

ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Излагаемая теория необратимых процессов представляет собой дальнейшее развитие термодинамики и находит все большее приложение в различных областях физики, химии, биологии и техники. В конце книги приведена нобелевская лекция И. Пригожина.

Отличаясь научной строгостью и общностью выводов при ясности и доступности изложения, книга весьма полезна для научных работников и инженеров, аспирантов и студентов.

Содержание

Вступительная статья	8
Предисловие автора к русскому изданию	15
Предисловие автора к английскому изданию	16
Список обозначений	18
ГЛАВА I. Сохранение массы в закрытых и открытых системах	21
1. Изолированные, закрытые и открытые системы	21
2. Экстенсивные и интенсивные свойства	21
3. Сохранение массы в закрытых системах	22
4. Сохранение массы в открытых системах	24
ГЛАВА II. Сохранение энергии в закрытых и открытых системах.	26
Первый закон термодинамики	
1. Функции состояния	26
2. Сохранение энергии. Первый закон термодинамики	26
3. Энтальпия	28
4. Открытые системы	29
5. Примеры	30
ГЛАВА III. Возрастание энтропии. Второй закон термодинамики	32
1. Обратимые и необратимые процессы	32
2. Энтропия	33
3. Энтропия однокомпонентной системы. Абсолютная температура	35
4. Возрастание энтропии, обусловленное потоком тепла	37
5. Энтропия многокомпонентных систем. Химические потенциалы	38
6. Возрастание энтропии, обусловленное химическими реакциями.	40
Сродство. Совместное действие химических реакций	
7. Химическое сродство	43
8. Возрастание энтропии и поток энтропии в открытых системах	45
9. Возрастание энтропии, обусловленное электрохимическими реакциями	47

10. Возрастание энтропии в непрерывных системах	49
11. Внутренние степени свободы	53
ГЛАВА IV. Общие положения о возрастании энтропии и о скоростях необратимых процессов	57
1. Преобразование выражений для величин скоростей и сродства. Эквивалентные системы	57
2. Величины скоростей и сродства	61
3. Теория флуктуаций	64
4. Микроскопическая обратимость и соотношения взаимности Онзагера	68
5. Требования симметрии при взаимодействии необратимых процессов	70
ГЛАВА V. Феноменологические законы. Взаимодействие необратимых процессов	72
1. Область действия феноменологических законов. Химические реакции вблизи состояния равновесия	72
2. Электрокинетические явления. Соотношение Саксена	77
3. Термомолекулярная разность давлений и термомеханический эффект	80
4. Молекулярно-кинетическое толкование теплоты переноса. Газ Кнудсена	83
5. Диффузия. Формула Эйнштейна	86
6. Непрерывный и прерывный формализм	88
ГЛАВА VI. Стационарные неравновесные состояния	90
1. Термодинамическое значение стационарных неравновесных состояний	90
2. Состояния с минимальной величиной ежесекундного прироста энтропии	91
3. Последовательные (консекутивные) химические реакции	92
4. Более сложные системы химических реакций	94
5. Изменение возрастания энтропии во времени. Устойчивость стационарных состояний	95
6. Поток энтропии в стационарных состояниях	98
7. Изменение энтропии во времени	100
8. Взаимодействие необратимых процессов в стационарном состоянии	102
9. Приложения к биологии	104
ГЛАВА VII. Нелинейные задачи	107
1. Введение	107
2. Изменение величины приращения энтропии во времени	108
3. Потенциал скоростей	111
4. Общая характеристика стационарных неравновесных состояний	114
5. Вращение вокруг стационарного состояния. Циклические процессы	114

6. Стационарные состояния и масштабы времени	117
7. Другие вариационные формулировки	118
8. Заключение	120
Нобелевская лекция. Время, структура и флуктуации	123
Предметный указатель	156

Предметный указатель

Активности коэффициент 40	Кинетические уравнения 74, 77, 78
Биологические системы 43, 105, 116, 45104	Кнудсена газ 83, 84, 100
Взаимодействие необратимых процессов 43, 45, 62, 70, 71, 79	- эффект 82, 83
- стационарное 102, 104	Конфигурационное пространств 53, 55
Взаимодействия коэффициент 62, 102	λ -точка 82
Внутренние параметры 24	Ле-Шателье принцип 98
- степени свободы 53	Магнитное поле 69
Волновое уравнение 32	Макромолекулы 53, 56
Вольтерра проблема 116, 117	Максвелловское распределение 84
Времени масштабы 117, 118	Масса молярная (масса одного моля) 22
Второй принцип (закон) термодинамики 33, 35, 51, 55, 56	Массы сохранение 22, 25, 50, 54
Гелий жидкий 82, 83	Мембраны 82, 86
Де Донде неравенство 41, 42	Механическое равновесие 52
Действующих масс закон 44	Микроскопическая обратимость 63, 68
Диполи 55, 56	Молей число 22
Диффузии коэффициент 87, 88	Молярная доля 40
Диффузионный поток 51	- масса 22
Диффузия 51, 53, 62, 86, 88	Насыщения эффект 75
Закрытые системы 21, 35, 96, 99	Нелинейные задачи 107, 120
Идеальные газы 40, 86, 88	Необратимости критерий 34
- растворы 40, 88	Необратимые процессы 32, 35, 51
- системы 40, 43	Непрерывные системы 49, 50, 89, 7088
Изобарно-изотермический потенциал 39, 43, 44	Обмен веществ 45, 105
Изолированные системы 21, 34, 98, 101	Обобщенные силы 47, 57
Изохорно-изотермический потенциал 34, 39	Обратимость микроскопическа 63, 68
Интенсивные свойства (параметры, переменные) 21	Обратимые процессы 32, 35, 51
"Источник" 51	Объем удельный (парциальный, молярный) 40
	"Объема" поток 78
	Онзагера соотношения взаимности 63, 71, 79, 81, 82, 91, 103
	Открытые системы 21, 24, 25, 29, 30, 35, 92, 97, 99, 100, 102

Парциальные скорости реакции 74,
75
Первый принцип (закон)
термодинамики 26, 31, 48, 83
Плотность 51
Подвижность 85, 87
Поляризация 48
Порядок — беспорядок 24
Последовательные (консекутивные)
реакции 75, 92
Потенциал скоростей 111, 114
- течения 79
- электрический 47, 49, 105
- электрохимический 49
Потенциалы химические 39, 49, 73,
105
Поток вещества 50, 81, 84
- тепла 38, 51, 70, 72, 82, 83
Потоки обобщенные 57
Правила преобразования для
скоростей реакции 59, 61
- - для сродства 57, 61
Правила преобразования для
ежесекундного прироста
энтропии 59, 61
Работа 21, 27
Равновесие 38, 41, 43
- механическое 52
- химическое 41, 43
Равновесия константа 43, 73
Разбавленный раствор 40, 86, 88
Расслоения область 88
Реакции последовательные 75, 92
- скорости 23, 73, 75, 90
Релаксации время 77
Саксена соотношение 80
Свободного пробега длина 73, 83, 86
Силы 52
- обобщенные 47, 57
Симметрии принцип Кюри 70
Системы биологические 43, 45, 104,
105, 116
- идеальные 40, 43, 88
- изолированные 21, 34, 98, 101

- непрерывные 49, 50, 70
- эквивалентные 57, 61
Скорости реакций парциальные
обратимых процессов 57, 58
Скорость средняя массовая 51
- центра тяжести 52
Сопряженные реакции 43, 45
Состояния с минимальным
ежесекундным приростом
энтропии 91, 94
Сродство 40, 44, 47, 57, 73, 75, 94,
103
- электрохимическое 49, 78
Стационарное взаимодействие
102105
Стационарные состояния 76, 81, 84,
90, 106, 114, 119
- - равновесные 90
Степени свободы 53
Степень полноты реакции 22, 47, 64
Стехиометрические коэффициенты
22, 24
- уравнения 22, 24
Температура абсолютная 35
- эмпирическая 36
Температурная шкала 36, 37
Тепловое равновесие 38
Тепловой эффект (теплота) реакции
27, 44
- - сжатия 27
Теплоемкость 27
Теплопроводность 51
Теплота 21, 26, 31, 37
- переноса 82, 86
Термодинамическая неустойчивость
88
Термодиффузия 43, 62, 63, 101
Термомеханический эффект 82, 86
Термомолекулярная разность
давлений 80, 81, 84, 86, 90
Термоосмос 82
Ток переноса 79
Уравнение волновое 32
- непрерывности 50, 54

Устойчивые (стабильные)
превращения 98
- состояния 98
Фарадей 47
Феноменологические коэффициенты
62, 63, 70, 71, 102, 107, 108
- соотношения (уравнения, законы)
61, 62, 72, 77, 79, 81, 104, 107,
108
Фика закон 61
Флуктуации 64, 69, 96
Флуктуаций вероятность 64
Фонтанный эффект 82
Функция состояния 26
Фурье уравнение (закон) 32, 61, 107,
108, 7289
Циклические процессы 114, 117
Эйнштейна теория флуктуаций 65
- формула для подвижности и
диффузии 87
Эквивалентные системы 57, 61
Экстенсивные свойства (параметры,
переменные) 21
Электрический потенциал 47, 49, 105
Электрический ток 47, 49, 78

Электровалентность 47
Электрокинетические явления 77, 80
Электроосмос 79
Электроосмотическое давление 79
Электрохимические реакции 47
Электрохимический потенциал 49
Электрохимическое равновесие 48,
49
- средство 49, 78
Энергии поток 26, 31, 46, 81, 83, 99
- сохранение 26, 31, 48, 82, 83
Энтальпия 28, 30, 40
- удельная (молярная) 29, 40
Энтропии изменение во времени 100,
101
- - возрастания во времени 95, 98
- - вследствие флуктуаций 64, 67
- поток 33, 35, 45, 47, 51, 98, 100
- прирост (приращение) 33, 35, 37, 38,
40, 54, 70, 71, 76, 78, 81, 88, 104,
108, 111
Энтропия 33, 40, 104
- многокомпонентных систем 38
- однокомпонентных систем 35
- парциальная (удельная) 40

Вступительная статья

Термодинамическая теория необратимых процессов является разделом термодинамики, быстро развивающимся за последнее время. Интерес и внимание, проявляемые к этой отрасли науки, вполне понятны, если учесть, что практически все процессы, протекающие в природе и технике, являются необратимыми процессами.

Переход от термодинамики (правильнее от термостатики) равновесных состояний к термодинамике неравновесных процессов, несомненно, знаменует серьезный прогресс в развитии ряда областей науки. Этот процесс в значительной мере связан с работами голландских и бельгийских ученых, в том числе и с работами автора книги, перевод которой предлагается читателю.

Первый принцип термодинамики применим, как известно, и к обратимым (равновесным), и к необратимым (неравновесным) состояниям. То же самое можно сказать и о втором принципе, если для приращения энтропии в системе писать

$$\delta S \geq 0. \quad (1)$$

Термодинамика обратимых процессов ограничивается рассмотрением случая равенства приращения энтропии нулю; в этом случае процесс может протекать с бесконечно малой скоростью как в прямом, так и в обратном направлении при бесконечно малом изменении параметров, от которых зависит равновесие. К числу таких параметров a могут относиться давление p и объем V , температура T , намагниченность I и электрическая поляризация P , количество данного компонента, степень упорядоченности и т. д.

Элементарную работу, совершаемую при бесконечно малом изменении таких параметров α_i , можно представить в виде

$$\delta A_i = X_i \delta \alpha_i$$

(где, например, $X = p$ и $\delta \alpha_i = \delta V$).

Термодинамика обратимых процессов позволяет найти значения α_i для заданной совокупности значений X_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Вместе с тем

оказывается возможным найти значения энергии системы или термодинамических потенциалов Φ как функций X_i, α_i .

При приближении к равновесию мы имеем, во-первых, систему условий

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} \rightarrow 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

и, кроме того, поскольку энтропия и потенциалы в условиях равновесия экстремальны, имеем для любого потенциала, а также для энтропии

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_i} \rightarrow 0. \quad (3)$$

При нарушении равновесия производные $\partial \alpha_i / \partial t$ становятся отличными от нуля, функционально завися от $\partial \Phi / \partial \alpha_j$. Вблизи равновесия можно ограничиться их первыми степенями¹. Отсюда следует существование линейных соотношений типа

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} = L_{ij} \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_j}, \quad (4)$$

где предполагается суммирование по дважды встречающемуся индексу j .

Особенно широкое применение имеет случай двух фаз, характеризуемых параметрами α_1 и α_2 , связанными соотношениями

$$\alpha = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad 1 - \alpha = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad (5)$$

т. е.

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1; \quad (6)$$

тогда мы можем уравнение (4) записать в виде

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = L \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}. \quad (7)$$

Здесь $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = J$ — обобщенная скорость, а $\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} = X$ — обобщенная сила.

Такого типа уравнение было применено для расчета явлений гистерезиса при упорядочении гомогенных сплавов [1]. При применении к двухфазным гетерогенным сплавам можно записать

$$\Phi = \Phi_1 \alpha + \Phi_2 (1 - \alpha), \quad (8)$$

где Φ_1 и Φ_2 — потенциалы первой и второй фаз.

¹Для большинства явлений они обычно одного порядка малости.

Из уравнений (7) и (8) следует

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = L(\Phi_i - \Phi_2). \quad (9)$$

На этом пути можно с общей точки зрения рассматривать известные соотношения теплопроводности, диффузии и др. и получать новые соотношения. Так, например, было показано [2], что если мы имеем две фазы, находящиеся в равновесии при температуре θ , то скорость превращения при изменении температуры до T (см. [2]) равна

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \rho(T - \theta), \quad (10)$$

где

$$\rho = \rho_0 e^{-E/RT}$$

(E — энергия активации).

Уравнение (10) позволяет рассчитать наблюдаемое смещение точки равновесия, если охлаждение системы вблизи θ идет со скоростью ω . При этом получается

$$\delta\theta = a\sqrt{\omega}. \quad (11)$$

Применение этого соотношения дает возможность точно определить точку равновесия фаз θ .

Особенно интересные применения термодинамики необратимых процессов получаются, если вместо уравнения Клапейрона–Клаузиуса, относящегося к равновесию двух фаз, искать принципиально новое уравнение для скорости перехода одной фазы в другую при изменении как температуры, так и давления. При этом получается [2]

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \rho'_0 e^{-E/RT} \left[Q \frac{T - \theta}{T} - (V_2 - V_1)p \right]. \quad (12)$$

Здесь $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ — скорость перехода первой фазы, имеющей объем V_1 , во вторую, объем которой V_2 ; Q — теплота превращения; θ — температура превращения при $p = 0$; E — энергия активации; ρ'_0 — коэффициент пропорциональности.

Формула (12) показывает, как будет меняться скорость фазового превращения при изменении T и p . При $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0$ из уравнения (12) вытекает формула Клаузиуса–Клапейрона.

Уравнение (12) открывает, например, путь для расчета скорости превращения графита в алмаз при высоких давлениях и температурах, а также других аналогичных превращений.

Термодинамика необратимых процессов является весьма важным разделом общей теории необратимых процессов. Основной феноменологический метод, которым можно в ряде случаев пользоваться, заключается в следующем:

Напишем условия равновесия

$$\varphi(\alpha_i^0, X_i) = 0, \quad (13)$$

где α_i^0 — значение α_i в состоянии равновесия. Тогда вблизи равновесного состояния, когда $\alpha_i \neq \alpha_i^0$, имеем

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} = \omega_0 \varphi(\alpha_i, X_i). \quad (14)$$

В рамках этого алгоритма можно рассматривать ферромагнитные явления в динамическом режиме. Например, уравнение Аркадьева для скорости изменения интенсивности намагничивания под влиянием поля H имеет вид

$$\frac{\partial I}{\partial t} = \omega_0(\chi_0 H - I), \quad (15)$$

где

$$H = H_0 e^{i\omega t}, \quad (16)$$

а χ — восприимчивость. Его можно рассматривать как частный случай уравнения (14).

