (11.63) можно сделать вывод, что вариационный принцип, основанный на минимизации отношения I_1/I_2 , мог бы быть заменен близкими вариационными формулами, основанными или на минимизации производства обобщенной избыточной энтропии $\langle P_m [\delta Z'] \rangle$ (11.61), или на минимизации функции $\langle \mathcal{F} \rangle$ (11.37), усредненной в плоскости x, y . При использовании таких формул мы не встречаемся с ограничениями типа (11.64), обусловленными использованием отношения (11.50), следовательно, мы имеем дело с *абсолютным* минимумом. Это очень важно в численных расчетах, когда величина ошибки, вводимой пробными функциями, заранее неизвестна (см. гл. 10).

Далее, поскольку временная зависимость $\exp(\omega t)$, входящая в I_1 и I_2 , исчезает из отношения I_1/I_2 , можно использовать вариационные принципы, основанные на функционалах $\langle P_m [\delta Z'] \rangle$ или $\langle \mathcal{F} \rangle_{t=0}$, зависящих от возмущений при $t = 0$. Для иллюстрации нашего вариационного принципа в разд. 11.10 проведено приближенное вычисление значения $(\mathcal{R}_a)_c$ для простейшего случая.

11.9. Применение метода нормальных мод к проблеме Бенара

В этом разделе мы изучим проблему Бенара, применяя к ней кинетическую теорию устойчивости, основанную на анализе нормальных мод. Такой подход к этой задаче успешно применялся Чандрасекар [28], поэтому здесь дан лишь краткий обзор его работы. Мы хотим показать, что можно получить свойства предельного состояния, решая задачу на собственные значения. Прежде всего исключим возмущение гидростатического давления из уравнения баланса для приращения импульса (11.7), взяв ротор от

обеих частей ($\operatorname{rot} \operatorname{grad} \equiv 0$). Применяя эту операцию еще раз, после несложных преобразований получим

$$\partial_t V^2 w = g a \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \right) + v V^4 w \quad (11.65)$$

и

$$\partial_t \zeta = v V^2 \zeta \left(\zeta = \frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y} \right), \quad (11.66)$$

где ζ — z -компоненты ротора. Кроме того, имеется уравнение [см. (11.8), (11.10) и (11.27)]:

$$\partial_t \theta = \beta w + \kappa V^2 \theta, \quad (11.67)$$

Произвольное возмущение может быть разложено по полному набору нормальных колебаний. Поскольку мы предполагаем, что слой жидкости заключен между двумя горизонтальными плоскостями, нормальные колебания должны иметь вид двумерных периодических волн:

$$w = W(z) \exp[i(k_x x + k_y y) + \omega t], \quad (11.68)$$

$$\theta = \Theta(z) \exp[i(k_x x + k_y y) + \omega t], \quad (11.69)$$

где

$$k = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2} \quad (11.70)$$

— волновое число возмущения и ω — его частота, которая, вообще говоря, может быть величиной комплексной. Ротор ζ роли не играет и может быть исключен из рассмотрения ([28], стр. 32). На периодические функции (11.69) — (11.70) дифференциальные операторы действуют по следующим правилам:

$$\partial_t = \omega, \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = -k^2, \quad V^2 = \frac{d^2}{dz^2} - k^2; \quad (11.71)$$

поэтому уравнения (11.65) и (11.67) принимают вид

$$\omega \left(\frac{d^2}{dz^2} - k^2 \right) W = -g a k^2 \Theta + v \left(\frac{d^2}{dz^2} - k^2 \right)^2 W, \quad (11.72)$$

$$\omega \Theta = \beta W + \kappa \left(\frac{d^2}{dz^2} - k^2 \right) \Theta. \quad (11.73)$$

Соответствующие граничные условия (11.11) — (11.13) теперь можно записать как

$$\Theta = W = 0 \quad \text{при} \quad z = 0 \quad \text{и} \quad z = h \quad (11.74)$$

и

$$\frac{dW}{dz} = 0 \quad (\text{на твердой поверхности}) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \quad (11.75)$$

или

$$\frac{d^2 W}{dz^2} = 0 \quad (\text{на свободной поверхности}) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \quad (11.75)$$

Введем безразмерные переменные

$$Z = \frac{z}{h}, \quad \tau = \frac{k^2}{v} t; \quad (11.76)$$

волновое число и частоту в этих же переменных запишем в виде

$$a = kh \quad \text{и} \quad \sigma = \frac{\omega h^2}{v}. \quad (11.77)$$

Введем также следующий символ:

$$D = \frac{d}{dZ}.$$

Тогда уравнения (11.72) и (11.73) можно представить в виде

$$(D^2 - a^2)((D^2 - a^2 - \sigma) W = \left(\frac{ga}{v} h^2\right) a^2 \Theta, \quad (11.78)$$

$$\left(D^2 - a^2 - \frac{v}{\kappa} \sigma\right) \Theta = -\left(\frac{\beta}{\kappa} h^2\right) W. \quad (11.79)$$

Отношение v/κ называется *числом Прандтля*.

Предельное состояние, отделяющее устойчивые состояния от неустойчивых, определяется условием $\sigma_r = 0$. Мы уже доказали, используя наш критерий эволюции, что σ — действительная величина [ср. с (11.49)]. Это может быть доказано и непосредственно из уравнений для возмущений [28].

Таким образом, уравнения для предельного состояния получаются просто подстановкой $\sigma = 0$ в уравнения (11.78) и (11.79) соответственно:

$$(D^2 - a^2)^2 W = \left(\frac{ga}{v} h^2\right) a^2 \Theta, \quad (11.80)$$

$$(D^2 - a^2) \Theta = -\left(\frac{\beta}{\kappa} h^2\right) W. \quad (11.81)$$

Исключая Θ из этих уравнений, получим

$$(D^2 - a^2)^3 W = -(\mathcal{R}_a) a^2 W, \quad (11.82)$$

где \mathcal{R}_a — число Релея (11.33). Границные условия (11.74) и (11.75) в этом случае принимают вид

$$W = 0; \quad (D^2 - a^2)^2 W = 0 \quad \text{при} \quad Z = 0 \quad \text{и} \quad Z = 1 \quad (11.83)$$

и

$$\begin{aligned} DW &= 0 && (\text{поверхность твердого тела}) \\ \text{или} \quad D^2 W &= 0 && (\text{свободная поверхность}) \end{aligned} \quad \left. \right\}. \quad (11.84)$$

Аналогичное уравнение может быть выведено для Θ .

Мы получили задачу на собственные значения для \mathcal{R}_a в предельном состоянии. Иными словами, при фиксированном a^2 исчезающее решение W , удовлетворяющее граничным условиям (11.83) и (11.84), существует лишь при некоторых частных значениях \mathcal{R}_a .

Для примера рассмотрим решение задачи в случае обеих свободных границ. Тогда уравнение (11.82) и граничные условия (11.83) и (11.84) удовлетворяются функциями

$$W = A \sin n\pi Z,$$

где A — постоянная и n — целое число. Подставляя W в уравнение (11.82), найдем

$$\mathcal{R}_a = \frac{(n^2\pi^2 + a^2)^3}{a^2}. \quad (11.85)$$

При фиксированном a^2 наименьшее значение \mathcal{R}_a достигается при $n = 1$; таким образом, получаем выражение

$$\mathcal{R}_a = \frac{(\pi^2 + a^2)^3}{a^2}, \quad (11.86)$$

которое еще остается функцией a^2 . Критическое значение числа Релея отвечает минимуму \mathcal{R}_a как функции a^2 , следовательно, минимизирующая величина a^2 находится из уравнения

$$\frac{\partial \mathcal{R}_a}{\partial a^2} = \frac{1}{a^4} (\pi^2 + a^2)^2 (2a^2 - \pi^2) = 0; \quad (11.87)$$

она равна

$$a^2 = \frac{\pi^2}{2}. \quad (11.88)$$

Критическое значение \mathcal{R}_a , выше которого имеет место неустойчивость, равно

$$(\mathcal{R}_a)_c = \frac{27}{4} \pi^4 = 657,5; \quad (11.89)$$

ему отвечает критическая длина волны [см. (11.77)]

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{a} h = 2^{3/2} h. \quad (11.90)$$

Следует отметить простоту теории устойчивости, основанной на анализе нормальных колебаний. Однако эта простота была достигнута в основном потому, что удалось исключить все переменные, кроме одной. Например, в (11.82) входит только функция W , тогда как Θ была исключена. В тех задачах, которые не допускают такого исключения, удобней использовать вариационные методы, основанные на отыскании безусловного экстремума (см., например, разд. 11.8).

11.10. Приближенное определение критического числа Релея методом безусловного минимума

Рассмотрим кратко пример, иллюстрирующий применение вариационного метода (разд. 11.8) и сравним полученный результат с точным, установленным в разд. 11.9. После интегрирования в

плоскости x, y можно записать (11.51) так:

$$\Re a \int_0^1 [gav\langle \theta w^* + \theta^* w \rangle - 2v^2 \langle d_{ij} d_{ij}^* \rangle + \\ + v v \langle \tilde{\omega}^* u_{j,j} + \tilde{\omega} u_{j,j}^* \rangle] dZ - (ga)^2 h^4 \int_0^1 \langle \theta_{,j} \theta_{,j}^* \rangle dZ = 0. \quad (11.91)$$

Введем безразмерные величины

$$Z = \frac{z}{h}, \quad Y = \frac{y}{h}, \quad X = \frac{x}{h}, \quad a = kh$$

и подставим в уравнение (11.91) следующие пробные функции:

$$\begin{aligned} \theta &= a_\theta [\exp i(Xa_X + Ya_Y)] \phi(Z), \\ u_1 &= a_1 [\exp i(Xa_X + Ya_Y)] \frac{d\phi}{dZ}, \\ u_2 &= a_2 [\exp i(Xa_X + Ya_Y)] \frac{d\phi}{dZ}, \\ u_3 &= w = a_3 [\exp i(Xa_X + Ya_Y)] \phi(Z), \\ \tilde{\omega} &= a_{\tilde{\omega}} [\exp i(Xa_X + Ya_Y)] F(Z). \end{aligned} \quad (11.92)$$

и их комплексно-сопряженные θ^*, u_1^*, \dots . Зависимость θ и w от Z мы выбрали одинаково; аналогично зависимость u_1 и u_2 от Z выражается функцией $d\phi/dZ$. Благодаря такому выбору очень просто удовлетворяются граничные условия и некоторые простые соотношения, вытекающие из уравнений для возмущений (например, исчезновение ζ).

Далее, $\phi(Z)$ будем считать нечетным полиномом

$$\phi(Z) = A_1 Z + A_2 Z^3 + A_3 Z^5 + \dots$$

Чтобы не усложнять задачу, ограничимся в (11.92) пробными функциями, содержащими только один произвольный независимый параметр, $a_\theta, a_{\tilde{\omega}}, \dots$. Другие параметры определяются из граничных условий. Это приводит к тому, что $\phi(Z)$ — полином пятого порядка.

Рассмотрим случай двух свободных поверхностей. Тогда граничные условия (11.11)–(11.13) дают

$$\phi(0) = \phi(1) = 0; \quad \phi''(0) = \phi''(1) = 0.$$

Поэтому с точностью до постоянного множителя, входящего в α , имеем

$$\phi(Z) \sim 7Z - 10Z^3 + 3Z^5.$$

Функцию $F(Z)$ можно выбрать произвольной, но она должна удовлетворять граничным условиям. Как мы увидим, $P(Z)$ не входит в окончательный результат (11.94).

Интегрирование (11.91) по Z с пробными функциями (11.92) дает некоторую связь между десятью комплексными параметрами $\alpha_1, \alpha_1^*, \dots$. Минимизируя эти соотношения по каждому из параметров $\alpha_1^*, \alpha_2^*, \dots$, получим уравнения *)

$$\begin{aligned} \frac{v}{h} [A\alpha_1 a^2 + A\alpha_1 a_x^2 + Aa_x a_y \alpha_2 + Ba_1] + i v a_x a_{\bar{\omega}} K &= 0, \\ \frac{v}{h} [A\alpha_2 a^2 + A\alpha_2 a_y^2 + Aa_x a_y \alpha_1 + Ba_2] + i v a_{\bar{\omega}} a_y K &= 0, \\ (ga) \alpha_0 C - \frac{va_3}{h^2} (2A + a^2 C + 2D) + \frac{vKa_{\bar{\omega}}}{h} &= 0, \\ Rva_3 C - (ga) h^2 \alpha_0 (A + a^2 C) &= 0, \\ a_3 = -i(\alpha_1 a_x + \alpha_2 a_y) \end{aligned} \quad (11.93)$$

и аналогичные уравнения для параметров $\alpha_1, \alpha_2, \dots$. В уравнениях (11.93)

$$\begin{aligned} A &= \int_0^1 \left(\frac{d\phi}{dZ} \right)^2 dZ; \quad B = \int_0^1 \left(\frac{d^2\phi}{dZ^2} \right) dZ; \\ C &= \int_0^1 \phi^2(Z) dZ; \quad D = \int_0^1 \phi(Z) \frac{d^2\phi}{dZ^2} dZ; \\ K &= \int_0^1 \frac{d\phi}{dZ} F(Z) dZ. \end{aligned}$$

Используя полученную выше функцию $\phi(Z)$, найдем $A = 27,43$; $B = 274,3$; $C = 2,752$; $D = 27,4$. Соотношения (11.93) можно рассматривать как систему однородных уравнений относительно параметров α . Тогда из условия существования нетривиального решения ($\det = 0$)

$$\mathcal{R}\alpha = \frac{(A + a^2 C) \left(4A + \frac{B}{a^2} + a^2 C + 2D \right)}{C^2}. \quad (11.94)$$

K не входит в выражение для $\mathcal{R}\alpha$, следовательно, вид $F(Z)$ не влияет на значение $\mathcal{R}\alpha$. Если выбрать $F(Z) = \phi(Z)$, то $K = 0$.

Как и в (11.87), можно вычислить критическое число Релея, минимизируя соотношение (11.94):

$$a^6 + a^4 \left(\frac{5A + 2D}{2C} \right) - \frac{AB}{C^2} = 0. \quad (11.95)$$

*) Мы проинтегрировали по Z до минимизации. Можно было бы обратить порядок этих двух операций, как в методе Релея — Ритца. Однако следует помнить, что нам совершенно не нужно знать значение каждого параметра отдельно. Значение же критического числа Релея не зависит от выбора Z -зависимости для возмущенного давления.

Из (11.95) имеем

$$a_c^2 = 4,99; \quad (\mathcal{R}a)_c = 672,15;$$

тогда как точные значения этих величин равны

$$a_c^2 = 4,935; \quad (\mathcal{R}a)_c = 657,5.$$

Поскольку в (11.94) зависимость от граничных условий входит только через постоянные A , B , C и D , можно почти без изменений применить развитый метод к случаю двух твердых поверхностей. Выбирая те же пробные функции, получим $a_c^2 = 10,415$ и $(\mathcal{R}a)_c = 1821,8$, тогда как их точные значения равны ([28], гл. II): $a_c^2 = 9,716$ и $(\mathcal{R}a)_c = 1707,76$. Напомним, что приближенные результаты получены нами с использованием только одного пробного параметра для всех функций u_1 , u_2 , u_3 и θ , поэтому их следует признать удовлетворительными.

Теперь в нашем распоряжении есть несколько различных вариационных методов, так как мы можем строить лагранжианы, включающие либо все неизвестные функции, как в методе безусловного минимума, либо часть этих функций, как это делал Чандрасекар. В последнем методе стационарные уравнения для возмущений используются для предварительного исключения части неизвестных функций. Для заданного класса пробных функций все эти методы приводят практически к одинаковым результатам. Конечно, метод безусловного минимума требует более сложных вычислений, однако его преимущество состоит в том, что он применим, когда исключение части функций затруднительно.

11.11. Возникновение неустойчивости в двукомпонентной проблеме Бенара

Как уже подчеркивалось в § 11.4—11.6, возникновение неустойчивости непосредственно связано с исчезновением производства обобщенной избыточной энтропии $P[\delta Z]$ [или $P_m[\delta Z']$ в (11.42)] (разд. 11.4—11.6). Когда рассматривалась проблема Бенара для однокомпонентной жидкости, возникновению неустойчивости было дано простое механическое объяснение (разд. 11.3). Но в случае двукомпонентной проблемы Бенара следует учитывать эффекты термодиффузии, и простая механическая интерпретация возникновения неустойчивости уже не приемлема.

При рассмотрении бинарной смеси с температурным градиентом мы ограничимся минимумом подробностей; дополнительную информацию можно найти в работе [146]. Согласно определению барицентрической скорости (1.20), уравнение баланса импульса (1.30) так же, как и уравнения баланса для приращения импульса (7.51) или (11.7), справедливы и в случае многокомпонентных систем. Таким образом, если принять коэффициент вязкости постоян-

ным, необходимо только заменить уравнение состояния (11.1) на следующее уравнение:

$$\rho = \rho^+ [1 - \alpha(T - T^+) + \gamma(N_1 - N_1^+)], \quad (11.96)$$

где N_1 — массовая концентрация компоненты 1. Следовательно, предполагается, что γ — положительная постоянная; крестиком отмечены, как и в (11.1), величины, относящиеся к некоторому исходному состоянию; обычно уравнение (11.96) дает ошибку не более 1 %. Для возмущения плотности теперь имеем

$$\delta\rho = \rho^+ (-\alpha\theta + \gamma\Gamma) \quad (\Gamma = \delta N_1). \quad (11.97)$$

Затем, используя приближение Буссинеска и условие несжимаемости, как и в разд. 11.3, мы получим условие гидродинамической устойчивости для бинарной смеси:

$$\int_0^h [\nu \langle (u_{i'})^2 \rangle - ga \langle \theta \omega \rangle + g\gamma \langle \Gamma \omega \rangle] dz \geq 0. \quad (11.98)$$

Это соотношение является обобщением неравенства (11.26). Главная его особенность состоит в том, что неустойчивость, возникновение которой связано с обращением в нуль (11.98), зависит теперь от конкуренции не двух процессов, как в (11.26), а трех: диссиации кинетической энергии, выделения энергии за счет выталкивающих сил, возникающих благодаря температурному и концентрационному градиентам. Каждый из последних двух эффектов может быть как стабилизирующим, так и дестабилизирующим.

В бинарной смеси диффузионный поток имеет вид

$$J_{\text{dif } 1} = \rho_1 \Delta_1 = -\rho D \nabla N_1 - \rho D' N_1 N_2 \nabla T, \quad (11.99)$$

где D — изотермический коэффициент диффузии, а D' — коэффициент термодиффузии. Соотношение (11.99) — пример феноменологических линейных законов (гл. 3).

В предельном состоянии существуют как диффузия, описываемая (11.99), так и гидродинамическая конвекция. Схематически полная картина возникновения неустойчивости показана на рис. 11.4, где приведена зависимость числа Релея \mathcal{R}_a от отношения D'/D . На кривых 1 и 2 локализованы критические состояния, а область устойчивости находится между этими кривыми [167]. В зависимости от того, нагреваем ли мы жидкость снизу или сверху, будем иметь соответственно $\mathcal{R}_a > 0$ или $\mathcal{R}_a < 0$. Далее, в зависимости от того, мигрирует ли более плотная компонента к холодной или горячей границе, будем иметь соответственно $(D'/D) > 0$ или $(D'/D) \leq 0$. Как следует из (11.96), при $\mathcal{R}_a > 0$ и

$(D'/D) > 0$ плотность жидкости возрастает снизу вверх ($\rho_z > 0$). Если же $\mathcal{R}_a < 0$ и $D'/D < 0$, то плотность жидкости убывает снизу вверх ($\rho_z < 0$) при достаточно малых величинах D'/D , не показанных на рис. 11.4. Неустойчивость может возникать в областях I и III, но не в областях II и IV. Это совершенно естественно. Например, в области II (где $\mathcal{R}_a > 0$, $D'/D < 0$ и D'/D достаточно велико по абсолютной величине) термодиффузия подавляет термическое расширение и слой жидкости остается устойчивым. В секторе I (где $D'/D > 0$) термодиффузия дестабилизирует систему, поэтому

$(\mathcal{R}_a)_B < (\mathcal{R}_a)_A$. При этом часто важна скорость изменения.

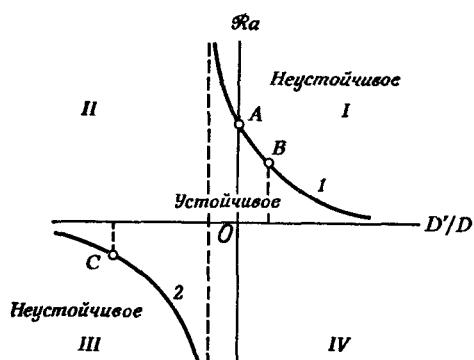


Рис. 11.4. Схематическое изображение областей устойчивости для двукомпонентной задачи Бенара.

1 и 2 — кривые предельной устойчивости; А — критическое число Релея для однокомпонентной жидкости; В — число Релея для слоя, нагреваемого снизу. Термодиффузия усиливает обратный температурный перепад $(\mathcal{R}_a)_B < (\mathcal{R}_a)_A$; С — число Релея для слоя, нагреваемого сверху. Более плотная компонента мигрирует вверх.

вающими силами, возникающими из-за концентрационных градиентов, превалирует над диссипацией энергии в двух первых эффектах. В результате появляется свободная конвекция. Однако возникающее при этом ячеекное движение совершенно отлично от того, которое наблюдается в однокомпонентной проблеме Бенара (подробно этот вопрос рассмотрен в работе [167]).

Работа Шехтера, Хэмма и Пригожина [167], краткое содержание которой было приведено выше, основана на применении принципа смены устойчивости (разд. 11.7). Легру и Платтен [110] к двукомпонентной проблеме Бенара применили метод локального потенциала с учетом комплексных частот ($\omega_i \pm 0$) (ср. гл. 12). Качественные выводы этого исследования согласуются с расчетами Шехтера, Хэмма и Пригожина.

В последнее время проблема термодиффузии и устойчивости бинарных смесей привлекает все большее внимание в связи с ее применением в океанографии [82, 187, 188, 191, 192].

11.12. Устойчивость вертикального столба жидкости

В проблеме Бенара диссипативные процессы играют существенную роль. Представляет интерес также противоположный случай идеальной жидкости, когда по определению все диссипативные процессы отсутствуют, и поэтому производство энтропии (2.21) обращается в нуль тождественно. Как отмечалось в разд. 2.2, фундаментальное предположение о локальном равновесии справедливо для идеальной жидкости, и проблема устойчивости сохраняет свое значение.

В качестве примера мы рассмотрим классическую задачу об устойчивости вертикального столба жидкости. Эту задачу можно считать введением в более сложную проблему устойчивости волн в идеальной жидкости (гл. 13).

Уравнение движения (1.29) принимает в этом случае простую форму, известную как *уравнение Эйлера*:

$$\rho (\partial_t v_i + v_j \partial_j v_i) = \rho F_i - p_{,i}, \quad (11.100)$$

а уравнение баланса энтропии (2.19) сводится к уравнению

$$\partial_t (\rho s) + [\rho s v_j]_j = 0, \quad (11.101)$$

что равносильно, если использовать (1.17), соотношению

$$ds = 0. \quad (11.102)$$

Рассмотрим теперь покоящуюся жидкость в однородном гравитационном поле и выберем направление z за вертикаль. Тогда уравнение Эйлера (11.100) принимает вид

$$\rho = -\frac{1}{g} p_{,z}. \quad (11.103)$$

Предположим, что в жидкости установилось стационарное распределение температуры $T(z)$, тогда, считая известным уравнение состояния, имеем

$$p = p(z); \quad \rho = \rho(z), \quad T = T(z), \quad (11.104)$$

где $p(z)$ — убывающая функция, удовлетворяющая уравнению (11.103). Исследуем устойчивость такого стационарного состояния.

Допустим, что возникла малая флуктуация скорости w в вертикальном направлении. Тогда некоторый элемент объема жидкости получит смещение δz . Поскольку движение адиабатическое, этот элемент объема жидкости переносит соответствующую ему энтропию. С другой стороны, давление в этом элементе стремится к гидростатическому давлению на новом уровне $z + \delta z$, следовательно *):

$$\delta p = 0 \quad (11.105)$$

*.) Мы пренебрегаем здесь звуковыми волнами, возникающими от возмущений покоящейся жидкости.

и

$$\delta\rho = -\frac{1}{v^2} \delta v = -\frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p \delta s. \quad (11.106)$$

Соотношения между $\delta\rho$ и флуктуацией скорости ω дается уравнением Эйлера (11.100), т. е.

$$\partial_t \omega = -gv \delta\rho = \rho g \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p \delta s. \quad (11.107)$$

Поскольку энтропия при движении элемента остается постоянной, при любом знаке δz имеем

$$\delta s = -s_z \delta z. \quad (11.108)$$

Используя (2.33), (2.37) и (11.103), получим

$$\delta s = -\left(\frac{c_p}{T} T_z + ag\right) \delta z, \quad (11.109)$$

где, как и в (11.1), коэффициент расширения при постоянном давлении обозначен α . Заметим, что

$$\rho g \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p = \frac{gTa}{c_p} \quad (11.110)$$

и что для медленного движения

$$\partial_t \omega = d_t \omega = d_t^2 (\delta z). \quad (11.111)$$

Подставим три последних соотношения в уравнение (11.107):

$$d_t^2 (\delta z) = -ag \left(T_z + \frac{ag}{c_p} T \right) \delta z. \quad (11.112)$$

Уравнение (11.112) описывает гармонические колебания около положения локального равновесия ($\delta z = 0$), если только выполнены следующие условия:

$$\alpha > 0 \quad \text{и} \quad T_z > -\frac{agT}{c_p} \quad (11.113)$$

или

$$\alpha < 0 \quad \text{и} \quad T_z < -\frac{agT}{c_p}. \quad (11.114)$$

Во всех остальных случаях δz возрастает со временем и состояние покоя становится *неустойчивым*.

Условия устойчивости (11.113) и (11.114) имеют простой механический смысл. Действительно, используя (11.107), (11.109) и (11.110), их можно переписать в другой форме:

$$\delta\rho \delta z > 0. \quad (11.115)$$

Таким образом, если элемент жидкости смещается вверх ($\delta z > 0$), плотность увеличивается и гравитация стремится восстановить исходное состояние (и наоборот, для $\delta z < 0$). Если же это условие не выполняется, следует ожидать возникновения конвекции.

Существование критических температурных градиентов хорошо известно [100]. Поскольку при выводе условий устойчивости (11.113) и (11.114) диссипативные процессы не учитывались, временное поведение флуктуаций в области устойчивости носит характер незатухающих колебаний. Действительная часть ω_r частоты ω здесь исчезает из-за отсутствия диссипативных процессов [см. (6.35)].

Рассмотрим уравнения баланса для этого простого случая. Умножив обе части соотношения (11.112) на $\rho\omega$ и использовав уравнение (11.111), получим уравнение баланса для приращения кинетической энергии

$$\frac{1}{2} \rho \partial_t \omega^2 = - \alpha g \rho \left(T_{,z} + \frac{\alpha g}{c_p} T \right) \omega \delta z. \quad (11.116)$$

Если выполнено условие (11.113), кинетическая энергия, связанная с возмущениями, осциллирует во времени.

Аналогично с учетом (11.105) уравнение баланса избытка энтропии (7.96) в идеальной жидкости можно записать в виде

$$\frac{1}{2} \partial_t \delta^2 (\rho s) = - \omega \left[T_{,z}^{-1} \delta (\rho e) - (\mu T^{-1})_{,z} \delta \rho \right]. \quad (11.117)$$

Используя (2.47), запишем

$$(\mu T^{-1})_{,z} = e T_{,z}^{-1} + v (p T^{-1})_{,z}, \quad (11.118)$$

тогда уравнение (11.117) принимает вид

$$\frac{1}{2} \partial_t \delta^2 (\rho s) = \rho T^{-1} \omega [T_{,z} \delta s - p_{,z} \delta v]. \quad (11.119)$$

Разложим δv по переменным s и p , используя соотношения (2.33), (2.37), (11.105) и (11.110). Тогда с учетом (11.109) получим

$$\frac{1}{2} \partial_t \delta^2 (\rho s) = \frac{\rho}{c_p} s_{,z} \omega \delta s = - \frac{\rho c_p}{T^2} \left(T_{,z} + \frac{\alpha g}{c_p} T \right)^2 \omega \delta z. \quad (11.120)$$

Таким образом, во всех случаях

$$\frac{1}{2} \partial_t \delta^2 (\rho s) < 0 \quad \text{для } t = 0, \quad (11.121)$$

так как $\omega \delta z$ — величина положительная при $t = 0$. Однако, если выполнено условие устойчивости (11.113), знак $\omega \delta z$ будет изменяться, поэтому $\delta^2 (\rho s)$ осциллирует во времени, подобно ω^2 .

В теории устойчивости Ляпунова (разд. 6.2) состояние называется *асимптотически устойчивым*, если на больших временах возмущение исчезает; если же система совершает движение в некоторой окрестности рассматриваемого состояния, то оно называется *устойчивым*. Этот последний, более общий тип устойчивости часто называют *устойчивостью по Пуанкаре — Пуассону*.

Таким образом, устойчивость диссипативных систем — это асимптотическая устойчивость, тогда как в случае идеальной жидкости

можно говорить лишь об устойчивости в расширенном смысле. Следует еще отметить различие между уравнением баланса энтропии (11.101) и уравнением баланса для избытка энтропии (11.120): в то время как в уравнении (11.101) в соответствии с определением идеальной жидкости отсутствует источник, в уравнении (11.120) такой источник содержится. И это легко понять. В результате флюктуаций имеется периодический обмен между внутренней и кинетической энергией, поэтому в каждой фиксированной точке термодинамическое состояние изменяется со временем. Источник избытка энтропии содержит как обратимые, так и необратимые составляющие, следовательно, этот источник не исчезает даже в идеальной жидкости.

ГЛАВА

12

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛОКАЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА
К ПРОБЛЕМЕ УСТОЙЧИВОСТИ ЛАМИНАРНОГО ПОТОКА

12.1. Введение

В этой главе мы исследуем термическую и механическую устойчивость стационарного ламинарного потока по отношению к малым возмущениям. В качестве стационарного ламинарного потока

будет рассмотрено течение Пуазейля несжимаемой жидкости между двумя горизонтальными пластинками, каждая из которых поддерживается при заданной температуре.

Применение метода избыточного локального потенциала (разд. 10.10) к течениям, близким к пуазейлевскому, позволяет найти область устойчивости этого потока. Два основных безразмерных параметра в этой задаче — число Релея и

Рис. 12.1. Плоское течение Пуазейля с поперечным градиентом температур. а — параболическое распределение скоростей; б — жидкость, нагреваемая сверху ($\Delta T > 0$); в — однородный температурный поток; г — жидкость нагреваемая снизу ($\Delta T < 0$).

число Рейнольдса. Число Релея (11.33) теперь имеет вид

$$\mathcal{R}_a = \frac{ga\Delta Th^3}{\kappa v}, \quad (12.1)$$

где ΔT — разность температур между нижней и верхней границами. В зависимости от знака ΔT (рис. 12.1) число Релея может быть положительно или отрицательно; h — расстояние между пластинами.

Число Рейнольдса определяется соотношением

$$\Re_e = \frac{U^+ h}{v}, \quad (12.2)$$

где U^+ — некоторая характерная скорость, выбираемая обычно равной половине максимальной скорости в пуазейлевском потоке (рис. 12.1, а).

В разд. 12.3 будет выведено общее выражение для избыточного локального потенциала, позволяющее рассмотреть, в частности, два предельных случая. Первый случай, когда $\Re_e = 0$, соответствует проблеме Бенара (гл. 11). Второй случай, когда $\Re_a = 0$, соответствует переходу от ламинарного к турбулентному течению в потоке постоянной температуры. В разд. 7.3 было показано (в связи с теоремой Гельмгольца), что предположение о постоянстве температуры допустимо при достаточно медленном потоке, так как в этом случае диссипативные члены, входящие в уравнение баланса энергии (1.42), имеют второй порядок малости и ими можно пренебречь. Мы будем считать это допущение справедливым для всей области ламинарных потоков, вплоть до начала турбулентности. Это также означает, что в задачах с $\Re_a \neq 0$ мы считаем, что поперечный градиент температуры остается постоянным, т. е. таким, как и в покоящейся жидкости (вязкость v и теплопроводность λ постоянны). Распределение скоростей и температур в основном потоке показано на рис. 12.1.

Мы начнем с изучения потока при постоянной температуре (разд. 12.2); более подробно см. монографию [114]. Влияние поперечного температурного градиента изучено в разд. 12.4; в разд. 12.5—12.8 содержатся численные результаты и их обсуждение.

Для простоты ограничимся рассмотрением возмущений в двух измерениях вдоль осей x и z (рис. 12.1), поскольку задача о возмущениях в трех измерениях довольно просто связана с двумерной задачей [114, 173], по крайней мере для потоков с постоянной температурой [114, 173].

12.2. Задача на собственные значения для гидродинамической устойчивости

Начнем с линеаризованных уравнений баланса для приращений массы и импульса, полученных из уравнений (7.50) и (7.51) для несжимаемой жидкости в отсутствие внешних сил. В безразмерной форме эти уравнения имеют вид

$$0 = u_{t'v}, \quad (12.3)$$

$$\partial_t u_i = -\bar{U}_j u_{r'j} - u_j \bar{U}_{r'i} - \tilde{\omega}_i + (\Re_e)^{-1} (u_{r'j})_{,j}. \quad (12.4)$$

Здесь u_i и $\tilde{\omega}$ — приведенные величины возмущений dv_i и $d\rho$; \bar{U}_j — приведенная скорость основного потока. Заметим, что для записи

уравнений в безразмерной форме можно использовать различные масштабы скорости, длины, времени и давления соответственно. Чаще всего пользуются масштабами

$$U^+ = \bar{U}_{\max}/2; h; h(U^+)^{-1}; \rho(U^+)^2 \quad (\text{рис. 12.2, } a)$$

или

$$U^+ = \bar{U}_{\max}; h/2; \frac{1}{2}h(U^+)^{-1}; \rho(U^+)^2 \quad (\text{рис. 12.2, } b)$$

Первый ряд масштабов был использован в гл. 11 в проблеме Бенара. Второй ряд масштабов использовался Линем [114]. Ниже мы приведем еще и третий ряд масштабов [см. (12.17) при $\theta = 0$].

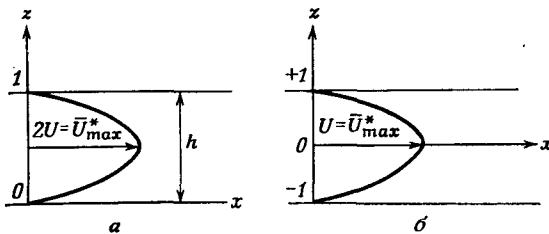


Рис. 12.2. Системы координат для определения безразмерных величин (см. текст).

Пусть u и w представляют соответственно x - и z -компоненты произвольного возмущения u_i *). Поскольку такое возмущение должно быть периодическим по x , лежащему в бесконечных пределах, мы имеем для одной фурье-компоненты

$$\begin{aligned} u &= U(z) e^{i\alpha(x-ct)}, \\ w &= W(z) e^{i\alpha(x-ct)}, \\ \tilde{w} &= \Pi(z) e^{i\alpha(x-ct)}, \end{aligned} \quad (12.5)$$

где α — действительное волновое число; $U(z)$, $W(z)$ и $\Pi(z)$ — безразмерные комплексные функции.

В случае плоского течения Пуазейля

$$\bar{U}_I = \bar{U}_x = \bar{U}(z); \quad \bar{U}_y = \bar{U}_z = 0. \quad (12.6)$$

Тогда уравнения баланса (12.3) и (12.4) принимают вид

$$iaU + DW = 0, \quad (12.7)$$

$$[D^2 - \alpha^2 - ia\mathcal{R}_e(\bar{U} - c)]U = \mathcal{R}_e(D\bar{U})W + ia\mathcal{R}_e\Pi, \quad (12.8)$$

$$[D^2 - \alpha^2 - ia\mathcal{R}_e(\bar{U} - c)]W = \mathcal{R}_e D\Pi \quad (D \equiv d/dz). \quad (12.9)$$

Величина c — собственное значение, в общем случае комплексное; (если ее мнимая часть отрицательна, она описывает затухание флу-

*.) Напомним, что z — безразмерная переменная.

туаций). Величина c и приведенная частота σ , определенная в (11.77), связаны соотношением

$$\sigma = -iac. \quad (12.10)$$

Исключая U и Π из уравнений (12.7)–(12.9), получим уравнение для W

$$(D^2 - a^2)^2 W = ia\mathcal{R}_e [(\bar{U} - c)(D^2 - a^2)W - (D^2 \bar{U})W], \quad (12.11)$$

и граничные условия

$$W = DW = 0 \quad (\text{при } z = z_1, z = z_2). \quad (12.12)$$

Уравнение (12.11) — хорошо известное *уравнение Орра — Зоммерфельда* [114]. Дополненное граничными условиями (12.12), оно определяет задачу на собственные значения, подобную той, которая возникает из уравнений (11.82) и (11.83) для задачи Бенара. Рассмотрим предельное состояние, в котором мнимая часть c_i числа c исчезает. Тогда при фиксированном волновом числе α , отличные от нуля решения задачи (12.11), удовлетворяющие условиям (12.12), появляются лишь при некоторых специальных значениях \mathcal{R}_e .

Иногда удобнее решать эту задачу иным способом [114, 136]. По заданным действительным значениям α и \mathcal{R}_e определяют собственное значение c . Если c_i положительно, поток в рамках линейной теории неустойчив; если же c_i отрицательно, возмущение затухает и поток устойчив.

Условие $c_i = 0$ определяет зависимость между α и \mathcal{R}_e , которая изображается на плоскости (α, \mathcal{R}_e) и называется обычно кривой нейтральной устойчивости (см. рис. 12.3). Наименьшее значение числа Рейнольдса, которое вместе с α может еще обращать c_i в нуль, называется *критическим числом Рейнольдса*.

12.3. Избыточный локальный потенциал в проблеме гидродинамической устойчивости

В разд. 10.10 мы использовали оператор δ для обозначения зависящих от времени решений уравнений для возмущений, таких, как δv_i , δp ; а оператор δ' — для обозначения приращений этих величин (см. рис. 10.4). Здесь мы введем более простые обозначения

$$u_i = \delta v_i, \quad \tilde{\delta} = \delta p$$

для приведенных возмущений и

$$\delta u_i = \delta' (\delta v_i), \quad \delta \tilde{\delta} = \delta' (\delta p)$$

для их приращений. Умножим обе части уравнения (12.3) на $-\delta \tilde{\delta}$ и обе части уравнения (12.4) на $-\delta u_i$; затем сложим эти уравнения. Кроме того, примем во внимание равенство

$$(\partial_t u_i)(\delta u_i) = \frac{1}{2} \partial_t (\delta u_i)^2 + (\partial_t u_i^0)(\delta u_i), \quad (12.13)$$

где индекс «0» соответствует непроварированной величине, т. е. решению уравнений для возмущений, рассматривающихся в гл. 10. Результат сложения теперь можно записать в виде

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \partial_t (\delta u_i)^2 = & [\bar{U}_j u_i \delta u_i + u_j \bar{U}_i \delta u_i - (\mathcal{R}_e)^{-1} u_{i'j} \delta u_i + \tilde{\omega} \delta u_j + u_j \delta \tilde{\omega}]_j - \\ & - \bar{U}_j u_i \delta u_{i'j} - \bar{U}_{i'j} u_i \delta u_i - \bar{U}_i u_j \delta u_{i'j} - \bar{U}_i u_{j'} \delta u_i - \tilde{\omega} \delta u_{i'j} + \\ & + (2\mathcal{R}_e)^{-1} \delta (u_{i'j})^2 - u_i \delta \tilde{\omega}_i + \partial_t u_i^0 \delta u_i. \end{aligned} \quad (12.14)$$

После интегрирования по объему дивергенции исчезнут, так как граничные условия фиксированы. Используя метод, развитый в гл. 10, мы получим приращение локального потенциала

$$\Phi = \int [-\bar{U}_j^0 u_{i'j}^0 - \bar{U}_{i'j}^0 u_i^0 u_i - \bar{U}_i^0 u_{i'j}^0 u_{i'j} - \bar{U}_i^0 u_{i'j}^0 u_i - u_i^0 \tilde{\omega}_i - \tilde{\omega}^0 u_{i'j} + (2\mathcal{R}_e)^{-1} (u_{i'j})^2 + u_i \partial_t u_i^0] dV. \quad (12.15)$$

Действительно, легко убедиться в том, что уравнения баланса для приращений (12.3) и (12.4) являются уравнениями Эйлера — Лагранжа для функционала (12.15), если при этом использовать дополнительные условия, зависящие от времени (разд. 10.9),

$$u_i^0 = u_i^+, \quad \tilde{\omega}^0 = \tilde{\omega}^+. \quad (12.16)$$

В вариационном методе безусловного минимума функции u_i и $\tilde{\omega}$ следует варьировать независимо. Можно также исключить некоторые из неизвестных функций с помощью уравнений баланса до построения локального потенциала. Приращение локального потенциала, содержащее только одну неизвестную функцию, часто служит прекрасной основой для численных расчетов (см., например, разд. 11.10). В следующем разделе приведен пример, иллюстрирующий это замечание.

12.4. Приращение локального потенциала в исследовании устойчивости потока с поперечным температурным градиентом

Рассмотрим полный набор уравнений баланса для приращений (7.50) — (7.52). Мы снова будем использовать безразмерные величины, но масштабы выберем отличными от тех, которые были использованы в разд. 12.2. Запишем уравнение баланса для приращения импульса и энергии в виде

$$\begin{aligned} \partial_t u_i = & -\mathcal{R}_e \bar{U}_j u_{i'j} - \mathcal{R}_e u_j \bar{U}_{i'j} - \tilde{\omega}_i + \\ & + (u_{i'j})_j + \mathcal{R}_e \theta a_i \quad (a_i = 0, 0, 1); \end{aligned} \quad (12.17)$$

$$\mathcal{P}_e \partial_t \theta = -\mathcal{R}_e \bar{U}_j \theta_{i'j} + w + (\theta_{i'j})_j. \quad (12.18)$$

Масштаб координат взят равным $d = h/2$; масштаб времени равен d^2/v , масштабы возмущений скорости, давления и температуры (θ) равны κ/d , $d^2/\rho v$ и ΔT (12.1) соответственно. Характерной скоростью основного потока считается U^+ (рис. 12.2, а).

В уравнениях баланса (12.17) и (12.18) появляются четыре безразмерные характеристики процесса: число Релея (12.1), число Рейнольдса (12.2), число Прандтля \mathcal{P}_r и число Пекле \mathcal{P}_e , определяемые соотношениями

$$\mathcal{P}_r = \frac{v}{\kappa}, \quad \mathcal{P}_e = \frac{U^+ h}{\kappa}. \quad (12.19)$$

Однако эти четыре характеристики не являются независимыми, так как

$$\mathcal{P}_e = \mathcal{R}_e \times \mathcal{P}_r. \quad (12.20)$$

Для двумерного пуазейлевского плоского течения уравнения для возмущений (12.17) и (12.18) принимают вид

$$\partial_t w = -\mathcal{R}_e \bar{U} w_x - \bar{w}_z + \mathcal{R}_a \theta + \nabla^2 w, \quad (12.21)$$

$$\partial_t u = -\mathcal{R}_e \bar{U} u_x - \bar{w}_x - \mathcal{R}_e w \bar{U}_z + \nabla^2 u, \quad (12.22)$$

$$\mathcal{P}_r \partial_t \theta = -\mathcal{P}_e \bar{U} \theta_x + w + \nabla^2 \theta. \quad (12.23)$$

Снова, чтобы получить избыточный локальный потенциал, умножим обе части каждого уравнения (12.21)–(12.23) на $-\delta w$, $-\delta u$ и $-\delta \theta$ соответственно и сложим результаты. Проинтегрируем полученное выражение в плоскости x, z после интегрирования по z по частям; на верхнем и нижнем пределах граничные члены исчезают. В соответствии с методом разд. 10.8 и 10.9 мы получим таким путем зависящие от времени приращение локального потенциала в виде функции $\Psi(u, u^0, w, w^0, \theta, \theta^0, \bar{w}^0, \mathcal{R}_e, \mathcal{R}_a, \mathcal{P}_r)$ и основное минимальное свойство (10.77). Дополнительные условия в данном случае следующие:

$$u^+ = u^0; \quad w^+ = w^0; \quad \theta^+ = \theta^0. \quad (12.24)$$

Аналогично уравнениям (12.5) примем для возмущений:

$$\begin{aligned} w &= W(z) e^{i \alpha x} e^{\sigma t}; & \theta &= \Theta(z) e^{i \alpha x} e^{\sigma t}; \\ u &= \frac{i}{\alpha} D W(z) e^{i \alpha x} e^{\sigma t}; & \bar{w} &= \Pi(z) e^{i \alpha x} e^{\sigma t}. \end{aligned} \quad (12.25)$$

Здесь σ — приведенная собственная частота. Набор функций (12.25) удовлетворяет уравнению непрерывности (12.3), а подстановка его в приращение локального потенциала дает нам форму

$$\Psi(W, W^0, \Theta, \Theta^0, \Pi^0; \mathcal{R}_e, \mathcal{R}_a, \mathcal{P}_r, \alpha, \sigma),$$

содержащую только две неизвестные функции W и Θ вместо трех. Далее, Π^0 легко исключить, используя уравнения (12.22) и (12.25).

Запишем окончательную форму избыточного локального потенциала:

$$\begin{aligned} \Psi = \int_{z_1}^{z_2} & \left\{ [\alpha^2 + \sigma + i\alpha\mathcal{R}_e\bar{U}] \left[W^0 W + \frac{1}{\alpha^2} (DW^0)(DW) \right] + \right. \\ & + [\alpha^2 + \mathcal{P}_I (\sigma + i\alpha\mathcal{R}_e\bar{U})] \Theta^0 \Theta + \frac{1}{2} [(DW)^2 + (D\Theta)^2] - \\ & - \mathcal{R}_a \Theta^0 W - W^0 \Theta - \frac{1}{2\alpha^2} (D^2 W)^2 + \frac{2}{\alpha^2} (D^2 W^0)(D^2 W) - \\ & \left. - \frac{i\mathcal{R}_e}{\alpha} (D\bar{U})(DW) W^0 \right\} dz. \quad (12.26) \end{aligned}$$

Напомним, что безразмерные величины, входящие в (12.26), такие, как z_1 и z_2 , зависят от выбора системы координат (рис. 12.2). Зависящий от времени избыточный локальный потенциал (12.26) имеет два хорошо известных предела.

1) В отсутствие течения ($\mathcal{R}_e = 0$) экстремум (12.26) с учетом дополнительных условий $W^0 = W^+$ и $\Theta^0 = \Theta^+$ дает уравнение Эйлера — Лагранжа

$$\left(\frac{\delta \Psi}{\delta \Theta} \right)_{W^0, \Theta^0, \mathcal{R}_e=0} = 0 \quad (12.27)$$

или

$$(D^2 - \alpha^2 - \sigma \mathcal{P}_I) \Theta = -W \quad (12.28)$$

и, с другой стороны,

$$\left(\frac{\delta \Psi}{\delta W} \right)_{W^0, \Theta^0, \mathcal{R}_e=0} = 0 \quad (12.29)$$

или

$$(D^2 - \alpha^2)(D^2 - \alpha^2 - \sigma) W = \mathcal{R}_a \alpha^2 \Theta. \quad (12.30)$$

Уравнения (12.28) и (12.30) — не что иное, как уравнения баланса энергии и импульса (11.79) и (11.78) для задачи Бенара, записанные в новых переменных.

2) В отсутствие температурного градиента ($\mathcal{R}_a = 0$) и температурных возмущений ($\Theta = 0$) можно получить при дополнительном условии $W^0 = W^+$ уравнение Эйлера — Лагранжа

$$\left(\frac{\delta \Psi}{\delta W} \right)_{W^0, \mathcal{R}_a=0} = 0 \quad (12.31)$$

или

$$(D^2 - \alpha^2)^2 W = i\alpha\mathcal{R}_e \left[\left(\bar{U} + \frac{\sigma}{i\alpha\mathcal{R}_e} \right) (D^2 - \alpha^2) W - (D^2 \bar{U}) W \right]. \quad (12.32)$$

Чтобы вернуться к обозначениям разд. 12.2 и 12.3, нужно записать соотношение (12.10) в новых переменных:

$$\sigma = -i\alpha\mathcal{R}_e c. \quad (12.33)$$

Тогда уравнение (12.32) совпадет с уравнением Оппа — Зоммерфельда (12.11). Также, умножая (11.26) на α^2 , полагая затем

$\Theta = 0$ и используя еще раз соотношение (12.33), мы приведем избыточный локальный потенциал Ψ к виду

$$\begin{aligned} \Phi = \int_{-1}^{+1} & \left\{ [\alpha^4 + i\alpha^3 \mathcal{R}_e (\bar{U} - c)] \left[W^0 W + \frac{1}{\alpha^2} (DW^0)(DW) \right] + \right. \\ & + \frac{\alpha^2}{2} (DW)^2 - \frac{1}{2} (D^2 W)^2 + 2 (D^2 W^0)(D^2 W) - \\ & \left. - i\alpha \mathcal{R}_e (D\bar{U})(DW) W^0 \right\} d\xi. \quad (12.34) \end{aligned}$$

Этот локальный потенциал может быть применен к изучению гидродинамической устойчивости, рассматриваемой в разд. 12.2 и 12.3.

Чтобы не возникало недоразумений, мы специально обозначили через ξ координату z в системе координат Линя [114] (рис. 12.2, б).

Следует иметь в виду, что общее выражение (12.26) для избыточного локального потенциала, позволяющее исследовать устойчивость потока с поперечным градиентом температуры, зависит только от двух неизвестных функций W и Θ . Ниже мы рассмотрим три примера применения этого вариационного принципа: в первом — положим $\mathcal{R}_a = 0$ (отыскание критического числа Рейнольдса), во втором — положим $\mathcal{R}_e = 0$ (отыскание критического числа Релея), а в третьем — рассмотрим смешанный случай.

12.5. Определение критического числа Рейнольдса для плоского течения Пуазейля

Мы применим вариационную технику последовательных приближений, развитую в гл. 10. Следуя этому методу, подставим в выражение (12.34) пробные функции

$$W_n = a_1 \varphi_1 + \dots + a_n \varphi_n, \quad W_n^0 = a_1^0 \varphi_1 + \dots + a_n^0 \varphi_n, \quad (12.35)$$

в которых все φ_k удовлетворяют граничным условиям. Минимизируем полученное выражение по a_k и потребуем выполнения дополнительных условий $a_k = a_k^0$ [ср., например, с (10.25) — (10.27)]. Получающаяся в результате система n линейных однородных уравнений относительно a_k имеет нетривиальное решение только, когда достигается состояние нейтральной устойчивости. Детерминант, составленный из коэффициентов системы n уравнений, в этом случае должен обращаться в нуль [105, 106]:

$$\text{Det} | A_{kl} - cB_{kl} | = 0 \quad (k, l = 1, 2, \dots, n), \quad (12.36)$$

где

$$\begin{aligned} A_{kl} &= I_{kl}^{(2)} + 2\alpha^2 I_{kl}^{(1)} + \alpha^4 I_{kl}^{(0)} + i\alpha \mathcal{R}_e (J_{kl}^{(2)} + J_{kl}^{(1)} + \alpha^2 J_{kl}^{(0)}), \\ B_{kl} &= i\alpha \mathcal{R}_e (I_{kl}^{(1)} + \alpha^2 I_{kl}^{(0)}) \end{aligned} \quad (12.37)$$

и

$$\begin{aligned}
 I_{kl}^{(0)} &= \int_{-1}^{+1} \varphi_k \varphi_l d\xi; & J_{kl}^{(0)} &= \int_{-1}^{+1} \bar{U} \varphi_k \varphi_l d\xi; \\
 I_{kl}^{(1)} &= \int_{-1}^{+1} (D\varphi_k) (D\varphi_l) d\xi; & J_{kl}^{(1)} &= \int_{-1}^{+1} (D^2 \bar{U}) \varphi_k \varphi_l d\xi; \\
 I_{kl}^{(2)} &= \int_{-1}^{+1} (D^2 \varphi_k) (D^2 \varphi_l) d\xi; & J_{kl}^{(2)} &= - \int_{-1}^{+1} \bar{U} \varphi_k (D^2 \varphi_l) d\xi; \\
 D^n &= d^n / d\xi^n. & & (12.38)
 \end{aligned}$$

В системе отсчета, используемой Линем (рис. 12.2, б), основной поток имеет вид

$$\bar{U} = 1 - \xi^2. \quad (12.39)$$

В качестве пробных функций мы возьмем ряд, предложенный Рейнольдсом и Ли [105, 106],

$$\varphi_k = (1 - \xi^2)^2 \xi^{2(k-1)}. \quad (12.40)$$

Эти функции удовлетворяют заданным граничным условиям, а интегралы (12.38) легко вычисляются. Задача о собственных значениях для c , соответствующая уравнениям (12.36) и (12.37), была решена численно на ЭВМ для 450 значений α и \Re_e в работе [136]. Этой информации достаточно, чтобы определить с высокой точностью область устойчивых ($c_i < 0$) и область неустойчивых состояний ($c_i > 0$) на плоскости α , \Re_e . Для каждой точки (α, \Re_e) была исследована сходимость полученных значений основной частоты вплоть до матрицы порядка 20×20 . Оказалось, что сходимость метода вполне удовлетворительна при малой величине произведения $\alpha \Re_e$, но с его увеличением она ухудшается. Вблизи критической точки, т. е. при малых c_i (рис. 12.3), численные погрешности для c_i становятся того же порядка, что и сами c_i . Однако при очень больших величинах $\alpha \Re_e$ (например, при $\alpha \Re_e > 50000$) метод неприменим в связи с потерей точности в этой области.

Как показано на рис. 12.3, кривая нейтральной устойчивости вычисленная этим методом, окружена областью, соответствующей пределу точности, которую можно получить методом локального потенциала. Платтен [136] утверждает, что снижение точности вычислений при больших величинах произведения $\alpha \Re_e$ связано, по-видимому, с *несамосопряженным* характером уравнения Оппа — Зоммерфельда (12.10), а не с погрешностями численного метода. Фактически Платтен отметил, что *несамосопряженный* вклад уравнения Оппа — Зоммерфельда описывается величиной $i\alpha \Re_e \bar{U} D^2 W$, роль которой возрастает с ростом $\alpha \Re_e$. В связи с этим следует подчеркнуть, что сходимость, изучавшаяся в разд. 10.5, для неса-

мосопряженных задач была доказана лишь для состояний, не слишком удаленных от равновесия.

Кроме того, те же вычисления, проводимые для частных случаев, когда уравнение Орра — Зоммерфельда становится самосопряженным (например, в случае одномерного потока, когда $\bar{U} = \text{const}$) приводят к равномерной сходимости. Дело в том, что при $\bar{U} = \text{const}$ спектр собственных значений может быть вычислен точно и затем сравнен с результатами приближенных вычислений. Во всех таких случаях Платтен получил превосходное согласие с точными результатами.

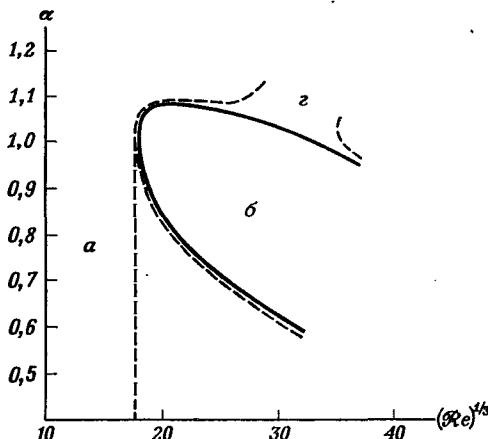


Рис. 12.3. α — область устойчивости; β — область неустойчивости; γ — нейтральная устойчивость; δ — неопределенная область, связанная с погрешностями численных расчетов.

Для иллюстрации метода мы приведем ниже результаты расчетов для $\alpha = 1$ и различных значений \mathcal{R}_e . При $\mathcal{R}_e = 100$ (табл. 12.1) имеется превосходная сходимость к предельному значению $c_i = -0,1629$. Так как получившееся c_i отрицательно, поток при этом волновом числе устойчив. Колебания в последних знаках связаны с ошибками вычислений на ЭВМ. При $\mathcal{R}_e = 2500$ (табл. 12.2) поток остается устойчивым для $\alpha = 1$ ($c_i < 0$), но сходимость гораздо хуже, чем в предыдущем случае. При $\mathcal{R}_e = 5900$ (табл. 12.3) c_i изменяет знак от приближения к приближению. Это значит, что мы оказались вблизи критического значения \mathcal{R}_e . Действительно, при больших числах \mathcal{R}_e c_i становится положительным и появляется неустойчивость (табл. 12.4).

Вычисления, проведенные Платтеном для 450 точек в плоскости α, \mathcal{R}_e , позволили ему установить значение критического числа Рейнольдса с точностью ± 150 :

$$5600 < (\mathcal{R}_e)_c < 5900. \quad (12.41)$$

Таблица 12.1

 $a = 1, Re = 100$

n (приближение)	c_t	n (приближение)	c_t
2	-0,172161	12	-0,162942
3	-0,164498	13	-0,162915
4	-0,162195	14	-0,162957
5	-0,162967	15	-0,162944
6	-0,162946	16	-0,162950
7	-0,162944	17	-0,162962
8	-0,162944	18	-0,162947
9	-0,162944	19	-0,162944
10	-0,162944	20	-0,162942
11	-0,162945	-	

Таблица 12.2

 $a = 1, Re = 2500$

n (приближение)	c_t	n (приближение)	c_t
2	-0,011960	12	-0,012464
3	-0,040551	13	-0,017830
4	+0,008418	14	-0,014178
5	-0,000085	15	-0,020270
6	-0,017376	16	-0,005494
7	-0,011408	17	-0,015388
8	-0,015762	18	-0,013269
9	-0,013779	19	-0,014132
10	-0,014613	20	-0,014132
11	-0,012342	-	

Таблица 12.3

 $a = 1, Re = 5900$

n (приближение)	c_t	n (приближение)	c_t
2	-0,005068	12	+0,000475
3	-0,017068	13	+0,000073
4	+0,020529	14	-0,001761
5	+0,024528	15	-0,002231
6	+0,001250	16	+0,001458
7	-0,000029	17	+0,004265
8	+0,002102	18	+0,000719
9	-0,001550	19	-0,000175
10	+0,000774	20	+0,000229
11	+0,004750	-	

Таблица 12.4

 $\alpha = 1, \Re_e = 8000$

n (приближение)	c_i	n (приближение)	c_i
2	-0,003737	12	-0,001712
3	-0,012580	13	-0,002749
4	+0,022941	14	+0,004114
5	+0,029698	15	+0,001853
6	+0,020298	16	+0,002457
7	+0,006242	17	+0,003975
8	+0,004185	18	+0,002177
9	+0,002806	19	+0,003267
10	+0,002263	20	+0,002704
11	+0,002065		

Этот результат хорошо согласуется со значением $(\Re_e)_c = 5780$, полученным Томасом и Линем [176].

12.6. Критическое число Релея для проблемы Бенара

Рассмотрим случай, когда в выражении (12.26) \Re_e и U исчезают и $\Re_a > 0$. Как и в гл. 11, будем использовать систему координат, принятую на рис. 12.2, а. Выберем граничные условия, отвечающие твердым поверхностям [ср. с (11.11) и (11.12)]:

$$\left. \begin{array}{l} DW = W = 0 \\ \Theta = 0 \end{array} \right\} \text{ при } \left\{ \begin{array}{l} z = 0 \\ z = 1. \end{array} \right. \quad (12.42)$$

Будем строить пробные функции для W и Θ из следующих функций:

$$\varphi_k = (1 - z)^2 z^2 (2z - 1)^{2(k-1)}, \quad (12.43)$$

$$\psi_k = (1 - z) z (2z - 1)^{k-1}. \quad (12.44)$$

Эти функции удовлетворяют граничным условиям (12.42) тождественно. Как и в (12.35), пробные функции W_n и Θ_n порядка n имеют вид

$$W_n = a_1 \varphi_1 + \dots + a_n \varphi_n, \quad (12.45)$$

$$\Theta_n = b_1 \psi_1 + \dots + b_n \psi_n. \quad (12.46)$$

Аналогичны выражения для W_n^0 и Θ_n^0 .

Все дальнейшие операции проводим, как и в разд. 12.5. Но теперь мы получаем равномерную сходимость собственных значений σ (пример приведен в табл. 12.5). Этот результат не удивителен, так как уравнения (12.28) и (12.30) для задачи Бенара являются самосопряженными. По той же причине возникающий локальный потенциал сводится к истинному потенциалу

Таблица 12.5
 σ минимальна при $\alpha = 3,117$

n (прибли- жение)	$\sigma < 0$: решение устойчиво		$\sigma > 0$: решение неустойчиво	
	$\mathcal{R}\alpha = 1000$	$\mathcal{R}\alpha = 1700$	$\mathcal{R}\alpha = 1700$	$\mathcal{R}\alpha = 1710$
1	-1,15692088	-0,075660939	-0,060019552	
2	-1,15605572	-0,073235449	-0,058178305	
3	-1,11377581	-0,013082648	+0,002323201	
4	-1,11377581	-0,013082643	+0,002232306	
5	-1,11377517	-0,011895156	+0,003428226	
6	-1,11377517	-0,011895156	+0,003428226	
7	-1,11377515	-0,011894804	+0,003428587	
8	-1,11377515	-0,011894804	+0,003428587	
9	-1,11377515	-0,011894804	+0,003428587	
10	-1,11377514	-0,011894792	+0,003428599	

(разд. 11.10), и вариационный метод становится идентичен хорошо известному методу Релея — Ритца.

Шехтер и Химмельбау [164] нашли в «одночленном» приближении $(\mathcal{R}\alpha)_c = 1750$, тогда как метод безусловного минимума (гл. 11) дал при том же приближении $(\mathcal{R}\alpha)_c = 1822$. В «трехчленном» приближении из табл. 12.5 $(\mathcal{R}\alpha)_c = 1710$, что очень близко к точному значению, полученному Чандрасекаром [28].

12.7. Проблема Бенара для ламинарного потока

Для решения этой задачи необходимо полное выражение для избыточного локального потенциала (12.26) с положительным числом Релея (нагревание снизу). Мы хотим исследовать, как влияет медленное течение Пуазейля на образование ячеек Бенара. Повидимому, одночленное приближение будет достаточным для того, чтобы выявить влияние числа Рейнольдса на критическое значение $(\mathcal{R}\alpha)_c$. Однако следует помнить, что локальный потенциал (12.26) был записан только для двумерных возмущений и что связь с трехмерной задачей уже не следует из теоремы Сквайра (упомянутой в разд. 12.1), поскольку теперь в потоке имеется температурный градиент.

Используя систему отсчета, в которой $0 \leq z \leq 1$ (рис. 12.2, а), мы можем для основного потока \bar{U} в направлении x записать

$$\bar{U} = U^{++}(z - z^2), \quad (12.47)$$

где U^{++} равно учетверенной максимальной скорости потока Пуазейля при $z = 1/2$ [или $8U^+$, где U^+ введена в (12.2)]. Число Рейнольдса в выражении (12.26) равно восьмикратному числу Рейнольдса, использованному в разд. 12.5. Чтобы избежать путаницы,

введем новые обозначения:

$$(\mathcal{R}_e)' = 8\mathcal{R}_e \quad (12.48)$$

и

$$(\mathcal{P}_e)' = 8\mathcal{P}_e. \quad (12.49)$$

Применяя к этой задаче метод локального потенциала, можно легко получить дисперсионное уравнение (подробно см. в работе [136])

$$\left(\frac{\sigma}{630} + \frac{2\sigma}{105\alpha^2} + \frac{\alpha^2}{630} + \frac{4}{105} + \frac{4}{5\alpha^2} + \frac{i\alpha(\mathcal{R}_e)'}{2772} + \frac{i(\mathcal{R}_e)'}{630\alpha} \right) \times \\ \times \left(\frac{\sigma\mathcal{P}_e}{30} + \frac{1}{3} + \frac{\alpha^2}{30} + \frac{i\alpha\mathcal{P}_e(\mathcal{R}_e)'}{140} \right) = \mathcal{R}_a \frac{1}{(140)^2}. \quad (12.50)$$

Принцип смены устойчивости был установлен нами только для простейшей задачи Бенара (разд. 11.7), поэтому здесь нельзя считать σ действительной величиной. Выделим из уравнения (12.50) действительную и мнимую части. Так как в предельном состоянии нейтральной устойчивости σ , исчезает в обоих уравнениях, из них можно исключить σ ; в результате получим уравнение кривой нейтральной устойчивости [136]

$$\left(\frac{\alpha^2}{630} + \frac{4}{105} + \frac{4}{5\alpha^2} \right) \left(\frac{1}{3} + \frac{\alpha^2}{30} \right) - \\ - \left[\frac{\alpha(\mathcal{R}_e)'}{2772} + \frac{(\mathcal{R}_e)'}{630\alpha} - \left(\frac{1}{630} + \frac{2}{105\alpha^2} \right) C \right] \left[\frac{\alpha(\mathcal{R}_e)'}{140} - \frac{1}{30} C \right] \mathcal{P}_e = \\ = \mathcal{R}_a \frac{1}{(140)^2}, \quad (12.51)$$

Таблица 12.6

$\mathcal{P}_e = 7$

$(\mathcal{R}_e)' = 8\mathcal{R}_e$	α_c	$(\mathcal{R}_a)_c$
0	3,12	1 750
100	3,27	2 190
200	4,04	3 401
300	5,20	4 895
400	6,05	6 320
500	6,68	7 620
600	7,19	8 792
700	7,60	9 843
800	7,95	10 784
900	8,25	11 626
1 000	8,51	12 378
2 000	9,90	16 725
3 000	10,41	18 368
4 000	10,64	19 109
5 000	10,76	19 494

где

$$C = \frac{\left(\frac{\alpha^2}{630} + \frac{4}{105} + \frac{4}{5\alpha^2}\right) \frac{\alpha \mathcal{P}_2}{140} + \left(\frac{\alpha}{2772} + \frac{1}{630\alpha}\right) \left(\frac{1}{3} + \frac{\alpha^2}{30}\right)}{\left(\frac{\alpha^2}{630} + \frac{4}{105} + \frac{4}{5\alpha^2}\right) \frac{\mathcal{P}_2}{30} + \left(\frac{1}{630} + \frac{2}{105\alpha^2}\right) \left(\frac{1}{3} + \frac{\alpha^2}{30}\right)} (\mathcal{R}_e)' . \quad (12.52)$$

По кривой нейтральной устойчивости можно определить минимум $(\mathcal{R}_a)_c$ и связанное с ним значение $(\alpha)_c$ как функции чисел Рейнольдса и Прандтля. Зависимости $(\mathcal{R}_a)_c$ и $(\alpha)_c$ от \mathcal{R}_e и \mathcal{P}_t приведены в табл. 12.6 и 12.7 и на рис. 12.4.

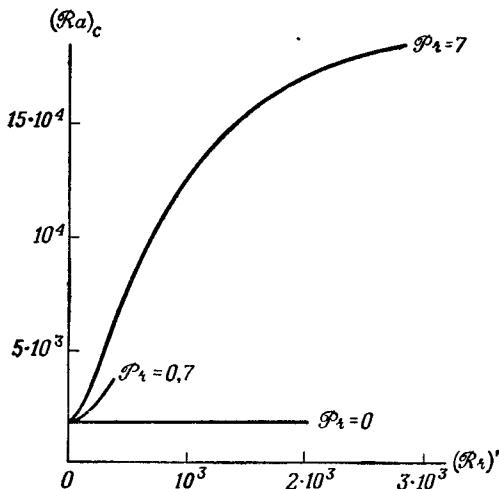


Рис. 12.4. Зависимость критического числа Релея от числа Рейнольдса для различных значений числа Прандтля.

Критическое число Релея увеличивается с увеличением числа Рейнольдса. Следовательно, область устойчивости решения, соответствующего состоянию покоя, расширяется, если имеется медленное горизонтальное течение жидкости. Иначе говоря, поток Пу-

Таблица 12.7

$\mathcal{P}_2 = 0,7$

$(\mathcal{R}_e)' = 8\mathcal{R}_e$	α_c	$(\mathcal{R}_a)_c$
0	3,12	1750
100	3,24	1917
200	3,61	2374
300	4,15	3004
400	4,69	3698

зейля имеет тенденцию разрушать ячейки Бенара и стабилизировать температурное распределение, характерное для покоящейся жидкости. Поэтому уменьшается критическое волновое число, а следовательно, и размер ячеек Бенара. Этот эффект очень важен, поскольку, как видно из рис. 12.4, он возникает в области вполне реальных значений числа Прандтля (для воды $\mathcal{P}_r = 6,75$). Предварительные эксперименты, выполненные Легру, Платтеном и др. [110], подтвердили эти теоретические выводы.

12.8. Влияние поперечного температурного градиента на турбулентность

Эта проблема решается теми же методами и с помощью того же полного выражения для избыточного локального потенциала (12.26). Основное отличие состоит в том, что здесь число Релея отрицательно (нагревание сверху). В противоположность случаю разд. 12.7 мы должны теперь в рядах (12.45), (12.46) сохранить большое число членов.

В результате последующих очевидных действий мы приходим к задаче на собственные значения для матрицы $2n \times 2n$. Если отсутствуют температурные возмущения, эта задача сводится к системе (12.36)–(12.38). Здесь мы не будем вдаваться в детали (подробнее см. в работе Платтена [136]). Отметим только, что при числах Релея, не превосходящих по модулю $20 \cdot 10^3$, критическое число Рейнольдса изменяется не более, чем на 200. Для очень больших отрицательных чисел Релея, например для $|\mathcal{R}_a| = 10^{11}$, было найдено, что $16\,000 < (\mathcal{R}_e)_c < 20\,000$. Этот результат согласуется с данными Гейжа и Рида [19], которые указали на стабилизирующий эффект поперечного градиента температуры при нагревании сверху. К сожалению, точность вычислений низка. Ошибки связаны не только с несамосопряженным характером задачи, но и с вычислениями матриц высокого порядка. В большинстве машинных экспериментов, проводимых для $\mathcal{R}_a \sim 10^{10}$, детерминанты матриц могут достигать 10^{100} .

Как уже отмечалось в разд. 10.12, метод локального потенциала не является единственным. Имеются и другие методы вычисления предельных состояний ламинарного потока, например конечно-разностный метод Томаса, которым он пользовался еще в 1952 г. Вариационная техника для несамосопряженных задач также была разработана независимо от метода локального потенциала [105]. Результаты всех перечисленных методов удовлетворительно согласуются друг с другом. Упомянем еще вариационный метод, введенный Николем и основанный на теории Малкуса [117, 118, 130]. По мнению авторов данной книги, ценность метода локального потенциала состоит в его широте и общности (разд. 10.12).

Большое значение имеет также выбор пробных функций φ_k , введенных в (12.35). Следует избегать слишком узкого набора

пробных функций. Например, набор функций $(1 - y)y^{(k-1)}$, исчезающих при $y = 0$ и $y = 1$, кроме того, имеет исчезающие первые производные при $y = 0$ и, следовательно, является слишком узким для тех задач, в которых исчезновения производной не требуется граничными условиями. Напротив, система $(1 - y)y^{(2k-1)}$, обращающаяся в нуль при 0 и 1, свободна от этого ограничения (см. [105]). Слишком ограниченный набор пробных функций приводит в общем случае к плохой сходимости.

Приложениям метода локального потенциала к задачам устойчивости в гидродинамике и магнитной гидродинамике посвящены работы [160, 165, 166].

В заключение отметим, что можно получать различные аналитические выражения для локального потенциала, используя различные весовые множители (разд. 10.8).

ГЛАВА

13

УСТОЙЧИВОСТЬ ВОЛН КОНЕЧНОЙ АМПЛИТУДЫ

13.1. Введение

В гл. 11 (разд. 11.12) мы рассматривали устойчивость столба идеальной жидкости по отношению к возмущениям, переносимым вместе с веществом ($\delta s \neq 0$, $\delta p = 0$; отсутствие бегущих возмущений). Теперь мы изучим противоположный случай, когда имеется изоэнтропийный поток идеальной жидкости, подверженный действию малых изоэнтропийных возмущений ($\delta s = 0$, $\delta p \neq 0$). Таким образом, нас интересуют бегущие возмущения, такие, как звуковые волны (ср. разд. 11.12).

В этой главе в качестве типичного примера приведена задача об устойчивости одномерных изоэнтропийных «простых волн» разрежения и сжатия [59]. В этом случае мы рассматриваем проблему устойчивости зависящего от времени процесса в сжимаемой жидкости, тогда как до сих пор наша теория применялась лишь к устойчивости стационарных состояний. Именно это обстоятельство и представляет наибольший интерес.