Для механострикции (т.е. для удлинения ферромагнетиков под влиянием упругого напряжения σ , вызванного перестройкой доменов), аналогично можно записать [3, 4]

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \omega'_0(\chi'_0 \sigma - \lambda). \quad (17)$$

Применение уравнения (17) дает возможность построить теорию дисперсии ультразвука. Его также можно рассматривать как частный случай уравнения (14).

Известное в теории прямоугольной петли гистерезиса соотношение для скорости перемещения границы¹

$$\frac{\partial I}{\partial t} = \frac{1}{S_w}(H - H_0) \quad (18)$$

является частным случаем уравнения (9). Это соотношение имеет ту особенность, что при $H = H_0$ мы имеем не устойчивое, но условно *безразличное* равновесие (для любого I). Так, например, в случае двух доменов с антипараллельными спинами граница между ними находится в условно безразличном равновесии, а именно при $H \rightarrow H_0$ граница перемещается с бесконечно малой скоростью.

Таким образом, открывается возможность обобщения соотношений термодинамики необратимых процессов не только на истинные равновесия, но и на безразличные равновесия с внутренним трением.

Указанные простые методы дали возможность в ряде важных случаев получить общий вид соотношений для неравновесных состояний. Для случая, когда изменения в системе определяются соотношениями (4), дополнительно вводят условия Онзагера. В этом случае связь между потоками и обобщенными силами можно записать в виде

$$J_k = L_{kj} X_j. \quad (4')$$

Обобщенные силы X_j обычно определяются из разложения скорости нарастания энтропии вблизи состояния равновесия [ср. формулу (4.23) на стр. 62 этой книги]:

$$\frac{dS}{dt} = L_{kj} X_k X_j \geq 0, \quad (19)$$

где S — энтропия. Дополнительно, согласно Онзагеру [ср. формулу (4.26)], вводят условия

$$L_{kj} = L_{jk}. \quad (20)$$

Эти соотношения имеют многочисленные применения в физике и технике. В связи с их применением в биофизике необходимо заметить,

¹Термодинамические методы, обладая простотой и общностью, не дают возможности теоретически определить величину входящих параметров. Так, например, S_w может быть определена только на основе теории движения доменной границы по Ландау и Лившицу.

что течение химической реакции нарушает равновесное распределение молекул по скоростям. Появившиеся «горячие» или активные молекулы могут обуславливать новые реакции, которые при отсутствии взаимодействия были бы невозможны («сопряженные» реакции). При слабом взаимодействии эти сопряженные реакции можно рассматривать методами термодинамики необратимых процессов.

В живой клетке ферменты обуславливают сильное взаимодействие, когда активные молекулы вступают в реакцию в строго определенном направлении, не успев отдать свою энергию случайным соседним молекулам. В этом случае расчет энерго- и массообмена следует вести методами теории цепных процессов.

Особенность цепных процессов заключается в том, что силы X_i здесь [см. уравнение (4')] пропорциональны концентрациям n_i промежуточных активных продуктов. Поэтому эти продукты могут и нарастать и диффундировать внутри системы. В начальный момент времени система может находиться в неустойчивом равновесии, а затем удаляется от него со все нарастающей скоростью (до тех пор, пока условия в ней существенно не изменятся).

К таким системам условия Онзагера неприменимы. Однако после изменения условий и уменьшения скоростей система начинает приближаться к устойчивому равновесию, и тогда можно применять соотношение (20).

Эти замечания показывают, что в настоящее время поставлена проблема создания общей теории неравновесных процессов. Термодинамика необратимых процессов и теория цепных процессов являются ее важнейшими разделами, находящими приложение в различных областях физики, химии и биологии. Появление новых исследований и монографий по этим разделам теории необратимых процессов представляет поэтому значительный интерес.

И. Пригожин широко известен как автор фундаментальных работ в области термодинамики необратимых процессов, а так же как соавтор капитального труда «*Thermodynamique chimique conformément aux methodes de Gibbs et de Donder*», выпущенного совместно с Р. Дефэем в трех томах с 1944 по 1951 г.

Предлагаемая вниманию читателя книга Пригожина, отличающаяся ясностью, строгостью и достаточной общностью изложения, представляет существенный интерес, так как в ней рассматриваются соотношения, применимые к различным разделам физики, биофизики и химии.

В своей книге Пригожин с большой ясностью и точностью излагает основные положения термодинамики необратимых процессов и последовательно развивает метод, основанный на представлении полного прироста энтропии dS в виде суммы двух членов — $d_e S$ и $d_i S$, где $d_e S$ обусловлено массообменом с окружающей средой, а $d_i S$ — изменениями внутри системы. Это позволяет рассчитывать «открытые» системы, которые встречаются в самых различных областях физики и химии, для случая, когда $d_e S \neq 0$.

Не менее важное значение имеет также принадлежащая Пригожину «локальная формулировка» второго принципа термодинамики (см. стр. 34), составляющая также один из центральных вопросов книги.

Перевод и редактирование настоящей книги были связаны с известными трудностями, в основном обусловленными неустановившейся и недостаточно разработанной терминологией в этой области науки. Мы старались быть возможно более осторожными при введении новых терминов и преимущественно следовать терминологии, использованной в другой книге на эту тему — С. де Гроот «Термодинамика необратимых процессов» (Гостехиздат, 1956), и в меньшей степени терминологии, примененной в книге К. Денбига «Термодинамика стационарных необратимых процессов» (Издательство иностранной литературы, 1954).

Для облегчения пользования книгой основному тексту предпослан список применяемых обозначений с определением их содержания.

Перевод основного текста книги с английского языка выполнен канд. хим. наук В. В. Михайловым, а раздел 6 главы V и глава VII, специально добавленные автором для советского издания, переведены с французского А. А. Беловым.

Н. Акулов

Литература

- [1] Энциклопедия металлофизики, ОНТИ, 1934.
- [2] Акулов Н. С., *ДАН СССР*, **39**, № 7 (1943).
- [3] Акулов Н. С., Криничик Г. С., *ДАН СССР*, **81**, № 2 (1951).
- [4] Акулов Н. С., Криничик Г. С., *Изв. АН СССР*, сер. физ., **16**, № 5 (1952).

Предисловие автора к русскому изданию

Единственное изменение, сделанное для советского издания этой книги, — добавление раздела 6 к главе V и главы VII о нелинейных задачах, заменяющей бывшее приложение.

В области нелинейных задач еще очень многое остается сделать, и если я включил их в эту работу в их современном, весьма несовершенном виде, то только исходя из следующих соображений.

Хорошо известно, что термодинамика необратимых процессов — строго феноменологическая наука. Этот характер она унаследовала, разумеется, от классической термодинамики. Она ставит перед собой следующие две основные задачи:

- 1) установить взаимную связь различных необратимых явлений и
- 2) исследовать поведение макроскопических систем при менее частных условиях, чем в классической термодинамике.

С точки зрения второго пункта глава VII представляет некоторый прогресс.

В конечном счете, эволюция в системе определяется ее «кинетикой». Однако уравнения этой кинетики столь многообразны, что нельзя рассчитывать прийти таким путем к существенным результатам, касающимся общих закономерностей.

Впрочем, место и значение термодинамических методов в области необратимых явлений можно по-настоящему оценить только путем сравнения с более фундаментальными статистическими методами. На протяжении последних лет мы являемся свидетелями того, как заново формулируются задачи статистики, что, весьма возможно, приведет к более удовлетворительной молекулярной теории необратимых процессов. Без сомнения, эти изменения отразятся на термодинамических методах и приведут к новым и плодотворным идеям в этой области.

Брюссель, декабрь 1958 г.

И. Пригожин

Предисловие автора к английскому изданию

Серьезная ограниченность классической термодинамики как общего аппарата макроскопического описания физико-химических процессов заключается в том, что ее метод основан на таких понятиях, как «обратимые процессы» и «истинные равновесные состояния».

Теперь уже является общепризнанным, что во многих важных областях исследования состояние истинного термодинамического равновесия достигается только при исключительных условиях. Так, например, опыты с мечеными атомами показали, что нуклеиновые кислоты, содержащиеся в живых клетках, непрерывно обмениваются веществом с окружающей средой. Хорошо известно также, что непрерывный поток энергии, исходящий от Солнца и звезд, не позволяет атмосфере Земли и звезд достигнуть состояния термодинамического равновесия.

Таким образом, очевидно, что большинство явлений, изучаемых биологией, метеорологией, астрофизикой и другими науками, представляет собой необратимые процессы, которые развиваются, минуя состояния равновесия.

Уже эти немногие примеры иллюстрируют настоятельную потребность в распространении методов термодинамики и на необратимые процессы. Подобное обобщение тем более важно, что общая молекулярно-кинетическая теория необратимых процессов находится еще лишь в зачаточном состоянии.

В этой небольшой книге я попытаюсь представить краткий и простой обзор современного развития термодинамики необратимых процессов. Для того чтобы изложение было достаточно цельным, здесь вкратце формулируются многие выводы классической термодинамики, имеющие непосредственное отношение к излагаемому материалу; в частности, это относится к двум началам термодинамики. Поэтому от читателя не требуется подробного знакомства с классической термодинамикой, хотя несомненно, что некоторое знание ее методов облегчит понимание текста.

Будучи еще молодой наукой, термодинамическая теория необратимых процессов уже нашла много применений, о которых нет возможности подробно рассказать в этой небольшой книге. Поэтому я попытался отобрать наиболее характерные и поучительные примеры, но не стремился дать исчерпывающего изложения предмета. Таким путем, я надеюсь, можно достичь цели, поставленной перед этой книгой, а именно — ознакомить читателя с последними достижениями в этой обширной области термодинамики и побудить его более глубоко заняться этим предметом.

Для более полного ознакомления с предметом читатель может обратиться к моей ранее опубликованной книге «Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles» (1947) или к превосходной монографии де Гроота («Thermodynamics of Irreversible Processes», 1951)¹. Полную библиографию по этому вопросу можно найти в этих книгах. Кроме того, в настоящее время я занят подготовкой более основательного труда по теории необратимых процессов, который будет опубликован как третий том руководства по термодинамике, написанного мною в сотрудничестве с моим коллегой, проф. Р. Дефэй. Очень хороший обзор по приложениям термодинамики необратимых процессов содержится в статье Р. Гаазе (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, В. 26, 1952, S. 56).

Брюссель, 1955.

И. Пригожин

¹Русский перевод см. де Гроот С., Термодинамика необратимых процессов, Гостехиздат, 1956 г. — *Прим. ред.*

Список обозначений¹

- A — химическое сродство (3.26)–(3.27), стр. 40;
 A_ρ — химическое сродство реакции ρ (3.34), стр. 42;
 A — электрохимическое сродство (3.58)–(3.59), стр. 48;
 B — подвижность (5.69), стр. 87;
 C_p — теплоемкость системы при постоянном давлении и постоянном составе (2.8), стр. 28;
 C_γ — молярная концентрация компонента γ (5.9), стр. 73;
 $C_{V\xi}$ — теплоемкость системы при постоянном объеме и постоянном составе (2.4), стр. 27;
 D — коэффициент диффузии (5.71), стр. 87;
 e^* — средняя энергия, передаваемая на единицу перенесенной массы (5.54), стр. 83;
 E — полная энергия (2.1), стр. 26;
 f — функция распределения скоростей, стр. 84;
 f_γ — коэффициент активности компонента γ (3.25), стр. 40;
 F — свободная энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал); $F = E - TS$, стр. 39;
 $\mathfrak{F}$ — фарадей (3.55), стр. 48;
 $\mathfrak{F}_\gamma$ — сила (отнесенная к единице массы), действующая на компонент γ (3.72), стр. 52;
 G — свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал); $G = E - TS + pV = H - TS$, стр. 39;
 h_γ^+ — парциальная (или удельная) энтальпия, отнесенная к единице массы, для компонента γ (2.12), стр. 29;
 h_γ — парциальная (или удельная) молярная энтальпия компонента γ (2.11), стр. 28;
 $h_{T\xi}$ — скрытая теплота изменения давления при постоянной температуре и постоянном составе (2.8), стр. 28;
 H — энтальпия (теплосодержание) (2.6), стр. 28;

¹После пояснения символа приведены номер формулы и страница, где определяется или впервые вводится указанная величина.

- I — электрический ток (3.55), стр. 48;
 J_k — скорость, или обобщенный поток необратимого процесса k (4.1), стр. 57;
 k — универсальная постоянная Больцмана, стр. 84;
 $\overrightarrow{k}, \overleftarrow{k}$ — константы скоростей (5.13), стр. 74;
 $K(T)$ — константа равновесия (5.10), стр. 73;
 $K(p, T)$ — константа равновесия (3.40), стр. 43;
 $l_{T\varepsilon}$ — скрытая теплота изменения объема при постоянной температуре и постоянном составе (2.4), стр. 27;
 L_{ik} — феноменологические коэффициенты (4.22), стр. 62;
 m_γ — масса компонента γ (1.1), стр. 22;
 M_γ — молекулярный вес компонента γ (1.1), стр. 22;
 n_γ — число молей компонента γ (1.3), стр. 22;
 $n(\gamma)$ — плотность молекул в состоянии γ (3.76), стр. 53;
 N_γ — молярная доля компонента γ ($N_\gamma = n_\gamma/n$), стр. 40;
 p — давление, стр. 21;
 P — вероятность (4.33), стр. 66;
 $\mathfrak{P}$ — приращение энтропии в единицу времени (ежесекундный прирост энтропии) (6.26), стр. 95;
 Q — количество тепла, полученное системой (2.2), стр. 27;
 Q^* — теплота переноса (5.50), стр. 82;
 r_{Tp} — теплота реакции при постоянной температуре и постоянном давлении (2.8), стр. 28;
 r_{TV} — теплота реакции при постоянной температуре и постоянном объеме (2.4), стр. 27;
 R — универсальная газовая постоянная (3.23), стр. 40;
 s_γ — парциальная (или удельная) молярная энтропия компонента γ (3.22), стр. 40;
 s_v — энтропия единицы объема (3.69), стр. 51;
 S — энтропия (3.3), стр. 33;
 t — время, стр. 22;
 T — абсолютная температура, стр. 21;
 v — скорость (5.58), стр. 84;
 v_γ — парциальный молярный (или удельный) объем компонента γ (3.22), стр. 40;
 v — скорость реакции (1.4), стр. 23;
 v_ρ — скорость реакции ρ (1.7), стр. 23;
 v_v — скорость химической реакции, отнесенная к единице объема (3.66), стр. 51;

- $v(\gamma)$ — скорость реакции (3.78), стр. 54;
 v^e — парциальная скорость $\vec{v}$ в состоянии равновесия, стр. 74;
 $\vec{v}, \overleftarrow{v}$ — парциальные скорости реакции (5.13), стр. 74;
 V — объем, стр. 21;
 W — поток тепла (компоненты W^i , $i = x, y, z$ (3.72), стр. 52;
 X_k — обобщенная сила, или сродство в процессе k (4.1), стр. 57;
 α_ρ — отклонение от термодинамического равновесия, стр. 64;
 Δ_γ — скорость диффузии компонента γ (3.67), стр. 53;
 $\zeta_\gamma(p, T)$ — не зависящая от состава часть химического потенциала компонента γ (3.23), стр. 40;
 $n_\gamma(T)$ — не зависящая от состава и давления часть химического потенциала компонента γ (3.24), стр. 40;
 λ — коэффициент теплопроводности (5.3), стр. 72;
 λ — множитель Лагранжа (6.18), стр. 94;
 μ_γ — химический потенциал компонента γ (3.18), стр. 39;
 μ_γ^+ — химический потенциал компонента γ , отнесенный к единице массы (3.72), стр. 52;
 $\mu(\gamma)$ — химический потенциал молекул в состоянии γ (3.76), стр. 53;
 ν_γ — стехиометрический коэффициент компонента γ (1.1), стр. 22;
 $\nu_{\gamma\rho}$ — стехиометрический коэффициент компонента γ в реакции ρ (1.5), стр. 23;
 ξ — степень полноты реакции (1.1), стр. 22;
 ξ_ρ — степень полноты реакции ρ (1.5), стр. 23;
 ρ — плотность, стр. 50;
 ρ_γ — плотность компонента γ (3.66), стр. 51;
 σ — приращение энтропии, отнесенное к единице объема и к единице времени (3.69), стр. 51;
 σ^* — приращение энтропии, отнесенное к единице объема внутреннего пространства конфигураций (3.81), стр. 55;
 $\sigma(T)$ — зависящая от температуры часть энтропии (6.48), стр. 101;
 τ — время релаксации (5.24), стр. 77;
 φ — электрический потенциал (3.56), стр. 48;
 φ — длина свободного пробега (5.4), стр. 73;
 Φ — результирующий поток энергии (2.13), стр. 29;
 Φ — поток энтропии (3.69), стр. 51;
 ω — скорость (3.63), стр. 50;
 ω_γ — скорость компонента γ (3.65), стр. 50.