Метод кинетической устойчивости, основанный на анализе нормальных мод, теперь не применим, однако наш критерий устойчивости сохраняет силу. Прежде чем перейти к существу дела, мы кратко рассмотрим основные свойства бегущих волн — звуковых волн, которые соответствуют малым возмущениям, и волн конечной амплитуды. Более подробно эти вопросы освещены в превосходных монографиях Ландау и Лифшица [100] и Зельдовича и Райзера [198].

13.2. Звуковые волны

В идеальной жидкости в отсутствие внешних сил и градиентов плотности уравнения баланса массы (7.50) и импульса (7.51) для малых возмущений имеют вид

$$\partial_t \delta\rho + \rho u_i \partial_i = 0, \quad (13.1)$$

$$\rho \partial_t u_i + \tilde{\omega}_i = 0 \quad (i = 1, 2, 3). \quad (13.2)$$

Для изоэнтропийных возмущений

$$\tilde{\omega} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \delta\rho. \quad (13.3)$$

Таким образом, мы записали пять уравнений для пяти функций $\delta\rho$, u_i и $\tilde{\omega}$. Удобно ввести потенциал скоростей Φ соотношением ([100], разд. 63)

$$u_i = \Phi_{,i}. \quad (13.4)$$

Тогда из уравнения (13.2) получаем

$$\tilde{\omega} = -\rho \partial_t \Phi, \quad (13.5)$$

а уравнение (13.1) превращается в волновое уравнение для потенциала

$$\partial_t^2 \Phi - c^2 (\Phi_{,i})_{,i} = 0, \quad c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s. \quad (13.6)$$

Решение этого уравнения, соответствующее плоской волне, имеет вид

$$\Phi = f_1(x + ct) + f_2(x - ct), \quad (13.7)$$

где c — скорость звука. Беря соответствующие производные от (13.6), можно показать, что возмущения $\delta\rho$, u_i и $\tilde{\omega}$ также удовлетворяют волновому уравнению. Невозмущенное состояние устойчиво по отношению к звуковым волнам в расширенном смысле этого термина для идеальной жидкости (разд. 11.12). Если же учесть явление диссипации, то устойчивость становится *асимптотической*.

Однако положение резко изменяется, когда основное состояние неоднородно. Этому случаю соответствуют нелинейные уравнения, и даже тогда, когда форма волнового уравнения (13.6) сохраняется, скорость c изменяется от точки к точке. Исследование устойчивости в такой ситуации намного сложнее. Нам представляется интересным применить к решению этой проблемы критерий устойчивости; при этом мы ограничимся одномерным случаем.

13.3. Волны сжатия и разрежения. Инварианты Римана

Рассмотрим одномерный газовый поток. Газ в состоянии покоя находится в трубке. На левом конце трубы имеется подвижный поршень, и трубка простирается вправо настолько далеко, что ее

можно считать бесконечной [рис. 13.1 (1)]. Поршень можно двигать или влево [рис. 13.1 (2)], или вправо [рис. 13.1 (3)]. В первом случае скорость поршня $U(x, t)$ отрицательна и газ расширяется (скорость газа v также отрицательна). Возмущение, вызванное движением поршня, распространяется вправо со скоростью звука

c — это *волна разрежения*. Если же поршень движется вправо, мы получаем *волну сжатия*.

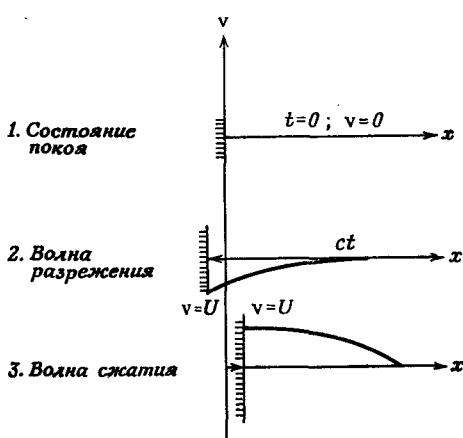


Рис. 13.1. Образование волн сжатия и волн разрежения.

Для полноты дадим здесь краткий обзор гидродинамической теории таких волн (подробности можно найти в книгах [68, 100, 198]). Для изоэнтропийного одномерного течения уравнение непрерывности (1.12) принимает вид

$$\frac{1}{\rho c} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{v}{\rho c} \frac{\partial p}{\partial x} + c \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad (v = v_x), \quad (13.8)$$

а уравнение Эйлера (11.100) записывается как

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = 0. \quad (13.9)$$

Комбинируя эти уравнения, получим

$$\left[\frac{\partial v}{\partial t} \pm \frac{1}{\rho c} \frac{\partial p}{\partial t} \right] + (v \pm c) \left[\frac{\partial v}{\partial x} \pm \frac{1}{\rho c} \frac{\partial p}{\partial x} \right] = 0. \quad (13.10)$$

По определению *характеристики* — это линии в плоскости x, t , наклон которых равен скорости распространения возмущений относительно фиксированной системы координат.

Так как газ движется со скоростью v , а возмущения распространяются со скоростью $\pm c$ относительно газа, мы имеем два семейства характеристик C_+ и C_- , определяемых соответственно уравнениями:

$$\frac{dx}{dt} = v + c \quad (C_+), \quad \frac{dx}{dt} = v - c \quad (C_-). \quad (13.11)$$

Сравнивая с уравнением (13.10), видим, что

$$dv + \frac{1}{\rho c} dp = 0 \quad \text{на } C_+ \quad (13.12)$$

и

$$dv - \frac{1}{\rho c} dp = 0 \quad \text{на } C_-, \quad (13.13)$$

где оператор d означает дифференцирование вдоль данной характеристики.

Поскольку поток изоэнтропийный (разд. 13.1), каждую переменную ρ и c можно рассматривать как функцию переменной p . Вследствие этого, формулы (13.12) и (13.13) можно считать полными дифференциалами. Функции

$$J_+ = v + \int \frac{dp}{\rho c}, \quad J_- = v - \int \frac{dp}{\rho c} \quad (13.14)$$

называются инвариантами Римана [100]. Нетрудно убедиться в том, что

$$\left. \begin{aligned} dJ_+ &= 0, \quad \text{т. е. } J_+ = \text{const} \text{ на } C_+ \\ dJ_- &= 0, \quad \text{т. е. } J_- = \text{const} \text{ на } C_- \end{aligned} \right\} \quad (13.15)$$

Наличие этих инвариантов весьма существенно для теории.

Если для идеального газа постоянно отношение $\gamma = c_p/c_v$, то имеет место уравнение адиабаты

$$p \sim \rho^\gamma, \quad (13.16)$$

и из уравнения (13.6) имеем

$$c^2 \sim \gamma \rho^{\gamma-1}. \quad (13.17)$$

Следовательно,

$$J_\pm = v \pm \frac{2}{\gamma-1} c. \quad (13.18)$$

Теперь мы можем перейти от переменных v и c к переменным J_+ и J_- . Тогда уравнения характеристик (13.11) примут следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= F_+(J_+, J_-) \quad \text{на } C_+; \\ \frac{dx}{dt} &= F_-(J_+, J_-) \quad \text{на } C_-. \end{aligned} \quad (13.19)$$

Функции F_+ и F_- зависят как от граничных, так и от начальных условий. Рассмотрим, например, волны разрежения [рис. 13.1 (2)]. Предположим, что поршень движется ускоренно от состояния покоя при $t = 0$ до некоторого момента времени $t = t_1$, а затем, при $t > t_1$, его скорость остается постоянной.

Ход характеристик показан на рис. 13.2. В начальный момент времени характеристики C_- расположены в области, где газ находится в состоянии покоя (правее точки 0). Функция $J_-(x, 0)$ имеет одно и то же значение для всех $x > 0$ и, кроме того, остается постоянной вдоль любой характеристики C_- , поэтому J_- сводится к постоянной в плоскости x, t . Но тогда вдоль характеристики C_+ оба инварианта J_+ и J_- постоянны, следовательно, уравнение (13.19) можно сразу проинтегрировать, и мы получим для характеристики C_+ уравнение прямой линии

$$x = F_+(J_+, J_-)t + \varphi(J_+) \quad \text{на } C_+. \quad (13.20)$$

Обсудим некоторые следствия этого важного результата. Сравнивая уравнения (13.20) и (13.11), мы видим, что

$$x = [v + c(v)]t + \phi(v) \quad (C_+), \quad (13.21)$$

где зависимость $c(v)$ возникает от инвариантности J_+ вдоль C_+ . Соотношение (13.21) можно еще записать иначе:

$$v = f\{x - [v + c(v)]t\} \quad (13.22)$$

или

$$c = g\{x - [v + c(v)]t\}. \quad (13.23)$$

Конкретная форма функций f и g снова зависит от начальных и граничных условий. Здесь наблюдается некоторая аналогия с плоской волной $f_1(x - ct)$ в (13.7). Однако теперь точки, отвечающие разным скоростям v , перемещаются с различными скоростями, следовательно, профиль волны изменяется во времени.

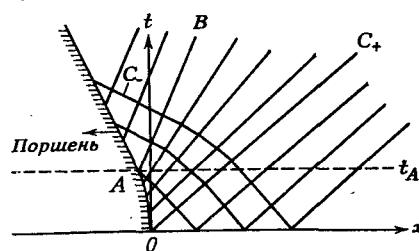


Рис. 13.2. Характеристики волны разрежения.

Волны конечной амплитуды, определяемые уравнениями (13.21) — (13.23), называются *простыми волнами* [100, 198] — это волны, совместимые с состоянием однородного равновесия.

Так как инвариант J_- постоянен для всех x и t , для идеального газа из формулы (13.18) получаем соотношение

$$J_- = v - \frac{2}{\gamma - 1} c = - \frac{2}{\gamma - 1} c_e, \quad (13.24)$$

где c_e — скорость звука в покоящейся жидкости. Отсюда

$$v = \frac{2}{\gamma - 1} (c_e - c), \quad c = c_e + \frac{\gamma - 1}{2} v. \quad (13.25)$$

На поршне $v = U < 0$, следовательно, в соответствии с (13.16) и (13.25) $c < c_e$, $\rho < \rho_e$ и $p < p_e$. Эти неравенства верны не только для идеальных газов. Рассмотрим функцию

$$\Psi(p) = \int \frac{dp}{\rho c}. \quad (13.26)$$

Учитывая во втором равенстве (13.14) тот факт, что J_- — постоянная величина, мы получим для волны разрежения ($\partial v / \partial x > 0$):

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{1}{\rho c} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{c}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{2}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial c^2} \right)_s \frac{\partial c}{\partial x} > 0. \quad (13.27)$$

Установленные выше неравенства можно непосредственно получить из (13.27) при предположении, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c^2} \right)_s > 0, \quad (13.28)$$

или, учитывая определение (13.6) для c^2 ,

$$\left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial p^2}\right)_s < 0. \quad (13.29)$$

Будем считать это условие выполненным. Для идеального газа оно выполняется тождественно. Условие (13.29) аналогично, но не эквивалентно неравенству

$$(\partial^2 v / \partial p^2)_s > 0,$$

которое использовали Ландау и Лифшиц в теории слабых разрывов [100].

Очевидно, что для волн сжатия ($\partial v / \partial x < 0$) можно получить те же неравенства, но только знак в (13.27) будет противоположным:

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial x} &< 0; \quad \frac{\partial p}{\partial x} < 0; \\ \frac{\partial \rho}{\partial x} &< 0; \quad \frac{\partial c}{\partial x} < 0. \end{aligned} \quad (13.30)$$

Возвращаясь к идеальным газам и используя соотношения

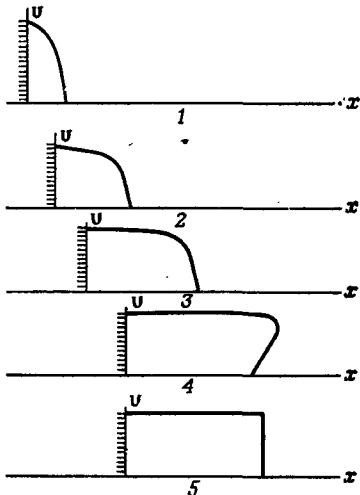
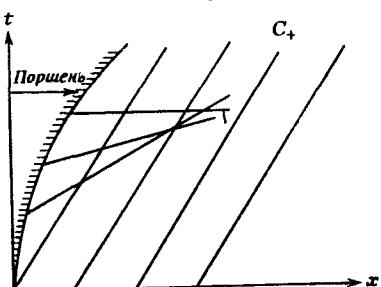


Рис. 13.3. Характеристики C_+ для волны сжатия.

Рис. 13.4. Изменение профиля скоростей в простой волне сжатия. Формирование ударной волны.

(13.11) и (13.25), мы получим для характеристик C_+ , начинающихся на поршне, уравнение

$$\frac{dx}{dt} = c + v = c_e + \frac{\gamma + 1}{2} v = c_e - \frac{\gamma + 1}{2} |U| (C_+). \quad (13.31)$$

Таким образом, области $0 < t < t_A$ (см. рис. 13.2) характеристики C_+ образуют семейство расходящихся прямых линий. Для волн сжатия мы таким же путем найдем семейство сходящихся прямых линий (рис. 13.3).

Очень важно отметить, что у простых волн сжатия характеристики пересекаются. Каждая характеристика отвечает вполне определенной скорости v , вследствие этого гидродинамическая скорость

не является теперь однозначной функцией: мы имеем дело с формированием ударных волн. Процесс формирования ударной волны показан на рис. 13.4. Время, за которое ударная волна успевает сформироваться, имеет порядок величины

$$\tau = \frac{c}{a}, \quad (13.32)$$

где a — ускорение поршня [100], при малых ускорениях это время может быть сколь угодно большим. В заключение отметим, что все эти результаты верны не только для идеальных газов.

13.4. Малые возмущения бегущих волн

Флуктуациям давления ($\tilde{\omega}$) и скорости (u) соответствуют, согласно (13.14), флуктуации инвариантов Римана

$$\delta J_{\pm} = u \pm \frac{1}{\rho c} \tilde{\omega}. \quad (13.33)$$

Здесь мы пренебрегли членами высшего порядка по флуктуациям. Флуктуации δJ_+ распространяются, следовательно, вдоль характеристик C_+ , а флуктуации δJ_- — вдоль характеристик C_- . Действительно, в качестве субстанциональных производных, действующих на δJ_{\pm} , можно принять операторы

$$d = \partial_t + (v \pm c) \frac{\partial}{\partial x}, \quad (13.34)$$

которые использовались в соотношениях (13.12) и (13.13). Возмущения v и c соответствуют вкладам второго порядка по флуктуациям.

Удобно изучить отдельно эффекты возмущения каждого инварианта. Сначала предположим, что

$$\delta J_- = 0. \quad (13.35)$$

Такой случай возможен, когда в области однородного равновесия нет никаких возмущений. Если это так, то уравнение (13.35) выполняется в начальный момент времени, а затем невозмущенное значение $J_-(x, t)$ распространяется вдоль характеристик C_- , что и приводит к выполнению (13.35) уже во всей рассматриваемой области переменных (x, t) . Из (13.33) и (13.35) получаем всюду для возмущений δJ_+

$$\tilde{\omega} = \rho c u. \quad (13.36)$$

Далее, используя определение (13.6) для c , имеем

$$\delta \rho = \frac{\rho}{c} \dot{u}, \quad (13.37)$$

а для соответствующего (т. е. изоэнтропийного) возмущения температуры θ^*) получаем следующее выражение:

$$\theta = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \bar{w} = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \bar{w} = \frac{\alpha T c}{c_p} u. \quad (13.38)$$

Таким образом, остается лишь одна независимая флюктуирующая переменная, в качестве которой можно выбрать u .

Для противоположного случая, когда

$$\delta J_+ = 0, \quad (13.39)$$

путем аналогичных рассуждений получим

$$\bar{w} = -\rho c u, \quad \delta \rho = -\frac{\rho}{c} u; \quad \theta = -\frac{\alpha T c}{c_p} u. \quad (13.40)$$

Теперь можно перейти к изучению проблемы устойчивости.

13.5. Неустойчивость простой волны сжатия

Как правило, установить неустойчивость легче, чем устойчивость. Действительно, для доказательства неустойчивости достаточно определить хотя бы один тип возмущений, выводящий систему из прежнего состояния, тогда как для доказательства устойчивости необходимо исследовать все возможные возмущения. Именно поэтому так разителен контраст между проблемой неустойчивости волн сжатия, рассматриваемой в этом разделе, и проблемой устойчивости волн разрежения (разд. 13.6).

Применим наш критерий гидродинамической устойчивости (7.102) к волне сжатия, изображенной на рис. 13.1 (3). При невозмущенных граничных условиях (движение поршня предполагается известным) граничный член (7.103) исчезает. Исчезают и диссиаптивные члены в случае одномерного изоэнтропийного течения ($p_{ij} = 0$). Принимая в (7.101) $\tau^2 = 1$ и используя (13.36) и (13.37) вдоль характеристик C_+ , получим гидродинамический критерий устойчивости

$$P[\delta E_{kin}] = - \int_{x_p}^{\infty} u^2 \left[\frac{1}{2} \frac{\partial (\rho v + \rho c)}{\partial x} + \frac{\rho}{c} (v + c) \frac{\partial v}{\partial x} \right] dx < 0. \quad (13.41)$$

Учитывая неравенства (13.30), приходим к выводу, что неравенство (13.41) не выполняется в данном случае, поскольку x_p, v и c — положительные величины. Таким образом, *простые волны сжатия неустойчивы*.

*) Из (2.31) следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{v T_a}{c_p},$$

Каков физический смысл такой неустойчивости? Невозмущенное движение имеет время жизни (13.32), связанное с формированием ударной волны. В данном случае время жизни, по-видимому, еще меньше из-за неустойчивости самого потока. Такая неустойчивость может возникнуть в любой точке и в любой момент времени как результат флуктуации. Вследствие этого первичная простая волна сменится неким вторичным профилем.

К сожалению, в этом направлении не проводится экспериментов. Является ли сокращение времени жизни реально существующим или оно появляется лишь как следствие слишком больших упрощений при замене реального потока изоэнтропийным одномерным течением — этот вопрос, как и вопрос о роли диссипации (термической и вязкой) в рассматриваемой проблеме устойчивости остается открытым *).

Здесь мы столкнулись с примером *временной макроскопической эволюции*, неустойчивой по отношению к малым флуктуациям. Мы не встречались с подобной ситуацией в тепловых задачах (разд. 7.2). Действительно, для тепловых задач условия устойчивости выполнены, и макроскопическое поведение, описываемое зависящим от времени уравнением Фурье, устойчиво. Подчеркнем также, что волны сжатия неустойчивы только при конечной амплитуде. Это еще раз показывает, что необходим конечный сдвиг от равновесного состояния, чтобы реализовать неустойчивость на термодинамической ветви (см. разд. 11.5),

13.6. Устойчивость простых волн разрежения

В этом разделе исследуется проблема устойчивости волн разрежения, изображенных на рис. 13.1 (2). Как и в предыдущем примере, граничные условия считаем неподверженными возмущениям. Для изоэнтропийного одномерного течения имеем ($\mu = h - Ts$)

$$s_{,j} = 0, \quad \text{т. е. } (\mu T^{-1})_{,j} = (h T^{-1})_{,j}; \quad (13.42)$$

для малых изоэнтропийных возмущений, которые мы рассматриваем,

$$\delta_s = 0, \quad \text{т. е. } \delta(\mu T^{-1}) = \delta(h T^{-1}). \quad (13.43)$$

В соответствии с этим все диссипативные эффекты исчезают, в частности из уравнений баланса (7.56) и (7.57) исчезает производство избыточной энтропии $\sum_a \delta J_a \delta X_a$.

*.) Работа, учитывающая диссипативные эффекты, приведена в [113]. — Прим. ред.

Таким образом, критерий устойчивости для этой задачи имеет вид

$$\begin{aligned} P[\delta Z] = \int_{x_p}^{+\infty} & \left\{ - \left[u\delta(\rho e) + u\tilde{\omega} + \frac{1}{2}\rho v u^2 \right] \frac{\partial T^{-1}}{\partial x} + \right. \\ & + u\delta\rho \frac{\partial}{\partial x}(hT^{-1}) - [\tilde{\omega}\delta T^{-1} - \rho T^{-1}u^2 - vT^{-1}u\delta\rho] \frac{\partial v}{\partial x} + \\ & \left. + \frac{1}{2}T^{-1}u^2 \frac{\partial}{\partial x}(\rho v) + \left[\delta(\rho e) \frac{\partial}{\partial x}\delta T^{-1} - \delta\rho \frac{\partial}{\partial x}\delta(hT^{-1}) \right] v \right\} dx \geq 0. \end{aligned} \quad (13.44)$$

С помощью условий (13.42) и (13.43) можно выразить изменения ρ , ρ , T , e и h (градиенты или возмущения) через одну из этих величин, например через давление ρ . Соответствующие преобразования подынтегрального выражения в (13.44) для удобства изложения даны в следующем разделе. После этих преобразований подынтегральное выражение принимает вид

$$\begin{aligned} \sigma = & \frac{v}{2\rho^2 c^2 T} \left(\frac{3a}{c_p} + \frac{1}{c^2} \right) \frac{\partial p}{\partial x} \tilde{\omega}^2 + \frac{1}{2\rho c^2 T} \left(\frac{\partial v}{\partial x} - 2 \frac{v}{c} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \tilde{\omega}^2 + \\ & + \frac{1}{\rho T} \left(\frac{a}{c_p} + \frac{1}{c^2} \right) \frac{\partial p}{\partial x} u\tilde{\omega} + \frac{1}{\rho T} \left(\frac{a}{c_p} \tilde{\omega}^2 + \frac{3}{2} \rho^2 u^2 + \frac{\rho v}{c^2} u\tilde{\omega} \right) \frac{\partial v}{\partial x} + \\ & + \frac{v}{2T} \left(\frac{a}{c_p} + \frac{1}{c^2} \right) \frac{\partial p}{\partial x} u^2. \end{aligned} \quad (13.45)$$

Используем теперь соотношения (13.36) и (13.40) между возмущениями u и $\tilde{\omega}$. После исключения $\tilde{\omega}$ равенство (13.45) записывается как

$$\begin{aligned} \sigma = & \frac{u^2}{T} \left\{ \left[\frac{a}{c_p} (2v \pm c) + \frac{1}{c^2} (v \pm c) \right] \frac{\partial p}{\partial x} + \right. \\ & \left. + \left(2 + \frac{ac^2}{c_p} \pm \frac{v}{c} \right) \rho \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\rho v}{c} \frac{\partial c}{\partial x} \right\} (C_{\pm}). \end{aligned} \quad (13.46)$$

Связь между оставшимися тремя градиентами дается уравнением состояния. Для идеальных газов с постоянной γ из уравнения (13.24) имеем

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{2}{\gamma - 1} \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (13.47)$$

и выражение (13.46) принимает следующий вид ($\alpha = T^{-1}$):

$$\begin{aligned} \sigma = & \frac{cu^2}{c_p T^2} \left\{ \frac{2\gamma - 1}{\gamma - 1} \frac{v}{c} \pm \frac{\gamma}{\gamma - 1} \right\} \frac{\partial p}{\partial x} + \\ & + \frac{\rho u^2}{T} \left\{ 2 \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} + \frac{v}{c} \left(\pm \frac{2}{\gamma - 1} - 1 \right) \right\} \frac{\partial c}{\partial x} (C_{\pm}). \end{aligned} \quad (13.48)$$

Из соотношения

$$\rho \sim c^{2\gamma/(\gamma-1)}, \quad (13.49)$$

которое является следствием уравнений (13.16) и (13.17), получим также

$$\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (13.50)$$

Исключив градиент давления из подынтегрального выражения (13.48), можно записать условие устойчивости (13.44) в виде двух неравенств:

$$P_+ [\delta Z] = \int_{x_p}^{+\infty} \frac{\rho u^2}{(\gamma-1)T} \left[(3\gamma + 1) \frac{v}{c} + 4\gamma + 2 \right] \frac{\partial c}{\partial x} dx \geq 0, \quad (13.51)$$

$$P_- [\delta Z] = \int_{x_p}^{+\infty} \frac{\rho u^2}{(\gamma-1)T} \left[3(\gamma-1) \frac{v}{c} + 2 \right] \frac{\partial c}{\partial x} dx \geq 0 \quad (13.52)$$

($t > t_0$) на C_- .

Теперь вспомним, что для волн разрежения [см. рис. 13.1 (2) и соотношение (13.27)]

$$x_p < 0, \quad v < 0; \quad \frac{\partial c}{\partial x} > 0. \quad (13.53)$$

Кроме того, скорость звука должна оставаться положительной вблизи поршня. Тогда в соответствии со вторым соотношением (13.25) имеем неравенство

$$(c)_{x_p} = c_e - \frac{\gamma-1}{2} |U| > 0, \quad \text{т. е. } |U| < \frac{2}{\gamma-1} c_e = U_{\max}. \quad (13.54)$$

Если поршень движется со скоростью, большей чем U_{\max} , жидкость уже не будет успевать перемещаться за ним, и применение гидродинамики вряд ли будет справедливым.

Чтобы наш основной принцип локального равновесия был выполнен, необходимо предположить, что скорость движения поршня всегда меньше локальной скорости звука, т. е. что в каждой точке

$$|v| < c. \quad (13.55)$$

В этом случае течение всюду дозвуковое. Кроме того, примем, что

$$\gamma \leq \frac{5}{3}; \quad (13.56)$$

верхний предел достигается у одноатомных газов. С помощью формул (13.53), (13.55) и (13.56) можно легко убедиться в том, что оба условия (13.51) и (13.52) выполнены.

Таким образом, простая волна разрежения в дозвуковой области представляет собой устойчивый временной процесс. Этот вывод не исключает, однако, появления различных видов неустойчивости, которые возникают при аномальных термодинамических свойствах, ведущих к изменению знака либо в (13.28) и (13.29).

(возможность ударного разрежения [86, 198]), либо в (13.56) (идеальные газы, например, с $\gamma = 3$ [101]). Неустойчивость возможна и в сверхзвуковой области. Но эти вопросы в данной книге не рассматриваются.

13.7. Преобразование $P[\delta Z]$

Здесь мы приведем основные выкладки, путем которых можно перейти от подынтегрального выражения (13.44) к соответствующей упрощенной форме (13.45). Предполагается, что граничные условия не возмущены.

Прежде всего нам понадобится, кроме выражений (13.3) и (13.38), соотношения для изоэнтропийного процесса (разд. 2.24):

$$\delta(\rho e) - h \delta \rho = \rho (\delta e + \rho \delta v) = \rho T \delta s = 0, \quad (13.57)$$

$$\delta h = \left(\frac{\partial h}{\partial \rho} \right)_s \tilde{\omega} = \frac{1}{\rho} \tilde{\omega}. \quad (13.58)$$

Такие же соотношения можно записать и для соответствующих градиентов. В результате получим

$$\frac{\partial h}{\partial x} \delta \rho \delta T^{-1} = \frac{-a}{\rho^2 c^2 c_p T} \frac{\partial \rho}{\partial x} \tilde{\omega}^2 = \frac{\partial T^{-1}}{\partial x} \delta h \delta \rho. \quad (13.59)$$

С другой стороны,

$$-\frac{v}{T} \frac{\partial \delta h}{\partial x} \delta \rho = \frac{-v}{T c^2} \tilde{\omega} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\tilde{\omega}}{\rho} \right) = \frac{v}{\rho^2 T c^2} \frac{\partial \rho}{\partial x} \tilde{\omega}^2 - \frac{v}{2\rho T c^2} \frac{\partial \tilde{\omega}^2}{\partial x}. \quad (13.60)$$

Последний член в (13.60) дифференцируем по частям и пренебрегаем дивергенцией, поскольку она исчезает при интегрировании. В итоге имеем уравнение

$$-\frac{v}{T} \frac{\partial \delta h}{\partial x} \delta \rho = \frac{v}{\rho^2 T c^4} \frac{\partial \rho}{\partial x} \tilde{\omega}^2 + \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{v}{2\rho T c^2} \right) \right] \tilde{\omega}^2. \quad (13.61)$$

Преобразовывая последний член и производя перегруппировку слагаемых, окончательно получаем

$$-\frac{v}{T} \frac{\partial \delta h}{\partial x} \delta \rho = \frac{v}{2\rho^2 T c^2} \left[\frac{1}{c^2} - \frac{a}{c_p} \right] \frac{\partial \rho}{\partial x} \tilde{\omega}^2 + \frac{1}{2\rho T c^2} \left[\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{v}{c^2} \frac{\partial c^2}{\partial x} \right] \tilde{\omega}^2. \quad (13.62)$$

Теперь выражение в последней скобке из (13.44) запишем в следующем виде:

$$v \left\{ [\delta(\rho e) - h \delta \rho] \frac{\partial}{\partial x} (\delta T^{-1}) - \frac{\partial h}{\partial x} \delta \rho \delta T^{-1} - \frac{\partial T^{-1}}{\partial x} \delta \rho \delta h - T^{-1} \frac{\partial \delta h}{\partial x} \delta \rho \right\}$$

и подставим в него формулы (13.57), (13.59) и (13.62), тогда

$$\left[\frac{v}{\rho^2 T c^2} \left(\frac{3}{2} \frac{a}{c_p} + \frac{1}{2c^2} \right) \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{1}{\rho T c^2} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{v}{c} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \right] \tilde{\omega}^2. \quad (13.63)$$

Оставшиеся члены в правой части (13.44) могут быть преобразованы аналогично. Запишем только результаты этих преобразований:

$$\begin{aligned} - \left[u\delta(\rho e) + u\bar{\omega} + \frac{1}{2}\rho vu^2 \right] \frac{\partial T^{-1}}{\partial x} + u \delta\rho \frac{\partial}{\partial x} (\dot{h}T^{-1}) = \\ = \frac{1}{T^2} \left[\rho u \delta h + \frac{1}{2} \rho vu^2 \right] \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{u}{\rho T c^2} \frac{\partial p}{\partial x} \bar{\omega} = \\ = \frac{1}{\rho T} \left[\frac{a}{c_p} + \frac{1}{c^2} \right] \frac{\partial p}{\partial x} u\bar{\omega} + \frac{av}{2c_p T} \frac{\partial p}{\partial x} u^2 \quad (13.64) \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} - [\bar{\omega} \delta T^{-1} - \rho T^{-1} u^2 - v T^{-1} u \delta\rho] \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{1}{2} u^2 T^{-1} \frac{\partial}{\partial x} (\rho v) = \\ = \left[\frac{a}{\rho c_p} \bar{\omega}^2 + \frac{3}{2} \rho u^2 + \frac{v}{c^2} u\bar{\omega} \right] \frac{1}{T} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{u^2 v}{c^2 T} \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (13.65) \end{aligned}$$

Если подставить выражения (13.63), (13.64) и (13.65) в (13.44), мы снова получим (13.45).

На этом мы заканчиваем обсуждение устойчивости волн конечной амплитуды. Хочется с удовлетворением отметить, что несмотря на нелинейность рассматриваемого явления, удалось получить столь простые результаты.

ЧАСТЬ III.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

ГЛАВА

14

ВРЕМЕННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

14.1. Введение

В гл. 11—13 теория устойчивости применялась к некоторым типичным гидродинамическим задачам. В гл. 14—16 будет рассмотрено применение теории устойчивости к химическим системам, далеким от равновесия.

Нашей основной целью при этом будет вывод условий, при которых в системе под влиянием диссипации появляется временная или пространственная упорядоченность. Ситуация здесь сходна с возникновением конвекции (гл. 11) или с переходом от ламинарного к турбулентному течению (гл. 12). И здесь мы должны определить критическую величину внешних воздействий (разд. 3.4), соответствующую пределу устойчивости термодинамической ветви. Только за этим пределом от системы можно ожидать поведения, существенно отличного от того, которое мы получаем путем простой экстраполяции ее свойств вблизи равновесия.

К сожалению, многообразие нелинейных химических механизмов столь велико, что какое бы то ни было единое описание их с этой точки зрения представляется невозможным. Единственными, общими для всех механизмов критериями служат условие устойчивости (7.40) и условие возникновения осцилляций (9.57).

В данной главе мы рассмотрим химические колебания в однородной среде, которые интенсивно изучались *). Уравнения сохранения, как и уравнения для возмущений, являются автономными системами обыкновенных дифференциальных уравнений, содержащими в качестве независимой переменной только время. Сначала будут исследованы колебания на *термодинамической ветви* (разд. 11.5), которые описываются моделью Лотка — Вольтерра [115, 193]. Затем будут рассмотрены колебания на нетермодинамической ветви и обсуждено различие в поведении системы по сравнению с первым случаем. Здесь характерно появление нового типа химических колебаний, так называемых «предельных циклов»,

*) См. Франк-Каменецкий Д. А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике, изд-во «Наука», М., 1968; Шемякин Ф. М., Физико-химические периодические процессы, ГИТЛ, М.-Л., 1938. — Прим. ред.

впервые введенных Пуанкаре в работах по проблеме трех тел [139]. Очень вероятно, что эти процессы имеют прямое отношение к «химическим часам» — типичному примеру «временного упорядочения», порождаемого диссипацией.

14.2. Термодинамический критерий возникновения химических колебаний

Согласно (9.56) и (9.57), поведение диссипативной системы вблизи стационарного состояния подчиняется следующим двум неравенствам:

$$\omega_r^2 \delta_m^2 S = \omega_r \delta_m P \leq 0 \quad (14.1)$$

и

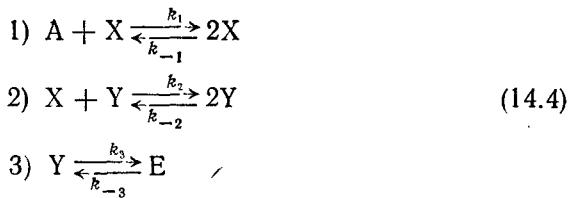
$$\omega_i^2 \delta_m^2 S = \omega_i \delta_m \Pi \leq 0. \quad (14.2)$$

Неравенства (14.1) и (14.2) записаны для действительной и минимой частей каждой нормальной моды соответственно. Они определяют характерные черты временного поведения нормальной моды: знак $\delta_m \Pi$ определяет направление вращения около стационарного состояния, тогда как $\delta_m P$ выявляет устойчивость стационарного состояния. Для апериодических систем ($\omega_i = 0$)

$$\delta_m \Pi = 0. \quad (14.3)$$

И наоборот, если выполнено равенство (14.3), то система апериодическая. В разд. 11.7 это условие было использовано для доказательства принципа смены устойчивости в проблеме Бенара.

В этом и в последующих разделах мы изучим условия, при которых нарушаются или условие апериодического поведения (14.3), или условие устойчивости $\delta_m P > 0$. Рассмотрим последовательность реакций



Концентрации начального продукта А и конечного продукта Е поддерживаются постоянными во времени, так что имеются лишь две независимые переменные X и Y; как и в (3.45), здесь k — кинетические константы.

Термодинамическое состояние системы характеризуется полным сродством *)

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_3 = \mathcal{R} T \ln \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} k_{-3}} \frac{A}{E} \right), \quad (14.5)$$

*) В этой главе газовая постоянная обозначена \mathcal{R} .

которое соответствует результирующей реакции



(Здесь \mathcal{A} [см. (8.11)] — химическое сродство; A , X , Y и E — химические компоненты и их концентрации.) В равновесии имеем [см. (13.45)]

$$\left(\frac{A}{E}\right)_{\text{eq}} = \frac{k_{-1}k_{-2}k_{-3}}{k_1k_2k_3}, \quad X_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} A, \quad Y_{\text{eq}} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}k_{-2}} A. \quad (14.7)$$

Временное поведение системы вблизи неравновесного стационарного состояния ($\mathcal{A} \neq 0$) удобнее всего изучить в двух предельных случаях [(3.47) и (3.51)], а именно, когда \mathcal{A} мало ($|\mathcal{A}| \ll \mathcal{R}T$) или очень велико ($|\mathcal{A}| \rightarrow \infty$). Прежде всего мы рассмотрим эти случаи.

а) *Стационарное состояние, близкое к равновесию.* Если отношение A/E мало отличается от равновесного значения (14.7), можно получить, как и в разд. 3.5, линейную зависимость между химическим сродством и скоростями реакций. Обозначая индексом «0» величины, относящиеся к равновесному состоянию, получим

$$\omega_{01} = k_1 AX_{\text{eq}} \frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{R}T}, \quad \omega_{02} = k_2 X_{\text{eq}} Y_{\text{eq}} \frac{\mathcal{A}_2}{\mathcal{R}T}, \quad \omega_{03} = k_3 Y_{\text{eq}} \frac{\mathcal{A}_3}{\mathcal{R}T}. \quad (14.8)$$

Условие устойчивости (9.25) принимает вид

$$P[\delta S] = \delta P = k_1 AX_{\text{eq}} (\delta \mathcal{A}_1)^2 + k_2 X_{\text{eq}} Y_{\text{eq}} (\delta \mathcal{A}_2)^2 + k_3 Y_{\text{eq}} (\delta \mathcal{A}_3)^2 \geq 0. \quad (14.9)$$

В соответствии с нашими общими выводами, производство избыточной энтропии положительно. Таким образом, термодинамическая ветвь устойчива. Кроме того, невозможны никакие колебания, поскольку условие (14.3) выполнено для каждой нормальной моды. Вследствие этого произвольная флуктуация затухает апериодически и система возвращается к стационарному состоянию.

б) *Стационарное состояние, далекое от равновесия.* Если в схеме (14.4) обратными реакциями можно пренебречь ($k_{-i} = 0$, $i = 1, 2, 3$), полное сродство (14.5) [см. (3.51)] стремится к бесконечности. Этому случаю соответствуют следующие кинетические уравнения:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 AX - k_2 XY, \quad (14.10)$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2 XY - k_3 Y; \quad (14.11)$$

они дают единственное неисчезающее стационарное решение

$$X_0 = \frac{k_3}{k_2}, \quad Y_0 = \frac{k_1}{k_2} A. \quad (14.12)$$

Эта схема совпадает с моделью, впервые введенной Лотка [115] и Вольтерра [193] для описания взаимоотношения хищник — жертва. Системы, подобные (14.10) и (14.11), мы будем называть моделями Лотка — Вольтерра. Недавно они нашли применение в таких фундаментальных биологических проблемах, как проблема биологических часов [12, 13] и временные свойства нейронных сетей [33].

Начнем изучение устойчивости решения (14.12) с анализа нормальных мод. В окрестности этого решения $X(t)$ и $Y(t)$ можно записать в виде

$$X(t) = X_0 + xe^{\omega t}, \quad Y(t) = Y_0 + ye^{\omega t} \quad (14.13)$$

при условии, что

$$\left| \frac{x}{X_0} \right| \ll 1 \quad \text{и} \quad \left| \frac{y}{Y_0} \right| \ll 1. \quad (14.14)$$

Подставив (14.13) в уравнения (14.10) и (14.11) и пренебрегая членами высших порядков по возмущениям, получим систему линеаризованных уравнений

$$\omega \delta X + k_3 \delta Y = 0, \quad (14.15)$$

$$-k_1 A \delta X + \omega \delta Y = 0. \quad (14.16)$$

Дисперсионное уравнение

$$\omega^2 + k_1 k_3 A = 0, \quad (14.17)$$

получающееся из этой системы, показывает, что малые флуктуации около стационарного состояния (14.12) являются теперь периодическими с частотой

$$\omega_i = \pm (k_1 k_3 A)^{1/2}, \quad \omega_r = 0. \quad (14.18)$$

В соответствии с термодинамическим критерием устойчивости (9.25) $\delta_X P$ в окрестности стационарного состояния обращается в нуль тождественно. Действительно, из уравнений (14.10) и (14.11) следует, что

$$\delta_X P = \left(k_2 \frac{Y_0}{X_0} - k_1 \frac{A}{X_0} \right) (\delta X)^2 + \left(\frac{k_3}{Y_0} - k_2 \frac{X_0}{Y_0} \right) (\delta Y)^2 = 0. \quad (14.19)$$

Теперь, используя соотношения (9.25), (9.27) и (7.40), получим

$$d_t \delta^2 S = P [\delta S] = 0.$$

Таким образом, $\delta^2 S$ является в этом случае интегралом движения для произвольного возмущения. Мы сталкиваемся с *неасимптотическим*, или *слабым*, критерием устойчивости Ляпунова (гл. 6), который уже встречался в разд. 11.12 при изучении устойчивости вертикального столба жидкости.

Аналогично из (14.1) и второго равенства (14.18) можно получить для каждой нормальной моды выражение

$$\delta_m P = d_t \delta_m^2 S = 0. \quad (14.20)$$

Следовательно, $\delta_m^2 S$ также является интегралом движения (при данной нормальной моде). Таким образом, обе квадратичные формы $\delta^2 S$ и $\delta_m^2 S$ не возрастают и не убывают вдоль возмущенного движения (разд. 14.3). Тем не менее, поскольку исчезает только действительная часть ω_r частоты ω [см. (14.18)], возмущенное состояние не может быть интерпретировано как другое стационарное состояние, близкое к (14.12). Действительно, согласно (14.18), частота ω_1 никогда не исчезает. К этому заключению можно

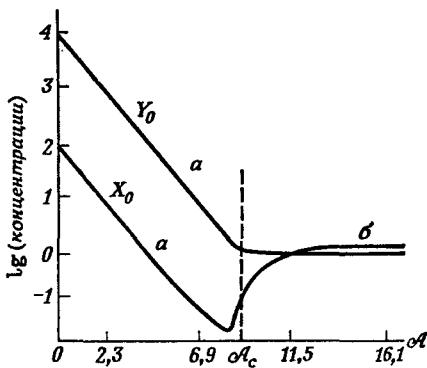


Рис. 14.1. Зависимость стационарной концентрации от полного химического сродаства для схемы (14.4).

a — область монотонного поведения; *b* — область осцилирующего поведения.

прийти и из непосредственного рассмотрения величины $\delta_m \Pi$. Для каждой нормальной моды отдельно имеем

$$\delta_m \Pi = ik_2 (\delta X^* \delta Y - \delta X \delta Y^*), \quad (14.21)$$

откуда следует, что

$$\omega_i \delta_m \Pi = -2k_2 \left[k_3 (\delta Y_r)^2 + \frac{\omega_1^2}{k_3} (\delta X_r)^2 \right] \leqslant 0 \quad (14.22)$$

является отрицательной величиной, как это и должно быть в соответствии с (14.2). Ясно, кроме того, что ω_1 никогда не может обратиться в нуль.

Теперь изучим поведение системы при промежуточных между двумя первыми случаями значениях сродаства ($1 \ll |\mathcal{A}|/\mathcal{R}T \ll \infty$). Из нашего рассмотрения предельных случаев очевидно, что предельная точка, в которой $\delta_m \Pi$ становится отличной от нуля, лежит в этой области. Для простоты примем кинетические константы прямых реакций равными единице, а константы обратных реакций будем считать равными k . Тогда легко показать, что решение, не

зависящее от времени, удовлетворяет следующим уравнениям:

$$a) X_0 = 1 + kY_0 - \frac{kRA}{Y_0}, \quad (14.23)$$

$$b) k^3 Y_0^4 + (1 - kA + 2k^2) Y_0^3 + (k - A - kRA - 2k^3 RA) Y_0^2 + \\ + (kRA^2 - 2k^2 RA) Y_0 + k^3 R^2 A^2 = 0. \quad (14.24)$$

Мы ввели здесь параметр

$$R = \frac{E}{A}, \quad (14.25)$$

являющийся мерой отклонения системы от равновесия. На рис. 14.1 стационарные решения X и Y , соответствующие термодинамической ветви, изображены как функции полного химического сродства \mathcal{A} при численных значениях

$$k = 10^{-2} \text{ и } A = 1. \quad (14.26)$$

Дисперсионное уравнение для ω имеет вид

$$\omega^2 + (Y_0 - X_0 + 2kX_0 + 2kY_0)\omega + X_0 + 2kX_0 - \\ - 1 - 2kX_0^2 - 2kY_0 + Y_0 + 4k^2 X_0 Y_0 = 0. \quad (14.27)$$

Во всей области изменения полного химического сродства выполняется неравенство

$$\omega_r < 0. \quad (14.82)$$

Это значит, что термодинамическая ветвь устойчива и флюктуации должны затухать. Однако при $\mathcal{A} > 9,2\mathcal{R}T$ частота ω будет комплексной и затухание становится немонотонным во времени. Условие аperiодичности (14.3) впервые нарушается в точке $9,2\mathcal{R}T$ (подробно этот вопрос рассмотрен в статье [107]).

14.3. Незатухающие колебания типа Лотка — Вольтерра

Как было показано выше, при $\mathcal{A} \rightarrow \infty$ схема реакций превращается в схему Лотка — Вольтерра, являющуюся моделью незатухающих колебаний в химических системах. Благодаря простоте и замечательным свойствам этой модели посвящены многие работы [22, 33, 34, 122, 128, 194]. Мы кратко рассмотрим здесь некоторые характерные свойства модели.

Основная особенность модели Лотка — Вольтерра состоит в том, что возмущения, отстоящие от стационарного состояния (14.2) на *конечное* расстояние, также являются периодическими. На фазовой плоскости X , Y стационарное состояние окружено бесконечным множеством замкнутых кривых, непрерывно переходящих друг в друга. В этом нетрудно убедиться, если исключить время из параметрических уравнений (14.10) и (14.11). Тогда по-

лучим уравнение для траектории на плоскости X, Y

$$\frac{dY}{dX} = -\frac{Y(X-1)}{X(Y-1)} \quad (14.29)$$

$$(k_i = 1; i = 1, 2, 3; A = 1)$$

После его интегрирования имеем

$$X + Y - \ln X - \ln Y = K \quad (14.30)$$

или

$$X^{-1}e^X = CYe^{-Y}, \quad C = e^K, \quad (14.31)$$

где K — произвольная постоянная, определяемая начальными условиями. Трансцендентное уравнение (14.30) (см. статью Дэвиса [34]) определяет однопараметрическое семейство замкнутых кривых (каждому значению K соответствует одна кривая).

Из уравнений (14.10) — (14.11) получаем также, что

$$(X-1) \frac{dY}{dt} - (Y-1) \frac{dX}{dt} = (X-1)^2 Y + (Y-1)^2 X. \quad (14.32)$$

Если ввести полярные координаты ρ и α

$$X = 1 + \rho \cos \alpha, \quad Y = 1 + \rho \sin \alpha, \quad (14.33)$$

то

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 + \rho \cos \alpha) \sin^2 \alpha + (1 + \rho \sin \alpha) \cos^2 \alpha. \quad (14.34)$$

Из этого уравнения находим период вращения для одного цикла

$$T = \int_0^{2\pi} \frac{d\alpha}{(1 + \rho \cos \alpha) \sin^2 \alpha + (1 + \rho \sin \alpha) \cos^2 \alpha}. \quad (14.35)$$

Таким образом, в системах типа Лотка — Вольтерра имеется непрерывный спектр частот вращения по бесконечному множеству циклов, каждый из которых реализуется при подходящих начальных условиях (см. разд. 14.5 и 14.7). Каждый цикл является состоянием на границе устойчивости, т. е. таким состоянием, для которого даже малого возмущения достаточно для изменения движения системы — движения по новому циклу с *соответствующей частотой*. Иначе говоря, в системах типа Лотка — Вольтерра нет механизма, обеспечивающего распад флюктуаций, следовательно, нет и никакой средней орбиты, в окрестности которой могла бы находиться система. Эта ситуация иллюстрируется рис. 14.2 на плоскости X, Y.

Мы видим, что чем ближе к началу координат подходят точки кривой, тем дальше от него уходят противоположные им точки той же кривой. Малая флюктуация, возникшая, когда система находилась в окрестности начала координат, порождает огромное отклонение, когда система уходит вдоль кривой из окрестности начала

координат. По-видимому, одновременное измерение частот и амплитуд таких колебаний не может дать воспроизводимых результатов *). К этому вопросу мы еще вернемся в разд. 14.6.

Следует отметить, что средние концентрации имеют одно и то же значение, независимо от того, вдоль какой траектории они вы-

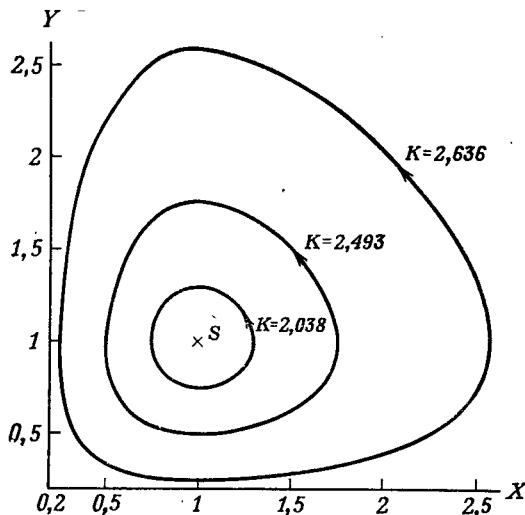


Рис. 14.2. Необратимые орбиты в плоскости X , Y для различных значений интеграла движения K ; S — стационарное состояние.

числяются. Чтобы убедиться в этом, запишем уравнение (14.10) в следующем виде ($k = 1$):

$$\frac{d \ln X}{dt} = A - Y; \quad (14.36)$$

проведем усреднение по произвольному циклу с периодом T

$$\frac{1}{T} \int_0^T \frac{d \ln X}{dt} dt = 0 = A - \frac{1}{T} \int_0^T Y dt. \quad (14.37)$$

Отсюда с учетом (14.12) при условии, что $k_i = 1$, имеем

$$(\bar{Y})_T = \frac{1}{T} \int_0^T Y(t) dt = A = Y_0$$

*.) В терминах теории устойчивости Ляпунова только орбиты, находящиеся в непосредственной близости к стационарному состоянию, следует считать устойчивыми, поскольку все они имеют одну и ту же универсальную частоту. Наоборот, если расстояние от стационарного состояния конечно, две соседние точки, принадлежащие различным циклам, стремятся удалиться друг от друга из-за разницы в периодах. Такое движение неустойчиво по Ляпунову, но в расширенном смысле *орбитальной устойчивости* оно является устойчивым [134].

и аналогично

$$(\bar{X})_T = 1 = X_0. \quad (14.38)$$

Таким образом, средние концентрации X и Y вдоль любого цикла равны значениям (14.12), соответствующим стационарному состоянию. Отсюда следует также, что среднее производство энтропии за период равно производству энтропии в стационарном состоянии. Чтобы убедиться в этом, вычислим средние значения величины

$$\sigma = AX \ln \frac{A}{X} + XY \ln \frac{X}{Y} + Y \ln \frac{Y}{E} = AX \ln A - Y \ln E + \\ + (XY - AX) \ln X + (Y - XY) \ln Y \quad (14.39)$$

в стационарном состоянии σ_0 и за период $(\bar{\sigma})_T$. Используя соотношение (14.38), получим из (14.10) и (14.11)*)

$$(\bar{\Delta\sigma})_T = (\bar{\sigma})_T - \sigma_0 = - \left\langle \frac{dX}{dt} \ln X + \frac{dY}{dt} \ln Y \right\rangle_T. \quad (14.40)$$

Проинтегрируем (14.40) по частям:

$$(\bar{\Delta\sigma})_T = - \left\langle \frac{d}{dt} (X \ln X + Y \ln Y) \right\rangle_T + \left\langle \frac{dX}{dt} + \frac{dY}{dt} \right\rangle_T = 0. \quad (14.41)$$

Обсудив свойства временных средних, остановимся на интегrale движения K (14.30), для которого имеет место уравнение

$$\frac{dK}{dt} = 0. \quad (14.42)$$

Введем теперь скорости ω_X и ω_Y [см. (14.10), (14.11), и (14.30)]:

$$\omega_X = \frac{d \ln X}{dt} = - \frac{\partial K}{\partial \ln Y}, \\ \omega_Y = \frac{d \ln Y}{dt} = \frac{\partial K}{\partial \ln X}. \quad (14.43)$$

Эти уравнения напоминают уравнения Гамильтона в классической динамике (см., например, [93—95]), а функция $K(X, Y)$ — интеграл движения, аналогичный энергии в механике; он играет роль гамильтонiana.

Существование такого инварианта, который удовлетворяет условиям существования

$$\frac{\partial^2 K}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial^2 K}{\partial Y \partial X}$$

или

$$\frac{\partial \omega_X}{\partial X} + \frac{\partial \omega_Y}{\partial Y} = 0, \quad (14.44)$$

*.) Чертка сверху и угловые скобки обозначают здесь один и тот же тип усреднения.

является одним из самых замечательных свойств модели Лотка — Вольтерра.

Согласно (14.19), $\delta^2 S$ также является интегралом движения. Это значит, что $\delta^2 S$ и K не могут быть функционально независимыми; иначе мы могли бы определить из двух уравнений значения X и Y , и движение стало бы невозможным. Вблизи стационарного состояния путем разложения (14.30) вплоть до членов второго порядка и с учетом (14.12) получим

$$K = \frac{x^2 + y^2}{2} = -\delta^2 S > 0. \quad (14.45)$$

Это соотношение дает простую термодинамическую интерпретацию K .

14.4. Химическая неустойчивость

Как было показано на примере модели Лотка — Вольтерра, предельная точка нейтральной устойчивости достигается при стремящемся к бесконечности значении полного химического сродства (14.18). Теперь изучим случай неустойчивости, когда производство избыточной энтропии сначала исчезает, а затем при конечной величине полного сродства меняет знак. В этом случае термодинамическая ветвь становится неустойчивой.

Как следует из общей теории (разд. 7.4), чтобы получить неустойчивость, необходимо иметь в механизме реакций по крайней мере одно аутокаталитическое звено. Мы рассмотрим следующую последовательность реакций:

- 1) $A \rightleftharpoons X$
 - 2) $2X + Y \rightleftharpoons 3X$
 - 3) $B + X \rightleftharpoons Y + D$
 - 4) $X \rightleftharpoons E$
- (14.46)

в которой A , B , D и E — начальные и конечные продукты соответственно, а X и Y — изменяющиеся переменные. Аутокаталитическое звено (2) является здесь тримолекулярной реакцией. Эта модель далека от реальной, но удобна для исследования благодаря своей простоте. В гл. 15 (разд. 15.6, 15.7 и 15.9) будут рассмотрены модели, описывающие некоторые известные биохимические реакции.

Суммарная реакция, соответствующая схеме (14.46), имеет вид



Фактически здесь имеются две различные реакции между начальными и конечными продуктами



и



В данном случае легко сформулировать условия равновесия [см. (3.45)]:

$$X_{\text{eq}} = \frac{k_1 A}{k_{-1}}, \quad Y_{\text{eq}} = \frac{k_{-2} k_1}{k_2 k_{-1}} A \quad (14.50)$$

и

$$\frac{E}{A} = \frac{k_1 k_4}{k_{-1} k_{-4}}, \quad \frac{D}{B} = \frac{k_2 k_3}{k_{-2} k_{-3}}. \quad (14.51)$$

Для упрощения предположим, что все «прямые» кинетические константы k_+ равны единице, а все «обратные» константы k_- равны k ; получим следующие кинетические уравнения:

$$\frac{dX}{dt} = A + X^2 Y - BX - X + k(YD + E - X - X^3), \quad (14.52)$$

$$\frac{dY}{dt} = BX - X^2 Y + k(X^3 - YD). \quad (14.53)$$

В стационарном состоянии

$$X_0 = \frac{A + kE}{1 + k}, \quad Y_0 = \frac{kX_0^2 + RD}{X_0^2 + kD} X_0, \quad (14.54)$$

где, как и в (14.25), введен параметр

$$R = \frac{B}{D}. \quad (14.55)$$

Из общей теории (гл. 7) мы знаем, что стадии (1) и (4) в схеме (14.46) не нарушают устойчивость или асимптотическую устойчивость. Поэтому можно принять для A и E значения, вытекающие из закона действующих масс (14.51), т. е. $A = k^2 E$. Соответствующее стационарное решение (14.54) имеет вид

$$X_0 = \frac{A}{k}, \quad Y_0 = \frac{A(A^2 + kRD)}{A^2 + k^3 D}. \quad (14.56)$$

Анализ линеаризованных около стационарного состояния уравнений для возмущений (14.54) или (14.56) приводит к следующему дисперсионному уравнению для нормальных мод:

$$\omega^2 + [X_0^2 + RD + 1 - 2X_0 Y_0 + k(3X_0^2 + D + 1)]\omega + \\ + X_0^2 + k(X_0^2 + D) = 0. \quad (14.57)$$

Очевидно, что точке перехода соответствует такое значение R , при котором коэффициент при ω в (14.57) обращается в нуль. За этим состоянием действительные части ω_1 корней ω_1 и ω_2 изменяют знаки и система становится *неустойчивой*. В предельном состоянии

$$\omega_1 + \omega_2 = 0, \quad (14.58)$$

Если использовать соотношение (14.56), условие для состояния нейтральной устойчивости можно записать в виде

$$R_c = \frac{k}{(A^2 - k^3 D)} \left\{ k^3 D + k^2 A + (1+k) \left[2A^2 + k^2 + \frac{A^2(A^2 + k^2)}{k^3 D} \right] \right\} \quad (14.59)$$

или через сродство (в единицах $\mathcal{R}T$)

$$\mathcal{A}_c = \ln \frac{1}{k^2 R_c}. \quad (14.60)$$

На рис. 14.3 показана зависимость \mathcal{A}_c от D для различных значений k и $A = 1$.

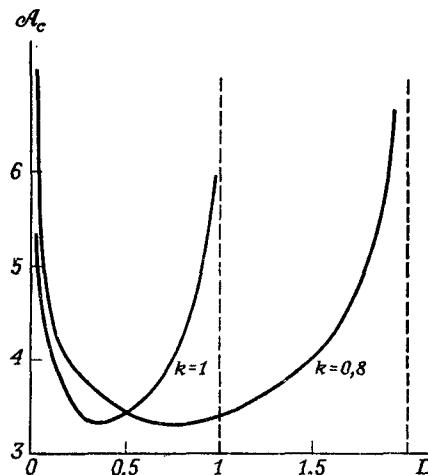


Рис. 14.3. Зависимость критического значения сродства от D .

Как следует из (14.59), $R_c > 0$ означает, что $0 < D < A^2/k^3$. При $D = 0$ или $D \rightarrow \infty$ значение R_c стремится к бесконечности, а при

$$D = D_M = \frac{1}{k^3(3A^2 + k^2)} \{ A^2 \sqrt{[2(A^2 + k^2)(2A^2 + k^2)] - A^2(A^2 + k^2)} \}$$

R_c достигает минимального значения. Если \mathcal{A} меньше \mathcal{A}_c , стационарные состояния лежат на термодинамической ветви, определяемой законом действующих масс.

Можно проверить, что в этом примере условие апериодичности (14.3) нарушается раньше условия устойчивости [ср. (14.1) и (14.2)]. Теорема о смене устойчивости более неприменима. Таким образом, этот случай аналогичен неустойчивости Рейнольдса (разд. 11.2) и не похож на неустойчивость Бенара (разд. 11.7). В гл. 15 мы изучим процессы, к которым применима теорема о смене устойчивости.

При обсуждении поведения $\delta_m P$ и $\delta_m \Pi$ в предельном состоянии снова удобно принять кинетические константы k_- равными нулю, как в модели Лотка — Вольтерра. Этому соответствует предельный случай, когда $|\mathcal{A}| \rightarrow \infty$. Кинетические уравнения здесь имеют простой вид

$$\frac{dX}{dt} = A + X^2Y - BX - X, \quad (14.61)$$

$$\frac{dY}{dt} = BX - X^2Y; \quad (14.62)$$

а дисперсионное уравнение (14.57) переходит в уравнение

$$\omega^2 + (X_0^2 + B + 1 - 2X_0Y_0)\omega + X_0^2 = 0. \quad (14.63)$$

Подставляя в него стационарные значения (14.54) при $k = 0$

$$X_0 = A \quad \text{и} \quad Y_0 = \frac{B}{A}, \quad (14.64)$$

мы приходим к заключению, что это стационарное состояние неустойчиво, когда

$$B > B_c, \quad (14.65)$$

где

$$B_c = 1 + A^2. \quad (14.66)$$

Вычислим $\delta_m P$, используя соотношения (9.27), (9.53), (14.61) и (14.62). Для нормальной моды и ее комплексно-сопряженной вблизи стационарного состояния (14.64) $\delta_m P$ имеет вид

$$\begin{aligned} \delta_m P = \frac{1}{2} & \left[(2X_0Y_0\delta X + X_0^2\delta Y - B\delta X) \left(\frac{\delta Y^*}{Y_0} - \frac{\delta X^*}{X_0} \right) + \frac{2}{X_0}\delta X\delta X^* + \right. \\ & \left. + (2X_0Y_0\delta X^* + X_0^2\delta Y^* - B\delta X^*) \left(\frac{\delta Y}{Y_0} - \frac{\delta X}{X_0} \right) \right] = \\ & = \frac{1}{AB} [B(1 - B)\delta X\delta X^* + A^4\delta Y\delta Y^*]. \end{aligned} \quad (14.67)$$

Как и следовало ожидать из общих соображений, отрицательный вклад $(-B\delta X\delta X^*)$ связан с наличием в системе аутокатализа. При

$$B \leqslant 1 \quad (14.68)$$

$\delta_m P$ положительно определена, что обеспечивает устойчивость. Если B , увеличиваясь, достигает критического значения (14.66), то производство избыточной энтропии исчезает, поскольку в этом случае отрицательный член точно компенсирует вклад положительных членов. Рассмотрим подробнее. Имеем

$$\begin{aligned} (\delta_m P)_{B=B_c} = \frac{1}{A(1+A^2)} & \left\{ -A^2(1+A^2)[(\delta X_r)^2 + (\delta X_i)^2] + \right. \\ & \left. + A^4[(\delta Y_r)^2 + (\delta Y_i)^2] \right\}. \end{aligned} \quad (14.69)$$

Возмущения связаны между собой линеаризованными кинетическими уравнениями; в предельном состоянии ($\omega_r = 0$) эти уравнения можно записать как

$$(1 - B) \delta X_r - \omega_i \delta X_i - A^2 \delta Y_r = 0, \quad (14.70)$$

$$(1 - B) \delta X_i - A^2 \delta Y_i + \omega_i \delta X_r = 0, \quad (14.71)$$

$$B \delta X_r + A^2 \delta Y_r - \omega_i \delta Y_i = 0, \quad (14.72)$$

$$B \delta X_i + \omega_i \delta Y_r + A^2 \delta Y_i = 0. \quad (14.73)$$

Из этих уравнений для $B = B_c$

$$\delta Y_i = \omega_i \delta Y_r, \quad \delta X_i = -\omega_i \delta Y_r, \quad \delta X_r = 0. \quad (14.74)$$

Подставим полученные величины в (14.69):

$$(\delta_m P)_{B=B_c} = \frac{A}{1+A^2} (A^2 - \omega_i^2) (\delta Y_r)^2. \quad (14.75)$$

Отсюда как следствие условия предельной устойчивости получаем $\omega_i = \pm A$; этот результат находится в соответствии с выводами из дисперсионного уравнения (14.63). Кроме того, мы видим, что ω_i должно быть всегда отлично от нуля (сверхустойчивость — over-stability). В то же время для $\delta_m \Pi$ имеем соотношение

$$\delta_m \Pi = -4 [\delta X_r \delta Y_i - \delta X_i \delta Y_r], \quad (14.76)$$

которое с помощью (14.74) сводится к отрицательно определенному выражению

$$\omega_i \delta_m \Pi = -4 \omega_i^2 (\delta Y_r)^2 \leq 0. \quad (14.77)$$

Таким образом, мы убеждаемся в том, что направление вращения определяется знаком $\delta_m \Pi$, как и требует уравнение (14.2).

14.5. Временное поведение выше предельной точки

Некоторое представление о поведении модели, изучавшейся в разд. 14.4, можно получить, используя теорию нелинейных колебаний, принадлежащую Пуанкаре (см., например, [122]). Прежде всего преобразуем систему уравнений (14.61), (14.62) в одно уравнение второго порядка относительно переменной X . Для этого продифференцируем обе части уравнения (14.61) и исключим из него Y и dY/dt , используя исходные уравнения [109]. Кроме того, сделаем подстановку:

$$X(t) = A + x(t). \quad (14.78)$$

Тогда для $x(t)$ получим следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{1}{x+A} &\left[x^3 + 3Ax^2 + (3A^2 - B - 1)x + \right. \\ &\left. + A(A^2 - B + 1) - 2 \frac{dx}{dt} \right] \frac{dx}{dt} + x(x+A)^2 = 0. \end{aligned} \quad (14.79)$$

Это нелинейное уравнение упрощается, если ввести новую неизвестную переменную ξ :

$$x = -\frac{A^2 \xi}{1 + A\xi}, \quad \xi > -\frac{1}{A}; \quad (14.80)$$

тогда

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + \left[\frac{A^2}{(A\xi + 1)^2} + 2A\xi - B + 1 \right] \frac{d\xi}{dt} + \frac{A\xi}{1 + A\xi} = 0. \quad (14.81)$$

Уравнение (14.81) принадлежит к типу нелинейных уравнений

$$\frac{d^2z}{dt^2} + f(z) \frac{dz}{dt} + g(z) = 0, \quad (14.82)$$

которые изучал Льенар [112] (см. также работу [122]). Для таких уравнений существует теорема Левинсона — Смита [122], формулирующая условие, при котором уравнение Льенара имеет по крайней мере одно периодическое решение. Одним из условий является неравенство $f(0) < 0$. Для нашего случая (14.81)

$$f(0) = A^2 - B + 1 < 0. \quad (14.83)$$

Таким образом, выше предельной точки (14.66) это условие выполнено.

Дополнительная важная информация о локализации рассмотренного решения проистекает из так называемого негативного критерия Бендиксона (см. [122], гл. 3). Эта теорема утверждает, что любое периодическое решение должно пересекать кривую

$$\frac{\partial \omega_X}{\partial X} + \frac{\partial \omega_Y}{\partial Y} = 0, \quad (14.84)$$

где $\omega_X = dX/dt$, $\omega_Y = dY/dt$.

Для системы (14.61), (14.62) кривая имеет вид

$$Y = \frac{X}{2} + \frac{B+1}{2X}; \quad (14.85)$$

она подходит достаточно близко к стационарной точке (14.64), лишь тогда, когда значение B достаточно мало отличается от критического (14.66). Действительно, легко проверить, что сумма корней дисперсионного уравнения равна

$$\omega_1 + \omega_2 = \frac{\partial \omega_{0X}}{\partial X} + \frac{\partial \omega_{0Y}}{\partial Y}, \quad (14.86)$$

где ω_1 и ω_2 — частоты нормальных мод, а индекс «0» в правой части означает, что производные вычислены в стационарной точке. В предельном состоянии

$$\omega_1 + \omega_2 = 0, \quad (14.87)$$

откуда следует, что $\omega_r = 0$. Но это значит, что кривая (14.85) проходит через стационарную точку. Если же $B > B_c$, кривая (14.85)

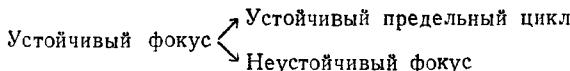
проходит от стационарной точки на конечном расстоянии. Таким образом, только в точке нейтральной устойчивости периодическое решение находится в окрестности стационарной точки, и при этом в окрестности стационарного состояния имеется бесконечное множество периодических траекторий. Этот результат является общим для всех моделей, содержащих две переменные (X, Y) и имеющих точку «сверхустойчивости». Как следует из (14.86) и (14.87), стационарная точка лежит на кривой $\operatorname{div} \omega = 0$. Выше состояния предельной устойчивости эта кривая и, следовательно, периодическое решение проходят на конечном расстоянии от стационарной точки.

14.6. Предельный цикл

Теория нелинейных колебаний содержит важную информацию о периодических решениях, возникающих за пределом устойчивости стационарного состояния.

Если точка неустойчивости еще не достигнута, то стационарное состояние устойчиво и частоты нормальных мод комплексны (этот случай схематически изображен на рис. 9.2). По общепринятой терминологии, мы имеем дело с устойчивым «фокусом». Выше предельной точки стационарное состояние неустойчиво и возникает стационарный периодический процесс, называемый *предельным циклом*. В этом случае система из любого состояния приближается со временем к такому периодическому решению; характеристики которого — период и амплитуда — определяются однозначно самим нелинейным дифференциальным уравнением *).

Для рассмотренных здесь химических примеров характеристики периодических процессов однозначно определяются кинетическими константами и концентрациями начальных и конечных продуктов. Нейтральной устойчивости (см. выше) соответствует так называемая точка бифуркации, в которой происходит расщепление:



Мы провели численное исследование нашей модели [109]. Его результаты находятся в полном соответствии с теоретическими предсказаниями.

На рис. 14.4 изображены на фазовой плоскости X, Y траектории, полученные численным интегрированием кинетических уравнений при различных начальных условиях, соответствующих значениям $A = 1$, $B = 3$. Можно видеть, как, начиная со стационарной точки, система асимптотически приближается к замкнутой орбите (предельному циклу) на плоскости X, Y . Таким образом, через

*). Подробное изложение соответствующей теории см. в книге Андронов А. А., Витт А. А., Хайкин С. Э., Теория колебаний, Физматгиз, М., 1959. — Прим. ред.

большой промежуток времени $X(t)$ и $Y(t)$ испытывают периодические незатухающие колебания. Характеристики этих колебаний, в том числе и частота, не зависят от начальных условий. Действительно, из каких бы состояний ($X = Y = 0$; $X = Y = 1$; $X = 10$, $Y = 0$; $X = 1$, $Y = 3$) не началось движение, через достаточно большой промежуток времени система всегда приближается к одной и той же замкнутой траектории. Интересно отметить, что для использованных нами значений A и B приближение к предельному циклу происходит очень быстро. Общая тенденция при этом такова,

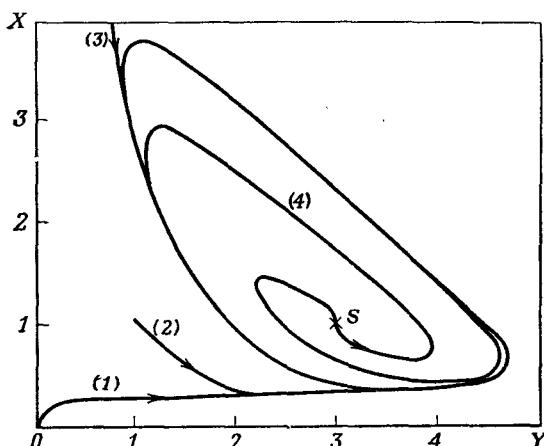


Рис. 14.4. Траектории, полученные численным интегрированием для 1) $X = Y = 0$; 2) $X = Y = 1$; 3) $X = 10$, $Y = 0$; 4) $X = 1$, $Y = 3$.

что чем дальше параметры системы находятся от области их устойчивых значений, тем быстрее система приближается к предельному циклу. Можно также доказать, что система имеет единственный предельный цикл, устойчивый по отношению к малым возмущениям [109].

С термодинамической точки зрения предельные циклы имеют огромное теоретическое значение из-за своей «эргодичности»: от какого бы состояния ни началось движение, конечным состоянием будет всегда одна и та же периодическая траектория. В этом смысле имеется аналогия с эргодическими процессами в статистической механике, когда система, независимо от начального условия, переходит в равновесное состояние *).

*.) Укажем еще два примера досконально изученных систем с предельным циклом. Один из них — электровосстановление анионов на ртутном электроде [Гохштейн А. Я., Фрумкин А. Н., ДАН СССР, 132, 388, (1960)]. Другой — колебания тока и потенциала на пористой мембране при наличии электроосмотического течения. [Теорелл Т., в сб. «Материалы 1-го Международного биофизического конгресса», изд-во «Мир», М., 1961; Franck U. F., Beg. Bunsenges. phys. Chem., 71, 789 (1967)]. — Прим. ред.

14.7. Сравнение модели Лотка — Вольтерра с моделью, имеющей предельный цикл

Существенная разница между моделью Лотка — Вольтерра (разд. 14.2 и 14.3) и аутокаталитической схемой (разд. 14.4—14.6) состоит в следующем. В модели Лотка — Вольтерра имеется бесконечное множество периодических движений вокруг стационарного состояния (см. рис. 9.3). Стационарное состояние в таком случае является «центром». Траектории определяются значением инварианта (14.30), аналогичного гамильтониану. Для аутокаталитической схемы в состоянии нейтральной устойчивости ситуация аналогична. Действительно, используя (14.66), можно показать, что в этом случае также имеется инвариант типа гамильтониана

$$V = (1 + A^2) \frac{x^2}{2} + A^2 \frac{y^2}{2} + A^2 xy \geq 0, \quad (14.88)$$

$$(x = \delta X, y = \delta Y)$$

записанный для произвольных возмущений. Значения V определяют семейство траекторий. Далее, согласно (9.55), в предельном состоянии имеем

$$d_t \delta_m^2 S = \delta_m P = 0. \quad (14.89)$$

Следовательно, $\delta_m^2 S$ также является «термодинамическим инвариантом» движения. Используя определение (2.75), получим

$$\delta_m^2 S = -k \left[\frac{xx^*}{2A} + \frac{Ayy^*}{2(1+A^2)} \right] \leq 0. \quad (14.90)$$

Однако выше предельной точки имеется только один предельный цикл, а следовательно, не может существовать никакого инварианта $V(x, y)$ типа (14.88). Если бы такой инвариант существовал, его значение на траектории зависело бы от начальных условий и движение было бы несовместимо с существованием единственного предельного цикла. Различие в этих двух типах поведения хорошо иллюстрируется на аутокорреляционной функции концентраций [109], которая определяется соотношением

$$c(\tau) = \frac{1}{\langle \bar{X}^2(t) \rangle} \langle \bar{X}(t) \bar{X}(t+\tau) \rangle; \quad c(0) = 1. \quad (14.91)$$

Здесь ломанные скобки означают усреднение по ансамблю начальных условий, а черта — усреднение по времени:

$$\bar{f}(t) = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt. \quad (14.92)$$

Лефевр и Николис [109] детально исследовали «спектральную функцию»

$$G(\omega) = \int_0^{\infty} c(\tau) \cos \omega \tau d\tau. \quad (14.93)$$

Для случая с предельным циклом при достаточном удалении от точки неустойчивости эти авторы нашли, что частоты группируются в узком интервале около основной частоты. В модели Лотка — Вольтерра, напротив, имеется большой разброс частот. Таким образом, эта модель, по-видимому, адекватна, скорее, «шуму», чем ярко выраженной временной структуре.