ГЛАВА I

Сохранение массы в закрытых и открытых системах

1. Изолированные, закрытые и открытые системы

Мы будем прилагать методы термодинамики к системам, заключенным в строго определенном геометрическом объеме макроскопических размеров. Границей такого объема служит математическая поверхность, которая отделяет систему от окружающего мира, или как мы будем говорить, от «внешней среды».

Целесообразно классифицировать термодинамические системы соответственно характеру обмена энергии (теплоты и работы) и массы через их границы. Мы будем различать *изолированные системы*, которые не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни массой, *закрытые системы*, которые обмениваются энергией, но не массой, и *открытые системы*, которые обмениваются и энергией, и массой.

Классическая термодинамика в основном занималась изучением закрытых систем. Одним из замечательных достижений последнего времени явился отказ от этого ограничения и распространение термодинамических методов на открытые системы, имеющие большое значение в биологической термодинамике, а также и во многих других областях, например, в метеорологии и геологии.

2. Экстенсивные и интенсивные свойства

Свойства (параметры системы), подобные массе m и объему V , характеризуют систему как целое и называются *экстенсивными* свойствами или экстенсивными переменными. Очевидно, что эти переменные имеют аддитивный характер; например, общая масса системы равна сумме масс ее отдельных частей.

С другой стороны, давление p или температура T могут приобретать вполне определенные значения в каждой точке системы и поэтому называются *интенсивными* свойствами или интенсивными переменными.

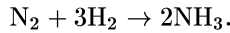
3. Сохранение массы в закрытых системах

Рассмотрим закрытую систему, содержащую s компонентов ($\gamma = 1, \dots, s$), между которыми возможна одна простая химическая реакция. В закрытой системе изменение масс может быть вызвано только химической реакцией. Таким образом, изменение массы m_γ компонента γ за промежуток времени dt может быть записано в виде

$$dm_\gamma = \nu_\gamma M_\gamma d\xi, \quad (1.1)$$

где M_γ — масса одного моля компонента γ , а ν_γ — его стехиометрический коэффициент в химической реакции. Этот коэффициент считается положительным, если компонент γ появляется в правой части уравнения реакции, и отрицательным, если он находится в левой части уравнения. Символом ξ обозначается *степень полноты реакции* — понятие, введенное де Донде [1–5].

Рассмотрим в качестве примера реакцию



В соответствии с уравнением (1.1),

$$\frac{dm_{\text{N}_2}}{-M_{\text{N}_2}} = \frac{dm_{\text{H}_2}}{-3M_{\text{H}_2}} = \frac{dm_{\text{NH}_3}}{2M_{\text{NH}_3}} = d\xi.$$

Общая масса системы дается выражением $m = \sum_\gamma m_\gamma$. Суммируя уравнение (1.1) по γ , получаем закон сохранения массы для закрытой системы

$$dm = \left(\sum_\gamma \nu_\gamma M_\gamma \right) d\xi = 0. \quad (1.2)$$

Уравнение

$$\sum_\gamma \nu_\gamma M_\gamma = 0$$

называется *уравнением химической реакции* или, короче, *стехиометрическим уравнением*.

Вместо молекулярных весов компонентов часто целесообразно пользоваться числом молей $n_1, \dots, n_s$. Тогда имеем

$$dn_\gamma = \nu_\gamma d\xi. \quad (1.3)$$

В уравнения (1.1) и (1.3) входит величина степени полноты реакции ξ . Изменение этой величины в единицу времени

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad (1.4)$$

определяет *скорость реакции*, которая представляет собой отношение приращения $d\xi$ к промежутку времени dt . В соответствии с уравнениями (1.3) и (1.4), увеличение числа молей n_γ равно

$$\frac{dn_\gamma}{dt} = \nu_\gamma v. \quad (1.4')$$

Уравнения (1.1)–(1.4) легко распространить на случай r одновременно протекающих реакций. Мы будем обозначать различные реакции индексами ρ ($\rho = 1, \dots, r$). Общее изменение массы dm_γ тогда будет равно сумме изменений, вызванных различными реакциями:

$$dm_\gamma = M_\gamma \sum_{\rho=1}^r \nu_{\gamma\rho} d\xi_\rho, \quad (1.5)$$

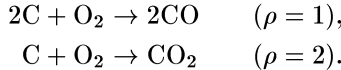
или для числа молей n_γ

$$dn_\gamma = \sum_{\rho=1}^r \nu_{\gamma\rho} d\xi_\rho, \quad (1.6)$$

где через $\nu_{\gamma\rho}$ обозначен стехиометрический коэффициент компонента γ в реакции. Ясно, что скорость ρ -й реакции будет равна

$$v_\rho = \frac{d\xi_\rho}{dt}. \quad (1.7)$$

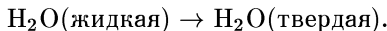
В качестве примера рассмотрим одновременно идущие реакции



Имеем

$$\begin{aligned} dn_{\text{C}} &= -2d\xi_1 - d\xi_2, \\ dn_{\text{O}_2} &= -d\xi_1 - d\xi_2, \\ dn_{\text{CO}} &= 2d\xi_1, \\ dn_{\text{CO}_2} &= d\xi_2. \end{aligned}$$

Уравнения (1.1)—(1.2) в равной мере применимы и к простым фазовым превращениям, которые можно рассматривать как химические реакции. Так, затвердевание воды можно выразить уравнением



Хотя определение степени полноты процесса было дано только для химической реакции с вполне определенными стехиометрическими коэффициентами, этим параметром можно характеризовать и физико-химические превращения более общего характера. Так, например, превращения «порядок — беспорядок», наблюдаемые в сплаве Au—Cu эквимолярного состава при повышении температуры, могут быть охарактеризованы *внутренним параметром*, относящимся к среднему числу атомов Cu, окружающих один атом Au. Однако в этих случаях оказывается невозможным написать «химическое» уравнение со стехиометрическими коэффициентами.

4. Сохранение массы в открытых системах

Для открытой системы можно разделить изменение массы компонента γ на две части — внешнюю часть $d_e m_\gamma$, полученную извне, и внутреннюю часть $d_i m_\gamma$, обусловленную изменениями внутри системы,

$$dm_\gamma = d_e m_\gamma + d_i m_\gamma. \quad (1.8)$$

Принимая во внимание уравнение (1.5), имеем

$$dm_\gamma = d_e m_\gamma + M_\gamma \sum_{\rho=1}^r \nu_{\gamma\rho} d\xi_\rho$$

или

$$dn_\gamma = d_e n_\gamma + \sum_{\rho=1}^r \nu_{\gamma\rho} d\xi_\rho. \quad (1.8')$$

Суммируя уравнение (1.8) по γ и учитывая стехиометрические уравнения

$$\sum_{\gamma} \nu_{\gamma\rho} M_\gamma = 0,$$

получаем для полного изменения массы равенство

$$dm = d_e m. \quad (1.9)$$

Это соотношение выражает закон сохранения массы в открытых системах и показывает, что изменение полной массы системы равно массе, обмененной с внешней средой.

Процедура разделения полного изменения массы dm_γ компонента γ на внешнюю часть, обусловленную обменом с внешней средой, и внутреннюю часть, получающуюся в результате реакций внутри системы, может быть распространена на любое экстенсивное свойство. Так, например, формулировка второго закона термодинамики, приводимая в главе III, основана на подобном разделении полного изменения энтропии.

ГЛАВА II

Сохранение энергии в закрытых и открытых системах. Первый закон термодинамики

1. Функции состояния

Термодинамическое состояние системы может быть определено некоторым числом независимых переменных, таких, как V , p и числа молей $n_1, \dots, n_c$. Любая функция, которая может быть выражена через эти переменные, называется *функцией состояния системы*. В качестве примера можно указать на показатель преломления, который может быть выражен через состав, объем и давление и который является, следовательно, функцией состояния.

2. Сохранение энергии. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики будет изложен здесь в самом общем виде. В общей формулировке первый закон постулирует существование функции состояния, называемой энергией системы. Изменение энергии системы в единицу времени равно некоторому потоку — потоку энергии из окружающей среды¹. Это утверждение можно символически выразить уравнением, аналогичным уравнению (1.9):

$$dE = d_e E, \quad \text{или} \quad d_i E = 0. \quad (2.1)$$

¹Более точно, изменение величины энергии в единицу времени должно быть равно интегралу по поверхности, взятому по всей граничной поверхности системы. Подынтегральное выражение в этом интеграле представляет собой скалярное произведение единичного вектора, нормального к поверхности, на поток энергии. Весьма подробное обсуждение первого закона термодинамики содержится в книге Дюгема «Энергетика», т. I [6]. Книга Бриджмена «Природа термодинамики» [7] также содержит много интересного материала. Относительно определения понятия «теплота» в термодинамике см. статью Борна [8].

В закрытой системе и в отсутствие внешнего поля (см. главу III, раздел 9) энергия, полученная из внешней среды за промежуток времени dt , равна сумме теплоты dQ и механической работы dT , произведенной на границах системы. Теплоту считают положительной, если она приобретает системой. Если давление направлено нормально к поверхности, то механическая работа равна $-p dV$ и уравнение (2.1) принимает обычную форму

$$dE = dQ - p dV. \quad (2.2)$$

Знак дифференциала d указывает на бесконечно малые изменения, происходящие за промежуток времени dt .

Рассмотрим систему, претерпевающую некоторое внутреннее изменение, характеризуемое параметром ξ . Энергия E является функцией состояния и может быть представлена как функция независимых переменных: объема V , температуры T ¹ и числа молей $n_1, \dots, n_c$. В закрытой системе число молей может быть выражено через степень полноты реакции ξ [см. уравнение (1.3)]. Можно поэтому написать полный дифференциал от E по переменным V , T и ξ :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T\xi} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V\xi} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{TV} d\xi. \quad (2.3)$$

С помощью этого уравнения можно получить выражение для dQ через изменения независимых переменных dT , dV , $d\xi$ за промежуток времени dt . Принимая во внимание уравнение (2.2), получаем

$$dQ = C_{V\xi} dT + l_{T\xi} dV - r_{TV} d\xi, \quad (2.4)$$

где

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V\xi} = C_{V\xi}; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T\xi} = l_{T\xi} - p; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{TV} = -r_{TV}. \quad (2.5)$$

Здесь $C_{V\xi}$ — теплоемкость при постоянном объеме и при данном значении ξ , $l_{T\xi}$ — тепловой эффект сжатия (скрытая теплота изменения объема) при постоянных T и ξ (для смеси идеальных газов $\partial E/\partial V = 0$

¹Понятие «абсолютная температура» будет определено в главе III. В настоящей главе под символом T подразумевается эмпирическая температура, установленная путем измерения изменения какого-либо произвольно выбранного свойства, например, электрического сопротивления.

и $l_{T\xi} = p$), а r_{TV} — тепловой эффект реакции, сопровождающейся изменением ξ при постоянных T и V (r_{TV} положительно при экзотермической реакции). С помощью уравнения (2.4) можно подсчитать количество тепла dQ , полученного системой за промежуток времени dt . Следует подчеркнуть, что выражение (2.4) не является полным дифференциалом по переменным T , V и ξ в отличие от выражения (2.3).

3. Энтальпия

Введем теперь другую функцию состояния — энтальпию H , определяемую уравнением

$$H = E + pV. \quad (2.6)$$

При помощи этой функции закон сохранения энергии может быть записан в виде¹

$$dH = dQ + V dp. \quad (2.7)$$

Представляя dH как полный дифференциал по переменным p , T и ξ , получим вместо уравнения (2.4) соотношение

$$dQ = C_{p\xi} dT + h_{T\xi} dp - r_{Tp} d\xi, \quad (2.8)$$

где

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p\xi} = C_{p\xi}; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T\xi} = h_{T\xi} + V; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{Tp} = -r_{Tp}. \quad (2.9)$$

Смысл этих коэффициентов аналогичен смыслу коэффициентов в уравнении (2.4). Используя переменные p , T и $n_1, \dots, n_c$, получаем для dQ выражение

$$dQ = C_{p,n_1,\dots,n_c} dT + l_{T,n_1,\dots,n_c} dp + \sum_{\gamma} h_{\gamma} dn_{\gamma}. \quad (2.10)$$

В этом уравнении h_{γ} представляет собой парциальную молярную энтальпию компонента γ

$$h_{\gamma} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_{\gamma}}\right)_{pTn'_{\gamma}}, \quad (2.11)$$

где n'_{γ} означает все числа молей $n_1, \dots, n_c$, кроме n_{γ} .

¹Это вытекает из уравнения (2.2) после дифференцирования формулы (2.6). — Прим. ред.

В дальнейшем мы будем пользоваться также удельной энтальпией компонента, отнесенной к единице массы

$$h^+_{\gamma} = \left(\frac{\partial H}{\partial m_{\gamma}} \right)_{Tpm'_{\gamma}} = \frac{1}{M_{\gamma}} h_{\gamma}. \quad (2.12)$$

В настоящей книге значок $+$ всегда будет указывать, что величина отнесена к единице массы.

В дальнейшие подробности, относящиеся к закрытым системам, мы не будем вдаваться, отсылая читателя к работе [9a].

4. Открытые системы

Применяя к открытым системам уравнение (2.2), выражающее закон сохранения энергии, следует учитывать обмен веществом с внешней средой. Вместо уравнения (2.2) мы должны написать

$$dE = d\Phi - p dV. \quad (2.13)$$

Это уравнение по своей общей форме аналогично уравнению (2.2). Однако вместо простого количества тепла dQ , получаемого системой, здесь теперь стоит суммарный поток энергии $d\Phi$ за время dt , обусловленный как теплопередачей, так и переносом вещества. В дальнейшем мы подсчитаем действительную величину $d\Phi$ для некоторых конкретных случаев (см. гл. V). Для энтальпии напомним выражение

$$dH = d\Phi + V dp. \quad (2.14)$$

Обычно устанавливают, что величина энергии или энтальпии полностью определена с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Поэтому вместо H можно также написать

$$H' = H + \alpha, \quad (2.15)$$

где α — аддитивная постоянная. Однако для гомогенной системы экстенсивная переменная H пропорциональна массе системы, что справедливо, конечно, и для H' . Следовательно, α также пропорциональна m и в открытых системах уже не является постоянной; поэтому можно написать

$$H' = H + \beta m \quad \text{или} \quad h^{+'} = h^+ + \beta, \quad (2.16)$$

где β — теперь уже «настоящая» постоянная.