14.8. Флуктуации

В гл. 8 мы рассмотрели взаимосвязь между теорией устойчивости и теорией флуктуаций. Интересно выяснить, как условие (8.1), отражающее тот факт, что стационарное состояние «более вероятно», чем возмущенное состояние, может быть согласовано с ростом флуктуаций в системе с неустойчивостью (разд. 8.4).

Флуктуации в неустойчивых системах мало изучены. Однако для модели Лотка — Вольтерра получены интересные результаты. Мы уже знаем, что эта модель по своим свойствам близка к свойствам системы в *состоянии нейтральной устойчивости*. С этой точки зрения изучение флуктуаций в такой модели представляет большой интерес.

Метод исследования аналогичен методу, примененному в гл. 8. Для приведенной производящей функции моментов (8.19) может быть получено уравнение в частных производных. Из него после некоторых преобразований имеем [128]

$$f(\mathcal{P}) = \exp \frac{(\mathcal{P} - 1) \bar{X}(t)}{1 + (\mathcal{P} - 1) \bar{X}(t) \Delta(t)}, \quad (14.94)$$

где $\bar{X}(t)$ — зависящее от времени решение уравнений Лотка — Вольтерра (14.10), (14.11). Сравним эту формулу с (8.23). Первое отличие состоит в том, что в (14.94) входит зависящее от времени решение макроскопических уравнений химической кинетики. Но главное отличие в том, что показатель (14.94) является теперь дробью, знаменатель которой содержит величину

$$\Delta(t) = - \int_0^t \frac{A}{\bar{X}(\tau)} d\tau \leqslant 0. \quad (14.95)$$

Для малых флуктуаций [$(\mathcal{P} - 1)$ малы] мы снова получаем распределение Пуассона около $\bar{X}(t)$. Однако теперь $\Delta(t)$ увеличивается во времени [в первом приближении $\Delta(t)$ пропорционально t], поэтому флуктуации растут. Это не удивительно, поскольку

модель Лотка — Вольтерра не включает механизм, приводящий к затуханию флуктуаций. Таким образом, это пример такого поведения системы, когда стационарное состояние устойчиво по отношению к малым флуктуациям, ибо мы имеем [см. (8.26)]

$$\rho(X) \sim e^{-\frac{(\delta X)^2}{2X(t)}}, \quad (14.96)$$

но большие флуктуации растут со временем. По-видимому, такое поведение вообще характерно для неустойчивых химических систем.

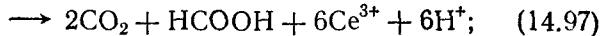
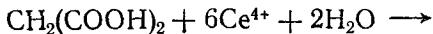
Существует мнение, что поскольку в модели Лотка — Вольтерра имеется интеграл движения (14.30), флуктуации должны описываться в рамках равновесного ансамбля Гиббса [93—95]. Эта аналогия, как мы видим, не согласуется с результатами расчетов Николиса [128]. Малые неравновесные флуктуации по крайней мере в простейших случаях правильно описываются формулой (8.6), представляющей собой обобщение формулы Эйнштейна на неравновесные ситуации, следовательно, они являются термодинамическими величинами. Для исследования флуктуаций большой амплитуды необходимо изучение специальных моделей.

14.9. Реакция Жаботинского как пример осциллирующей системы

Теоретические положения этой главы мы проиллюстрируем на некоторых хорошо известных в органической химии и биологии осциллирующих системах*). Основная наша цель — показать, что экспериментальные результаты находятся в соответствии со свойствами систем, функционирующих за границей устойчивости термодинамической ветви. Интересный класс осциллирующих систем в органической химии был описан Белоусовым [4] и Жаботинским [199, 200]. Типичный пример, детально изученный Жаботинским — окисление в растворе малоновой кислоты в присутствии сульфата церия и бромата калия. Характерной особенностью этого процесса является наличие временных колебаний в концентрациях Ce^{3+} и Ce^{4+} , легко устанавливаемое спектрометрическими методами (рис. 14.5 [37]).

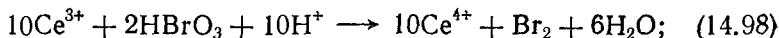
Хотя детали схемы реакции еще не известны, тем не менее ясно, что наиболее важны три этапа [37]:

1) окисление малоновой кислоты



*) Новые данные по этому вопросу см. в сб. «Колебательные процессы в биологических и химических системах», т. 2, Пущино-на-Оке, 1971. — Прим. ред.

2) окисление ионов церия



3) превращение малоновой кислоты в броммалоновую кислоту



Эти реакции по крайней мере качественно представляют основные причины, вызывающие колебания. По Жаботинскому *), реакция (14.98) является аутокаталитической. В течение периода индукции (см. рис. 14.5) эта реакция протекает с той же скоростью, что и реакция (14.97), т. е. превращение $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ в (14.98) компенсируется превращением $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ в (14.97), так что концентрация

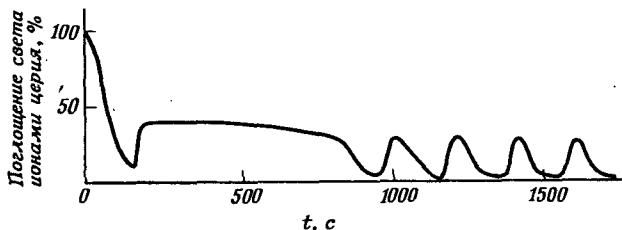


Рис. 14.5. Зависимость поглощения света ионами церия (317 мкм) от времени. Состав смеси: 0,12 мМ сульфат церия; 0,6 мМ бромат калия; 48 мМ малоновая кислота; 3 н. серная кислота при 60 °C.

Ce^{3+} остается постоянной. Одновременно в реакции (14.98) образуется бром и реагирует с малоновой кислотой по реакции (14.99), давая броммалоновую и дигроммалоновую кислоты. Диброммалоновая кислота соединяется в комплекс с Ce^{3+} , следовательно, она действует как ингибитор аутокаталитической реакции (14.98). Когда накопившийся ингибитор подавляет аутокатализ, концентрация Ce^{4+} падает, так как на первую реакцию ингибитор не действует. Однако ингибирующий реацию комплекс неустойчив и разлагается на двуокись углерода и дигромукусную кислоту. Последняя является более слабым ингибитором. В результате реакция окисления ионов церия (14.98) начинается снова. Этот цикл будет повторяться до тех пор, пока не израсходованы все реагенты, т. е. пока система достаточно далека от термодинамического равновесия.

Экспериментально было проверено, что при одних и тех же условиях колебания полностью воспроизводятся по амплитуде, форме и частоте. Следовательно, они соответствуют предельному циклу около неустойчивого стационарного состояния. Кроме того, как мы увидим в гл. 15 (разд. 15.6), когда происходит такой процесс, можно наблюдать пространственное расслоение реагентов.

*) Подробности о кинетике и условиях эксперимента можно найти в работе Жаботинского [200].

Это является еще одним аргументом в пользу объяснения рассматриваемых колебаний через «пределный цикл». В гл. 15 изучены другие примеры осциллирующих химических реакций.

В заключение следует отметить, что ряд химических реакций, реализующихся за границей устойчивости термодинамической ветви, может приводить к высоко упорядоченным и воспроизводящимся временем структурам. В гл. 15 будет показано, что аналогичные выводы можно сделать и относительно возникновения пространственных структур в условиях, далеких от равновесия.

ГЛАВА

15

ДИССИПАЦИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

15.1. Введение

В предыдущей главе обсуждалась проблема устойчивости химических систем по отношению к флуктуациям, не нарушающим их пространственную однородность. Как возмущенная, так и невозмущенная системы были пространственно-однородными. Теперь мы рассмотрим более общий случай устойчивости по отношению к диффузии, т. е. будем считать возмущения локализованными в пространстве. Будет показано, что эффекты, ответственные за возникновение периодических траекторий типа предельных циклов, могут почти при тех же условиях порождать пространственные распределения, если учесть влияние диффузии. Это происходит потому, что вдали от термодинамического равновесия конкуренция между диффузией, стремящейся поддержать однородность состава системы, и пространственной локализацией, возникающей благодаря росту локальных концентрационных возмущений в аутокаталитических процессах, приводит к неустойчивости однородного состояния системы и к переходу ее в устойчивое состояние с пространственно-неоднородным распределением вещества. Мы имеем здесь пример перехода *с нарушением симметрии*, когда конечное состояние имеет более низкую симметрию, чем начальное.

Из общих рассуждений гл. 7 мы уже знаем, что в критической точке, выше которой может возникнуть пространственная неоднородность, производство избыточной энтропии $\delta_m P$ (разд. 9.6) обращается в нуль; причем теперь $\delta_m P$ содержит вклады как от химических реакций, так и от диффузии.

Следует подчеркнуть, что вопрос об устойчивости по отношению к диффузии впервые исследовал Тьюринг [186] в замечательной работе «О химической основе морфогенеза». Тьюринг действительно доказал наличие переходов с нарушением симметрии в ряде слу-

чаев. Однако до сих пор аргументы Тьюринга были применимы лишь к морфогенезу [120]. С точки зрения нашего подхода, неустойчивость Тьюринга — всего лишь одно из явлений, связанных с разрушением термодинамической ветви [156—158].

15.2. Неустойчивость, нарушающая симметрию

Рассмотрим снова схему (14.46). В этом разделе мы будем пренебрегать всеми обратными реакциями. Тогда кинетические уравнения примут вид

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_1 A + k_2 X^2 Y - k_3 B X - k_4 X + D_X \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}, \quad (15.1)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = k_3 B X - k_2 X^2 Y + D_Y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}. \quad (15.2)$$

Отличие от системы (14.61), (14.62) состоит в том, что в данном случае учтены диффузионные эффекты. Для простоты мы рассматриваем одномерную систему с периодическими пространственными граничными условиями. У этой системы существует независимое от времени пространственно-однородное решение (14.64), отвечающее термодинамической ветви.

Рассмотрим теперь вместо (14.13) возмущения, зависящие от пространственной координаты:

$$X - X_0 = x \exp\left(\omega t + \frac{ir}{\lambda}\right), \quad (15.3)$$

$$Y - Y_0 = y \exp\left(\omega t + \frac{ir}{\lambda}\right), \quad (15.4)$$

где λ — длина волны, характеризующая неоднородность. Предполагается, что

$$\left| \frac{x}{X_0} \right| \ll 1; \quad \left| \frac{y}{Y_0} \right| \ll 1. \quad (15.5)$$

Принимая кинетические константы равными единице, мы получим, как и в (14.57), дисперсионное уравнение

$$\omega^2 + (A^2 + 1 - B + a + b)\omega + A^2(1 + a) + (1 - B)b + ab = 0, \quad (15.6)$$

где

$$a \equiv \frac{D_X}{\lambda^2}, \quad b \equiv \frac{D_Y}{\lambda^2}. \quad (15.7)$$

Для пространственно-однородных возмущений ($\lambda \rightarrow \infty$) уравнение (15.6) переходит в дисперсионное уравнение (14.67). Теперь имеются две возможности получить неустойчивость. В первом случае коэффициент при ω исчезает, и свободный член положителен. Корни дисперсионного уравнения будут чисто мнимыми, а предельное состояние соответствует состоянию *сверхустойчивости*, как и

в разд. 15.4. Вместо условия неустойчивости (14.66) имеем

$$B'_c < B < B''_c; \quad B'_c(\lambda) = 1 + A^2 + a + b; \quad (15.8)$$

$$B''_c(\lambda) = (A^2 + b)(1 + a)/b. \quad (15.9)$$

Второе предельное состояние реализуется при исчезновении свободного члена в (15.6). В этом случае один из корней равен нулю, откуда

$$\omega_{1r} = 0, \quad \omega_{2r} < 0 \quad \text{и} \quad \omega_{1l} = \omega_{2l} = 0; \quad B < B'_c. \quad (15.10)$$

В этом предельном состоянии происходит *смена устойчивости*. Условие неустойчивости следующее:

$$B > B''_c. \quad (15.11)$$

Теперь мы должны найти критическое значение длины волны λ_c , при котором появляется неустойчивость. Для этого, как и в задаче Бенáра (разд. 11.9), необходимо найти длину волны, минимизирующую величины $B'_c(\lambda)$ и $B''_c(\lambda)$ в соотношениях (15.8) и (15.9). Сразу видно, что минимум $B'_c(\lambda)$ достигается при $\lambda \rightarrow \infty$ и равен (14.66). Из условия минимума $B''_c(\lambda)$ получаем

$$\lambda_c^2 = \frac{1}{A} (D_X D_Y)^{1/2}, \quad (15.12)$$

что после подстановки в (15.9) дает критическое значение

$$B_{cr} = \left[1 + A \left(\frac{D_X}{D_Y} \right)^{1/2} \right]^2. \quad (15.13)$$

Тип неустойчивости, возникающей в системе при постепенном увеличении B , зависит от того, какая из величин (14.66) (сверхустойчивость) или (15.13) (случай смены устойчивости) меньше. А это зависит от отношения коэффициентов диффузии.

Если коэффициенты диффузии равны, (14.66) будет достигнуто раньше, и мы будем наблюдать в системе предельный цикл. Если же D_X/D_Y достаточно мало, в системе возникнет неустойчивость Тьюринга. Тот факт, что для возникновения перехода с нарушением симметрии необходимо неравенство коэффициентов диффузии, подчеркивал Эдельштейн [44]. Но в разд. 15.3 мы увидим, что существуют случаи, когда переход с нарушением симметрии происходит и при равных коэффициентах диффузии *).

Чтобы исследовать природу возникающих неустойчивостей, необходимо включить в уравнения опущенные ранее кинетические

*) Осмер и Скрайвен [133] дали исчерпывающий алгебраический анализ всех случаев, которые возникают при взаимодиффузии и реакциях в смеси двух компонент.

коэффициенты, тогда вместо (15.12), (15.13) получаем

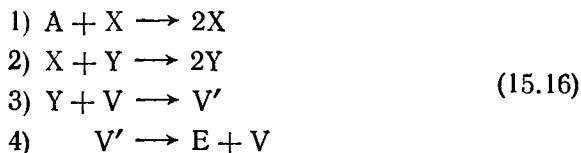
$$\lambda_c^2 = \left(\frac{k_4}{k_1^2 k_2} \right)^{1/2} \frac{(D_X D_Y)^{1/2}}{A} \quad (15.14)$$

и

$$B_{cr} = \left[\frac{k_1}{k_4} \left(\frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{D_X}{D_Y} \right)^{1/2} A + \left(\frac{k_4}{k_3} \right)^{1/2} \right]^2. \quad (15.15)$$

В действительности неустойчивость возникает как коллективный эффект, включающий химические реакции и диффузию. Из уравнения (15.14) следует, что неоднородности конечной протяженности возникают лишь в том случае, когда скорость диффузии сравнима со скоростью химической реакции. Если же диффузия по сравнению с реакциями является быстрым процессом, неустойчивость возникает при очень больших длинах волн, так что практически система остается однородной.

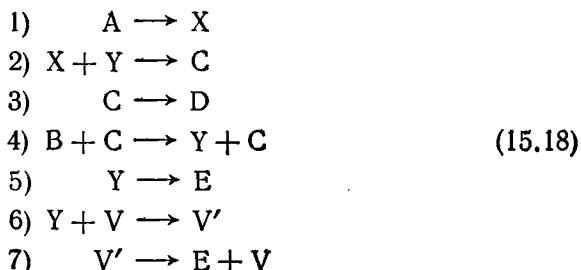
Остановимся кратко на трех других типичных механизмах, которые также могут приводить к переходам с нарушением симметрии. Первая схема имеет вид:



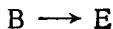
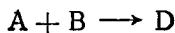
с суммарной реакцией



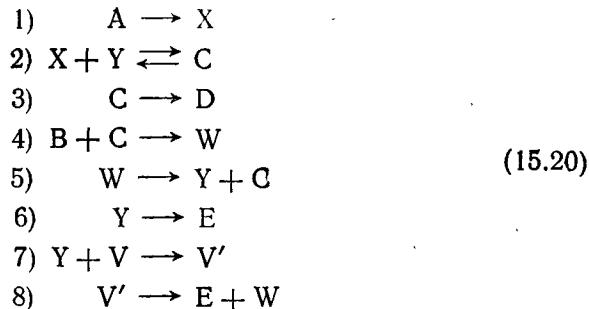
Эта схема содержит только моно- и бимолекулярные звенья и является модификацией модели Лотка — Вольтерра (14.4). По сравнению с этой моделью добавлены стадии (3) и (4), содержащие соединение V' . Эти стадии имеются и во второй схеме:



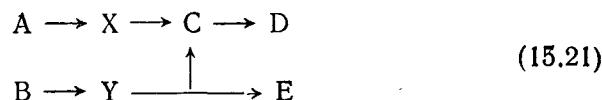
Здесь мы имеем две суммарные реакции



Эта схема является упрощением схемы Тьюринга:



Отличие схемы (15.18) от (15.20) состоит в том, что в последней имеется новое промежуточное соединение W и звено (2) обратимо. Кратко схемы (15.18) и (15.20) можно описать как процессы, в которых происходит превращение исходных продуктов A и B в конечные продукты D и E через промежуточные продукты X и Y под влиянием катализаторов C , V , V' и W по схеме



Если число промежуточных продуктов становится больше двух, проблема намного усложняется.

15.3. Термодинамическая интерпретация неустойчивости, нарушающей симметрию

Согласно (7.62), имеем следующее условие устойчивости системы:

$$P[\delta S] = \int \sum_a \delta J_a \delta X_a dV > 0. \tag{15.22}$$

Это выражение поможет нам проанализировать физический механизм, отвечающий за возникновение неустойчивости *). Мы обсудим два примера. Сначала рассмотрим схему (14.46). Как и в уравнениях (15.1) и (15.2), пренебрегаем обратными реакциями, но оставляем диффузию. Тогда для X и Y с учетом (14.64) получим соотношение (полагая $V = 1$)

$$P[\delta S] = \frac{1-B}{A} x^2 + \frac{A^3}{B} y^2 + \frac{D_X}{\lambda^2 A} x^2 + \frac{D_Y}{\lambda^2 B} y^2. \tag{15.23}$$

При этом все кинетические константы и $\mathcal{R}T$ принимаем равными единице.

*). При этом в (2.21) мы опускаем члены с T_{ij} и v_i .

Прежде всего сделаем два замечания.

1) В соответствии с общей теорией, происхождение отрицательного члена $-(B/A)x^2$ связано с аутокаталитическим действием X. С точки зрения устойчивости этот член является опасным (разд. 7.4).

2) Диффузионный вклад положителен и пропорционален величине D/λ^2 . Следовательно, если имеет место неустойчивость, увеличение коэффициента D должно сопровождаться увеличением критической длины волны λ_c : если бы λ_c оставалась постоянной, диффузионный вклад в (15.23) стал бы превалирующим и величина $P[\delta S]$ была бы положительной. Этот вывод следует также из формулы (15.12) для λ_c , полученной из дисперсионного уравнения. Учет диффузии приводит также и к тому, что класс возмущений, фигурирующих в (15.23), расширяется из-за необходимости рассматривать неоднородные системы.

Можно доказать, что возмущения x и y, удовлетворяющие линеаризованным уравнениям для возмущений, в предельном состоянии ($\omega_r = \omega_i = 0$) обращают в нуль $P[\delta S]$. Действительно, для этого случая

$$y = -\frac{1 + D_X/\lambda^2}{D_Y/\lambda^2} x$$

и, следовательно,

$$\{P[\delta S]\}_{B=B_{cr}} = 0. \quad (15.24)$$

Производство избыточной энтропии обращается в нуль. Рассмотрим второй пример, схему (15.18). Легко проверить, что производство избыточной энтропии в этом случае имеет вид

$$\begin{aligned} P[\delta S] = & \left(\sqrt{\frac{Y_0}{X_0}} x + \sqrt{\frac{X_0}{Y_0}} y \right)^2 + \left(\sqrt{\frac{Y_0}{V_0}} y + \sqrt{\frac{V_0}{Y_0}} v \right)^2 + \\ & + \frac{c^2}{C_0} + \frac{y^2}{Y_0} + \frac{v'^2}{V'_0} - \frac{V_0}{V'_0} yv' - \left(\frac{1}{V_0} + \frac{Y_0}{V'_0} \right) vv' - \frac{Y_0}{C} xc - \\ & - \left(\frac{B}{Y_0} + \frac{X_0}{C_0} \right) cy + \frac{1}{\lambda^2} \sum_j \frac{D_j}{j_0} (\delta j)^2 \quad (j = X, Y, V, V', C), \end{aligned} \quad (15.25)$$

где вклад от диффузии представлен последним членом. В этом выражении члены, соответствующие «опасным» для условия устойчивости вкладам, могут быть только отрицательными. Легко показать, что группа членов, возникающих от стадий $Y + V \rightarrow V' \rightarrow E + V$

$$\left(\sqrt{\frac{V_0}{Y_0}} y + \sqrt{\frac{Y_0}{V_0}} v \right)^2 + \frac{v'^2}{V'_0} - \frac{V_0}{V'_0} yv' - \left(\frac{1}{V_0} + \frac{Y_0}{V'_0} \right) vv',$$

является положительно определенной квадратичной формой. Наконец, в предельном состоянии ($\omega_r = \omega_i = 0$) линеаризованные

уравнения для возмущений имеют следующие решения:

$$y = - \left(Y_0 + \frac{D_X}{\lambda^2} \right) \frac{x}{X_0}; \quad c = - \frac{D_X}{\lambda^2} x.$$

Поэтому из двух оставшихся членов в (15.25)

$$-\frac{Y_0}{C_0} xc \quad \text{и} \quad -\left(\frac{B}{Y_0} + \frac{X_0}{C_0}\right) cy$$

первый положителен, а второй отрицателен. Таким образом, только второй член может приводить к неустойчивости, следовательно, она возникает из-за кросс-катализической связи между Y и C .

Существует много схем реакций, которые приводят к подобным отрицательным вкладам. В разд. 15.7 будут рассмотрены другие примеры, представляющие интерес для биохимии.

Мы уже отмечали, что стадии (3) и (4) в схеме (15.16) могут играть определяющую роль в возникновении неустойчивости. Однако их вклад в производство избыточной энтропии положителен. По-видимому, они играют роль, в некотором смысле сходную с ролью диффузии, которая также дает положительный вклад, но приводит к дестабилизации системы путем расширения набора допустимых возмущений. В биохимических реакциях такие стадии часто встречаются: V может быть ферментом, а наличие стадии типа (3) и (4) в схеме (15.16) соответствует классическому механизму Михаэлиса — Ментен [116].

15.4. Термодинамический порог возникновения неустойчивости, нарушающей симметрию

Как и в разд. 14.4, можно вычислить критическое значение сродства в точке возникновения неустойчивости по отношению к диффузии. Вместо (14.57) имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{B}{D}\right)_c = R_c = \frac{1}{k^3 \gamma A^2 D} & \{ 2k^2 [\gamma(1+k)]^{1/2} [2k^9 D^3 + 5k^6 A^2 D^2 + \\ & + 4k^3 A^4 D + A^6]^{1/2} + k^7 D^2 + k^4 [2A^2 + k^2 \gamma(1+k) + 3k \gamma A^2] D + \\ & + k A^2 [A^2 + k^2 \gamma(1+k) + k \gamma A^2] \}, \end{aligned} \quad (15.26)$$

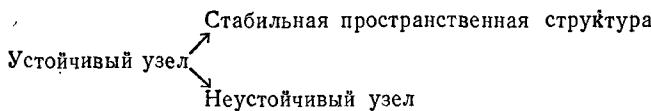
где $\gamma = \frac{D_Y}{D_X}$. Критическая длина волны равна

$$\lambda^4 = \frac{k^3 \gamma (2k^3 D + A^2) D_X^2}{(k^7 D^2 + 2k^4 A^2 D + k A^4)(1+k)}. \quad (15.27)$$

В отличие от результатов, полученных в разд. 14.4 для критического значения сродства для незатухающих колебаний, в выражении (15.27) не содержится никаких ограничений на область изменения D . Поэтому следует ожидать, что при $k^3 D > A^2$ наложение двух эффектов не происходит (подробно см. в работе [109]). Си-

стема может оказаться неустойчивой только по отношению к *неднородным возмущениям* даже в том случае, когда коэффициенты диффузии равны.

Сравнение результатов, полученных здесь и в гл. 14, позволяет указать несколько различных форм неустойчивости. Одним из двух типов неустойчивости, которая может возникать в схеме (разд. 15.2), является точка бифуркации, определение которой дано в разд. 14.6. Второй тип неустойчивости — смена устойчивости, когда мнимая часть частоты нормальной моды обращается в нуль. Здесь неустойчивое стационарное состояние является «узлом» (рис. 9.1). В этом случае мы имеем точку *бифуркации* второго типа



Таким образом, мы переходим к изучению пространственной структуры, возникающей за такой точкой неустойчивости.

15.5 Диссипативные пространственные структуры

Математический аппарат, необходимый для изучения временной эволюции систем после наступления неустойчивости, является очень громоздким. Здесь мы снова ограничимся рассмотрением одной из простейших схем (15.1) — (15.2). Введем дальнейшие упрощения. Вместо возмущений произвольной длины волны будем рассматривать модель, образованную двумя однородными и идентичными ящиками. Кроме того, как и в разд. 15.2, считаем эту задачу одномерной. Причем распределение начальных и конечных продуктов считается однородным, тогда как для X и Y допускается диффузия между ящиками. Тогда вместо (15.1), (15.2) имеем четыре уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dX_1}{dt} &= A + X_1^2 Y_1 - BX_1 - X_1 + D_X (X_2 - X_1), \\ \frac{dY_1}{dt} &= BX_1 - X_1^2 Y_1 + D_Y (Y_2 - Y_1), \\ \frac{dX_2}{dt} &= A + X_2^2 Y_2 - BX_2 - X_2 + D_X (X_1 - X_2), \\ \frac{dY_2}{dt} &= BX_2 - X_2^2 Y_2 + D_Y (Y_1 - Y_2). \end{aligned} \quad (15.28)$$

Из них первые два относятся к ящику 1, а остальные — к ящику 2. Примем все константы скорости прямых реакций равными единице; обратными реакциями мы пренебрегаем. Как и в (14.54), получим

$$X_i = A, \quad Y_i = \frac{B}{A} \quad (i = 1, 2). \quad (15.29)$$

Это единственное, не зависящее от времени, однородное решение системы (15.28). Предположим, что

$$D_X = 1 \text{ и } A = 2. \quad (15.30)$$

Остаются два произвольных параметра D_Y и B , значения которых определяют свойства стационарных состояний. После элементарных преобразований приходим к системе уравнений стационарного состояния:

$$3X_2^5 - 30X_2^4 + [96 + 2D_Y(B + 3)]X_2^3 - [96 + 12D_Y(B + 3)]X_2^2 + \\ + 16D_Y(B + 6)X_2 - 96D_Y = 0, \quad (15.31)$$

$$X_1 = 4 - X_2; \quad (15.32)$$

$$Y_2 = \frac{B(8X_2^2 - 4D_Y - 16X_2 - X_2^3)}{8X_2^3 - 3X_2^2(D_Y + 8) + 8D_Y(X_2 - 2) - X_2^4}, \quad (15.33)$$

$$Y_1 = Y_2 + (X_2^2 Y_2 - BX_2)/D_Y. \quad (15.34)$$

Эта система имеет два вида решений. Во-первых, однородное решение (15.29), и во-вторых, неоднородное решение, которое, учитывая симметрию модели, можно записать в двух эквивалентных формах:

$$\begin{aligned} X_1 > X_2, & \quad Y_1 < Y_2 \quad \text{или} \\ X_1 < X_2, & \quad Y_1 > Y_2. \end{aligned} \quad (15.35)$$

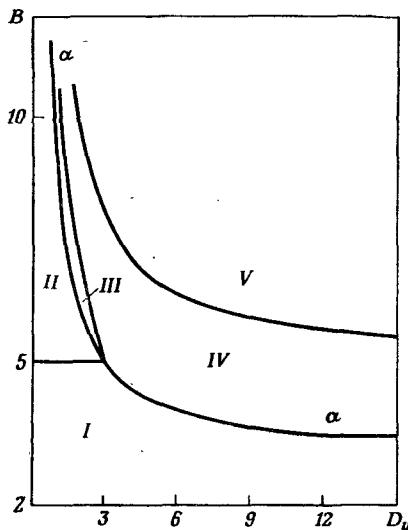


Рис. 15.1. Области устойчивости и стационарные состояния на плоскости B, D_Y .

Был проведен анализ устойчивости стационарных решений системы (15.31) — (15.34) как для однородного, так и для неоднородного решений [108]. Однородное стационарное состояние неустойчиво по отношению к однородным возмущениям при

$$B > 5 \quad (15.36)$$

и по отношению к неоднородным возмущениям при

$$B > B_c = 3 \frac{D_Y + 2}{D_Y}. \quad (15.37)$$

Результаты анализа представлены на рис. 15.1. Условиями (15.36) и (15.37) определяется область I, в которой существует только стационарное однородное состояние. Это состояние становится неустойчивым по отношению к однородным возмущениям в области II, а по отношению к неоднородным возмущениям — выше

кривой a . В областях II, III и V не существует стационарного состояния, не зависящего от времени. В области IV устойчиво неоднородное стационарное состояние. В этой области реализуется так называемая диссипативная пространственная структура.

На рис. 15.1 область неустойчивости разделена на ряд подобластей, в каждой из которых реализуется или пространственная

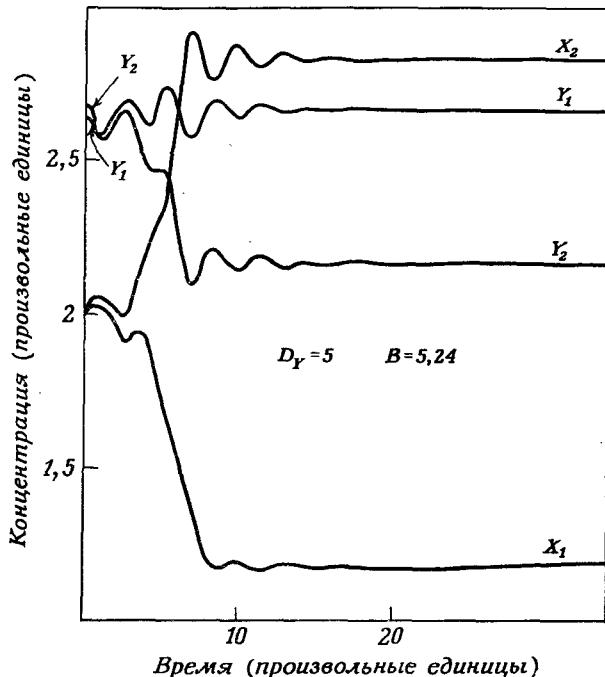


Рис. 15.2. Возмущение однородного состояния Y в ящике 2 (Y_2) повышает скорость производства X в этом ящике (X_2) на аутокаталитической стадии.

Этот эффект усиливается до тех пор, пока не достигается новое состояние.

структурой или временной режимом типа предельных циклов. Переход из одной области в другую достигается небольшим изменением химического параметра B или коэффициента диффузии D_Y . Таким образом, рис. 15.1 является некоторого рода *неравновесной фазовой диаграммой*.

Наибольший интерес представляет переход системы в неоднородное стационарное состояние. Типичная картина такого перехода изображена на рис. 15.2. Однородное стационарное состояние, в котором $X_1 = X_2 = 2$ и $Y_1 = Y_2 = 2,62$, возмущается малой флуктуацией $Y_2 - Y_1 = 0,04$. На рис. 15.2 ясно видно, как это начальное возмущение усиливается до тех пор, пока система не достигнет неоднородного стационарного состояния. Конечная конфигурация

системы (15.35) существенно зависит от природы начального возмущения. Аутокатализ служит здесь определяющим фактором.

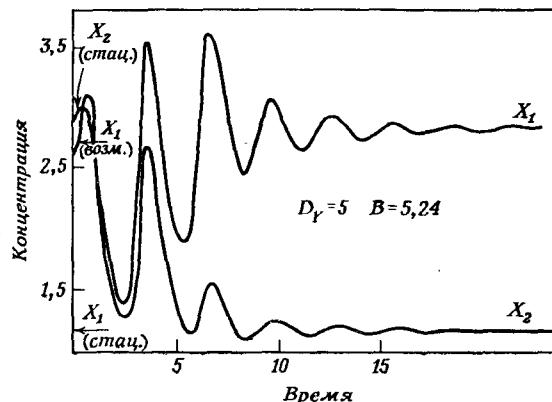


Рис. 15.3. Смена устойчивости. В начальный момент времени $X_1 = 2,600$ и $X_2 = 2,829$. В стационарном состоянии $X_1 = 1,170$ и $X_2 = 2,829$.

Действительно, концентрация X будет больше в том ящике, в котором флуктуация индуцирует увеличение скорости аутокаталитического звена. Например,

если мы предположим, что возмущения (x, y) положительны и таковы, что

$$\begin{aligned} X_1 + x, \quad Y_1 + y, \\ X_2 - x, \quad Y_2 - y, \end{aligned} \quad (15.38)$$

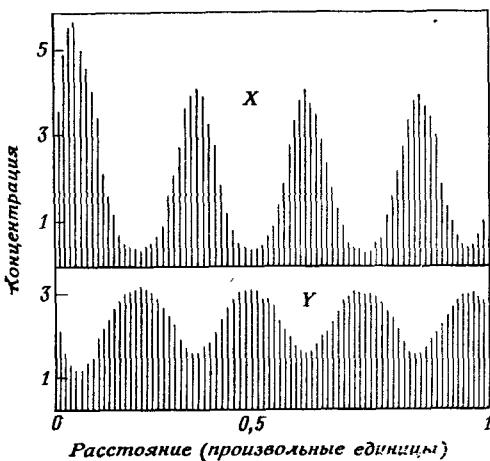


Рис. 15.4. Стационарное распределение для серии из 100 ящиков с фиксированными на границах концентрациями $X = 2$ и $Y = 2,62$.

которую следует ввести в систему и которая наряду с причинными законами определяет дальнейшую эволюцию системы.

Отметим, что при $D_Y > 3$ система не может находиться в стационарном неоднородном состоянии. По истечении некоторого вре-

мени будет достигнута конфигурация $X_1 > X_2, Y_1 < Y_2$. При таком подходе возникает статистическая ситуация. Кроме «причинных законов» (15.28) мы должны еще знать, в каком из ящиков возникла флуктуация. Это определяет выбор между двумя решениями (15.35) и последующую эволюцию системы. Этот выбор можно рассматривать как примитивную информацию, которую следует ввести в систему и которая наряду с причинными

мени в ней должны возникнуть осцилляции постоянной амплитуды, но при этом система будет оставаться пространственно-однородной. На рис. 15.3 показано, как начальное возмущение неоднородного стационарного состояния может привести к смене одного неоднородного состояния другим. Важно подчеркнуть, что *малые флюктуации уже не могут привести к инверсии конфигураций*. Инверсия возникает только в том случае, когда возмущения концентраций в стационарном состоянии имеют тот же порядок величины, что и разность концентраций между двумя ящиками, которая намного превосходит уровень «спонтанных» тепловых флюктуаций. Вследствие этого переход системы из одной конфигурации в другую за счет случайных возмущений не реализуется.

Можно показать, что результаты, полученные на модели двух ящиков, справедливы и для моделей, в которых диффузия представлена более реалистично. Для уточнения мы исследовали распределение стационарных состояний в моделях с большим числом подсистем (рис. 15.4 и 15.5). Использовались следующие значения параметров: $D_X = 0,0016$; $D_Y = 0,008$; $A = 2$; $B = 5,24$. В обоих случаях мы получаем последовательность областей, в которых доминирует или X, или Y. Мы имеем яркий пример диссипативной структуры, порожденной действием условий, далеких от равновесия. Такая структура является гигантской незатухающей флюктуацией, стабилизированной за счет потока энергии и вещества, которыми система обменивается с окружающей средой.

Ниже рассмотрен пример химической диссипативной структуры, реализованной экспериментально.

15.6. Примеры диссипативных пространственных структур. Реакция Жаботинского *)

Химические диссипативные пространственные структуры получены экспериментально в реакции Жаботинского (разд. 14.8).

*) Система Жаботинского представляет большой интерес как модель биологической возбудимой среды, такой, как синцитий сердечной ткани. Возникаю-

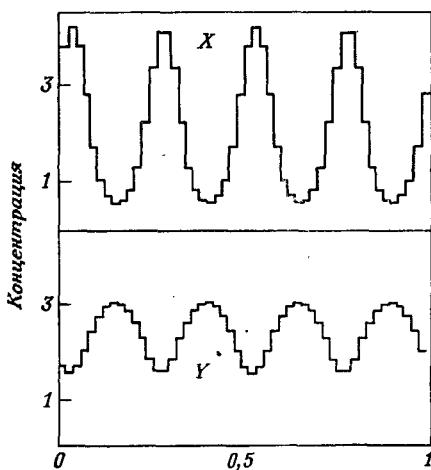


Рис. 15.5. Стационарное распределение для серии из 50 ящиков с периодическими граничными условиями; численные значения те же, что и на рис. 15.4.

Первое сообщение было сделано Бюссе [14], который провел эксперимент в неоднородной среде, т. е. при наличии концентрационных градиентов. Важно, однако, то, что пространственная структура может быть получена в системе, исходное состояние которой однородно [72]. Поскольку этот эксперимент имеет принципиальное значение, мы опишем его подробно.

Экспериментальные условия были такими же, как и те, при которых наблюдались временные осцилляции. Фотография на

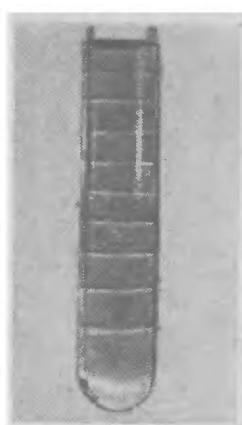


Рис. 15.6. Диссипативная структура в реакции Жаботинского.

рис. 15.6 была получена следующим образом. Равные объемы $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л), KBrO_3 ($3,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л), $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (1,2 моль/л) и H_2SO_4 (1,5 моль/л) с добавкой нескольких капель ферроина (окислительно-восстановительный индикатор) размешивались магнитной мешалкой при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем два миллилитра этой гомогенной смеси помещали в пробирку, которая находилась в термостате с температурой 21°C , и перемешивание прекращали. Тотчас возникали временные осцилляции. Окраска раствора в пробирке периодически изменялась от красной, указывающей на избыток ионов Ce^{3+} , до синей, указывающей на избыток Ce^{4+} ; период осцилляций зависел от исходных концентраций и температуры. При условиях, описанных выше, период составлял около четырех минут. Осцилляции не появлялись во всей массе раствора одновременно — они начинались в какой-то одной точке и затем распространялись по всем направлениям

с различными скоростями. После некоторого числа осцилляций в растворе возникла небольшая концентрационная неоднородность, состоящая из чередующихся красных и синих слоев. Картина установления этой неоднородности показана на рис. 15.7. В процессе установления структуры с чередующимися слоями временные осцилляции наблюдались в той части раствора, где эта структура еще не установилась. Поскольку реакция осуществлялась в замкнутой системе, описанная выше пространственная структура существовала лишь ограниченное время (около 30 мин), после чего система достигала равновесия и распределение вещества снова становилось однородным. Эксперимент был проведен при различных температурах. При этом всегда воспроизводились диссипативные

ющие там сложные режимы проведения возбуждений типа фибрillationей являются примером пространственных диссипативных структур. Подробнее см. Гофман Б., Крейнфильд П., Электрофизиология сердца, ИЛ, М., 1962; Кринский В. И., Проблемы кибернетики, 20, 59 (1968); Маркин В. С., Чизмаджев Ю. А., Биофизика, 16, 119 (1971). — Прим. ред.

структуры, но время их возникновения, как и время их существования, изменялось.

Было бы интересно повторить эти эксперименты на стационарных открытых системах. Некоторые результаты в этом направле-

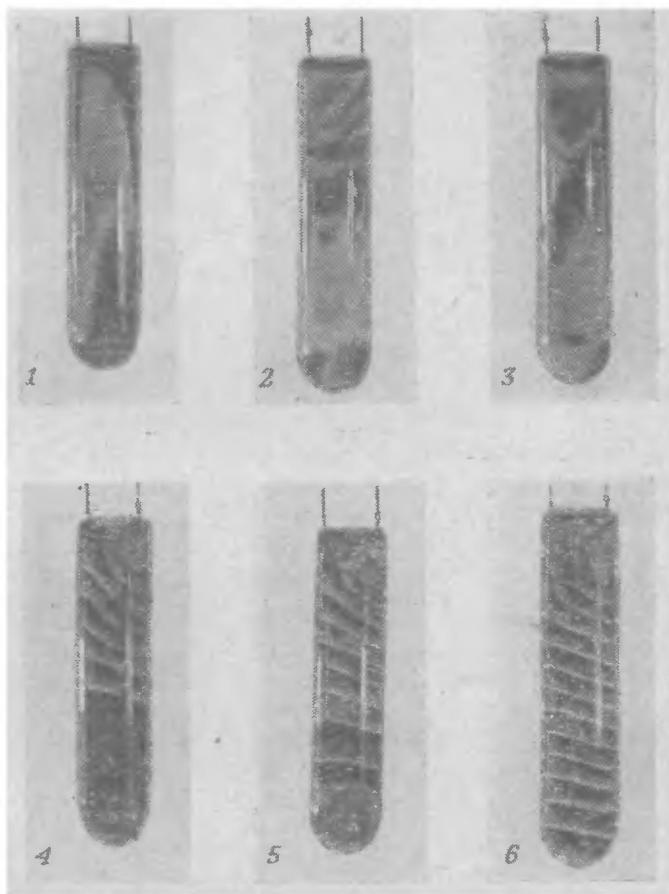


Рис. 15.7. Установление диссипативной пространственной структуры.

нии были получены Жаботинским [201]. Наблюдавшиеся кольцевые узоры появлялись в однородной среде и всегда после возникновения осцилляций. Этот вывод подтверждается также и тем наблюдением, что в экспериментах с исходными концентрациями, лежащими вне области возникновения осцилляций, определенной Жаботинским, система оставалась однородной и кольца не

наблюдалось. Не исключено, что существует область, в которой устанавливается пространственная структура без осцилляций, т. е. путем смены устойчивости (как в случае ячеек Бенара, гл. 11), однако до сих пор это явление не наблюдалось.

Взаимосвязь между диссипативной пространственной структурой и временными осцилляциями здесь очень неясная. По-видимому, пространственная структура появляется как результат неустойчивости предельного цикла. Вдали от равновесия однородное решение становится неустойчивым по отношению к малым спонтанным флукутациям. Эти флукутации не затухают, как это было бы вблизи термодинамически устойчивого состояния, а нарастают до тех пор, пока не устанавливается новое «квазипериодическое состояние». Последнее в свою очередь может стать неустойчивым, как только становятся существенны эффекты диффузии; именно тогда и возникает диссипативная пространственная структура. Ясно, что такая ситуация может возникнуть лишь при подходящем соотношении между скоростями реакции и диффузии.

15.7. Предельные циклы и диссипативные структуры в мультиферментативных реакциях

Исследование возможностей появления предельных циклов и диссипативных пространственных структур в биохимических реакциях представляет несомненный интерес. Осцилляции в живых системах возникают на разных уровнях; они имеют различные свойства и широкий диапазон частот. Например, осцилляции могут происходить на молекулярном уровне (осцилляции концентраций метаболитов в ферментативных реакциях), на клеточном уровне (тогда они могут быть связаны с механизмами генетической индукции и репрессии, описанными Жакобом, Моно и Гудвином [62]) или на надклеточном уровне (циркадные ритмы). Последние явления имеют большие периоды и, вероятно, не сводятся только к химическим эффектам.

Круг таких явлений очень широк, и мы не можем в рамках этой книги обсуждать свойства и смысл биологических ритмов, как и вопрос о пространственной дифференцировке. С этой точки зрения недавно были рассмотрены три характерных примера ферментативных реакций, представляющие различные каталитические схемы *) [158]:

- 1) модель Чернавской и Чернавского [31] для темнового фотосинтеза;
- 2) ферментативная реакция с ингибированием субстратом и продуктом (Сельков [169, 170]);

*) На важное значение взаимодействия между процессами диффузии и полимеризации в стадии предбиологического развития было указано в работе Качальского [90], который подчеркнул также роль неравновесных условий в мембранных процессах [89].

3) ферментативная реакция *фосфофруктокиназы в цикле гликолиза, активируемая продуктом* (Хиггинс [76], Сельков [170])

Каждая реакция изучалась главным образом в связи с проблемой *незатухающих химических осцилляций* и в каждом случае была предложена модель, дающая удовлетворительные результаты. Здесь мы рассмотрим только два последних примера

Затухающие осцилляции промежуточных продуктов гликолиза наблюдались Чансом [24], Дайсенсом [43], Хоммесом [81], Гессом [73] и многими другими авторами на дрожжевых клетках и мышцах. Были описаны и незатухающие колебания (Чанс и др [23]). Хороший обзор состояния этого вопроса можно найти в статье [75]. На рис. 15.8 показаны осцилляции ДФПН по Гессу и др [74]

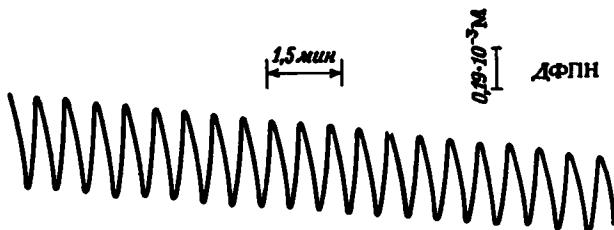


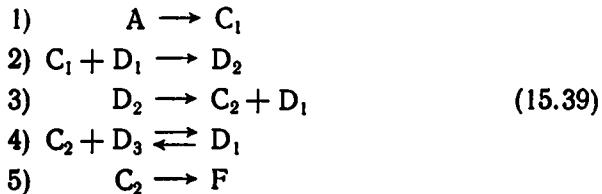
Рис. 15.8. Колебания ДФПН (восстановленный дифосфоридинуклеотид) в свободном клеточном экстракте [74].

Многие ферменты можно считать ответственными за наблюдаемую периодичность. Большинство авторов сходятся на мнении, что, по-видимому, здесь основная роль принадлежит фосфофруктокиназе. Это аллостерический фермент, он состоит из эквивалентных субъединиц, каждая из которых имеет активные центры для фиксации субстрата и продукта. Каждая субъединица может находиться в двух конформациях: неактивной и активной, имеющей большее сродство к субстрату. Конформационное равновесие — кооперативный эффект, это означает, что если одна из единиц, образующих данную молекулу, изменяет свою конформацию, то одновременно с ней это делают и остальные.

Одним из замечательных свойств фосфофруктокиназы является то, что ее продукты реакции [фруктозо-1,6-дифосфат (ФДФ) или аденоzinийфосфат (АДФ)] смещают конформационное равновесие в сторону активной формы фермента (его аллостерические свойства обсуждаются в статье [9]). Очевидно, что этот эффект должен давать *дестабилизирующий вклад* в производство избыточной энтропии.

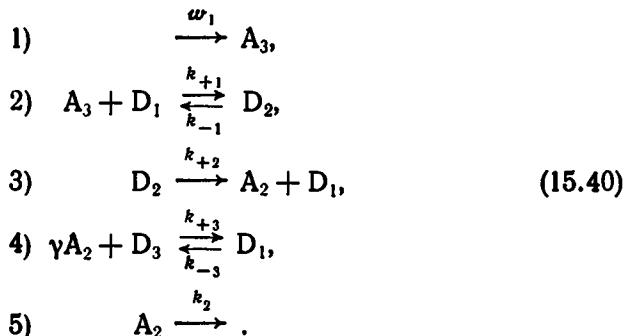
Первую модель осцилляций в цикле гликолиза, основанную на аллостерических свойствах фермента, предложил Хиггинс [76, 77].

Соответствующая схема может быть записана в виде



где A — исходный продукт (глюкоза), F — конечный продукт (глицеральдегид-3-фосфат), D_1 — активная форма фермента, D_2 — ферментативный комплекс, D_3 — неактивная форма фермента, C_1 — фруктозо-1-фосфат (Ф1Ф), C_2 — фруктозо-2 фосфат. Важнейшее звено — конформационное равновесие (4), в которой ФДФ активирует фермент. Используя произвольные кинетические параметры, Хиггинс на аналоговой вычислительной машине получил для этой модели осцилляции. Однако дальнейшие эксперименты показали, что при физиологических условиях *) фермент контролируется главным образом комплексом (АТФ/АДФ), а не (Ф1Ф/ФДФ). Модель была пересмотрена с учетом этих фактов Сельковым [170].

Рассмотрим прежде всего условия, при которых в этой модели возникают осцилляции, а затем сравним их с условиями неустойчивости по отношению к диффузии **).



Реагент A_3 (АТФ) вводится в систему с постоянной скоростью ω_1 [звено (1)], D_1 , D_2 и D_3 , см. схему Хиггинса, A_2 (АДФ) — продукт реакции и в то же время активатор [звено (4)]. Множитель γ отражает тот факт, что фиксация A_2 ферментом активирует более чем один реакционный центр вследствие кооперативного характера конформационного равновесия. Кинетические уравнения для этой

*) Сельков показал, что модель Хиггинса сводится в данном случае к схеме типа Лотка — Вольтерра.

**) В стадии (1) происходит инъекция A_3 со скоростью ω_1 .

модели имеют вид

$$\frac{\partial A_3}{\partial t} = \omega_1 - k_{+1}A_3D_1 - k_{-1}D_2 + D_{A_3} \frac{\partial^2 A_3}{\partial r^2}, \quad (15.41)$$

$$\frac{\partial A_2}{\partial t} = k_{+2}D_2 - k_{+3}A_2^\gamma D_3 + k_{-3}D_1 - k_2A_2 + D_{A_2} \frac{\partial^2 A_2}{\partial r^2}, \quad (15.42)$$

$$\frac{dD_1}{dt} = -k_{+1}A_3D_1 + (k_{-1} + k_{+2})D_2 + k_{+3}A_2^\gamma D_3 - k_{-3}D_1, \quad (15.43)$$

$$\frac{dD_3}{dt} = -k_{+3}A_2^\gamma D_3 + k_{-3}D_1, \quad (15.44)$$

$$\frac{dD_2}{dt} = k_{+1}A_3D_1 - (k_{-1} + k_{+2})D_2. \quad (15.45)$$

Диффузия фермента не учитывается, так как она гораздо слабее диффузии АТФ и АДФ. Кроме того, принимается, согласно условиям эксперимента, что

$$\begin{aligned} & \frac{k_{+1}}{A_3}, \quad k_{-1}, \quad k_{+2}, \quad \frac{k_{+3}}{A_2^\gamma}, \quad k_{-3} \gg 1; \\ & \frac{A_3}{D_0}, \quad \frac{A_2}{D_0} \gg 1, \quad D_0 = D_1 + D_2 + D_3; \end{aligned} \quad (15.46)$$

где D_0 — постоянная. Эти допущения позволяют перевести последние три кинетических уравнения в алгебраические и исключить из (15.41) и (15.42) концентрации D_1 , D_2 и D_3 .

С другой стороны, незатухающие осцилляции в гликолизе возможны только при очень малой скорости введения АТФ ($\omega_1 \ll 1$). При таких условиях кинетические уравнения можно переписать в упрощенной форме

$$\frac{\partial A_3}{\partial t} = \omega_1 - a_1 D_0 a_3^\gamma A_3 A_2^\gamma + D_{A_3} \frac{\partial^2 A_3}{\partial r^2}, \quad (15.47)$$

$$\frac{\partial A_2}{\partial t} = a_1 D_0 a_3^\gamma A_3 A_2^\gamma - k_2 A_2 + D_{A_2} \frac{\partial^2 A_2}{\partial r^2}, \quad (15.48)$$

где

$$a_1 = \frac{k_{+1}k_{+2}}{k_{-1} + k_{+2}}, \quad a_3^\gamma = \frac{k_{+3}}{k_{-3}}, \quad a_5 = a_1 D_0 a_3^\gamma \quad (15.49)$$

Для стационарного состояния

$$\begin{aligned} A_2^0 &= \frac{\omega_1}{k_2}, \\ A_3^0 &= \frac{\omega_1^{(1-\gamma)} (k_{-1} + k_{+2}) k_2^\gamma k_{-3}}{k_{+1} k_{+2} k_{+3} D_0}. \end{aligned} \quad (15.50)$$

Линеаризованные уравнения для возмущений около этого стационарного состояния приводят к дисперсионному уравнению

$$\omega^2 + \left[\alpha_5 (A_2^0)^\gamma + k_2 - \gamma \alpha_5 A_3^0 (A_2^0)^{\gamma-1} + \frac{D_{A_2} + D_{A_3}}{\lambda^2} \right] \omega + \\ + \alpha_5 (A_2^0)^\gamma \left(k_2 + \frac{D_{A_2}}{\lambda^2} \right) + \frac{D_{A_2}}{\lambda^2} \left[k_2 + \frac{D_{A_2}}{\lambda^2} - \gamma \alpha_5 A_3^0 (A_2^0)^{\gamma-1} \right] = 0. \quad (15.51)$$

Легко найти условия неустойчивости по отношению к однородным и неоднородным возмущениям Для однородных возмущений

$$\omega_1^\gamma > (\omega'_{1c})^\gamma \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1} k_{+2}} \frac{k_{-3}}{k_{+3}} \frac{k_2^{\gamma+1}}{D_0} (\gamma - 1), \quad (15.52)$$

что соответствует (разд 14.4) исчезновению коэффициента при ω в (15.51). Частота в этой точке равна

$$\omega_l = k_2 \sqrt{\gamma - 1}. \quad (15.53)$$

Мы имеем фокус, переходящий в предельный цикл Условие неустойчивости по отношению к неоднородным возмущениям получается так же, как в разд 15.2.

$$\omega_1^\gamma < \omega_{1c}^\gamma = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1} k_{+2}} \frac{k_{-3}}{k_{+3}} \frac{k_2^{\gamma+1}}{D_0} \frac{D_{A_2}}{D_{A_3}} (\sqrt{\gamma} - 1)^2; \quad (15.54)$$

критическая длина волны равна

$$\lambda_c^2 = \frac{D_{A_2}}{k_2 (\sqrt{\gamma} - 1)}. \quad (15.55)$$

Временное поведение системы при выполнении условий (15.52) исследовано на аналоговой вычислительной машине [61, 170] Типичное поведение системы изображено на рис 15.9, из которого ясно, что система стремится к предельному циклу

Сравнение выражений (15.52) и (15.54) показывает, что обе неустойчивости возникают при одинаковых условиях, если

$$\frac{D_{A_2}}{D_{A_3}} \approx \frac{\sqrt{\gamma} + 1}{\sqrt{\gamma} - 1}. \quad (15.56)$$

Не исключено, что действительно реализуется такая ситуация, поскольку в модели (15.40) γ может принимать значения, большие 1.

С другой стороны, k_2 можно определить из соотношения (15.50). Тогда, используя результаты Гесса [170], который предположил, что ω_1 и A_2^0 имеют соответственно значения

$$\omega_1 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/с}, \quad A_2^0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}, \quad (15.57)$$

можно получить оценку для k_2

$$k_2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}. \quad (15.58)$$

Подставляя это значение в (15.53) при $\gamma = 2$, найдем частоты осцилляций, предсказываемых моделью,

$$\omega = 2,4 \text{ мин}^{-1}, \quad (15.59)$$

откуда период равен 2,6 мин, или $2'36'' (T = 2\pi/\omega)$. Эта величина попадает в интервал от 3 до 5 мин, установленный Гессом экспериментально.

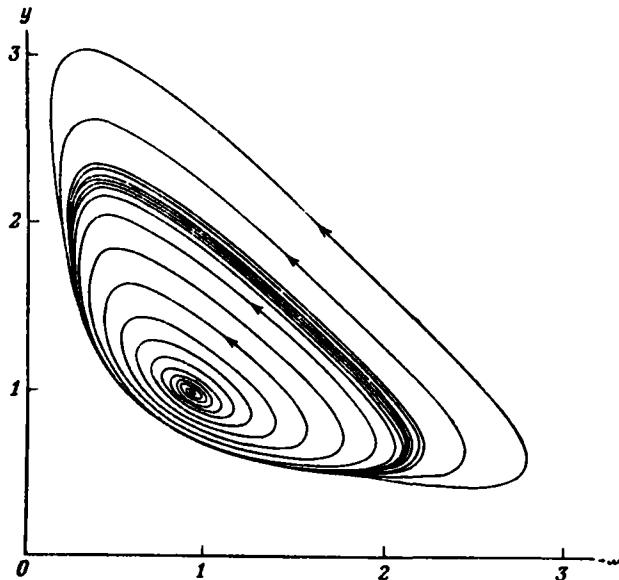
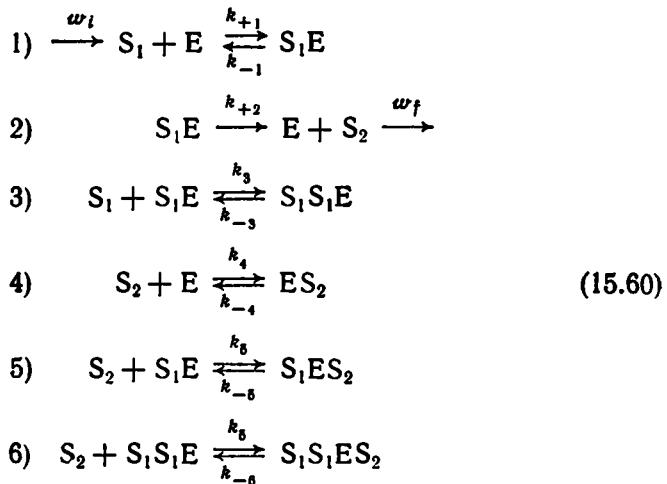


Рис. 15.9 Предельный цикл для реакции фософруктокиназы, x и y — нормированные концентрации АТФ (аденозинтрифосфат) и АДФ (аденозиндифосфат) соответственно

Далее, из формулы (15.55) следует, что пространственная дифференциация также связана с величиной k_2 в системе и с коэффициентом диффузии АДФ. Принимая D_A равным 10^{-6} см 2 /с, мы видим, что модель предсказывает появление неоднородностей в области длины волн 10^{-4} см $< \lambda_c < 10^{-2}$ см, т. е. на масштабах, больших по сравнению с молекулярными. Таким образом, наш макроскопический подход получает оправдание a posteriori.

Другой пример биологической системы с неустойчивостью, нарушающей симметрию, — модель Селькова для ферментативной

реакции, ингибируемой продуктом и субстратом:



где S_1 — субстрат, S_2 — продукт, E — фермент, S_1E — активированный комплекс фермент—субстрат, ES_2 , S_1S_1E , S_1ES_2 и $S_1S_1ES_2$ — неактивированные ферментативные комплексы, $\omega_i = \omega_0 - k_0S_1$ — скорость, с которой S_1 поступает в систему *), ω_f — скорость отвода S_2 . Предполагается, что $\omega_f = VS_2/(K_m + S_2)$ в случае необратимой ферментативной реакции; V — максимальное значение скорости ω_p , достигаемое при $S_2 \rightarrow \infty$, а K_m — константа Михаэлиса **). Кинетические уравнения, описывающие систему, имеют вид

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = \omega_i - \frac{k_{+2}\omega_0 \frac{S_1}{K_{S_1}}}{\left(1 + \frac{S_2}{K_{S_2}}\right)\left[1 + \frac{S_1}{K_{S_1}} + \frac{K_{S_1}}{K'_{S_1}}\left(\frac{S_1}{K_{S_1}}\right)^2\right]} + D_{S_1} \frac{\partial^2 S_1}{\partial r^2}; \tag{15.61}$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = -\omega_f + \frac{k_{+2}\omega_0 \frac{S_1}{K_{S_1}}}{\left(1 + \frac{S_2}{K_{S_2}}\right)\left[1 + \frac{S_1}{K_{S_1}} + \frac{K_{S_1}}{K'_{S_1}}\left(\frac{S_1}{K_{S_1}}\right)^2\right]} + D_{S_2} \frac{\partial^2 S_2}{\partial r^2}; \tag{15.62}$$

где

$$K_{S_1} = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}}, \quad K'_{S_1} = \frac{k_{-3}}{k_{+3}}, \quad K_{S_2} = \frac{k_{-4}}{k_{+4}} \tag{15.63}$$

*) При выводе (15.61) и (15.62) предполагается, что $S_1 \approx S_2 \approx 1$, $\omega_0 \ll 1$, $k_{+4} = k_{+5} = k_{+6}$, $k_{-4} = k_{-5} = k_{-6}$, $k_{\pm 1}, k_{\pm 3}, k_{\pm 4}, k_{\pm 5} \gg 1$.

**) Процесс $\xrightarrow{\omega_i} S_1$ можно рассматривать как обычную обратимую стадию $A \xrightleftharpoons[k_0]{k_1} S_1$, с величиной $\omega_0 = kA$, отнесенной к заданному полному средству

и e_0 — общее количество фермента. Пусть

$$\alpha = \frac{K_{S_1}}{K_{S_1}}. \quad (15.64)$$

Условие неустойчивости по отношению к диффузии может быть выражено через этот параметр. Критическое значение α , при котором система становится неустойчивой, равно

$$\alpha_c = \frac{D_{S_1} K_S}{D_{S_1} K_S} \frac{\xi^2 (2\beta - v_0)^2}{\beta^2 (v_0 - \beta)^2} \frac{1}{\left(1 + \sqrt{\frac{(v_0 - \beta)}{\beta}}\right) \left(1 + \sqrt{\frac{\beta}{(v_0 - \beta)}}\right)}, \quad (15.65)$$

а соответствующая критическая длина волны составляет

$$\lambda_c^2 = \frac{v_0 - \beta + \sqrt{\beta(v_0 - \beta)}}{\xi(2\beta - v_0)} \frac{D_{S_1} K_{S_1}}{k_{+2} e_0}, \quad (15.66)$$

где

$$\xi = \frac{k_0 K_{S_1}}{k_{+2} e_0}, \quad v_0 = \frac{w_0}{k_{+2} e_0}, \quad \beta = \frac{v}{k_{+2} e_0}. \quad (15.67)$$

Уравнения (15.65) и (15.66) имеют физический смысл лишь при условии, что $\frac{1}{2} v_0 < \beta < v_0$. В этом случае для приблизительно равных коэффициентов диффузии S_1 и S_2 неустойчивость усиливается при ингибиции продуктом

Лефевер и Николис [109] рассмотрели диссипативные структуры для аллостерических моделей в связи с осцилляциями в гликолизе. Основное отличие их работы от модели Селькова (15.40) заключается в отсутствии формального параметра, аналогичного γ .

ГЛАВА

16

СИСТЕМЫ С НЕСКОЛЬКИМИ СТАЦИОНАРНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

16.1. Введение

В гл. 14 и 15 были рассмотрены системы, у которых уравнения для стационарных состояний имели единственное решение, отвечающее термодинамической ветви. При достаточно большом отклонении от равновесия эта ветвь становилась неустойчивой. Однако уравнения для стационарного состояния могут иметь более одного устойчивого решения после достижения системой точки неустойчивости термодинамической ветви.

Прежде всего мы обсудим ситуации, характеризуемые единственной независимой переменной. В этом случае кинетический

потенциал всегда имеет смысл, разъясненный в гл. 9. Аналогична задача об устойчивости по отношению к флуктуациям температуры, интенсивно изучавшаяся в прикладных целях (см. работу [1], где можно найти ссылки на ранние исследования).

Системы с несколькими стационарными состояниями привлекают большое внимание в связи с моделями биологических процессов. Бирман [7] рассмотрела модель с двумя стационарными состояниями Шпенглер и Смелл [171, 172] проанализировали мультиферментативную реакцию, которая может иметь более одного стационарного состояния. Лавенда и Николис предложили простую схему реакций и интерпретировали переходы между стационарными состояниями как неравновесные неустойчивости, возникающие выше критического значения сродства. Аналитически простую схему предложил Эдельштейн [44] (см. разд. 16.3). В разд. 16.4 подробно рассмотрена модель мембранный возбудимости по Блюменталю, Шанже и Лефеверу [10], являющаяся яркой иллюстрацией той роли, которую могут играть системы с нескользкими стационарными состояниями и диссипативные структуры в проблеме нервной возбудимости.

16.2. Случай одной независимой переменной

Вернемся к формулам (9.24)–(9.27). В случае одной независимой переменной [см. (9.29)] $d_x P$ по определению может быть записано через кинетический потенциал, удовлетворяющий неравенству (9.44)

$$Td_x P = d\Phi \leqslant 0 \quad (16.1)$$

В стационарном состоянии Φ должен иметь экстремум по независимой переменной, которую мы обозначим Z [см. (9.25)–(9.29)]. Таким образом,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial Z} = 0, \quad (16.2)$$

условие устойчивости для такого состояния следующее

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial Z^2} > 0 \quad (16.3)$$

Действительно, если бы неравенство (16.3) не было выполнено, малейшее возмущение позволило бы системе выйти из стационарного состояния. Используя выражение (9.25), запишем

$$d\Phi = \sum_{\rho} \mathcal{W}_{\rho} \frac{\partial (\mathcal{A}_{\rho} T^{-1})}{\partial Z} dZ, \quad (16.4)$$

где \mathcal{W}_{ρ} — «относительная скорость», обращающаяся в нуль в стационарном состоянии (9.26). Соответствующее условие устойчи-

вости имеет вид

$$\sum_{\rho} \frac{\partial \mathcal{W}_{\rho}}{\partial Z} \frac{\partial (\mathcal{A}_{\rho} T^{-1})}{\partial Z} > 0. \quad (16.5)$$

Пример приведем в разд. 16.3

Задача об устойчивости по отношению к флюктуациям температуры относится к обсуждаемому случаю Производство избыточной энтропии (2.21) и (7.61) содержит теперь дополнительный вклад, обусловленный переносом тепла. Рассмотрим сумму

$$\sum_{\rho} \frac{\partial \mathcal{W}_{\rho}}{\partial T} \frac{\partial (\mathcal{A}_{\rho} T^{-1})}{\partial T}. \quad (16.6)$$

Благодаря множителю Аррениуса скорости реакций растут с увеличением температуры. Однако для экзотермических реакций частная производная $\partial(\mathcal{A}_{\rho} T^{-1})/\partial T$ отрицательна (см., например, [143]). Следовательно, вклад (16.6) может стать отрицательным и появится тенденция к дестабилизации системы. Мы не будем здесь обсуждать конкретные примеры, поскольку их можно найти в литературе [1].

16.3. Модель системы с несколькими стационарными состояниями

Изучим следующую простую схему [44]



Суммарная реакция:



Механизм (16.7) включает аукокаталитическое производство X с его последующей деградацией по механизму Михаэлиса—Ментен (см. разд. 15.3). Будем предполагать, что выполнено следующее условие.



Кинетические константы как для прямых, так и для обратных реакций примем равными 1. Тогда кинетические уравнения будут иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= AX - X^2 - XE + C; \\ \frac{dE}{dt} &= -XE - BE + 2C. \end{aligned} \quad (16.10)$$

Используя (16.9), запишем уравнения для стационарного состояния

$$f(X) = X^3 + (2 + B - A)X^2 + [E_T - A(2 + B)]X - BE_T = 0, \quad (16.11)$$

$$E = \frac{2E_T}{X + B + 2}. \quad (16.12)$$

Стационарное значение X при заданных A, B и E_T сразу можно найти из уравнения (16.11). На рис. 16.1 показана область существования нескольких стационарных состояний

Легко показать, что выражение (16.4) для этого случая имеет вид

$$d\Phi = - \left[\frac{1}{X} (AX - X^2 - EX + C) + \right. \\ \left. + \frac{E - C}{CE} (EX - 2C + 2BE) \frac{dE}{dX} \right] dX, \quad (16.13)$$

где dE/dX вычислена по (16.12)

Зависимость $\Phi(X)$ при заданном A (рис. 16.1) схематически представлена на рис. 16.2. Верхние и нижние значения X устойчивы, промежуточные значения неустойчивы. Это можно проверить прямым анализом нормальных мод. Случай совпадения двух экстремум-

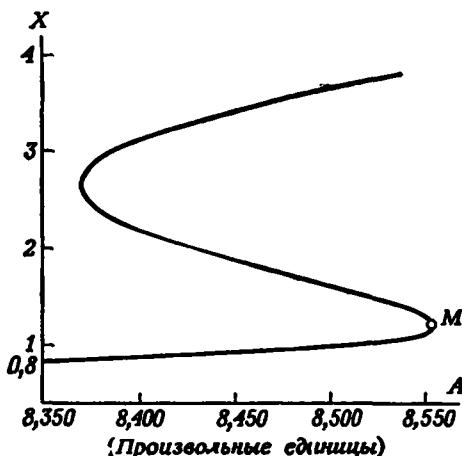


Рис. 16.1 Стационарные состояния X как функция A при $B = 0,2$ и $E_T = 30$.

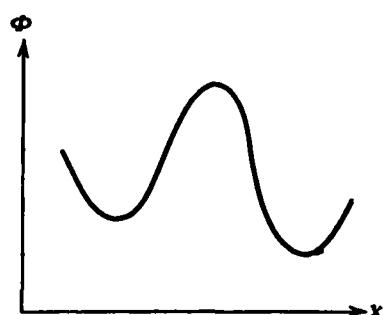


Рис. 16.2. Зависимость кинетического потенциала $\Phi(X)$ от X .

мов на рис. 16.2 был рассмотрен Кобатаке [96]. Интересно было бы выяснить смысл термодинамической ветви в этом примере, где различные стационарные состояния имеют одинаковую природу. Это существенно отличает их от случаев неустойчивостей, нарушающих симметрию, изучавшихся в гл. 15. На рис. 16.3 изображена проекция на плоскость AB для трехмерной диаграммы ABX (при $E_T = 24,8$). В условиях термодинамического равновесия

$$A = B = X. \quad (16.14)$$

При отклонении от этой линии могут возникнуть два случая: данным значениям A, B соответствует одно стационарное значение X или более чем одно стационарное значение. Первый случай реализуется всюду, кроме области внутри небольшого клина, расположенного в верхней части слева на рис. 16.3. Это область нескольких стационарных состояний. Переход от состояния Q к состоянию P по кривой QRP сопровождается непрерывным изменением X вдоль термодинамической ветви и достигает конечного значения. Но если мы переходим от Q к P по кривой QLP , пересекающей клин, X претерпевает разрыв при переходе с термодинамической ветви на новую, неравновесную ветвь. Таким образом, состояние C аналогично критической точке в системе жидкость — пар. Оба устойчивых решения, показанные на рис. 16.1, можно считать соответствующими термодинамической ветви, которая в этом случае является *многозначной*.

Ситуация, как мы видим, совершенно отлична от изучавшейся в гл. 14 и 15. Началу предельных циклов или разрушению симметрии всегда сопутствует неустойчивость, так что эти состояния не могут быть достигнуты непрерывно, исходя из термодинамической ветви.

Чрезвычайно интересно выяснить, когда именно система совершает скачок с одной ветви на другую. Можно ли пройти вдоль нижней кривой на рис. 16.1 вплоть до точки M или скачок произойдет раньше? Для ответа на эти вопросы следует рассмотреть устойчивость системы по отношению к *конечным* флуктуациям; исчерпывающий ответ пока еще не получен.

В оригинальной работе Кобатаке [96] отмечает, что переход между двумя стационарными состояниями в пористой заряженной мембране происходит лишь тогда, когда кинетический потенциал Φ имеет одно и то же значение в обоих состояниях. По-видимому, здесь существует аналогия с проблемой Бенара (разд. 11.5), и этот важный вопрос заслуживает дальнейшего исследования.