Из уравнения (2.16) сразу же следует, что изменение энтальпии или внутренней энергии в открытых системах может быть определено с точностью до члена βdm . То же самое относится и к величине $d\Phi$.

5. Примеры

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз (I и II). Система в целом является закрытой, хотя каждая фаза обменивается веществом с другой фазой и сама по себе поэтому является открытой системой. Прилагая уравнение (2.14) к каждой фазе, получаем

$$dH^I = d^I\Phi + V^I dp^I; \quad dH^{II} = d^{II}\Phi + V^{II} dp^{II}. \quad (2.17)$$

Мы пишем $d^I\Phi$, а не $d\Phi^I$, так как очевидно, что $d\Phi$ не есть полный дифференциал. Величина $d^I\Phi$ представляет собой суммарный поток энергии, который фаза I получает за промежуток времени dt .

Полагая $p^I = p^{II} = p$, можно из уравнения (2.17) получить выражение для изменения полной энтальпии

$$dH = d^I\Phi + d^{II}\Phi + V dp, \quad (2.18)$$

где $V = V^I + V^{II}$.

Поскольку система является закрытой, это уравнение совпадает с обычной формулировкой первого закона термодинамики, даваемого уравнением (2.7)

$$dH = dQ + V dp, \quad (2.19)$$

откуда

$$dQ = d^I\Phi + d^{II}\Phi. \quad (2.20)$$

Чтобы лучше понять следствия из этого уравнения, отметим, что суммарный поток энергии $d^I\Phi$, полученной фазой I за промежуток времени dt , равен сумме обычного количества тепла, получаемого от внешней среды $d_e^I Q$, и потока энергии $d_i^I\Phi$, поступающего от фазы II :

$$d^I\Phi = d_e^I Q + d_i^I\Phi; \quad d^{II}\Phi = d_e^{II} Q + d_i^{II}\Phi. \quad (2.21)$$

Очевидно, что

$$dQ = d_e^I Q + d_e^{II} Q, \quad (2.22)$$

откуда с учетом уравнения (2.20) получаем

$$d_i^I \Phi + d_i^{II} \Phi = 0. \quad (2.23)$$

Это выражение показывает, что поток энергии, получаемый фазой I от фазы II , равен по величине, но обратен по знаку потоку энергии, получаемому фазой II от фазы I . Для закрытых систем уравнение (2.23) сводится к классическому соотношению

$$d_i^I Q + d_i^{II} Q = 0, \quad (2.24)$$

которое выражает закон сохранения энергии для таких систем.

ГЛАВА III

Возрастание энтропии. Второй закон термодинамики

1. Обратимые и необратимые процессы

Рассмотрим уравнения, описывающие течение процессов, идущих во времени. Если эти уравнения инвариантны по отношению к (алгебраическому) знаку у переменной «время», то процесс называется *обратимым*, в противном случае он называется *необратимым*. В уравнениях, описывающих обратимые процессы, время входит только через свою арифметическую величину.

В качестве примера рассмотрим волновое уравнение, описывающее распространение волн в непоглощающей среде,

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}. \quad (3.1)$$

Очевидно, что это уравнение не изменяется при замене t на $-t$, и, следовательно, распространение волн, описываемое уравнением (3.1), является обратимым процессом.

С другой стороны, уравнение Фурье для теплопроводности

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}. \quad (3.2)$$

не является инвариантным по отношению к подобной замене и, таким образом, описывает необратимый процесс, а именно, необратимое приближение к тепловому равновесию. В этом равновесном состоянии температура будет одинаковой во всех точках системы, если только система изолирована.

Большинство обычных физико-химических процессов, таких, как диффузия, теплопроводность и электропроводность, химические реакции и т. д., являются необратимыми процессами. Наибольший прогресс термодинамики за последние двадцать лет связан с распространением

макроскопических методов на подобные процессы. Значение такого развития термодинамики вытекает из чрезвычайной сложности необратимых процессов в молекулярном масштабе, что до сих пор препятствовало созданию статистической теории¹ таких процессов, за исключением случая необратимых процессов в газах².

Однако и после того, как будет разработана детальная теория необратимых процессов, термодинамика этих процессов сохранит большое значение, которое можно сравнить со значением термодинамики обратимых процессов, ибо она позволит решать, какие результаты зависят от конкретных предположений о механизме микроскопических процессов, например, от предположений о характере молекулярных взаимодействий, и какие выводы имеют универсальное значение.

Второй закон термодинамики мы введем в два этапа. Сначала, в разделе 2, будет введено понятие энтропии путем перечисления ее основных свойств, но без вычисления ее действительной величины. На втором этапе, охватывающем последующие разделы, будут выведены формулы для вычисления энтропии в явном виде.

2. Энтропия

Второй закон термодинамики постулирует существование функции состояния, называемой «энтропия» (от греческого *εντροπιη*, что означает «эволюция») и обладающей следующими свойствами:

а) Энтропия системы является экстенсивным свойством. Если система состоит из нескольких частей, то полная энтропия системы равна сумме энтропий каждой части.

б) Изменение энтропии dS состоит из двух частей. Обозначая через $d_e S$ поток энтропии, обусловленный взаимодействием с окружающей средой, а через $d_i S$ — часть энтропии, обусловленную изменениями внутри системы, имеем

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (3.3)$$

Приращение энтропии $d_i S$, обусловленное изменениями внутри системы, никогда не имеет отрицательного значения. Величина $d_i S$ равна нулю только тогда, когда система претерпевает обратимые изменения,

¹Относительно более современных попыток в этом направлении см. работы Киркуда [10], Борна и Грина [11], Клейна и Пригожина [58].

²См. работу Чэпмена и Коулинга [12].

но она всегда положительна, если в системе идут также необратимые процессы. Таким образом,

$$d_i S = 0 \quad (\text{обратимые процессы}), \quad (3.4)$$

$$d_i S > 0 \quad (\text{необратимые процессы}). \quad (3.5)$$

В этой главе мы выведем явные выражения для приращения энтропии при некоторых важных необратимых процессах, а также для потока энтропии, связанного с обменом веществом и энергией с окружающей средой. Однако прежде сделаем несколько предварительных замечаний.

Для изолированной системы поток энтропии равен нулю и выражения (3.3) и (3.5) сводятся к

$$dS = d_i S \geq 0 \quad (\text{изолированная система}). \quad (3.6)$$

Для изолированных систем это соотношение равноценно классической формулировке, что энтропия никогда не может уменьшаться, так что в этом случае свойства энтропийной функции дают критерий, позволяющий обнаружить наличие необратимых процессов. Подобные критерии существуют и для некоторых других частных случаев. Так, например, в курсах термодинамики показывается, что в закрытых системах при постоянных температуре и объеме гельмгольцевская *свободная энергия* (изохорно-изотермический потенциал)

$$F = E - TS$$

уменьшается, когда происходят необратимые изменения; в остальных же случаях величина F не изменяется. Однако функции, подобные S и F , применяются только при очень ограниченном числе превращений, например, в случае изменений при постоянных температуре и объеме или при постоянных температуре и давлении, а также в некоторых других случаях. Но единственным *общим критерием* необратимости является возрастание энтропии в соответствии с выражениями (3.4) и (3.5).

Предположим, что система, которую мы будем обозначать символом I , находится внутри системы II большего размера, и что общая система, состоящая из систем I и II , является изолированной. Классическая формулировка второго закона термодинамики тогда имеет вид

$$dS = dS^I + dS^{II} \geq 0.$$

Прилагая уравнения (3.4) и (3.5) в отдельности к каждой части этого выражения, постулируем, что

$$d_i S^I \geq 0, \quad d_i S^{II} \geq 0.$$

Ситуация, при которой

$$d_i S^I > 0 \quad \text{и} \quad d_i S^{II} < 0,$$

а

$$d(S^I + S^{II}) > 0,$$

физически неосуществима. Поэтому можно утверждать, что уменьшение энтропии в отдельной части системы, компенсируемое достаточным возрастанием энтропии в другой части системы, является запрещенным процессом. Из такой формулировки вытекает, что в любом макроскопическом участке системы приращение энтропии, обусловленное течением необратимых процессов, является положительным. Под понятием «макроскопический участок» системы подразумевается любой участок, в котором содержится достаточно большое число молекул, чтобы можно было пренебречь микроскопическими флуктуациями. Взаимодействие необратимых процессов возможно лишь тогда, когда эти процессы происходят в тех же самых участках системы.

Такую формулировку второго закона можно было бы назвать «локальной» формулировкой в противоположность «глобальной» формулировке классической термодинамики. Значение подобной новой формулировки состоит в том, что на ее основе возможен гораздо более глубокий анализ необратимых процессов, и она является основным постулатом, на котором базируется настоящая книга. Этот постулат можно обосновать с помощью методов статистической механики [34].

Интересно отметить, что разделение величины изменения энтропии на две составляющие $d_i S$ и $d_e S$ позволяет без труда установить различие между открытыми и закрытыми системами, что будет показано ниже. Очевидно, что это различие должно проявиться в члене $d_e S$, который для открытых систем учитывает изменение энтропии, происходящее вследствие обмена веществом.

3. Энтропия однокомпонентной системы. Абсолютная температура

Рассмотрим сначала закрытую систему, содержащую один компонент. Предположим, что необратимые процессы исключаются ($d_i S = 0$).

Тогда можно определить энтропию непосредственно из уравнения

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (3.7)$$

где T — положительная величина, называемая *абсолютной температурой*, которая должна удовлетворять следующим требованиям:

- а) T — величина положительная.
- б) T — универсальная функция температуры¹ системы, определяемая путем измерения произвольно выбираемого свойства системы, например, ее электрического сопротивления. T является интенсивным свойством.

в) T является возрастающей функцией «эмпирической» температуры системы.

В дальнейших разделах этой главы будет показано, что величина, определяемая уравнением (3.7), действительно обладает общими свойствами, перечисленными в разделе 2.

Ясно, что уравнение (3.7), определяющее² понятия «энтропия» и «абсолютная температура», сохраняет силу и в том случае, когда S умножена на некоторую постоянную a , а T — на a^{-1} .³ Следовательно, для завершения определения понятий T и S необходимо приписать некоторое условное значение величине T в какой-то вполне определенной точке эмпирической шкалы. В качестве такого фиксированного значения в настоящее время повсеместно принимают величину $T = 273,16$ градусов, приписываемую температуре равновесия между жидкой водой и льдом при давлении 1 *атм.* В подробности относительно температурных шкал мы здесь вдаваться не будем.

Отметим, что на основании уравнения (2.2) получаем

$$dS = \frac{dE + p dV}{T}. \quad (3.8)$$

В разделе 5 это уравнение будет обобщено на многокомпонентные системы.

¹Имеется в виду «эмпирическая» температура. — *Прим. ред.*

²Строго говоря, соотношение (3.7) устанавливает лишь связь между величинами S и T , но не определяет их (по крайней мере полностью); dQ не является полным дифференциалом какой-либо функции, а $1/T$ является интегрирующим множителем, который определяет переход к полному дифференциалу dS функции состояния S . — *Прим. ред.*

³Относительно дальнейших подробностей см. книгу Гуггенгейма [13], стр. 12.

Покажем теперь, что уравнение (3.7), будучи применено к необратимому процессу перехода тепла между системами, имеющими различные температуры, дает результаты согласующиеся с основными свойствами энтропии, постулированными в разделе 2 настоящей главы.

4. **Возрастание энтропии, обусловленное потоком тепла**

Рассмотрим снова систему, состоящую из двух закрытых фаз I и II , имеющих каждая одинаковые температуры во всех своих участках, равные соответственно T^I и T^{II} . Применяя уравнение (3.7) или (3.8) к каждой фазе, получим для всей системы в целом

$$dS = dS^I + dS^{II}, \quad (3.9)$$

поскольку энтропия является свойством экстенсивным.

Количество тепла, получаемое каждой из фаз, можно разделить на две части [см. уравнение (2.22)]:

$$d^I Q = d_i^I Q + d_e^I Q, \quad d^{II} Q = d_i^{II} Q + d_e^{II} Q, \quad (3.10)$$

где $d_i^I Q$ — количество тепла, полученное фазой I от фазы II , а $d_e^I Q$ — количество тепла, полученное фазой I от внешней среды. Принимая во внимание уравнение (2.24), имеем для изменения энтропии всей системы

$$dS = \frac{d^I Q}{T^I} + \frac{d^{II} Q}{T^{II}}, \quad (3.11)$$

или

$$dS = \frac{d_e^I Q}{T^I} + \frac{d_e^{II} Q}{T^{II}} + d_i^I Q \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right). \quad (3.12)$$

В соответствии с уравнением (3.3), изменение энтропии состоит из двух частей. Первая часть

$$d_e S = \frac{d_e^I Q}{T^I} + \frac{d_e^{II} Q}{T^{II}} \quad (3.13)$$

обусловлена теплообменом с внешней средой, в то время как вторая часть

$$d_i S = d_i^I Q \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) \quad (3.14)$$

создается за счет необратимого перехода тепла внутри системы. В соответствии с уравнением (3.5), можно принять, что приращение энтропии всегда положительно. Действительно,

$$d_i^I Q > 0, \quad \text{если} \quad \frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} > 0,$$

и

$$d_i^I Q < 0, \quad \text{если} \quad \frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} < 0.$$

Прирост энтропии может быть равен нулю только после установления теплового равновесия, т. е. при

$$T^I = T^{II}. \quad (3.15)$$

В дальнейшем изложении мы часто будем пользоваться величиной производной от энтропии по времени

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{d_i^I Q}{dt} \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) > 0. \quad (3.16)$$

Это простое уравнение имеет очень большое значение. Выражение в правой части представляет собой произведение скорости необратимого процесса $(d_i^I Q/dt)$ на функцию состояния $(1/T^I - 1/T^{II})$. Направление потока тепла определяется знаком этой функции, которую поэтому можно рассматривать как макроскопическую «причину», вызывающую этот поток.

5. Энтропия многокомпонентных систем. Химические потенциалы

Уравнение (3.8) дает полный дифференциал энтропии в функции переменных E и V . Обобщим теперь это уравнение, учитывая все возможные изменения чисел молей $n_1, \dots, n_c$.

Вместо уравнения (3.8) напомним более общее уравнение

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T}dV - \sum_{\gamma} \frac{\mu_{\gamma}}{T}dn_{\gamma}. \quad (3.17)$$

Величины μ_{γ} называются *химическими потенциалами* и определяются уравнениями

$$\mu_{\gamma} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_{\gamma}} \right)_{EVn'_{\gamma}}, \quad (3.18)$$

где n'_{γ} обозначает, как и раньше [см. уравнение (2.11)], все числа молей $n_1, \dots, n_c$, кроме n_{γ} . Подобно другим частным производным от $S(1/T = \partial S/\partial E, p/T = \partial S/\partial V)$, химические потенциалы являются интенсивными свойствами.

Соотношение (3.17) выведено Гиббсом и, как мы убедимся в дальнейшем, играет основную роль при определении величины прироста энтропии. В следующем разделе будет также показано, по какой причине химические потенциалы имеют столь большое значение в термодинамике физико-химического равновесия.