Возможно, что имеется прямая связь между процессами переноса и наличием нескольких стационарных состояний. Простой пример этого рода был изучен Баблоянц [3]. Транспорт веществ, связанный с метаболическими процессами, в далеких от равновесия условиях может значительно возрастать при переходе на новую ветвь. Аналогично проблеме Бенара перенос тепла возрастает с возникновением конвекции,

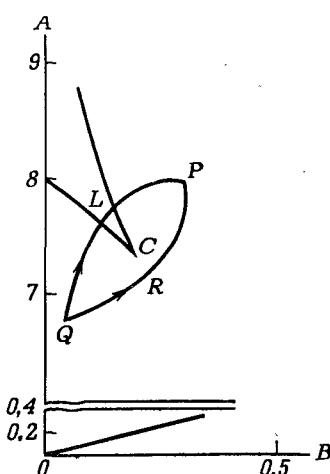


Рис. 16.3. Проекция трехмерной диаграммы ABX на плоскость AB при $E_T = 24,8$.

16.4. Модель мембранный возбудимости

В качестве биологического примера с несколькими стационарными состояниями рассмотрим мембранный возбудимость. Поскольку этот процесс является основным в механизме распространения информации вдоль нерва, его физико-химическая интерпретация представляет большой интерес [80, 91, 174].

Прежде всего опишем модель *).

1) Возбудимая мембрана рассматривается как открытая изотермическая решеточная система, помещенная между двумя средами с разными химическими потенциалами, вследствие чего воз-

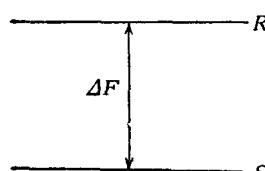


Рис. 16.4.

никает пассивный поток чистого растворителя сквозь решетку.

2) Мембранные решетки построены из эквивалентных липопротеидных единиц — протомеров, причем каждый протомер может находиться в нескольких (по крайней мере двух: *R* и *S*) конформационных состояниях. В мембранные решетке благодаря

кооперативное взаимодействие между протомерами. Предположим, что состояние *S* термодинамически выгоднее *R*-состояния (рис. 16.4). Разность свободных энергий ΔF для *R*- и *S*-состояний изолированного протомера обозначим ϵ . Кооперативность явления состоит в том, что ϵ уменьшается по мере увеличения среднего числа протомеров, находящихся в *R*-состоянии. Простейшее количественное выражение этого факта имеет вид [29]

$$\Delta F = \epsilon - \eta \langle r \rangle, \quad (16.15)$$

где $\langle r \rangle$ — средняя концентрация протомеров в *R*-состоянии и η — положительная постоянная.

3) Каждый протомер несет по крайней мере два различных центра для одного и того же лиганда: один на внешней стороне мембраны и другой на ее внутренней стороне (рис. 16.5). Лиганд, который связывается с рецепторным центром протомера, является одновременно проникающим веществом. Следовательно, один и тот же лиганд связывается на центре (таким образом стабилизируя определенную конформацию) и проникает сквозь мембрану. Транспорт осуществляется путем переноса лиганда с внешней стороны на внутреннюю сторону мембраны.

4) Сродство и проницаемость протомера по отношению к проникающей частице различны в зависимости от конформационного состояния протомера.

*) Модель основана на теории переноса незелектролитов через мембрану, развитой Хиллом и Кедем [78].

5) На обеих сторонах мембраны существует переходный слой, в котором концентрация лиганда зависит как от диффузии через мембрану, так и от диффузии из объема раствора в этот слой.

Соответствующие кинетические уравнения были выведены для одного переносимого вещества A, которое является незлектролитом. На рис. 16.5 схематически показан обмен веществом между переходными слоями и мембраной.

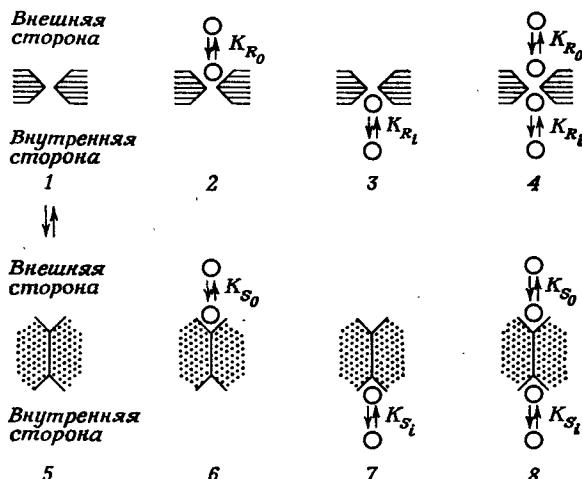


Рис. 16.5. Восемь возможных состояний мембранных протомеров.

Переносимое вещество изображено кружком. В R-состоянии протомера вещество и связано, и переносится. В S-состоянии вещество может быть только связано, но не переносится. K_{R_0} , K_{R_t} , K_{S_0} и K_{S_t} — константы равновесия для адсорбции на внешней и внутренней сторонах протомеров в R- и S-состояниях соответственно.

При адсорбции и десорбции лиганда каждая конформация протомера (R или S) может находиться в следующих четырех состояниях, отличающихся характером связи с лигандом: лиганд адсорбирован с внешней стороны (2 и 6); лиганд адсорбирован с внутренней стороны (3 и 7); лиганды адсорбированы с обеих сторон (4 и 8) и, наконец, адсорбированные лиганды отсутствуют (1 и 5). Проникновение через мембрану происходит тогда, когда частица «перепрыгивает» с внешней на внутреннюю сторону мембраны (2 → 3 и 6 → 7). На мемbrane устанавливается стационарный режим за счет того, что проникновение A через мембрану компенсируется его диффузией, происходящей между переходными слоями и объемом раствора, в котором концентрация A поддерживается постоянной.

Для простоты в кинетических уравнениях рассматриваются симметричные протомеры, такие, для которых константы диссоциации лиганда, связанного в R-состоянии (соответственно S)

с внутренней стороны $[K_{R_i}$ (соответственно K_{S_i})] и связанного с внешней стороны $[K_{R_0}$ (соответственно K_{S_0})], равны, так что имеем соотношения

$$K_{R_i} = K_{R_0} \text{ и } K_{S_i} = K_{S_0}. \quad (16.16)$$

Пусть

$$x_i = \frac{N_i}{N} \quad (16.17)$$

— доля протомеров в состоянии i . Для дальнейшего упрощения уравнений мы предположим, что адсорбция лигандов и их проникновение через мембрану происходят только в R -состоянии. Тогда

$$\begin{aligned} x_6 &= x_7 = x_8 = 0; \\ x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 &= 1. \end{aligned} \quad (16.18)$$

Далее, обозначим концентрацию лигандов *внутри* мембранны В (вместо А) и запишем кинетические уравнения в виде

$$\frac{dx_2}{dt} = k_a (Ax_1 - Bx_2) + k_d (x_4 - x_2) + k_m (x_3 - x_2), \quad (16.19)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_a (Bx_1 - Ax_3) + k_d (x_4 - x_3) + k_m (x_2 - x_3), \quad (16.20)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = k_a (Ax_3 + Bx_2) - 2k_d x_4, \quad (16.21)$$

$$\frac{dx_5}{dt} = k'_c x_1 - k_c x_5, \quad (16.22)$$

$$\frac{dA}{dt} = k_p (A_0 - A) + (k_d x_2 + k_d x_4 - k_a Ax_1 - k_a Ax_3) N, \quad (16.23)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_p (A_i - B) + (k_d x_3 + k_d x_4 - k_a Bx_1 - k_a Bx_2) N, \quad (16.24)$$

где k_a и k_d — соответственно константы адсорбции и десорбции лигандов на протомерах ($K_R = K = k_d/k_a$); k_p — коэффициент диффузии в растворе и k_m — коэффициент диффузии через мембрану. Введем, кроме того, константу изомеризации

$$l' \equiv \frac{k_c}{k'_c} = \exp [\beta (\varepsilon - \eta \langle r \rangle)] = l \Lambda^{\alpha}, \quad (16.25)$$

где

$$\langle r \rangle = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4}{x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5} \quad (16.26)$$

означает долю протомеров с R -конформацией. Переопределим теперь параметры и переменные, полагая, что

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{A_0}{K}; \quad a_i = \frac{A_i}{K}; \quad a = \frac{A}{K}; \quad \beta = \frac{B}{K}; \quad \frac{k_m}{k_d} = \varepsilon; \\ k'_d &= \frac{k_d N}{K}; \quad \gamma = \frac{k_p K}{k_m N}; \quad x_2 + x_4 = y_0; \quad x_3 + x_4 = y_i; \\ x_1 + x_3 &= \langle r \rangle - y_0; \quad x_1 + x_2 = \langle r \rangle - y_i. \end{aligned} \quad (16.27)$$

Запишем уравнения (16.15) — (16.24) в новых переменных:

$$\frac{dy_0}{dt} = k_d [\alpha \langle r \rangle - (\alpha + 1 + \varepsilon) y_0 + \varepsilon y_i], \quad (16.28)$$

$$\frac{dy_i}{dt} = k_d [\beta \langle r \rangle - (\beta + 1 + \varepsilon) y_i + \varepsilon y_0], \quad (16.29)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = k_d [\alpha y_i + \beta y_0 - (\alpha + \beta + 2) x_4], \quad (16.30)$$

$$\frac{d\langle r \rangle}{dt} = k_c [(1 - \langle r \rangle) - l'(\langle r \rangle - y_i - y_0 + x_4)], \quad (16.31)$$

$$\frac{da}{dt} = k'_d [\gamma \varepsilon (\alpha_0 - \alpha) - \alpha \langle r \rangle + (\alpha + 1) y_0], \quad (16.32)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = k'_d [\gamma \varepsilon (\alpha_i - \beta) - \beta \langle r \rangle + (\beta + 1) y_i]. \quad (16.33)$$

Предположим, что протомеры находятся в равновесии с окружающей средой:

$$k_d, k_c > k'_d. \quad (16.34)$$

Разделим уравнения (16.28) — (16.31) на k_d и k_c и получим ряд алгебраических соотношений, из которых следует, что

$$y_0 = \frac{[(1 + \beta) \alpha + \varepsilon (\alpha + \beta)] \langle r \rangle}{[(1 + \alpha)(1 + \beta) + \varepsilon (\alpha + \beta + 2)]}; \quad (16.35)$$

$$y_i = \frac{[(1 + \alpha) \beta + \varepsilon (\alpha + \beta)] \langle r \rangle}{[(1 + \alpha)(1 + \beta) + \varepsilon (\alpha + \beta + 2)]}. \quad (16.36)$$

Подставляя эти величины в уравнения (16.32) и (16.33), находим, что отклик мембранны на изменение окружающей среды описывается системой трех уравнений. Два уравнения описывают временное поведение концентрации лигандов во внешнем и внутреннем переходных слоях:

$$\frac{da}{dt} = \varepsilon k'_d \left[\gamma (\alpha_0 - \alpha) - \frac{(\alpha - \beta) \langle r \rangle}{(1 + \alpha)(1 + \beta) + \varepsilon (\alpha + \beta + 2)} \right]; \quad (16.37)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = \varepsilon k'_d \left[\gamma (\alpha_i - \beta) - \frac{(\beta - \alpha) \langle r \rangle}{(1 + \alpha)(1 + \beta) + \varepsilon (\alpha + \beta + 2)} \right]. \quad (16.38)$$

Третье уравнение дает долю мембранных протомеров в R -состоянии для заданных значений этих концентраций:

$$\frac{1}{\langle r \rangle} = 1 + \frac{\Lambda^{(r)} \left(1 + \frac{4\varepsilon}{\alpha + \beta + 2} \right)}{(1 + \alpha)(1 + \beta) + \varepsilon (\alpha + \beta + 2)}. \quad (16.39)$$

Уравнения (16.37) — (16.39) — основные уравнения, описывающие мембранный возбудимость *).

*.) Интересно сравнить их с уравнениями, полученными в аналогичной модели для транспорта неэлектролитов; Hill T., Yi-der Chen. Proceed. of the Nat. Acad. Sci. (USA), **65**, 1069 (1970). — Прим. ред.

16.5. Мембранные возбудимости. Уравнения для стационарных состояний

Из уравнений (16.37) и (16.38) можно получить условие, при котором реализуется стационарный режим ($d\alpha = d\beta = 0$) между мембраной и окружающей средой:

$$J_d = J_m \quad \text{и} \quad \alpha_0 + \alpha_t = \alpha + \beta, \quad (16.40)$$

где

$$J_d = \gamma e (\alpha_t - \alpha) = \gamma e (\beta - \alpha_0),$$

$$J_m = \frac{(\alpha - \beta) \langle r \rangle}{(1+\alpha)(1+\beta) + e(\alpha + \beta + 2)}. \quad (16.41)$$

Характерной особенностью системы является то, что она может находиться в нескольких стационарных режимах при заданном перепаде концентраций ($\Delta\alpha$)_t между объемами раствора с обеих сторон мембраны. Как видно из рис. 16.6, в той области, где зависи-

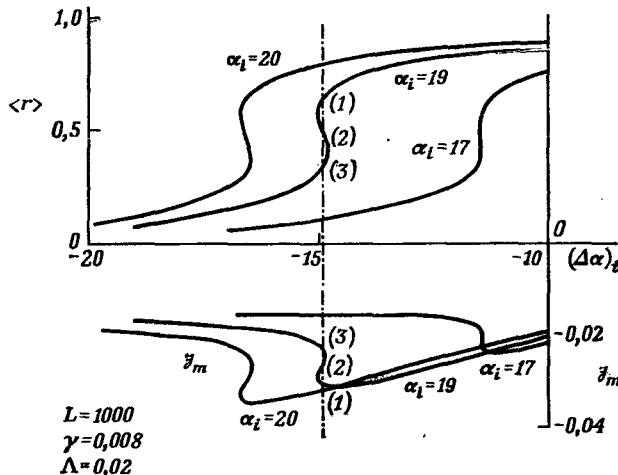


Рис. 16.6. Зависимость J_m и $\langle r \rangle$ от полного перепада $(\Delta\alpha)_t$ на мембране.

мость $\langle r \rangle$ от $(\Delta\alpha)_t$ носит ярко выраженный кооперативный характер, уравнения (16.39) и (16.41) могут иметь три допустимых решения. При заданной величине перепада концентраций $(\Delta\alpha)_t = \alpha_0 - \alpha_i$ этим решениям отвечают различные значения концентраций лигандов в двух переходных слоях. Трем решениям соответствуют три стационарных режима диффузии через мембрану. Можно показать, однако, что только крайние состояния (1) и (3) устойчивы по отношению к малым возмущениям. Промежуточное состояние (2) неустойчиво и является в некотором смысле «пороговым» состоянием. В этой области кооперативность наиболее ярко выражена, и концентрация лигандов в переходных слоях полностью

контролируется изменением проницаемости мембраны. Флуктуации около состояния (2) увеличивают «поглощение» лигандов мембраной настолько резко, что их приток в слои за счет диффузии из объема раствора не может компенсировать этого эффекта.

Рассмотрим состояние 1 или 3. Малые подпороговые возмущения не могут вывести систему из исходного состояния. Но как только достигается состояние (2), система резко переходит в другое стационарное состояние с иной проницаемостью. Очень важно, что амплитуда скачка совершенно не зависит от амплитуды надпорогового возмущения, так как конечное состояние всегда одинаково. Поскольку существует усиление возмущения за счет неустойчивости, всякое локальное возмущение должно распространяться на соседние области мембранны, т. е. по нервному волокну.

Мы не будем обсуждать здесь биологические приложения этой модели, однако рассмотрим проявление кооперативности в неравновесных условиях. Анализ модели, проведенный выше, показывает, как кооперативные свойства на молекулярном уровне, присущие протомерам мембранны, усиливаются благодаря диссиляции энергии и определяют явление мембранный возбудимости.

Вернемся к поведению системы в равновесных условиях, когда уравнение (16.39), описывающее конформационное состояние мембранны, сводится к уравнению, выведенному ранее Шанже и др. [29]:

$$\frac{1}{\langle r \rangle} = 1 + \frac{\Lambda^{(r)}}{(1+\alpha)^2}, \quad (16.42)$$

где $\alpha = \beta = \alpha_0 = \alpha_i$. При тех численных значениях Λ , которые рассматривались выше, величина $\langle r \rangle$ в равновесных условиях при одном и том же α не имеет нескольких стационарных значений, следовательно, не существует ни порогового состояния, ни неустойчивости. Как показывает рис. 16.7, многозначность $\langle r \rangle$ возникает как следствие «функционирования» системы при наличии концентрационного перепада,

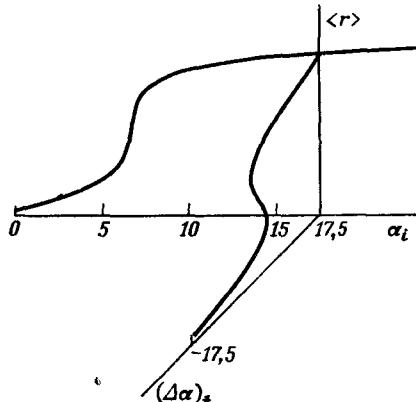


Рис. 16.7. Зависимость $\langle r \rangle$ от α_t — нормированной концентрации А в объеме раствора в плоскости, соответствующей термодинамическому равновесию (т. е. при $\alpha_0 = \alpha_t$).

Для каждого значения α_t существует только одно допустимое значение $\langle r \rangle$. В плоскости, перпендикулярной плоскости изображения, величина $\langle r \rangle$ представлена как функция полного перепада $(\Delta\alpha)_t$ при заданном значении α_t . На рисунке показано, как изменяется поведение системы, когда мембра оказывается в несимметричных условиях.

Система, таким образом, обладает способностью переходить из равновесного состояния на плоскости $\alpha_0 = \alpha_i$ в новое состояние, более адекватное внешним условиям. Мы видим, что когда отклонения полного концентрационного перепада от равновесного малы, конформационная кривая $\langle r \rangle$ может быть получена экстраполяцией от равновесия. Тогда можно говорить, что состояние мембранны лежит на термодинамической ветви. При больших градиентах, когда мембрана имеет низкую проницаемость и находится в состоянии покоя, конформационное состояние мембранны будет лежать на другой ветви, которую мы ассоциируем с *диссипативной структурой*. Этот факт снова иллюстрирует то положение, что условия, налагаемые на биологическую систему окружающей средой, переводят ее в такое состояние, в котором ее свойства не могут быть получены простой экстраполяцией от равновесия.

Как мы видели, состояние покоя мембранны отвечает такой ее молекулярной организации, которая отделена конечным расстоянием от структуры возбужденного состояния. Возбуждение мембранны происходит скачкообразно и индуцируется малыми возмущениями. Само возбужденное состояние мембранны появляется в результате постепенного отклонения от равновесия. Процесс возбуждения основан на связи кооперативных структурных переходов в мембране с транспортом ионов. Таким образом, в нашей модели мы можем рассматривать мембранные возбуждение как *эффективный фазовый переход* *).

ГЛАВА

17

ЕДИНСТВО ФИЗИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ И УРОВНЕЙ ОПИСАНИЯ

17.1. Введение **)

Довольно примечательным совпадением является то, что эволюционная идея возникла в XIX веке в двух прямо противоположных формах.

*) Необходимо подчеркнуть, что рассмотренная в этом разделе модель имеет лишь косвенное отношение к электрически возбудимой мембранны, поскольку в системе присутствуют только нейтральные частицы. Транспорт заряженных частиц через мембранны в решеточной модели и сопутствующие электрические явления исследованы в работах Hill T., *Yi-der Chen*, Proceed. Nat. Acad. Sci. (USA) 66, 607 (1970); Чизмаджев Ю. А., Мулер А. А., Маркин В. С., Биофизика, 17, 1012 (1972); Фишман С. М., Ходоров Б. И., Волькенштейн М. Б., Биофизика, 17, 421 (1972). — Прим. ред.

**) Эта глава написана по двум последним статьям Пригожина [146, 147].

В термодинамике принцип Карно — Клаузиуса формулируется как эволюционный закон непрерывной дезорганизации, или разрушения изначально заданной структуры.

В биологии или социологии идея эволюции, напротив, ассоциируется с усложнением организаций.

Ясно, что обе концепции имеют глубокий философский смысл. Распространение термодинамической концепции эволюции на мир в целом приводит к идее о том, что «структура» возникла в каком-то, весьма от нас удаленном «золотом веке» и что последующее развитие связано с непрерывным переходом к хаосу.

Биологическая концепция эволюции утверждает нечто прямо противоположное. Никто не высказал ее лучше, чем французский философ Анри Бергсон [5, 6], взгляды которого отражают состояние биологии того времени: «Чем глубже мы проникаем в природу времени, тем больше понимаем, что длительность есть изобретение, создание форм, непрерывное производство чего-то абсолютно нового». Идеи Спенсера в некотором смысле аналогичны. Спенсер полагает, что основным принципом эволюции в природе служит принцип «неустойчивости однородного» (подробное обсуждение идей Спенсера см. в работе [70]).

Как можно примирить эти два диаметрально противоположных аспекта эволюции?

Несомненно, что оба аспекта соответствуют различным граням физической реальности. Например, если мы смешаем две жидкости, то возникает диффузия с прогрессирующим «забыванием» системой ее начальных условий. Это типичный пример ситуации, описываемой увеличением энтропии. Напротив, в биологических системах неоднородность является правилом. Неравенство концентраций поддерживается химическими реакциями и активным переносом. Следовательно, «когерентное» поведение — характерная черта биологических систем [197].

Действительно ли существуют два не сводимых один к другому типа физических законов? Отличие поведения столь разительно, что такой вопрос вполне уместен (см., например, работу [69]).

Точка зрения, развиваемая в данной книге, сводится к тому, что существует только один тип физических законов, но различны термодинамические ситуации: вблизи и вдали от равновесия. *Разрушение структур* наблюдается, вообще говоря, в непосредственной близости к термодинамическому равновесию. Напротив, *рождение структур* может наблюдаться (при определенных нелинейных кинетических закономерностях) за пределом устойчивости термодинамической ветви. Это замечание подтверждает точку зрения Спенсера [70]: «*Эволюция есть интеграция материи и сопутствующая дисциплина движения*».

Для всех этих ситуаций второй закон термодинамики остается справедливым.

17.2. Биологические структуры

Интересно описать биологические структуры как открытые химические системы, действующие за пределом устойчивости термодинамической ветви. Эта модель в применении к живым системам, очевидно, неполна, поскольку требуется значительно более точная информация о типах химических реакций для того, чтобы объяснить такую характерную особенность жизни, как явление воспроизведения.

В разд. 15.7 мы видели, что важные биохимические процессы действительно должны возникать за пределом устойчивости термодинамической ветви. Качественно аналогичные рассуждения можно провести и для биологических циклов в целом, таких, как фотосинтез [3, 155]. Можно даже внутри этих циклов изолировать некоторые отдельные группы реакций, протекающих за пределом устойчивости термодинамической ветви [61, 161]. Это, по-видимому, — один из способов, с помощью которого организм поддерживает свою «когерентность».

Необходимость поддерживать состояние биологической системы вне термодинамической ветви требует наличия некоторой биологической информации.

Несмотря на несовершенство изложенной точки зрения, она имеет ряд привлекательных сторон. Во-первых, она связывает существование пространственно-временного порядка со специфическими функциями системы и, во-вторых, объединяет различные идеи, которые на первый взгляд кажутся противоречивыми. Жизнь более не выглядит как островок сопротивления второму началу термодинамики или как деятельность каких-то демонов Максвелла. Она возникает теперь как следствие общих законов физики с присущей ей специфической кинетикой химических реакций, протекающих в далеких от равновесия условиях. Благодаря этим специальным кинетическим законам потоки энергии и вещества создают и поддерживают функциональный и структурный порядок в открытых системах.

Некоторые авторы приходят к заключению, что жизнь подчиняется второму закону термодинамики, другие настаивают на особом положении биологических законов. Например, Эльзассер [47] ввел термин «биотоника», чтобы выделить причинную связь, включающую увеличение «информации».

В нашем подходе оба взгляда получают обоснование. В самом деле, производство энтропии всегда остается положительно определенной величиной. Однако тип решения радикально меняется до и после возникновения неустойчивости. То, что а priori могло быть совершенно невероятной флуктуацией, за порогом устойчивости становится макроскопическим решением задачи.

В последних главах мы, пользуясь физико-химическим языком, говорили о каталитических реакциях. Можно было бы рассмотреть

отрицательную обратную связь, ауторегулировку и т. п. Конечно, это лишь вопрос терминологии. Некоторые авторы делают ударение на химическом аспекте жизни [19]. Очевидно, наши заключения не противоречат этой точке зрения, поскольку только при определенных условиях в химической среде может возникать неустойчивость. Тринчер [179] установил, что производство энтропии на единицу массы и в единицу времени (измеренное по метаболизму) увеличивается на протяжении первого периода онтогенеза, затем проходит через максимум и убывает, постепенно достигая стационарного значения. Можно предположить, что первая стадия отвечает периоду достижения минимальной диссипации [155]. Соответственно на предбиологическом этапе развитие связано с зарождением диссипативной структуры, достаточно далекой от равновесия. Такая интерпретация очень произвольна. Однако в настоящее время установлено, что действительно существуют новые *динамические состояния вещества* вдали от равновесия, порождаемые потоком свободной энергии (разд. 15.1).

Эти состояния подчиняются новой физической химии на надмолекулярном уровне, тогда как все законы, относящиеся к молекулярному уровню, остаются неизменными. Во всех рассмотренных случаях когерентное поведение на надмолекулярном уровне является проявлением *молекулярных свойств* в условиях, далеких от термодинамического равновесия.

17.3. Иерархия структур

Интересная особенность неустойчивостей в химических системах, рассмотренных выше, заключается во взаимосвязи между системой и ее граничными условиями. Существование диссипативной структуры зависит, вообще говоря, от граничных условий, которые в свою очередь могут быть изменены самой структурой.

До сих пор мы рассматривали только простейшие случаи, когда химические неустойчивости встречаются в однородной среде. Рассмотрим кратко гораздо более сложную ситуацию, когда неустойчивость возникает в неоднородной среде. Вернемся к схеме (14.46), но теперь учтем диффузию компонента A [71]. Дополнительно к уравнениям (15.1) и (15.2) имеем

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -A + D_A \frac{\partial^2 A}{\partial r^2} \quad (17.1)$$

(для удобства кинетические константы k полагаем равными 1). Решения уравнений (15.1), (15.2) и (17.1), так же как и условие устойчивости, можно получить, например, методом локального потенциала (см. гл. 10 и 12). Типичный вид решения до появления неустойчивости показан на рис. 17.1.

На рис. 17.2 изображено стационарное состояние, соответствующее диссипативной структуре, возникающей за порогом

устойчивости. Для простоты изображена только функция $X(r)$. Отметим, что коротковолновые осцилляции, характеризующие диссипативную структуру, наблюдаются только на части системы.

Характерно, что размер той области, где реализуется диссипативная структура, теперь точно определен. В зависимости от численных значений используемых величин имеется большой выбор возможностей: стационарные диссипативные структуры, химические волны, соответствующие хорошо известным предельным циклам в каждой точке, и т. д. Как и на рис. 15.1, можно построить *фазовую диаграмму*, изображающую все эти возможности.

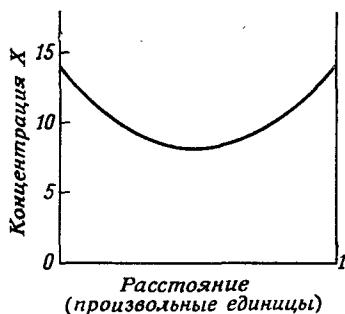


Рис. 17.1. Стационарное состояние на термодинамической ветви, отвечающее уравнениям (15.1), (15.2) и (17.1) при заданных на границах значениях X , Y и A .

Использованы следующие значения: $D_A = 1.97 \cdot 10^{-1}$; $D_X = 1.05 \cdot 10^{-3}$; $D_Y = 5.26 \cdot 10^{-3}$; $B = 10$.

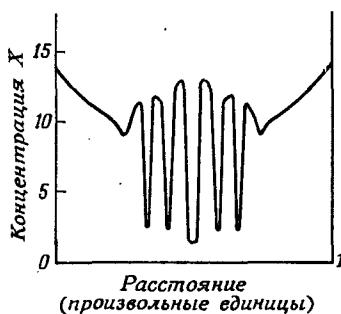


Рис. 17.2. Стационарное состояние выше критической точки, отвечающее уравнениям (15.1), (15.2) и (17.1) при заданных на границах значениях X , Y и A .

Использованы следующие значения: $D_A = 1.97 \cdot 10^{-1}$; $D_X = 1.05 \cdot 10^{-3}$; $D_Y = 5.26 \cdot 10^{-3}$; $B = 26$.

Это еще один довод, благодаря которому можно отнести биологические системы к классу диссипативных структур. Действительно, границы живых систем возникают далеко не столь произвольно, как для обычных систем на термодинамической ветви. Они ограничивают некоторую пространственно-временную область, характеризующую диссипативную структуру.

Концепция устойчивости применима к гораздо более широкому кругу явлений, чем тот, который мы смогли охватить в этой книге. Кроме рассмотренных флюктуаций макроскопических величин можно рассмотреть флюктуации *внутренних переменных*, описывающих внутримолекулярное состояние. Например, флюктуации в кинетике полимеризации могут обусловливать флюктуации типов получаемых полимеров. Это в свою очередь может вызвать неустойчивость вдали от равновесия. Возможно, такая неустойчи-

вость имела место при возникновении так называемого генетического кода для репликации биомолекул *).

Итак, мы рассматривали в основном один вид неустойчивости, а именно неустойчивость, *ближайшую* к термодинамической ветви. Ясно, что за этой неустойчивостью может следовать произвольное число других. Так, в очень интересной статье Келлера и Сегеля [92] показано, что агрегацию протоплазмы можно рассматривать как неустойчивость на надклеточном уровне, возникающую в первичном однородном распределении. Сошлемся также на статью Боярского [11], сводящего нейронную активность к предельным циклам, что очень близко к материалу разд. 14.6, и на статью Карнейро [20], который качественно использует понятие устойчивости в историческом контексте. Это лишь несколько примеров, выбранных из многочисленных публикаций, посвященных подобным проблемам.

В итоге мы надеемся, что единое описание макромира, развитое в данной монографии, окажется полезным для прогресса науки. Вырисовывается целая иерархия структур, стоящих на качественно различных уровнях описания. Концепция устойчивости реально примиряет единство физических законов с существованием различных уровней описания.

*) Эйген [45, 46] изучал популяции конкурирующего и аутокаталитического типов. Он показал, что популяция эволюционирует через ряд неустойчивостей, приводящих, в конце концов, к возникновению биологического кода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aris R., Chem. Eng. Sci., **24**, 149 (1969).
2. Babloyantz A., Phys. Fluids, **12**, 262 (1969).
3. Babloyantz A., to be published.
4. Белоусов Б. П., Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 г., Медгиз, М., 1959.
5. Bergson H., Evolution Créatrice, Alcan, Coll. de Bibl. de Philosophie, 3e Ed., 1907.
6. Bergson H., Oeuvres, Presses Universitaires de France, Paris, 1963.
7. Bierman A., Bull. Math. Biophys., **16**, 203 (1954).
8. Biot M. A., Variational Principles in Heat Transfer, Oxford Mathematical Monographs, 1970.
9. Blangy D., Buc H., Monod J., J. Mol. Biol., **31**, 13 (1968).
10. Blumenthal R., Changeux J. P., Lefever R., Compt. Rend., **270**, 389 (1970).
11. Boyarsky L. L., Curr. Mod. Biol., **1**, 39 (1967).
12. Бюннинг Э., в сб. Биологические часы, изд-во «Мир», М., 1964.
13. Bunning E., The Physiological Clock, Academic Press, Publ. Berlin, Göttlingen, Heidelberg, 1964.
14. Büsse H., J. Phys. Chem., **73**, 750 (1969).
15. Butler H. W., Rackley R. L., Intern. J. Heat Mass Transfer, **10**, 1255—1266 (1967). (Application of a variational formulation to non-equilibrium fluid flow.)
16. Butler H. W., Rackley R. L., Phys. Fluids, **10**, 2499—2500 (1967). (Variational formulation for non-isothermal viscous liquids.)
17. Butler H. W., MacKee D. E., Intern. J. Heat Mass Transfer, **13**, 43—54 (1970), (A Variational Solution to the Taylor Stability Problem based upon Non-Equilibrium Thermodynamics.)
18. Callen H., Non-Equilibrium Thermodynamics, Variational Techniques and Stability, University of Chicago Press, Chicago and London, 1965.
19. Calvin M., Chemical Evolution, Clarendon Press, Oxford, 1969.
20. Carneiro L., Transactions New York Academy of Sciences, 1013 (1969).
21. Carslaw H. S., Jaeger G. C., Conduction of Heat in Solids, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1959.
22. Чезари Л., Асимптотическое поведение и устойчивость решений обыкновенных дифференциальных уравнений, изд-во «Мир», М., 1964.
23. Chance B., Schoener B., Alsauer S., J. Biol. Chem., **240**, 3170 (1965).
24. Chance B., Estabrook R. W., Ghosch A., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **51**, 1244 (1964).
25. Chambers L. C., Quart. J. Mech. Appl. Math., **9**, 234 (1956).
26. Chandrasekhar S., Amer. Math. Monthly, **61**, 32—45 (1945).
27. Chandrasekhar S., Max Planck Festschrift, 1958, 103, 114, Veb Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1958).
28. Chandrasekhar S., Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability, Clarendon Press, Oxford, 1961.
29. Changeux J. P., Thiery J., Tung Y., Kittel C., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **57**, 335 (1967).

30. Чепмен С., Каулинг Т., Математическая теория неодиородных газов, ИЛ, М., 1960.
31. Чернавская Н. М., Чернавский Д. С., УФН, **3**, 850 (1961).
32. Курант Р., Гильберт Д., Метод математической физики, Гостехиздат, М.-Л., 1951.
33. Cowan J. D., A Statistical Mechanics of Nervous Activity, preprint 1969.
34. Davis H. T., Introduction to Non-Linear Differential and Integral Equations, Dover, New York, 1962.
35. De Donder Th., L'Affinité (Réd, nouvelle par P. Van Rysselberghe), Gauthier-Villars, Paris, 1936.
36. Де Гроот С. Р., Мазур П., Неравновесная термодинамика, изд-во «Мир», М., 1966.
37. Degen H., Nature, **213**, 589 (1967).
38. de la Vallée Poussin Ch. J., Cours d'Analyse Infinitésimale, Gauthier-Villars, Paris, 1926.
39. Duhem P., Traité Élémentaire de Méchanique Chimique, Hermann, Paris, 1899.
40. Duhem P., Traité d'Energétique, Gauthier-Villars, Paris, 1911.
41. Duhem P., Sur la Stabilité de l'Équilibre au sein d'une Enveloppe imperméable à la Chaleur, Procès-verbaux de la Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux, juillet 1904.
42. Duhem P., Sur la Stabilité isentropique d'un Fluide, compt. Rend., **132**, 5 février (1901).
43. Duysens L. N. M., Amesz H. J., Biophys. Biochem. Acta, **24**, 19 (1957).
44. Edelstein B., These de doctorat; Chimie-Physique, Univ. de Bruxelles (1970).
45. Eigen M., Nobel Symposium, Stockholm, Dec. 1970.
46. Eigen M., Naturwissenschaften, **10**, 465 (1971).
47. Elsasser W. N., The Physical Foundation of Biology, Pergamon, London, 1958.
48. Gage D. M., Schiffer M., Kline S. J., Reynolds W. C., Non-Equilibrium Thermodynamics Variational Techniques and Stability, University of Chicago Press, Chicago and London, 1965.
49. Gage K. S., Reid W. H., J. Fluid. Mech., **33**, 21 (1968).
50. Гиббс Дж. В., Термодинамические работы, Гостехиздат, М.-Л., 1950.
51. Gibbs J. W., Collected Works, Longman Green, New York, London, Toronto, 1st Ed. 1928, Reprinted 1931. Equilibrium of Non-Homogeneous Substances, 1875—1878.
52. Glansdorff P., Prigogine I., Physica, **20**, 773 (1954).
53. Glansdorff P., Prigogine I., Physica, **30**, 351 (1964).
54. Glansdorff P., Mol. Phys., **3**, 277 (1960).
55. Glansdorff P., Prigogine I., Physica, **31**, 1242 (1965).
56. Glansdorff P., Non-Equilibrium Thermodynamics, Variational Techniques and Stability, University of Chicago Press, Chicago and London, 1965.
57. Glansdorff P., Prigogine I., Physica, **46**, 344 (1970).
58. Glansdorff P., Physica, **32**, 1745 (1966).
59. Glansdorff P., Banai N., Bull. Acad. Roy. Belg., **56**, 1352 (1970).
60. Goche M., Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg., **57** (1971).
61. Goldbeter A., Mémoire de Licence Chimie Physique Université Libre de Bruxelles, 1969.
62. Гудвин Б., Временная организация клетки, изд-во «Мир», М., 1966.
63. Greene R. F., Callen H. B., Phys. Rev., **83**, 1231 (1951).
64. Guggenheim E. A., Thermodynamics, North Holland, Amsterdam, 1949.
65. Guggenheim E. A., Mixtures, Univ. Press, Oxford, 1952.
66. Hays D. F., Curd N. H., Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg., **53**, 469 (1967). (A variational formulation for diffusion problems: concentration-dependent diffusivity.)
67. Hays D. F., Curd N. H., J. Franklin Inst., **289**, № 4, 300 (1967).
68. Hays D. F., Curd N. H., General Motors Corporation, Research Publication GMR-562 (1966) (Warren, Michigan). (A variational formulation for diffusion problems concentration dependent diffusivity.)