Химические потенциалы можно выразить различными способами, которые все эквивалентны уравнению (3.18). Прежде всего, рассматривая уравнение (3.17) как полный дифференциал от E по переменным S , V и n_{γ} , имеем

$$\mu_{\gamma} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_{\gamma}} \right)_{SVn'_{\gamma}}. \quad (3.19)$$

Вводя энтальпию $H = E + pV$, изохорно-изотермический потенциал (свободную энергию Гельмгольца) $F = E - TS$ и изобарно-изотермический потенциал (свободную энергию Гиббса) $G = H - TS$, нетрудно показать, что

$$\mu_{\gamma} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_{\gamma}} \right)_{Spn'_{\gamma}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_{\gamma}} \right)_{TVn'_{\gamma}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\gamma}} \right)_{Tp n'_{\gamma}}. \quad (3.20)$$

В курсах химической термодинамики указываются и многие другие свойства химических потенциалов. Отметим попутно следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial T} \right)_{pn_{\gamma}} = -s_{\gamma}; \quad \left(\frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial p} \right)_{Tn_{\gamma}} = v_{\gamma}; \quad \left(\frac{\partial(\mu_{\gamma}/T)}{\partial T} \right)_{pn_{\gamma}} = -\frac{h_{\gamma}}{T^2}, \quad (3.21)$$

где s_γ , v_γ и h_γ соответственно представляют собой парциальные молярные величины — парциальную молярную энтропию, парциальный молярный объем и парциальную молярную энтальпию компонента γ , как это следует из уравнений

$$s_\gamma = \left(\frac{\partial S}{\partial n_\gamma} \right)_{pTn'_\gamma}; \quad v_\gamma = \left(\frac{\partial V}{\partial n_\gamma} \right)_{pTn'_\gamma}; \quad h_\gamma = \left(\frac{\partial H}{\partial n_\gamma} \right)_{pTn'_\gamma}. \quad (3.22)$$

Для очень многих систем, известных под названием *идеальных* (смеси идеальных газов; так называемые «идеальные» растворы, компоненты которых состоят из почти одинаковых молекул, например, образованы из изотопов тех же атомов; сильно разбавленные растворы), химические потенциалы могут быть выражены в форме

$$\mu_\gamma = \zeta_\gamma(p, T) + RT \ln N_\gamma, \quad (3.23)$$

где $\zeta_\gamma(p, T)$ не зависит от состава, а N_γ обозначает молярную долю ($N_\gamma = n_\gamma/n$).

Различные идеальные системы могут различаться по характеру функции $\zeta_\gamma(p, T)$. Для идеальных газов зависимость этой функции от давления имеет вид

$$\zeta_\gamma(p, T) = RT \ln p + \eta_\gamma(T), \quad (3.24)$$

где $\eta_\gamma(T)$ не зависит ни от состава, ни от давления. Для идеальных систем стремятся по возможности сохранить форму уравнения (3.23) и записывают

$$\mu_\gamma = \zeta_\gamma(p, T) + RT \ln f_\gamma N_\gamma, \quad (3.25)$$

где f_γ — коэффициент активности, введенный Г. Льюисом.

6. Возрастание энтропии, обусловленное химическими реакциями. Сродство. Совместное действие химических реакций

Выведем из уравнения (3.17) выражение для потока энтропии и прироста энтропии, обусловленных химическими реакциями в закрытых системах. Принимая во внимание уравнение (1.3) и (2.2), получаем

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{A d\xi}{T}, \quad (3.26)$$

где A — *сродство* химической реакции, связанное с химическими потенциалами соотношением

$$A = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}. \quad (3.27)$$

Такое определение сродства было предложено Де Донде [2–7, 9].

Изменение энтропии снова состоит из двух членов:

1) Изменение энтропии, обусловленное взаимодействием с внешней средой

$$d_e S = \frac{dQ}{T}. \quad (3.28)$$

Для исследуемой здесь закрытой системы этот член, разумеется, тождествен выражению (3.7).

2) Приращение энтропии

$$d_i S = \frac{A d\xi}{T} > 0. \quad (3.29)$$

В равновесном состоянии

$$A = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma} = 0. \quad (3.30)$$

В частности, если превращение состоит в переходе компонента γ из фазы I в фазу II , то условия равновесия [уравнение (3.30)] упрощаются, и мы имеем

$$\mu_{\gamma}^I = \mu_{\gamma}^{II}. \quad (3.31)$$

Уравнения (3.30) и (3.31) ясно показывают, какую важную роль играют химические потенциалы в термодинамике равновесных состояний. Кроме того, сродство тесно связано со скоростью v химической реакции, поскольку для производной от прироста энтропии по времени [см. уравнение (1.4)] имеем

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} A v > 0. \quad (3.32)$$

Величины A и v всегда имеют одинаковые знаки, и это обстоятельство оправдывает присвоение функции A названия «сродство», как

это сделал де Донде. Отметим сходство формулы (3.32) с соотношением (3.16); различие их состоит лишь в том, что в (3.32) величина разности обратных температур $(1/T^I - 1/T^{II})$ заменена сродством. Неравенство (3.32), принадлежащее де Донде, выражает самое характерное свойство химического сродства. Необходимо также подчеркнуть, что основная ценность определения понятия химического сродства по де Донде состоит в том, что при таком определении сродство тесно связано со скоростью роста энтропии.

Приведенные выше уравнения легко распространить на случай нескольких совместно протекающих реакций. Тогда вместо уравнения (3.32) получаем

$$d_i S = \frac{1}{T} \sum_{\rho} A_{\rho} d\xi_{\rho} > 0, \quad (3.33)$$

где A_{ρ} — сродство ρ -й реакции. Величина A_{ρ} — связана с химическими потенциалами соотношением

$$A_{\rho} = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma\rho} \mu_{\gamma}. \quad (3.34)$$

В равновесном состоянии величины сродства всех реакций равны нулю:

$$A_1 = A_2 = \dots = A_r = 0. \quad (3.35)$$

Приращение энтропии, отнесенное к единице времени, равно

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{\rho} A_{\rho} v_{\rho} > 0. \quad (3.36)$$

Это билинейная форма выражения сродства и скоростей химических реакций. С такой формой нам еще придется встретиться при изучении необратимых процессов. Отметим также, что приращение энтропии в единицу времени равно сумме приращений энтропии, обусловленных различными реакциями.

Второй закон термодинамики требует, чтобы приращение энтропии, вызванное всеми одновременно протекающими реакциями, было положительным. Однако может случиться, что в системе протекают одновременно две реакции, причем

$$A_1 v_1 < 0; \quad A_2 v_2 > 0, \quad (3.37)$$

но при условии, что сумма

$$A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0. \quad (3.38)$$

Такие две реакции называются «*сопряженными*» реакциями. Термодинамическое сопряжение реакций позволяет одной из реакций идти в сторону, обратную той, в которую она должна идти на основании своего собственного сродства. Подобное *взаимодействие* необратимых процессов более подробно будет рассмотрено в следующей главе¹. Так, например, при термодиффузии диффузия вещества навстречу градиенту концентрации сопровождается отрицательным приращением энтропии, но этот эффект компенсируется положительным приростом энтропии, обусловленным потоком тепла.

Хорошо известно, что сопряженные реакции имеют большое значение в биологических процессах¹. При этом экспериментально было доказано, что суммарная величина приращения энтропии положительна (см. [14]).

7. Химическое сродство

Для лучшего уяснения физического смысла понятия «химическое сродство» выведем некоторые формулы, которые устанавливают связь сродства с законом действующих масс, с изобарно-изотермическим потенциалом G и с тепловым эффектом реакции (дальнейшие подробности см. [9a]).

Используя уравнения (3.25) и (3.27), получаем для идеальной системы ($f_\gamma = 1$)

$$A = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \zeta_{\gamma}(p, T) - RT \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \ln N_{\gamma}. \quad (3.39)$$

Введя константу равновесия $K(T, p)$, определяемую соотношением

$$RT \ln K(p, T) = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \zeta_{\gamma}(p, T), \quad (3.40)$$

можно написать выражение для сродства в виде

$$A = RT \ln \frac{K(p, T)}{N_1^{\nu_1} \dots N_c^{\nu_c}}. \quad (3.41)$$

¹См. также Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, Гостехиздат, 1951. — *Прим. ред.*

Состояние равновесия определяется условием $A = 0$; поэтому

$$K(p, T) = N_1^{\nu_1} \dots N_c^{\nu_c}. \quad (3.42)$$

Это — обычная форма закона действующих масс. В случае неидеальных систем в этот закон следует внести поправку путем введения коэффициентов активности в соответствии с уравнением (3.25). Другое выражение для активности можно получить, используя третье уравнение системы (3.20), что дает

$$A = - \sum \nu_\gamma \left(\frac{\partial G}{\partial n_\gamma} \right)_{pT, n'_\gamma}. \quad (3.43)$$

Применяя уравнение (1.3), приходим к выражению

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{pT} = \sum_\gamma \left(\frac{\partial G}{\partial n_\gamma} \right)_{pT} \frac{dn_\gamma}{d\xi} = \sum_\gamma \left(\frac{\partial G}{\partial n_\gamma} \right)_{pT} \nu_\gamma;$$

следовательно, сродство можно выразить соотношением

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{pT}, \quad (3.44)$$

которое определяет сродство как частную производную от изобарно-изотермического потенциала по степени полноты реакции. Из выражения для изобарно-изотермического потенциала $G = H - TS$ и из уравнения (2.9) получается непосредственное соотношение между сродством и тепловым эффектом реакции:

$$A = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{pT} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT} = r_{pT} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT}. \quad (3.45)$$

В учебниках классической термодинамики показывается, что иногда в уравнении (3.45) можно пренебречь членом, содержащим изменение энтропии в зависимости от степени полноты реакции. В таких случаях прирост энтропии, обусловленный химической реакцией, будет просто пропорционален тепловому эффекту реакции [см. уравнение (2.8)]:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A v}{T} \simeq \frac{r_{pT} v}{T} = - \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{pT}. \quad (3.46)$$

В случае одновременно протекающих реакций имеем

$$\frac{d_i S}{dt} \simeq \frac{1}{T} \sum_{\rho} r_{\rho T}^{(\rho)} v_{\rho} = -\frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{pT}, \quad (3.46')$$

где $r_{pT}^{(\rho)}$ представляет собой тепловой эффект ρ -й реакции. В таком приближении прирост энтропии при деятельности живых организмов может быть измерен по обмену веществ, регистрируемому калориметрически. Следовательно, в этом приближении сопряженная реакция ($\Delta v < 0$) эквивалентна эндотермической реакции ($r_{pT} v < 0$) и течение подобной сопряженной реакции проявится в уменьшении общего количества тепла, которое система отдает внешней среде.

Многие исследователи пытались экспериментально определить такое уменьшение теплового эффекта в течении эмбрионального периода развития [15], когда вследствие преимущественного протекания процессов организации (упорядочивания) сопряженные реакции должны играть особенно важную роль. Однако эти тепловые эффекты надлежит истолковывать весьма осторожно, так как условие

$$|r_{pT}| \gg T \left| \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{pT} \right|$$

во многих случаях представляет собой плохое приближение.

8. **Возрастание энтропии и поток энтропии в открытых системах**

Тем же путем, как и в разделе 6, рассчитаем величину потока энтропии в открытых системах. Отправной точкой снова будет уравнение Гиббса (3.17), но оно теперь будет применяться в сочетании с уравнениями (1.8) и (2.13). Вместо уравнения (3.26) имеем

$$dS = \frac{d\Phi}{T} - \sum_{\gamma} \frac{\mu_{\gamma}}{T} d_e n_{\gamma} + \frac{A d\xi}{T}. \quad (3.47)$$

Как и можно было ожидать, изменяется только член уравнения, обусловленный обменом энтропией с окружающей средой,

$$d_e S = \frac{d\Phi}{T} - \sum_{\gamma} \frac{\mu_{\gamma}}{T} d_e n_{\gamma}. \quad (3.48)$$

Приложим теперь уравнение (3.47) к системе, которая уже рассматривалась в разделе 4 главы II. Эта система состоит из двух открытых фаз, но в целом является закрытой. Кроме того, предположим, что каждая фаза имеет вполне определенную температуру. Суммируя уравнения (3.47) для каждой фазы, находим выражение для полного изменения энтропии системы:

$$dS = \frac{d^I\Phi}{T^I} + \frac{d^{II}\Phi}{T^{II}} - \sum_{\gamma} \left(\frac{\mu_{\gamma}^I}{T^I} - \frac{\mu_{\gamma}^{II}}{T^{II}} \right) d_e n_{\gamma}^I + \frac{A^I d\xi^I}{T^I} + \frac{A^{II} d\xi^{II}}{T^{II}}, \quad (3.49)$$

где A^I и A^{II} — величины сродства реакций, протекающих соответственно в фазах I и II . Используя разделение суммарного потока энергии в соответствии с уравнением (2.21), можно переписать уравнение (3.49) в форме

$$dS = \frac{d_e^I Q}{T^I} + \frac{d_e^{II} Q}{T^{II}} + d_i^I \Phi \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) - \sum_{\gamma} \left(\frac{\mu_{\gamma}^I}{T^I} - \frac{\mu_{\gamma}^{II}}{T^{II}} \right) d_e n_{\gamma}^I + \frac{A^I d\xi^I}{T^I} + \frac{A^{II} d\xi^{II}}{T^{II}}. \quad (3.50)$$

Очевидно, что это изменение энтропии соответствует потоку энтропии

$$d_e S = \frac{d_e^I Q}{T^I} + \frac{d_e^{II} Q}{T^{II}} \quad (3.51)$$

и приросту энтропии

$$d_i S = \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) d_i^I \Phi - \sum_{\gamma} \left(\frac{\mu_{\gamma}^I}{T^I} - \frac{\mu_{\gamma}^{II}}{T^{II}} \right) d_e n_{\gamma}^I + \frac{A^I d\xi^I}{T^I} + \frac{A^{II} d\xi^{II}}{T^{II}} > 0. \quad (3.52)$$

Эта величина приращения энтропии получается в результате переноса тепла и вещества между двумя фазами системы, а также в результате химической реакции, протекающей в каждой из фаз. Некоторые применения этого важного уравнения будут рассмотрены в следующей

главе. Здесь же следует снова обратить внимание на простое выражение для величины приращения в единицу времени

$$\begin{aligned} \frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) \frac{d_i^I \Phi}{dt} - \sum_{\gamma} \left(\frac{\mu_{\gamma}^I}{T^I} - \frac{\mu_{\gamma}^{II}}{T^{II}} \right) \frac{d_e n_{\gamma}^I}{dt} + \\ + \frac{A^I v^I}{T^I} + \frac{A^{II} v^{II}}{T^{II}} \geq 0. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Мы снова находим, что скорость приращения энтропии представляет собой билинейную функцию скоростей необратимых процессов и некоторых функций состояния, которые можно назвать «средствами» или «обобщенными силами».

Отметим различие в выражениях для величины потока энтропии в уравнениях (3.48) и (3.51). Во втором случае система в целом является закрытой, и поэтому в уравнении не появляются члены, обусловленные наличием обмена вещества. Обмен веществом внутри системы проявляется теперь в возрастании энтропии в соответствии с уравнением (3.53).

9. Возрастание энтропии, обусловленное электрохимическими реакциями

Методы, изложенные в предыдущих разделах, легко могут быть обобщены таким образом, чтобы они распространялись и на электрохимические и фотохимические реакции. Единственное дополнительное требование состоит в том, что в уравнениях (2.1) и (2.2), выражающих закон сохранения энергии, теперь необходимо учитывать наличие электрического поля или поля излучения.