69. Heitler W., Die Wissenschaft Band, **116**, Der Mensch und die Naturwissenschaftliche Erkenntnis Friedr. Vieweg and Sohn — Braunschweig, 1961.
70. Henderson L. J., The Order of Nature, Harvard Univ. Press., Cambridge, Mass., 1917.
71. Herschkowitz-Kaufman M., Platten J., Bull. Acad. Roy. Belg., **57** (1971).
72. Herschkowitz M., Compt. Rend., **270**, Série C, 1049 (1970).
73. Hess B., Funktionelle und Morphologische Organization der Zelle, Springer Verlag, Berlin, 1963.
74. Hess B., Brand K., Pye K., Biochem. Biophys. Res. Commun., **23**, 102 (1966).
75. Hess B., Boiteux A., Regulatory Functions of Biological Membranes, Elsevier, 148 (1968).
76. Higgins J., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **51**, 989 (1964).
77. Higgins J., Ind. Eng. Chem., **59**, 19 (1967).
78. Hillard T. L., Kedem D., J. Theoret. Biol., **10**, 339 (1966).
79. Гиршфельдер Дж., Кэргис Ч. и др., Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, М., 1961.
80. Ходжкин А., Нервный импульс, изд-во «Мир», М., 1965.
81. Hommes F. A., Schurmans-Stukhoven F. M., Biophys. Biochem. Acta, **86**, 427 (1964).
82. Hurle D. T. J., Jakeman E., Phys. Fluids, **12**, 2704 (1969).
83. Cesari L., Asymptotic Behaviour and Stability Problems in Ordinary Differential Equations, Ed. Springer, 1963.
84. Jouguet E., Etude Thermodynamique des Machines thermiques, Ed. Doin, Paris, 1909.
85. Jouguet E., Notes de Mécanique Chimique, Journal Ecole Polytech. (Paris), 2e Série, 21e Cahier, 1921.
86. Kahl G. D., Mylin D. C., Phys. Fluids, **12**, 11 (1969).
87. Канторович Л. В., Крылов В. И., Приближенные методы высшего анализа, Физматгиз, М.-Л., 1962.
88. Katchalsky A., Curvan P. F., Non-Equilibrium Therm. in Biophysics, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1964.
89. Katchalsky A., Spangler R., Quart Rev. Biophys., **1**, 1 (1968).
90. Katchalsky A., preprint (1969).
91. Катц Б., Нерв, мышца и синапс, изд-во «Мир», М., 1968.
92. Keller E. F., Siegel L. A., J. Theoret. Biol., **26**, 399 (1970).
93. Kerner E. H., Bull. Math. Biophys., **19**, 121 (1957).
94. Kerner E. H., Bull. Math. Biophys., **21**, 257 (1959).
95. Kerner E. H., Bull. Math. Biophys., **26**, 333 (1964).
96. Kobatake Y., Physica, **48**, 301 (1970).
97. Kruskal M., Non-Equilibrium Thermodynamics Variational Techniques and Stability, The University of Chicago Press, Chicago, 1965.
98. Ламб Г., Гидродинамика, ГИТЛ, М.-Л., 1947.
99. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, изд-во «Наука», М., 1964.
100. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Механика сплошных сред, Гостехиздат, М., 1953.
101. Ландау Л. Д., Сборник трудов, т. 1, **2**, изд-во «Наука», М., 1969.
102. La Salle J., Lefschetz S., Stability by Liapounov's Direct Method, Academic Press, 1961.
103. Lavenda B., Thése de doctorat, Chimie-Physique. Universite de Bruxelles, 1970.
104. Lax M., Rev. Mod. Phys., **32**, 25 (1960).
105. Lee L. H., Reynolds W. C., Technical Report F.M.I for the National Science Foundation, Thermosciences Division, Department of Mechanical Engineering, Stanford University, Stanford, California, U. S. A., 1964.
106. Lee L. H., Reynolds W. C., Quart J. Appl. Math., **20**, pt. 1, 1 (1967).
107. Lefever R., Nicolis G., Prigogine I., J. Chem. Phys., **47**, 1045 (1967).
108. Lefever R., Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg., **54**, 712 (1968).

109. Lefever R., Nicolis G., Chemical Instabilities and Sustained Oscillations, submitted to J. Theoret. Biol., 1970.
110. Legros J. C., Platten J., submitted to Phys. Fluids (1970).
111. Lewis G. N., J. Amer. Chem. Soc., 53, 2578 (1931).
112. Liénard A., Rev. Gen. Elec., 23, 901 (1928).
113. Lighthill M. J., Viscosity Effects in Sound Waves of Finite Amplitude, see Surveys in Mechanics, Ed. by G. K. Batchelor and R. M. Davies, Cambridge University Press, 1956.
114. Lin C. C., The Theory of Thermodynamic Stability, Cambridge University Press, London, 1955.
115. Lotka A. J., J. Amer. Chem. Soc., 42, 1595 (1920).
116. Mahler H. R., Cordes E. H., Biological Chemistry, Harper Int., 1966.
117. Malkus W. V. R., J. Fluid Mech., 1, 521—539 (1956).
118. Malkus W. V. R., Nuovo Cimento Suppl., 22, X, 376 (1961).
119. Massignón D., Mécanique Statistique des Fluides, Dunod, Paris, 1957.
120. Maynard Smith J., Second International Conference «Theoretical Physics and Biology Versailles (1969)», North Holland Publ. Co, Amsterdam, 1970.
121. McQuarrie D., Supplementary Review Series in Applied Probability, Methuen, London, 1967.
122. Minorsky N., Non-linear Oscillations, Van Nostrand, 1962.
123. Narasimha R., Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg., 56, № 10, 936 (1970).
124. Nicolis G., Non-Equilibrium Thermodynamics, Variational Techniques and Stability, University of Chicago Press, Chicago and London, 1965.
125. Nicolis G., Sels Ph., Phys. Fluids, 10, 414 (1967).
126. Nicolis G., Advan. Chem. Phys., 13, 299 (1967).
127. Nicolis G., Babloyantz A., J. Chem. Phys., 51, 6, 2632—2637 (1969).
128. Nicolis G., «Stochastic Analysis of the Volterra-Lotka Model», submitted to J. Math. Phys. (1970).
129. Nicolis G., Wallenborn J., Velarde M. G., Physica, 43, 263 (1969).
130. Nihoul J. C., Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, 38, № 3—4, 73 (1969).
131. Ono S., Advan. Chem. Phys., 3, 267 (1961).
132. Onsager L., Phys. Rev., 37, 405 (1931).
133. Othmer H. G., Scriven L. E., Ind. Eng. Chem., 8, 302 (1969).
134. Парс Л. А., Аналитическая динамика, изд-во «Наука», М., 1971.
135. Pellew A., Southwell R. V., Proc. Roy. Soc. A., 176, 312—343 (1940).
136. Platten J., Thèse de docteur, Chimie — Physique, Université de Bruxelles, 1970.
137. Platten J., Schechter R. S., Phys. Fluids, 13, № 3, 823—833 (1970).
138. Poincaré H., J. Math. (3), 7 (1881).
139. Пуанкаре А., Избранные труды в трех томах, т. 1, изд-во «Наука», М., 1971.
140. Prigogine I., Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg., 31, 600 (1945).
141. Prigogine I., Etude thermodynamique des Phénomènes Irréversibles, Desoer, Liège, 1947.
142. Prigogine I., Thermodynamics of Irreversible Processes and Fluctuations, Third Symposium on Temperature, Washington, 1954.
143. Приожин И., Дефей Р., Химическая термодинамика, изд-во «Наука», сибирск. отд., Новосибирск, 1966.
144. Prigogine I., Mayer G., Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg., 5, XLI (1955).
145. Приожин И., Введение в термодинамику необратимых процессов, ИЛ, М., 1960.
146. Prigogine I., «Unity of Physical Laws and Levels of Description», in Reducibility, ed. by M. Greene, Study Group on the Unity of Knowledge, University of California (1970).
147. Prigogine I., «Dissipative Structures in Biological Systems», Communication presented at the Second International Conf., Theoretical Physics and Biology, Versailles (1969), North Holland Publ. Co., Amsterdam (1970).
148. Приожин И., Неравновесная статистическая механика, изд-во «Мир», М., 1964.

149. Prigogine I., Balescu R., Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg., **41**, 917 (1955).
150. Prigogine I., Balescu R., Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg., **42**, 256 (1956).
151. Prigogine I., Bellemans A., Mathot V., *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland, Amsterdam, 1957.
152. Prigogine I., *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, John Wiley, New York, 1967.
153. Prigogine I., *Non-Equilibrium Thermodynamics, Variational Techniques and Stability*, University of Chicago and London, 1965.
154. Prigogine I., «Structure, Dissipation and Life». Communication presented at the First International Conference, Versailles, 1967. North Holland Publ. Cy. Amsterdam, 1969.
155. Prigogine I., «Theoretical Physics and Biology». Communication presented at the First International Conference, Versailles, 1967. North Holland Publ. Cy. Amsterdam, 1969.
156. Prigogine I., Nicolis G., J. Chem. Phys., **46**, 3542 (1967).
157. Prigogine I., Lefever R., J. Chem. Phys., **48**, 1695 (1968).
158. Prigogine I., Lefever R., Goldbeter A., Herschkowitz M., Nature, **223**, 913 (1969).
159. Pye K., Chance B., Proc. Natl. Acad. Sci., U. S., **55**, 888 (1966).
160. Roberts P. H., *Non-Equilibrium Thermodynamics, Variational Techniques and Stability*, The University of Chicago Press, Chicago, 299—302 (1965).
161. Rodeyns A. M., *Mémoire de Licence, Chimie Physique II*, Université Libre de Bruxelles, 1969.
162. Rosen P., J. Chem. Phys., **21**, 1220 (1953).
163. Rosen P., J. Appl. Phys., **25**, 336 (1954).
164. Schechter R. S., Himmelblau D. M., Phys. of Fluids, **8**, 1431 (1965).
165. Schechter R. S., *Non-Equilibrium Thermodynamics Variational Techniques and Stability*, University of Chicago Press, Chicago and London, 1965.
166. Schechter R. S., *The Variational Method in Engineering*, McGraw-Hill, 1967.
167. Schechter R. S., Hamm J. R., Prigogine I., Phys. Fluids, **15**, № 3, 379 (1972).
168. Schottky W., Ulich H., Wagner C., *Thermodynamik*, Springer, Berlin, 1929.
169. Сельков Е. Е., Колебательные процессы в биологических и химических системах, изд-во «Наука», М., 1967, стр. 93.
170. Sel'kov E. E., Eur. J. Biochem., **4**, 79 (1968).
171. Spangler R. A., Snell F. M., Nature, **191**, 457 (1961).
172. Spangler R. A., Snell F. M., J. Theoret. Biol., **16**, 381 (1967).
173. Squire H. B., Proc. Roy. Soc. A., **142**, 621—628 (1933).
174. Тасаки И., Нервное возбуждение, изд-во «Мир», М., 1971.
175. Thomaes G. P., *Non-Equilibrium Thermodynamics, Variational Techniques and Stability*, University of Chicago Press, Chicago and London, 1965.
176. Thomas L. H., Phys. Rev., **86**, 812 (1952).
177. Tisza L., Quay P. M., Ann. Phys., **25**, 48 (1963).
178. Toni E., Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg., **55**, № 3—4, 262 (1969).
179. Trintseher K. S., *Biology and Information*, Consultants Bureau, New York, 1965.
180. Truesdell C., Noll W., Flügge's Handbuch der Physik, Vol. III, Part 3, Springer-Verlag, Berlin, 1965.
181. Truesdell C., Coleman B. D., Mizel V. J., «Existence of Entropy as a consequence of Asymptotic Stability», Arch. for National Mechanics and Analysis, **25**, 243 (1967).
182. Truesdell C., Coleman B. D., Mizel V. J., «Existence of Entropy as a consequence of Asymptotic Stability», Arch. for National Mechanics and Analysis, **29**, 105 (1968).
183. Truesdell C., Coleman B. D., Mizel V. J., «Existence of Entropy as a consequence of Asymptotic Stability», Arch. for National Mechanics and Analysis, **30**, 173 (1968).
184. Truesdell C., Coleman B. D., Greenberg J., «Thermodynamics and the Stability of Fluid Motion», Arch. for National Mechanics and Analysis, **25**, 321 (1967).

185. Truesdell C., Hofelich F., «On the Definition of Entropy for Non-Equilibrium States», *Zeitschrift für Physik*, **226**, 395 (1969).
186. Turing A. M., *Phil. Trans. Roy. Soc., London, Ser. B*, **237**, 37 (1952).
187. Turner J. S., *Deep Sea Research*, **14**, 599 (1967).
188. Turner J. S., *J. Fluid. Mech.*, **33**, 183 (1968).
189. Unno W., *Publ. Astron. Soc. Japan*, **20**, № 4, 356—375 (1968).
190. Van Rysselberghe P., *Compt. Rend.*, **201**, 1126 (1935).
191. Veronis G., *Tellus*, **19**, 326 (1967).
192. Veronis G., *J. Fluid. Mech.*, **34**, 315 (1968).
193. Volterra V., *Théorie mathématique de la Lutte pour la Vie*, Gauthier-Villars, Paris, 1931.
194. Walter C., *J. Theoret. Biol.*, **23**, 23 (1969).
195. Wax N., *Selected Papers on Noise and Stochastic Processes*, Dover, New York, 1954.
196. Weiths D., Gal-or B., «General Variational Analysis of Hydrodynamic, Thermal and Diffusional Boundary Layers», *Int. J. Eng. Sci.*, **8**, 231 (1970).
197. Weiss P., *Dynamics of Development: Experiments and Inferences*, Academic Press, New York and London, 1968.
198. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П., *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, изд-во «Наука», М., 1966.
199. Жаботинский А. М., *Биофизика*, **9**, 306 (1964).
200. Жаботинский А. М., *Колебательные процессы в биологических и химических системах*, изд-во «Наука», М., 1967.
201. Жаботинский А. М., *ЖФХ*, **42**, 1649 (1968).

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

A_ρ, \mathcal{A}_ρ	средство химической реакции ρ
A, B, \dots, X, Y, \dots	{ вещество концентрация}
$c_v (c_p)$	удельная теплоемкость при постоянном объеме (давлении)
c_y	молярная концентрация компоненты γ
c	скорость звука
D_γ	коэффициент диффузии компоненты γ
d_t	производная по времени
E	внутренняя энергия
e	внутренняя энергия на единицу массы
$\cdot i$	$= \frac{\partial}{\partial x_i}$
j	плотность потока
J	обобщенный поток
K	константа равновесия химической реакции
k_+, k_-	кинетические константы химических реакций
k	{ волновое число постоянная Больцмана}
$L_{\alpha\beta}, L$	феноменологический коэффициент лагранжиан
M_γ	молярная масса компоненты γ
N_γ	{ массовая концентрация компоненты γ молярная концентрация компоненты γ
$P[I]$	полное производство I в единицу времени
P_{II}	тензор давления
p_{II}	неравновесная часть тензора давления
\mathcal{P}	плотность потока энтропии
U	полная энергия
$u_i = \delta u_i (\delta u_3 = w)$	возмущение скорости
V	полный объем
v	барицентрическая скорость
$v (= \rho^{-1})$	удельный объем
v_γ	парциальный удельный объем компоненты γ
W	амплитудный множитель возмущения w

W	тепловой поток
ω_p	скорость p -й химической реакции
*	знак комплексного сопряжения (верхний индекс)
\bar{x} или $\langle x \rangle$	среднее значение x
X	обобщенная сила
α	{ коэффициент разложения конвективный коэффициент в законе Ньютона
α_i	{ направляющие косинусы параметры в пробных функциях
β	{ поперечный температурный градиент $= c_p/c_v$
γ	{ коэффициент разложения, связанный с концентрацией обозначение компоненты в смеси
δ, δ'	символ варьирования
δ_{ij}	символ Кронекера
Δ	конечное приращение
Δ_γ	диффузионная скорость компоненты γ
∇	оператор градиента
∇^2	оператор Лапласа
ε	весовая функция
$\eta = \nu \rho$	динамическая вязкость
θ	{ угол температурное возмущение
Θ	амплитудный множитель возмущения θ
χ	коэффициент термодиффузии
λ	{ теплопроводность длина волны
μ_γ	{ химический потенциал на единицу массы компоненты γ химический потенциал на 1 моль компоненты γ
$\nu_{\gamma\rho}$	стехиометрический коэффициент химической реакции ρ
ν	{ кинематическая вязкость частота
ξ_p	степень распространения химической реакции ρ
ξ	флуктуирующая переменная
Π	{ эволюционный потенциал возмущения около стационарного состояния амплитудный множитель возмущения $\tilde{\omega}$
$\tilde{\omega} = \delta_p$	возмущение гидростатического давления
ρ	плотность

σ	безразмерное собственное значение			
$\sigma [I]$	источник (локальное производство) величины I			
\sum_{γ}	суммирование по γ			
τ	весовая функция			
Φ, Ψ	<table border="0"> <tr> <td>поток</td> </tr> <tr> <td>потенциал</td> </tr> <tr> <td>локальный потенциал</td> </tr> </table>	поток	потенциал	локальный потенциал
поток				
потенциал				
локальный потенциал				
χ	изотермическая сжимаемость			
Ω	<table border="0"> <tr> <td>поверхность</td> </tr> <tr> <td>потенциальная энергия</td> </tr> </table>	поверхность	потенциальная энергия	
поверхность				
потенциальная энергия				
ω	потенциальная энергия на единицу массы			
$\omega = \omega_r + i\omega_i$	собственное значение комплексной нормальной моды			

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аллостерическая модель 241
Анизотропная среда 50
Апериодическое движение (система, условие) 120, 206, 207, 216
Асимптотическая устойчивость 77, 78
Аутокаталитическая реакция (эффект) 88, 214, 218, 226, 231, 236
Аутокорреляционная функция 222

Баланса уравнение 19, 20, 23, 24, 31, 32, 80, 96, 177
Барицентрическая скорость 22
Бенара проблема 47, 101, 150, 154, 177, 251
Бендиксона критерий 219
Бинарные смеси 57
Биологические часы 208
Биохимические реакции 214, 240, 260
Бифуркаций точка 220, 233

Весовая функция 49, 50, 80, 82, 155, 162
Взаимодействие необратимых процессов 45, 46
Волны 192—194, 197—199, 201, 204
Волновое число 158, 165, 167, 178, 179
Волновая скорость 193
Временная упорядоченность 205, 206, 260
Второй дифференциал энтропии 37, 42, 62
Вязкости коэффициент 86, 141, 150, 153, 158

Галеркина метод 133, 149
Гельмгольца свободная энергия 34
Гельмгольца теорема 86, 87, 93, 177
Генетическая индукция 240, 263
Генетическая репрессия 240, 263
Генетический код 240, 263
Гиббса — Гельмгольца равенство 36
Гиббса — Диогема формула 37, 97, 124
Гиббса свободная энергия 34
Гликолиза цикл 242, 243
Гурвица критерий 67

Давления тензор 23—25, 32
Дисперсионное уравнение 67, 189, 208, 210, 215, 217, 218, 227, 228
Диссипативная система 62, 71, 91
Диссипативная структура 80, 157, 159, 235, 237, 238, 240, 262
Диссипативный процесс 69, 150
Диссипативный эффект 98, 150
Диссипации функция 86
Диффузия 22, 31, 43, 44, 48, 57, 69, 106, 141, 171, 172, 226, 232
Дополнительности принцип 73
Дополнительные условия 129, 132, 133, 141, 180, 181

Живые системы 260

Замкнутая система 28, 33, 52
Звука скорость 194, 202

Идеальная жидкость 150, 173, 175, 176, 192
Идеальная система 58, 102
Идеальные растворы 58
Избыточная энтропия 80, 81, 85, 88—90, 96
Избыточной энтропии поток 80, 85, 89, 90, 96
Избыточной энтропии производство 80, 85, 89, 90, 96
Избыточный локальный потенциал 144, 176, 179, 180, 188
Изолированная система 28, 101
Изомеризации постоянная 254
Изотермические системы 61
Изоэнтропийный поток 192, 200
Инерциальная система отсчета 90
Инерциальный эффект 94, 96, 98
Интенсивная величина 19
Источник 19, 21, 22, 26, 28, 34

Карно — Клаузиуса неравенство 29
Карно — Клаузиуса принцип 259
Кинематическая вязкость 153
Кинетическая энергия 25, 87, 159, 171

- Кинетический потенциал 109, 111, 112, 118, 119, 248, 249, 251
 Конвективный эффект 74, 92, 95, 97, 156
 Конвекция 61, 81, 85, 91, 93, 95, 97, 122, 124, 150, 159, 160, 172, 252
 Конформационное взаимодействие 252
 Конформационное равновесие 241, 242
 Кооперативность 252, 256, 257
 Кросс-катализитическая связь 231
Кюри принцип симметрии 47
Ламинарный поток 23, 53, 58, 150, 176, 178, 188, 205
Левинсона — Смита теорема 219
Ле Шателье принцип 72, 74
 Лиганд 252, 253, 255
 Линейная устойчивость 69, 109
 Липопротеидная единица 252
 Локальное равновесие 29—31, 53, 101, 202
 Локальный потенциал 127, 129, 131, 132, 143, 144, 145, 172, 180, 185
 Лотка — Вольтерра модель 205, 208, 213, 217, 221, 223
Лъенара уравнение 219
Ляпунова функция 70, 71, 74, 76
 Мембранный возбудимость 248, 252, 256, 257
 Мембранный решетка 252
 Метаболический процесс 252
 Метастабильное состояние 57, 59, 66
Михазиса константа 246
Михаэлиса — Ментен механизм 232
 Молярная концентрация 58
 Морфогенез 226, 227
 Мультиферментативные реакции 239, 248
 Нейтральное критическое (предельное) состояние 79, 81, 120, 150, 157, 159—161, 179, 185, 215, 218, 222, 231
 Ньютона жидкость 142
 Необратимые процессы (неравновесные состояния) 28, 29, 33, 43, 49, 53, 69, 94, 246
 Неоднородные возмущения 232, 234, 235
 Непрерывности уравнение 21, 22
 Неравновесные условия устойчивости (см. Устойчивость неравновесных состояний)
 Нервное возбуждение 248, 252
 Несжимаемость 86, 150, 153, 163, 171, 176
 Неустойчивости точка 80, 108
 Нормальные моды 66, 67, 77—79, 81, 108, 120, 144, 156, 158, 165, 208
Ньютона закон 83, 141
 Обобщенная избыточная энтропия 91, 92
 Обобщенная термодинамическая сила 33, 43, 45, 50, 122
 Обобщенное условие равновесия 64
 Обобщенной избыточной энтропии производство 80, 91, 92
 Обобщенный поток 33, 43, 122
 Обратная связь 260
 Однородные возмущения 234, 235
Онзагера соотношения взаимности 45, 49, 94, 114, 118
Орра — Зоммерфельда уравнение 185
 Ортогональности условие 134
 Осцилляции химические 205, 207, 210, 219, 220, 224, 238, 240, 245, 247
 Открытые системы 28, 205, 238, 260

Пекле число 181
 Переходный слой 252, 254, 255, 256
 Потенциальная энергия 24, 25
 Поток 20—22, 24, 28, 32, 34, 43, 48, 53, 87, 95
 Прандтля число 166, 181, 190
 Предельный цикл 206, 220, 221, 244, 251
 Приведенная производящая функция 105, 223
 Приращений уравнения баланса 89, 90, 97, 114, 121, 122, 151
 Проводимость 44, 45, 50, 83, 157
 Производная гидродинамическая 21
 Производящая функция 104, 105, 223
 Проницаемость 252, 256, 258
 Пространственное упорядочение 205, 226, 260, 262
 Протомер 252, 253—255
Пуазеля поток 176, 177, 181, 184, 188
Пуассона распределение 105
Пуассона — Пуанкаре устойчивость 175

 Равновесие 63—65
 константа 51, 52, 102
 условия устойчивости 57, 66—68
 Распределения функции 102, 104, 105, 145—147
 Регулярные растворы 58
Рейнольдса число 89, 176, 179, 181, 189—191
 Релаксации время 101
Релея — Ритца метод 133, 135, 137, 168, 169
Релея число 155, 156, 158, 160, 161, 166, 167, 170, 176, 188
 Римана инварианты 193, 195, 198
Ритца метод (см. *Релея — Ритца* метод)

- Самосогласованный метод** 134, 135, 144
Сверхустойчивость 218, 219, 228
Секулярное уравнение 68
Сжимаемость 35, 57
Симметрию нарушающая неустойчивость 109, 226, 227, 229, 250, 251
Скоростей потенциал 111, 193
Смена устойчивости 160, 161, 172, 189, 206, 228, 233
Собственное значение 66, 165, 166, 178, 181, 185, 191
Сохранения законы 21, 23, 89
Сохранения уравнения 21, 23, 89
Средняя молярная скорость 34
Статистическое равновесие 30
Стационарные состояния 48, 49, 69, 101, 105, 111, 113, 122, 132, 206, 207, 234, 248, 256, 261
Степень полноты реакции 60
Стохастический метод 103, 106, 109
Стохастические уравнения 103, 106, 109
Структура 239, 260, 261
Сходимость в среднем 135, 137
Сходимости условия 137, 139
Тангенциальные напряжения 151
Температурное распределение 128, 132, 177
Теплопроводность 30, 50, 61, 81, 94, 127, 132, 133
Теплоемкость 35, 50, 57, 66
Термодиффузия 154
Термодинамики законы 26, 28, 65
Термодинамическая ветвь 159, 205, 207, 213, 224, 227, 250, 251, 257, 258, 260, 263
Термодинамические потенциалы 35, 55, 61, 66
Термодинамический инвариант 222
Термодинамическое равновесие 43, 55, 62, 66, 71, 80
Термомолекулярное давление 48
Турбулентный поток 53, 69, 87, 177, 205
Тьюринга неустойчивость 227, 229
Узел 233
Удельный объем 35
Устойчивость
равновесных состояний 55, 57, 59, 60, 64, 66—69, 73, 95, 114, 115
неравновесных состояний 55, 68, 69, 74, 77, 79, 87, 98, 116, 249
Фазовая диаграмма 58, 235
Фаз разделение 58
Феноменологические законы 41, 43, 44, 48, 141, 157
Феноменологические коэффициенты 43—45, 50, 118
Ферментативные реакции 239, 240, 248
Ферменты 240, 241, 246
Фика закон 43, 141
Флуктуации 101, 102, 104, 107, 132, 146, 223, 224, 251
Флуктуирующая величина 128, 146
Фосфофорктокиназа 240, 241
Фотосинтез 240, 260
Фурье закон 30, 43, 45, 61, 83, 122, 128, 141
Характеристики 194—196
Химическая устойчивость 60
Химические волны 262
Химические осцилляции 205, 240
Химические часы 206
Химический потенциал 31, 32, 51
Химическое равновесие 59, 66, 68
Химической кинетики уравнения 102, 142, 214, 218, 220
Химической реакции скорость 22, 50, 52, 102
Шварца неравенство 137
Эволюции критерий 65, 109—111, 113, 117, 118, 123, 160
Эйлера теорема 36, 37, 74
Эйлера уравнение идеальной жидкости 173, 174
Эйлера — Лагранжа уравнения 50, 141, 143, 182, 183
Эйнштейна формула 101, 106, 107, 132
Экстенсивные величины 19
Энергии плотность 30
Энталпия 34, 35
Энтропия 21, 28, 34, 62, 260
 поток 27, 28, 32, 34, 64
 производство 27—29, 32, 33, 43, 45, 53, 64—66, 87, 113, 114, 125, 132, 133, 155, 157, 213

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Введение	7

ЧАСТЬ I. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

ГЛАВА

1

ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ И УРАВНЕНИЯ БАЛАНСА

1.1. Общий вид уравнения баланса	19
1.2. Сохранение массы	22
1.3. Сохранение импульса и уравнения движения	23
1.4. Сохранение энергии	25

ГЛАВА

2

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И УРАВНЕНИЕ БАЛАНСА ЭНТРОПИИ

2.1. Второе начало термодинамики	27
2.2. Локальное равновесие	29
2.3. Уравнение баланса энтропии	31
2.4. Основные термодинамические соотношения	34
2.5. Второй дифференциал энтропии	37
2.6. Использование комплексных переменных	41

ГЛАВА

3

ЛИНЕЙНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

3.1. Потоки и силы	43
3.2. Соотношения взаимности Онзагера	44
3.3. Требование симметрии для налагающихся необратимых процессов . .	45
3.4. Неравновесные стационарные состояния и теорема о минимуме производства энтропии	47
3.5. Химические реакции	50
3.6. Заключительные замечания	53

ГЛАВА

4

ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ РАВНОВЕСНЫХ
СОСТОЯНИЙ ГИББСА — ДЮГЕМА

4.1. Введение	54
4.2. Критерий устойчивости Гиббса — Дюгема	55
4.3. Конкретный вид условий устойчивости	57
4.4. Расслоение на фазы в бинарных смесях	57
4.5. Устойчивость химических реакций	59
4.6. Пределы применимости теории Гиббса — Дюгема	60

ГЛАВА

5

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

5.1. Термодинамическая устойчивость и уравнение баланса энтропии	61
5.2. Условия термодинамической устойчивости	64
5.3. Сравнение с кинетической теорией устойчивости	66

ГЛАВА

6

УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ
И ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ

6.1. Введение	69
6.2. Определение устойчивости. Функция Ляпунова	69
6.3. Устойчивость диссипативных систем	71
6.4. Теоремы демпфирования и принцип Ле Шателье — Брауна	71
6.5. Интегральные условия устойчивости	72
6.6. Характеристические свойства функции $\delta^2 s$ как функции Ляпунова	73
6.7. Устойчивость при наличии конвекции	75
6.8. Сравнение с кинетической теорией устойчивости	77
6.9. Раздельные термодинамическое и гидродинамическое условия устойчивости	79

ГЛАВА

7

КОНКРЕТИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ УСТОЙЧИВОСТИ
ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ

7.1. Введение	80
7.2. Термическая устойчивость	81
7.3. Теорема Гельмгольца о движении вязких жидкостей	85
7.4. Химические реакции	87
7.5. Уравнения баланса для приращений	88
7.6. Уравнение баланса для избыточной энтропии	89
7.7. Конкретизация критерия устойчивости для диссипативных процессов	91
7.8. Устойчивость и линейная термодинамика	93
7.9. Устойчивость и производство энтропии	94
7.10. Устойчивость и равновесие	94
7.11. Сравнение с уравнением баланса энтропии	96
7.12. Гидротермодинамическая устойчивость	98
7.13. Конкретный вид термодинамического и гидродинамического критериев устойчивости	99

ГЛАВА

8

УСТОЙЧИВОСТЬ И ФЛУКТУАЦИИ

8.1. Формула Эйнштейна для флуктуаций	101
8.2. Химические реакции	102
8.3. Флуктуации температуры	106
8.4. Затухание флуктуаций	107
8.5. Причинное описание и флуктуации	108

ГЛАВА

9

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ КРИТЕРИЙ ЭВОЛЮЦИИ

9.1. Введение	109
9.2. Критерий эволюции для диссипативных процессов	113
9.3. Критерий эволюции и теорема о минимуме производства энтропии	114
9.4. Критерий эволюции и условия стационарности	115
9.5. Вращение вокруг стационарного состояния — кинетический потенциал	117
9.6. Поведение нормальных мод вблизи стационарного состояния в диссипативных системах	119
9.7. Конвективные процессы	122
9.8. Конвективные процессы, зависящие от времени	124

ЧАСТЬ II.

ВАРИАЦИОННАЯ ТЕХНИКА
И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

ГЛАВА

10

ЛОКАЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

10.1. Законы сохранения и вариационное исчисление	126
10.2. Локальный потенциал в задаче теплопроводности	127
10.3. Задача теплопроводности, зависящая от времени	132
10.4. Сравнение с методом Галеркина	133
10.5. Сходимость самосогласованного метода	134
10.6. Временные задачи	138
10.7. Метод итераций	139
10.8. Общий вид локального потенциала для стационарного состояния	139
10.9. Общая формулировка метода локального потенциала для временных процессов	143
10.10. Избыточный локальный потенциал	144
10.11. Локальные потенциалы в кинетической теории	146
10.12. Сравнение с другими вариационными методами	148

ГЛАВА

11

ПРОБЛЕМА УСТОЙЧИВОСТИ
ПОКОЯЩЕЙСЯ ЖИДКОСТИ

11.1. Введение	149
11.2. Уравнения для возмущений	150
11.3. Условия устойчивости для слоя жидкости	152
11.4. Неустойчивость Бенара и производство энтропии	154
11.5. Термодинамическая интерпретации и диссипативная структура	157

11.6. Условие нейтральной устойчивости	159
11.7. Принцип смеши устойчивости и критерий эволюции	160
11.8. Вариационный принцип безусловного минимума для критического числа Релея	161
11.9. Применение метода нормальных мод к проблеме Бенара	164
11.10. Приближенное определение критического числа Релея методом безусловного минимума	167
11.11. Возникновение неустойчивости в двухкомпонентной проблеме Бенара .	170
11.12. Устойчивость вертикального столба жидкости	173

ГЛАВА

12

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛОКАЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА
К ПРОБЛЕМЕ УСТОЙЧИВОСТИ ЛАМИНАРНОГО ПОТОКА

12.1. Введение	176
12.2. Задача на собственные значения для гидродинамической устойчивости	177
12.3. Избыточный локальный потенциал в проблеме гидродинамической устойчивости	179
12.4. Приращение локального потенциала в исследовании устойчивости потока с поперечным температурным градиентом	180
12.5. Определение критического числа Рейнольдса для плоского течения Пуазеля	183
12.6. Критическое число Релея для проблемы Бенара	187
12.7. Проблема Бенара для ламинарного потока	188
12.8. Влияние поперечного температурного градиента на турбулентность	191

ГЛАВА

13

УСТОЙЧИВОСТЬ ВОЛН КОНЕЧНОЙ АМПЛИТУДЫ

13.1. Введение	192
13.2. Звуковые волны	193
13.3. Волны сжатия и разрежения. Инварианты Римана	193
13.4. Малые возмущения бегущих волн	198
13.5. Неустойчивость простой волны сжатия	199
13.6. Устойчивость простых волн разрежения	200
13.7. Преобразование $P[\delta Z]$	203

ЧАСТЬ III.
ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

ГЛАВА

14

ВРЕМЕННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ
В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

14.1. Введение	205
14.2. Термодинамический критерий возникновения химических колебаний	206
14.3. Незатухающие колебания типа Лотка — Вольтерра	210
14.4. Химическая неустойчивость	214
14.5. Времениое поведение выше предельной точки	218
14.6. Предельный цикл	220
14.7. Сравнение модели Лотка — Вольтерра с моделью, имеющей предельный цикл	222
14.8. Флуктуации	223
14.9. Реакция Жаботинского как пример осциллирующей системы	224

ГЛАВА

15

ДИССИПАЦИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ
В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

15.1. Введение	226
15.2. Неустойчивость, нарушающая симметрию	227
15.3. Термодинамическая интерпретация неустойчивости, нарушающей симметрию	230
15.4. Термодинамический порог возникновения неустойчивости, нарушающей симметрию	232
15.5. Диссипативные пространственные структуры	233
15.6. Примеры диссипативных пространственных структур. Реакция Жаботинского	237
15.7. Предельные циклы и диссипативные структуры в мультиферментативных реакциях	240

ГЛАВА

16

СИСТЕМЫ С НЕСКОЛЬКИМИ
СТАЦИОНАРНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

16.1. Введение	247
16.2. Случай одной независимой переменной	248
16.3. Модель системы с несколькими стационарными состояниями	249
16.4. Модель мембранный возбудимости	252
16.5. Мембранный возбудимость. Уравнения для стационарных состояний	256

ГЛАВА

17

ЕДИНСТВО ФИЗИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ
И УРОВНЕЙ ОПИСАНИЯ

17.1. Введение	258
17.2. Биологические структуры	260
17.3. Иерархия структур	261
Список литературы	264
Список обозначений	270
Предметный указатель	273