Рассмотрим конкретный пример — перенос некоторых электрически заряженных компонентов из положения, где электрический потенциал равен φ^I , в положение, где он равен φ^{II} . Для простоты предположим, что наша система состоит из двух частей, каждая из которых имеет определенную величину потенциала, причем система в целом является закрытой. Вводя степень полноты фазового превращения, получаем

$$-dn_{\gamma}^I = dn_{\gamma}^{II} = d\xi_{\gamma}. \quad (3.54)$$

Обозначим символом z_{γ} электровалентность ионного компонента, который подвергается переносу, а символом $\mathfrak{F}$ — *фарадей*, т.е. элек-

трический заряд, связанный с одним грамм-ионом частиц, имеющих электровалентность, равную единице ($\mathfrak{F} = 0,9649 \cdot 10^5$ кулон). Тогда сила электрического тока будет связана со степенью полноты реакции ξ_γ и скоростью фазового превращения следующим соотношением:

$$I = z_\gamma \mathfrak{F} \frac{d\xi_\gamma}{dt} = z_\gamma \mathfrak{F} \dot{\xi}_\gamma. \quad (3.55)$$

Уравнение (2.2) содержит теперь дополнительный член, выражающий превращение электрической энергии во внутреннюю энергию:

$$dE = dQ - p dV + (\varphi^I - \varphi^{II}) I dt. \quad (3.56)$$

Предположим, что уравнение Гиббса (3.17) остается справедливым. Это эквивалентно допущению, что энтропия полностью может быть выражена как функция энергии, объема и состава, даже при наличии электрического поля. Такая гипотеза находится в согласии со статистическим толкованием энтропии в электрическом поле при условии, что не принимаются во внимание возможные изменения поляризации вещества. Поляризация в основном связана с ориентацией молекул, а ориентация молекул в электрическом поле сопровождается уменьшением энтропии¹.

Для нашей двухфазной системы уравнение Гиббса может быть записано в виде

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \sum_\gamma \left(\frac{\mu_\gamma^I}{T} dn_\gamma^I + \frac{\mu_\gamma^{II}}{T} dn_\gamma^{II} \right), \quad (3.57)$$

если принять, что температура одинакова во всей системе. Подставляя уравнения (3.54)–(3.56) в уравнение (3.57), получаем выражение для баланса энтропии

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{\tilde{A}_\gamma d\xi_\gamma}{T}, \quad (3.58)$$

где величина $\tilde{A}_\gamma$ имеет следующее значение:

$$\tilde{A}_\gamma = A_\gamma + z_\gamma \mathfrak{F} (\varphi^I - \varphi^{II}) = (\mu_\gamma^I + z_\gamma \mathfrak{F} \varphi^I) - (\mu_\gamma^{II} + z_\gamma \mathfrak{F} \varphi^{II}). \quad (3.59)$$

¹Общий случай был недавно рассмотрен автором, Мазуром и Дефэем [59].

Следовательно, величина $\tilde{A}_\gamma$ представляет собой электрохимическое сродство, соответствующее переходу компонента γ из фазы I в фазу II . Величина

$$\tilde{\mu}_\gamma = \mu_\gamma + z_\gamma \mathfrak{F}\varphi \quad (3.60)$$

называется электрохимическим потенциалом [13]. В нее входят величина обычного химического потенциала μ_γ и электрическая составляющая $z_\gamma \mathfrak{F}\varphi$ (о подробностях, относящихся к возможности отдельного измерения этих двух составляющих, см. статью де Гроота и Тольхука [16]).

Приращение энтропии, соответствующее процессу, выражаемому уравнением (3.58), дается формулой

$$d_i S = \frac{\tilde{A}_\gamma d\xi_\gamma}{T}. \quad (3.61)$$

Этот замечательный результат выражает величину прироста энтропии, обусловленного единичным необратимым процессом, и вытекает из соотношения между силой тока и скоростью реакции [см. уравнение (3.55)]. Таким образом, наличие электрических потенциалов проявляется только в изменении величины сродства. В состоянии равновесия

$$\tilde{A}_\gamma = 0 \quad \text{или} \quad \mu_\gamma^I - \mu_\gamma^{II} = -z_\gamma \mathfrak{F}(\varphi^I - \varphi^{II}). \quad (3.62)$$

Классическая электрохимия, относящаяся к равновесным процессам, целиком основана на уравнении (3.62) (см. [13, 17, 18]).

10. *Возрастание энтропии в непрерывных системах*

До сих пор мы рассматривали только системы, состоящие из конечного числа однородных областей. Внутри каждой однородной области интенсивные свойства (параметры состояния) имеют одно и то же значение, но в различных областях они имеют разные значения. В результате, интенсивные свойства на границе однородных областей меняются скачком, т. е. претерпевают разрыв, и такие системы можно называть *«прерывными системами»*.

В этом разделе будут вкратце рассмотрены системы, в которых интенсивные параметры состояния являются не только функциями времени, но также и непрерывными функциями пространственных координат.

нат. Подобные системы могут быть названы «*непрерывными системами*». Кусок металла, нагреваемый с одного конца и охлаждаемый с другого, или смесь диффундирующих друг в друга веществ могут служить примерами непрерывных систем.

Распространение наших результатов на непрерывные системы не требует введения каких-либо новых физических принципов. Однако полное описание таких систем связано с довольно сложными математическими выкладками, изложение которых выходит за рамки настоящей книги¹. Поэтому ограничимся здесь только указаниями на некоторые важные результаты. Полное изложение этого вопроса можно найти в других работах [9в, 17, 18].

Закон сохранения массы в непрерывной системе выражается так называемым *уравнением непрерывности* для плотности ρ

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \omega, \quad (3.63)$$

где ω — макроскопическая скорость. Уравнение (3.63) показывает, что местное изменение плотности (член в левой части уравнения) равно отрицательной дивергенции потока вещества $\rho \omega$. Выражение для дивергенции в прямоугольных координатах имеет вид

$$\operatorname{div} \rho \omega = \frac{\partial \rho \omega_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho \omega_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho \omega_z}{\partial z}. \quad (3.64)$$

Дивергенция потока имеет простой физический смысл. Она выражает отнесенную к единице объема разность между потоком, выходящим из элемента объема, и потоком, входящим внутрь этого объема.

Уравнение (3.63) равным образом приложимо и к смеси; величина ω тогда связана с макроскопическими скоростями различных компонентов соотношением

$$\omega = \frac{1}{\rho} \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \omega_{\gamma}. \quad (3.65)$$

Таким образом, ω является просто скоростью центра тяжести элемента объема.

В общем случае местное изменение физической величины обусловлено не только дивергенцией связанного с ней потока, но и с наличием

¹См., например, цитированную выше книгу Н. С. Акулова. — *Прим. ред.*

«источника». Так, например, уравнение непрерывности для плотности ρ_γ компонента γ , участвующего в химической реакции, имеет вид [см. уравнения (1.1) и (1.4)]

$$\frac{\partial \rho_\gamma}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho_\gamma \omega + \nu_\gamma M_\gamma v_v, \quad (3.66)$$

где v_v — скорость химической реакции, отнесенная к единице объема. Поток компонента γ может быть разложен на поток со средней массовой скоростью ω [уравнение (3.65)] и на диффузионный поток, относящийся к ω :

$$\rho_\gamma \omega_\gamma = \rho_\gamma \omega + \rho_\gamma (\omega_\gamma - \omega) = \rho_\gamma \omega + \rho_\gamma \Delta_\gamma, \quad (3.67)$$

где Δ_γ означает «скорость диффузии по отношению к ω ». Отметим, что

$$\sum \rho_\gamma \Delta_\gamma = 0. \quad (3.68)$$

Уравнение, подобное уравнению (3.66), можно получить для каждой переменной, обладающей свойствами обобщенной «плотности», подобно ρ или ρ_γ , т. е. для каждой экстенсивной переменной, отнесенной к единице объема. Так, для энтропии, отнесенной к единице объема, s_v , можно написать уравнение непрерывности

$$\frac{\partial s_v}{\partial t} = -\operatorname{div} \Phi + \sigma, \quad (3.69)$$

где Φ — поток энтропии, а σ — приращение энтропии, отнесенное к единице объема и к единице времени.

Это уравнение является распространением уравнения (3.3) на непрерывные системы. Вместо уравнений (3.4) и (3.5) можно теперь постулировать справедливость соотношений

$$\sigma = 0 \quad (\text{обратимый процесс}), \quad (3.70)$$

$$\sigma > 0 \quad (\text{необратимый процесс}). \quad (3.71)$$

Фактическое вычисление величины локального прироста энтропии ведется в точности таким же способом, как и в случае прерывных систем, и основывается на применении уравнения Гиббса (3.17). Поскольку вычисления довольно кропотливы, приведем лишь результаты для системы, в которой протекают процессы теплопроводности и диффузии,

а также химические реакции. Для такого случая было найдено, что

$$\sigma = - \sum_i \frac{W^i}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x^i} + \sum_\gamma \sum_i \frac{1}{T} \left(\mathfrak{F}_\gamma^i - T \frac{\partial \mu_\gamma^+}{\partial x^i} \right) \rho_\gamma \Delta_\gamma^i + \frac{A_{v_v}}{T} > 0, \quad (3.72)$$

где $\mathfrak{F}_\gamma$ — сила, отнесенная к единице массы и действующая на компонент γ . Суммирование по γ в уравнении (3.72) является, как обычно, суммированием по всем компонентам ($\gamma = 1, \dots, c$); суммирование по i ($i = 1, 2, 3$) относится к геометрическим координатам ($x^1 \equiv x$; $x^2 \equiv y$; $x^3 \equiv z$).

Это уравнение аналогично уравнению (3.53). Следует, однако, помнить, что в уравнении (3.53) предполагается, что прирост энтропии вызван обменом всеми c компонентами между двумя фазами, и действительно, все c производных d_{en_γ}/dt входят в уравнение (3.53).

При описании непрерывных систем необходимо различать движущие системы как целого со скоростью ω [уравнение (3.65)] и с диффузионных потоков $\rho_\gamma \Delta_\gamma$ [уравнение (3.67)], из которых только $(c - 1)$ линейно независимы [см. уравнение (3.68)]. Для невязких систем скорость центров тяжести не появляется в уравнении источника (3.72), и поэтому течение в этом случае следует рассматривать как явление обратимое. Необратимость связана только с диффузией, и очевидно, что в двухкомпонентной системе в отсутствие температурного градиента или химической реакции будет протекать только один независимый необратимый процесс.

Для двухкомпонентной системы без температурного градиента и химической реакции уравнение (3.72) сводится к соотношению

$$\sigma = \frac{1}{T} \left(\mathfrak{F}_1 - \frac{\partial \mu_1^+}{\partial x} \right) \rho_1 \Delta_1 + \frac{1}{T} \left(\mathfrak{F}_2 - \frac{\partial \mu_2^+}{\partial x} \right) \rho_2 \Delta_2 > 0, \quad (3.73)$$

где диффузионные потоки связаны соотношением (3.68). Для удобства примем здесь, что силы и градиенты концентрации действуют только по геометрической координате x .

Для многих систем можно принять, что механическое равновесие уже достигнуто. Тогда можно показать (см. [17, 18]), что

$$\rho_1 \left(\mathfrak{F}_1 - \frac{\partial \mu_1^+}{\partial x} \right) + \rho_2 \left(\mathfrak{F}_2 - \frac{\partial \mu_2^+}{\partial x} \right) = 0. \quad (3.74)$$

Из этого уравнения вытекают важные следствия. Вместо средней массовой скорости ω в определении векторов диффузии [уравнение (3.68)] можно использовать любую другую фиксированную скорость ω_a . При любых таких заменах величина прироста энтропии по уравнению (3.73) остается неизменной. Так, например, можно в качестве такой фиксированной скорости пользоваться макроскопической скоростью компонента II. Тогда уравнение (3.73) принимает простую форму:

$$\sigma = \frac{1}{T} \left(\mathfrak{F}_1 - \frac{\partial \mu_1^+}{\partial x} \right) \rho_1 (\omega_1 - \omega_2) > 0. \quad (3.75)$$

Некоторые применения этого уравнения будут описаны в главе V.

11. Внутренние степени свободы¹

Термодинамические уравнения, выведенные в настоящей главе, могут быть распространены на необратимые процессы, связанные с внутренними степенями свободы молекул. Таковы процессы деформации при течении, ориентации под действием внешних переменных электрических полей и т. д. Явления подобного рода составляют наиболее актуальный материал современных исследований макромолекул, а также могут представить большой интерес для изучения биологических процессов.

Посмотрим, какое расширение формализма термодинамики требуется для наших целей. За исходный пункт мы снова возьмем уравнение Гиббса (3.17).

Рассмотрим однокомпонентную систему, молекулы которой могут находиться в различных внутренних состояниях. Индекс γ теперь будет характеризовать эти состояния (γ может означать угол, который дипольные моменты образуют с внешним полем, или длину деформируемой молекулы). Вместо того, чтобы принимать ряд прерывных значений, величина γ теперь будет, как правило, пробегать непрерывную совокупность значений, так что уравнение (3.17) может быть переписано в непрерывной форме:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dE}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dV}{dt} - \frac{1}{T} \int_{\gamma} \mu(\gamma) \frac{\partial n(\gamma)}{\partial t} d\gamma. \quad (3.76)$$

¹Материал настоящего раздела далее в книге не используется.

В этом уравнении $n(\gamma)$ — плотность молекул в состоянии γ ; следовательно, $n(\gamma)d\gamma$ представляет собой число молекул, внутренний параметр которых лежит в интервале от γ до $\gamma + d\gamma$.

Уравнение (3.76) может быть преобразовано путем применения к величине $\partial n(\gamma)/\partial t$ уравнения непрерывности, аналогичного уравнению (3.63). Предположим сначала, что γ принимает только дискретные значения, и что число молекул в состоянии γ может быть изменено только в результате перехода их из соседних состояний или в соседние состояния $(\gamma - 1)$ или $(\gamma + 1)$. Тогда имеем

$$\frac{dn_\gamma}{dt} + (v_\gamma - v_{\gamma-1}) = 0, \quad (3.77)$$

где v_γ — скорость реакции $\gamma \rightarrow (\gamma + 1)$, а $v_{\gamma-1}$ — скорость реакции $(\gamma - 1) \rightarrow \gamma$. Если γ — непрерывный параметр, то уравнение (3.77) можно записать в форме

$$\frac{\partial n(\gamma)}{\partial t} + \frac{\partial v(\gamma)}{\partial \gamma} = 0, \quad (3.78)$$

где $v(\gamma)$ — скорость реакции, выражающая число молекул, которые в единицу времени переходят из состояния γ в состояние $\gamma + d\gamma$. Это уравнение аналогично уравнению (3.63) и представляет собой уравнение непрерывности для «внутреннего координатного пространства» γ . Скорость реакции выражает поток молекул «вдоль координаты γ ». Уравнение (3.78) в векторных обозначениях может быть переписано в виде

$$\frac{\partial n(\gamma)}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{v}(\gamma) \quad (3.78')$$

[ср. уравнения (3.63) и (3.64)].

С помощью (3.78) уравнение (3.76) путем интегрирования по час-там преобразуется к виду

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dE}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dV}{dt} - \frac{1}{T} \int_{\gamma} \frac{\partial \mu(\gamma)}{\partial \gamma} v(\gamma) d\gamma. \quad (3.79)$$

Последний член этого уравнения дает приращение энтропии, обусловленное необратимыми процессами, соответствующими изменени-

ям внутреннего параметра γ ,

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \int_{\gamma} \frac{\partial \mu(\gamma)}{\partial \gamma} v(\gamma) d\gamma > 0. \quad (3.80)$$

На этом этапе мы можем ввести дополнительное уточнение в формулировку второго закона термодинамики, постулировав, что не только суммарное приращение энтропии, обусловленное внутренними необратимыми процессами, положительно, но и в каждой части внутреннего координатного пространства необратимые процессы идут в таком направлении, что происходит только положительное приращение энтропии. Такая формулировка требует, чтобы положительным был не только интеграл (3.80), но и величина

$$\sigma^* = -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu(\gamma)}{\partial \gamma} v(\gamma) > 0. \quad (3.81)$$

Величина σ^* представляет собой приращение энтропии на единицу объема внутреннего пространства конфигураций, совершенно аналогично тому, как σ представляет собой приращение энтропии на единицу объема обычного геометрического пространства. Приращение энтропии σ^* имеет обычную форму. Оно получается умножением сродства $-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu(\gamma)}{\partial \gamma}$ на скорость $v(\gamma)$ необратимого процесса.

Если существует потенциальная энергия, которая изменяется с γ (внутренняя координата γ может быть углом θ между диполем и направлением электрического поля напряженностью e ; тогда потенциальная энергия диполя будет равна $E_{\text{пот.}} = -me \cos \theta$, где m — дипольный момент), то в выражении для прироста энтропии появляется и соответствующая «сила» — $\partial E_{\text{пот.}} / \partial \gamma$, совершенно аналогично тому, как силы $\mathfrak{F}_\gamma$ появляются в уравнении (3.72). Следовательно, мы имеем

$$\sigma^* = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu(\gamma)}{\partial \gamma} + \frac{\partial E_{\text{пот.}}}{\partial \gamma} \right) v(\gamma) > 0. \quad (3.82)$$

Воспользовавшись линейным соотношением между скоростью $v(\gamma)$ и сродством

$$-\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu(\gamma)}{\partial \gamma} + \frac{\partial E_{\text{пот.}}}{\partial \gamma} \right),$$

как это объяснено в главах IV и V, легко получить термодинамическую формулировку теории Дебая, касающуюся ориентации диполей в переменном электрическом поле.

Полученное нами уравнение (3.81) показывает, что прирост энтропии на единицу объема во внутреннем конфигурационном пространстве всегда существенно положителен. Здесь мы снова имеем пример локальной формулировки второго закона термодинамики, о чем уже говорилось в разделе 2 настоящей главы.

Возможность такой локальной формулировки, очевидно, зависит от механизма изучаемых необратимых процессов. Если столкновения между дипольными молекулами изменяют угол θ на конечную величину, то нельзя ожидать, что уравнение (3.81) останется справедливым, так как в этом случае необратимое возрастание плотности энтропии $\sigma^*(\theta)$ определяется числом диполей с различными значениями угла θ . Но если столкновения изменяют угол θ на весьма незначительную величину и суммарный эффект обусловлен кумулятивным действием большого числа столкновений, то такая локальная формулировка будет точной. Этот пример поучителен в том отношении, что он показывает ограничения локальной формулировки второго закона. (Относительно подробностей и связи с обычным толкованием необратимых процессов, например, с вязкоупругим поведением полимеров, см. работу [19].)

На этом мы завершаем изложение вопроса о вычислении величины прироста энтропии для некоторых важных и типичных случаев. Остальная часть книги посвящена дальнейшему анализу возрастания энтропии и соответствующим приложениям.

ГЛАВА IV

Общие положения о возрастании энтропии и о скоростях необратимых процессов

1. Преобразование выражений для величин скоростей и сродства. Эквивалентные системы

В главе III было показано, что скорость приращения энтропии может быть выражена суммой произведений обобщенных сил или величин сродства на соответствующие скорости (или обобщенные «потoki») необратимых процессов:

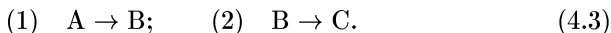
$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k J_k X_k = 0. \quad (4.1)$$

Мы воспользовались здесь стандартными обозначениями, выражая обобщенные силы символом X_k , а скорости — символом J_k . Символ A сохраняется для обозначения химического сродства, определяемого по уравнению (3.22). В этих новых обозначениях приращение энтропии при химической реакции можно записать в форме¹

$$\frac{d_i S}{dt} = J_{\text{хим.}} X_{\text{хим.}}, \quad \text{где } J_{\text{хим.}} = v \quad \text{и} \quad X_{\text{хим.}} = A/T. \quad (4.2)$$

Несколько следующих разделов будет посвящено изучению количественных соотношений между величинами сродства и скоростями необратимых процессов. Однако предварительно необходимо исследовать, в какой степени определены сами эти понятия.

Рассмотрим частный случай системы, в которой протекают два процесса «изомеризации»,



¹В соответствии с принятой общей системой обозначений следовало бы считать химическим сродством величину A/T , но по историческим соображениям мы будем продолжать называть химическим сродством величину A .

Соответствующие величины сродства запишутся [см. уравнение (3.27)] в виде

$$A_1 = \mu_A - \mu_B; \quad A_2 = \mu_B - \mu_C \quad (4.4)$$

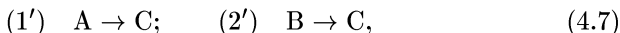
и изменение числа молей в единицу времени в результате реакций (1) и (2) будет выражено соотношением (1.4'), записанным для данного случая в виде

$$\frac{dn_A}{dt} = -v_1; \quad \frac{dn_B}{dt} = v_1 - v_2; \quad \frac{dn_C}{dt} = v_2. \quad (4.5)$$

Соответствующая величина скорости прироста энтропии равна

$$T \frac{d_i S}{dt} = A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0. \quad (4.6)$$

Совершенно очевидно, что с макроскопической точки зрения химические изменения вполне удовлетворительно могут быть описаны двумя уравнениями реакций



которые представляют собой линейные комбинации уравнений реакций (1) и (2) [см. уравнения (4.3)]. Новые величины сродства, соответствующие уравнениям (4.7), связаны с прежними величинами соотношениями

$$\begin{cases} A'_1 = \mu_A - \mu_C = A_1 + A_2, \\ A'_2 = \mu_B - \mu_C = A_2. \end{cases} \quad (4.8)$$

Это правило преобразования показывает, что величины химического сродства преобразуются подобно соответствующим стехиометрическим уравнениям.

Для вывода соответствующего правила преобразования, относящегося к скоростям реакций, применим к уравнению (4.7) формулу изменения числа молей (1.4')

$$\frac{dn_A}{dt} = -v'_1; \quad \frac{dn_B}{dt} = -v'_2; \quad \frac{dn_C}{dt} = v'_1 + v'_2. \quad (4.9)$$

Сравнивая уравнения (4.5) и (4.9), находим, что

$$\begin{cases} v_1 = v'_1, \\ v_2 = v'_1 + v'_2. \end{cases} \quad (4.10)$$

Это правило преобразования для скоростей реакций является дополнительным к правилу преобразования величин сродства в том смысле, что при подобных преобразованиях величина скорости прироста энтропии остается инвариантной

$$T \frac{d_i S}{dt} = A_1 v_1 + A_2 v_2 = A'_1 v'_1 + A'_2 v'_2. \quad (4.11)$$

Справедливость этого уравнения легко может быть проверена подстановкой новых величин сродства и скоростей реакций из уравнений (4.8) и (4.10).

С нашей термодинамической точки зрения описание системы с помощью уравнения (4.3) эквивалентно описанию с помощью уравнения (4.7), так что подобные системы можно назвать «эквивалентными системами» [20–22].

Приведенные выше рассуждения легко могут быть обобщены. Предположим, что приращение энтропии выражено уравнением (4.1) с использованием данного набора величин сродства X_k и соответствующих скоростей J_k . Введем новый набор величин сродства X'_k , которые представляют собой линейные комбинации прежних величин сродства, и выберем новый набор скоростей J'_k таким образом, чтобы величина прироста энтропии не изменилась¹;

$$\sum_k J_k X_k = \sum_k J'_k X'_k. \quad (4.12)$$

Описание системы через набор (J_k, X_k) макроскопически эквивалентно описанию ее через набор (J'_k, X'_k) . Другой возможной процедурой было бы введение сперва нового набора скоростей J'_k , которые являются

¹Одного только условия инвариантности скорости приращения энтропии может оказаться недостаточно, чтобы обеспечить эквивалентность описания системы через набор значений (J_k, X_k) и через набор (J'_k, X'_k) . В данном примере мы воспользовались еще и постоянством скорости изменения числа молей n_A, n_B, n_C [уравнения (4.5) и (4.9)]. Это необходимо, чтобы избежать некоторых осложнений, на которые обратил внимание Вершаффель [60]. См. также [61].

линейными комбинациями прежних величин скоростей, а затем новых значений X'_k , которые должны удовлетворять уравнению (4.12).

В качестве примера проведем вычисление прироста энтропии по уравнению (3.53), но удобства ради опустим члены, учитывающие химические реакции. Используя обозначения, принятые в уравнении (4.1), можно написать

$$\frac{d_i S}{dt} = JX + \sum_{\gamma} J_{\gamma} X_{\gamma}, \quad (4.13)$$

где

$$J = -\frac{d_i^I \Phi}{dt} = \frac{d_i^{II} \Phi}{dt}; \quad J_{\gamma} = -\frac{d_e n_{\gamma}^I}{dt} = \frac{d_e n_{\gamma}^{II}}{dt} \quad (4.14)$$

и

$$\begin{cases} X = \frac{1}{T^{II}} - \frac{1}{T^I} = \Delta\left(\frac{1}{T}\right), \\ X_{\gamma} = -\left(\frac{\mu_{\gamma}^{II}}{T^{II}} - \frac{\mu_{\gamma}^I}{T^I}\right) = -\Delta\left(\frac{\mu_{\gamma}}{T}\right). \end{cases} \quad (4.15)$$

Введем теперь новые выражения для потоков

$$\begin{cases} J' = J - \sum_{\gamma} h_{\gamma} J_{\gamma}, \\ J'_{\gamma} = J_{\gamma}. \end{cases} \quad (4.16)$$

Используя уравнение инвариантности

$$JX + \sum_{\gamma} J_{\gamma} X_{\gamma} = J'X' + \sum_{\gamma} J'_{\gamma} X'_{\gamma}, \quad (4.17)$$

легко убедиться, что для новых величин сродства необходимо применить выражения

$$\begin{aligned} X' &= X = \Delta\left(\frac{1}{T}\right), \\ X'_{\gamma} &= X_{\gamma} + h_{\gamma} X = -\Delta\left(\frac{\mu_{\gamma}}{T}\right) + h_{\gamma} \Delta\left(\frac{1}{T}\right). \end{aligned} \quad (4.18)$$

Если учесть, что

$$\Delta\left(\frac{\mu_{\gamma}}{T}\right) = \frac{\partial(\mu_{\gamma}/T)}{dT} \Delta T + \frac{(\Delta\mu_{\gamma})_T}{T}, \quad (4.19)$$

и использовать третье из соотношений (3.21), получим

$$X'_\gamma = -\frac{(\Delta\mu_\gamma)_T}{T}. \quad (4.20)$$

Для описания необратимого переноса вещества и энергии между двумя фазами вместо первоначальных величин следует применять величины сродства X' и X'_γ .

Знакомство с правилами преобразования для величин сродства и скоростей весьма важно, так как разные авторы, изучая один и тот же необратимый процесс, часто использовали различные эквивалентные системы, и поэтому одинаковость полученных ими результатов не сразу становится очевидной. (Очень тщательное рассмотрение этого вопроса дает де Гроот [18].) Часто бывает также, что выбор данной частной эквивалентной системы предпочтительнее, чем выбор иных систем¹. Так, например, набор величин X' и X'_γ имеет преимущество перед набором X и X_γ в том отношении, что величины X' и X'_γ имеют определенные численные значения, в то время как величины X_γ , содержащие еще h_γ [см. уравнения (4.19) и (4.21)], как это видно из уравнения (2.16), включают аддитивную постоянную.

2. Величины скоростей и сродства

Вернемся теперь к общему выражению для прироста энтропии (4.1). При термодинамическом равновесии для всех необратимых процессов одновременно имеем

$$J_k = 0 \quad \text{и} \quad X_k = 0. \quad (4.21)$$

Вполне естественно предположить, что между величинами скоростей и сродства существует линейная зависимость, по крайней мере в непосредственной близости от равновесного состояния. Такое представление автоматически приводит к эмпирическим законам, подобным закону Фурье для теплопроводности или закону Фика для диффузии. В следующей главе будут рассмотрены некоторые примеры подобных линейных зависимостей и области их применимости. Линейные закономерности такого рода называются *феноменологическими соотношениями*.

¹Очень поучительный пример дает термодинамическое изучение термомагнитного и гальваномагнитного эффектов. Используя удачно подобранную систему величин сродства и скоростей, можно легко получить термодинамические уравнения, связывающие эти эффекты, чего было бы трудно добиться другими методами [23].

Очевидно, что существование таких соотношений не может быть выведено путем термодинамических построений. Вполне возможно также, что в некоторых частных случаях связь между величиной потока и сродством может быть нелинейной¹. Однако, коль скоро введены линейные уравнения, термодинамические методы дают важные сведения о коэффициентах, которые содержатся в этих уравнениях, причем не требуется принимать какую-либо определенную молекулярно-кинетическую модель процесса.

Для иллюстрации этого положения рассмотрим случай двух одновременно протекающих необратимых процессов, феноменологические уравнения которых записаны в виде

$$\begin{cases} J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \\ J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \end{cases} \quad (4.22)$$

Коэффициенты L_{ik} называются *феноменологическими коэффициентами*. Коэффициенты L_{ii} могут представлять собой теплопроводность, электропроводность, коэффициент «химической проводимости», в то время как коэффициенты L_{ik} ($i \neq k$) характеризуют взаимодействие двух необратимых процессов i и k . Если двумя необратимыми процессами являются теплопроводность и диффузия, то коэффициент L_{ik} (в следующем разделе будет доказано, что $L_{ik} = L_{ki}$) связан с термодиффузией, т. е. с возникновением градиента концентрации в первоначально однородной смеси под действием градиента температуры. В этой главе мы будем заниматься общими свойствами таких «коэффициентов взаимодействия». Но сперва рассмотрим некоторые ограничения, накладываемые на свойства этих коэффициентов вторым законом термодинамики.

Заменяя потоки их значениями по уравнениям (4.22) и подставляя в уравнение (4.1), получаем квадратичную форму

$$\frac{d_i S}{dt} = L_{11}X_1^2 + (L_{12} + L_{21})X_1X_2 + L_{22}X_2^2 > 0. \quad (4.23)$$

¹Например, трение, которое действует на легкую частицу, принимающую участие в броуновском движении в разреженном газе, может нелинейно зависеть от скорости частицы [24]. Тогда в общем случае при механическом равновесии (ускорение равно нулю) также не будет иметь места линейная зависимость между скоростью частицы и действующей на нее внешней силой. Однако при малых скоростях это соотношение становится линейным.

Эта квадратичная форма должна быть положительной при всех положительных или отрицательных значениях переменных X_1 и X_2 , кроме случая, когда $X_1 = X_2 = 0$; если же $X_1 = X_2 = 0$, то и приращение энтропии равно нулю. В элементарных учебниках алгебры доказывается, что коэффициенты L_{ik} должны в этом случае удовлетворять следующим неравенствам:

$$L_{11} > 0; \quad L_{22} > 0, \quad (4.24)$$

$$(L_{12} + L_{21})^2 < 4L_{12}L_{22}. \quad (4.25)$$

Поэтому «собственные» феноменологические коэффициенты (L_{11}, L_{22}) положительны. С другой стороны, «взаимные коэффициенты» (L_{12}, L_{21}) могут быть положительными или отрицательными, и их величина определяется только уравнением (4.25). Это находится в согласии с данными опыта, показывающими, что коэффициенты, подобные коэффициентам теплопроводности и электропроводности, всегда положительны, в то время как, например, коэффициент термодиффузии не имеет определенного знака.

Сформулируем теперь важную теорему, предложенную в 1931 г. Онзагером [62], которая устанавливает, что

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, \dots, n). \quad (4.26)$$

Это соотношение взаимности Онзагера показывает, что если поток, соответствующий необратимому процессу i , испытывает влияние сродства (силы) X_k необратимого процесса k , то и поток процесса k также испытывает влияние сродства X_i через посредство того же самого коэффициента взаимодействия L_{ik} .

Прежде чем приступить к выводу теоремы (4.26), нам необходимо будет провести некоторые предварительные рассуждения. Сначала нам придется вкратце познакомиться с теорией флуктуаций в «выдержанной» системе, остававшейся изолированной достаточно долгое время, чтобы обеспечить достижение термодинамического равновесия (раздел 3). Затем мы займемся микроскопической обратимостью, т. е. симметрией всех механических уравнений движения отдельных частиц во времени (раздел 4). Читатель, интересующийся только применением соотношений взаимности Онзагера, может принять их как некоторое дополнительное правило и продолжить чтение с раздела 5.

3. Теория флуктуаций

Рассмотрим систему, характеризуемую r степенями полноты реакции: $\xi_1, \dots, \xi_r$. Отклонение величины ξ_ρ от ее равновесного значения ξ_ρ^e будет обозначаться через α_ρ . Вместо степени полноты в качестве параметров, испытывающих флуктуации, можно было бы принять местную температуру, местное давление и т. д. Однако для удобства изложения мы в качестве параметров воспользуемся величинами степени полноты реакции. Обобщение сделать будет очень нетрудно.

Изменение энтропии, обусловленное флуктуацией α , равно

$$\Delta_i S = \int_{\xi^e}^{\xi} d_i S = \int_{\xi^e}^{\xi} \frac{A}{T} d\xi. \quad (4.27)$$

Величина A может быть разложена в ряд Тейлора; поскольку $A(\xi^e) = 0$, то, учитывая только линейный член в разложении по $\xi - \xi^e$, получаем

$$A = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_e (\xi - \xi^e),$$

и уравнение (4.27) приобретает вид

$$\Delta_i S = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_e \frac{\alpha^2}{T}, \quad (4.27')$$

или

$$\Delta_i S = \frac{1}{2} \frac{A\alpha}{T}.$$

Коэффициент $1/2$ появляется в результате интегрирования уравнения (4.27).

Величина $\Delta_i S$ всегда *отрицательна*. Действительно, если бы $\Delta_i S$ было положительно, то превращение $\xi_\rho^e \rightarrow \xi_\rho$ было бы самопроизвольным необратимым изменением, что несовместимо с нашим предположением, что исходное состояние является равновесным. Для одновременных флуктуаций ($\rho = 1, \dots, r$) аналогично получаем¹

$$\Delta_i S = \frac{1}{2T} \sum_{\rho\rho'} \left(\frac{\partial A_\rho}{\partial \xi_{\rho'}} \right)_e \alpha_{\rho'} \alpha_\rho < 0. \quad (4.28)$$

¹Подробнее см. [9а], гл. XV.

Применяя сокращенное обозначение

$$g_{\rho\rho'} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial A_\rho}{\partial \xi_{\rho'}} \right)_e, \quad (4.29)$$

можно уравнение (4.28) переписать в виде

$$\Delta_i S = -\frac{1}{2} \sum_{\rho\rho'} g_{\rho\rho'} \alpha_\rho \alpha_{\rho'} < 0. \quad (4.30)$$

Заметим также, что

$$\frac{A_\rho}{T} = \frac{1}{T} \sum_{\rho'} \left(\frac{\partial A_\rho}{\partial \xi_{\rho'}} \right)_e \alpha_{\rho'} = \frac{\partial \Delta_i S}{\partial \alpha_\rho}. \quad (4.31)$$

Снова, используя обозначения (4.2), имеем

$$X_\rho = - \sum_{\rho'} g_{\rho\rho'} \alpha_{\rho'} = \frac{\partial \Delta_i S}{\partial \alpha_\rho}. \quad (4.31')$$

Решая эти уравнения относительно α_ρ , получаем

$$\alpha_\rho = - \sum_{\rho'} g_{\rho\rho'}^{-1} X_{\rho'}, \quad (4.32)$$

где $g_{\rho\rho'}^{-1}$ — так называемая «обратная» матрица от $g_{\rho\rho'}$.

Уравнение (4.30) имеет самый общий характер. Только явные значения коэффициентов $g_{\rho\rho'}$ зависят от природы параметров, подверженных флуктуации. В рассматриваемой системе вероятность P флуктуаций $\Delta \xi_\rho$ пропорциональна члену, содержащему в экспоненте соответствующее отклонение энтропии $\Delta_i S$ (по теории флуктуаций Эйнштейна¹, деленному на постоянную Больцмана k).

¹Обсуждение теории флуктуаций Эйнштейна см. в книгах Толмана [25] и Фаулера [26] и особенно в статье Грина и Каллена [27]. В нашей формулировке этой теоремы вводится величина приращения энтропии, обусловленного флуктуациями. Эта формулировка имеет несколько более общий характер, чем обычная формулировка, которая приложима только к некоторым частным превращениям, таким, как адиабатические и изотермические процессы; см. также [9а], гл. XV.

Отсюда следует, что вероятность состояния, в котором значения α_ρ лежат в интервале α_ρ и $\alpha_\rho + d\alpha_\rho$, дается выражением

$$P d\alpha_1 \dots d\alpha_r = \frac{\exp[\Delta_i S/k] d\alpha_1 \dots d\alpha_r}{\int \dots \int \exp[\Delta_i S/k] d\alpha_1 \dots d\alpha_r}. \quad (4.33)$$

Знаменатель правой части этого уравнения можно нормировать к единице, положив

$$\int \dots \int P d\alpha_1 \dots d\alpha_r = 1. \quad (4.34)$$

Подсчитаем теперь следующую среднюю величину:

$$\overline{X_\rho \alpha_{\rho'}} = \int \dots \int X_\rho \alpha_{\rho'} P d\alpha_1 \dots d\alpha_r. \quad (4.35)$$

Принимая во внимание уравнения (4.31) и (4.33), можно написать

$$\begin{aligned} \overline{X_\rho \alpha_{\rho'}} &= k \int \dots \int \alpha_{\rho'} \frac{\partial \ln P}{\partial \alpha_\rho} P d\alpha_1 \dots d\alpha_r = \\ &= k \int \dots \int d\alpha_1 \dots d\alpha_{\rho-1} d\alpha_{\rho+1} \dots d\alpha_r \int \alpha_{\rho'} \frac{\partial P}{\partial \alpha_\rho} d\alpha_\rho. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Интегрирование по частям по переменной α_ρ дает

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_{\rho'} \frac{\partial P}{\partial \alpha_\rho} d\alpha_\rho = [\alpha_{\rho'} P]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} P \frac{\partial \alpha_{\rho'}}{\partial \alpha_\rho} d\alpha_\rho. \quad (4.37)$$

Величина P равна нулю при $\alpha_\rho = \pm\infty$. Кроме того, поскольку $\alpha_{\rho'}$ и α_ρ представляют собой независимые переменные, во втором интеграле имеем

$$\frac{\partial \alpha_{\rho'}}{\partial \alpha_\rho} = \delta_{\rho'\rho}, \quad \text{где} \quad \delta_{\rho'\rho} = \begin{cases} 1 & \text{при } \rho' = \rho, \\ 0 & \text{при } \rho' \neq \rho. \end{cases} \quad (4.38)$$

Таким образом,

$$\overline{X_\rho \alpha_{\rho'}} = -k \int \dots \int d\alpha_1 \dots d\alpha_{\rho-1} d\alpha_{\rho+1} \dots d\alpha_r \int P \delta_{\rho'\rho} d\alpha_\rho. \quad (4.39)$$

С учетом условия нормировки [уравнение (4.34)], получаем

$$\overline{X_\rho \alpha_{\rho'}} = -k\delta_{\rho'\rho}. \quad (4.40)$$

Этот результат нам потребуется в дальнейшем. С помощью уравнения (4.40) можно подсчитать и другие средние величины. Так, используя уравнение (4.31), получаем

$$\overline{X_\rho X_{\rho'}} = - \sum_{\rho''} g_{\rho\rho''} \overline{\alpha_{\rho''} X_{\rho'}} = k g_{\rho\rho'}, \quad (4.41)$$

а также на основании уравнения (4.32)

$$\overline{\alpha_\rho \alpha_{\rho'}} = - \sum_{\rho''} g_{\rho\rho''}^{-1} \overline{X_{\rho''} \alpha_{\rho'}} = k g_{\rho\rho'}^{-1}. \quad (4.42)$$

Эти соотношения показывают, что коэффициенты $g_{\rho\rho'}$ или $g_{\rho\rho'}^{-1}$ имеют важный физический смысл: они связаны с флуктуациями в системе, находящейся в непосредственной близости к термодинамическому равновесию. Для одного отдельно взятого необратимого процесса уравнения (4.40)–(4.43) приобретают вид

$$\overline{X\alpha} = -k; \quad \overline{X^2} = kg; \quad \overline{\alpha^2} = \frac{k}{g}. \quad (4.43)$$

Интересно также отметить, что явления флуктуаций сопровождаются уменьшением средней величины энтропии, так как эта величина, в соответствии с уравнениями (4.28)–(4.31) и (4.40), дается выражением

$$\overline{\Delta_i S} = \frac{1}{2} \sum_{\rho} \overline{X_\rho \alpha_\rho} = -\frac{1}{2} rk. \quad (4.44)$$

Этот результат, весьма сходный с теоремой о равномерном распределении энергии в классической статистической механике, выражает тот факт, что каждый необратимый процесс вносит одну и ту же долю, равную $-\frac{k}{2}$, в уменьшение средней величины энтропии, обусловленное флуктуациями.

Формулы для вычисления флуктуаций величин срoдства и степени полноты реакции можно найти в работе [28].

4. Микроскопическая обратимость и соотношения взаимности Онзагера

Основной признак микроскопической обратимости заключается в инвариантности всех механических уравнений движения по отношению к преобразованию $t \rightarrow -t$.¹

Рассмотрим величину флуктуации α_i в момент времени t и величину флуктуации α_j через промежуток времени τ . Среднее значение произведения этих двух величин за достаточно большой промежуток времени определяется из уравнения

$$\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t+\tau)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \alpha_i(T)\alpha_j(t+\tau) dt. \quad (4.45)$$

На основании общих законов статистической механики можно показать, что среднее по времени, определяемое уравнением (4.45), равноценно среднему по совокупности, определенному с помощью функции вероятности P по уравнению (4.33). Это — так называемая «эргодическая теорема» [30].

Перейдем к рассмотрению среднего значения произведения $\alpha_j(t)\alpha_i(t+\tau)$, в которое входят флуктуации $\alpha_j(t)$ и $\alpha_i(t+\tau)$, причем последняя флуктуация происходит через промежуток времени τ после первой. Средняя величина произведения $\overline{\alpha_j(t)\alpha_i(t+\tau)}$ отличается от величины, даваемой уравнением (4.45), только порядком этих двух флуктуаций во времени или, короче, заменой t на $-t$. Следовательно, мы выразим микроскопическую обратимость формулой

$$\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t+\tau)} = \overline{\alpha_j(t)\alpha_i(t+\tau)}. \quad (4.46)$$

Вычитая одну и ту же величину $\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t)}$ из обоих членов уравнения (4.46) и деля на τ , получаем

$$\alpha_i(t) \frac{[\alpha_j(t+\tau) - \alpha_j(t)]}{\tau} = \alpha_j(t) \frac{[\alpha_i(t+\tau) - \alpha_i(t)]}{\tau}. \quad (4.47)$$

¹Согласование макроскопической необратимости с микроскопической обратимостью представляет весьма важную задачу статистической механики. Превосходное обсуждение этого вопроса применительно к броуновскому движению см. в статье Чандрасекхара [29]. Общее обсуждение этого вопроса см. в книге Хинчина [30].

Когда τ стремится к нулю, имеем

$$\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t)} = \overline{\alpha_j(t)\alpha_i(t)}. \quad (4.48)$$

Строго говоря, производная по времени, обозначенная точкой в уравнении (4.48), должна рассматриваться как отношение конечных разностей, так как величина τ всегда должна быть больше некоторой характеристической величины τ_0 , имеющей тот же порядок, что и промежуток времени между двумя столкновениями молекул.

Примем, что затухание флуктуации $\dot{\alpha}_i$ следует обычному макроскопическому линейному закону [см. уравнение (4.22)], и напишем

$$J_i = \dot{\alpha}_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (4.49)$$

Подставляя (4.49) в уравнение (4.48), получаем

$$\sum_k L_{jk} \overline{\alpha_i X_k} = \sum_k L_{jk} \overline{\alpha_j X_k}, \quad (4.50)$$

а если принять во внимание уравнение (4.40), то эти соотношения сводятся к равенству

$$L_{ji} = L_{ij}, \quad (4.51)$$

т.е. к соотношению Онзагера, что и требовалось доказать. Хотя справедливость этих соотношений здесь доказана только для малых самопроизвольных флуктуаций вблизи состояния термодинамического равновесия, мы будем считать соотношения взаимности Онзагера применимыми даже к системам с систематическими отклонениями от равновесия (например, к системам, в которых поддерживается градиент температуры), при условии, что связь между потоками и величинами сродства остается линейной.

Распространение соотношений взаимности Онзагера на случай действия внешнего магнитного поля здесь рассматриваться не будет (ср. [62]). Мы не будем также вдаваться в те формальные трудности, которые возникают при попытке распространить принцип Онзагера на непрерывные системы и которые были разъяснены Казимиром [31]. Эти вопросы прекрасно изложены в упоминавшейся монографии де Гроота [18].

5. Требования симметрии при взаимодействии необратимых процессов

В разделе 2 были введены феноменологические коэффициенты L_{ik} ($i \neq k$), которые учитывают взаимодействие двух необратимых процессов i и k . Соотношение взаимности Онзагера [уравнение (4.51)] показывает, что коэффициенты L_{ik} и L_{ki} , выражающие это взаимодействие, равны друг другу, т. е. $L_{ik} = L_{ki}$.

Выясним теперь, какие необратимые процессы способны к взаимодействию друг с другом. Для удобства рассмотрим непрерывную систему без диффузии, но с потоком тепла вдоль геометрической координаты x и с одновременно протекающей химической реакцией. В соответствии с уравнением (3.72) приращение энтропии равно

$$\sigma = -\frac{W_x}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{Av_v}{T} > 0. \quad (4.52)$$

Феноменологические соотношения для этого случая будут иметь вид

$$\begin{cases} W_x = -\frac{L_x}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} + L_{12} \frac{A}{T}, \\ v_v = -\frac{L_{21}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} + L_{\text{хим.}} \frac{A}{T}. \end{cases} \quad (4.53)$$

Первое уменьшение числа феноменологических коэффициентов достигается применением соотношений взаимности Онзагера, которые показывают, что $L_{12} = L_{21}$. В данном случае, однако, можно дополнительно показать, что

$$L_{12} = L_{21} = 0. \quad (4.54)$$

Предположив, что $\partial T / \partial x = 0$, получаем из уравнения (4.53)

$$W_x = L_{12} \frac{A}{T}, \quad (4.55)$$

и, таким образом, скалярная «причина» A/T будет вызывать векторное «действие» W_x . Но это противоречит общим требованиям принципов симметрии (имеются в виду принципы симметрии П. Кюри [32]). В соответствии с этими принципами макроскопические причины всегда обладают меньшим числом элементов симметрии, чем действия, которые они вызывают. Химическое сродство поэтому не может создать

направленного потока тепла, и коэффициент взаимодействия по необходимости будет равен нулю.

В случае, подобном данному, не только суммарное приращение энтропии, обусловленное всеми необратимыми процессами, положительно, но имеются также необратимые процессы или группы необратимых процессов, которые вносят свои отдельные положительные доли в суммарную величину прироста энтропии. В уравнении (4.52) каждый член в отдельности больше нуля

$$-\frac{W_x}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} > 0 \quad \text{и} \quad \frac{A_{v_v}}{T} > 0. \quad (4.56)$$

В величине прироста энтропии, вычисляемой по уравнению (3.53), можно различать три составляющих, каждая из которых положительна. Первая из этих составляющих обусловлена направленным переносом из фазы I в фазу II :

$$\left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) \frac{d_i^I \Phi}{dt} - \sum_{\gamma} \left(\frac{\mu_{\gamma}^I}{T^I} - \frac{\mu_{\gamma}^{II}}{T^{II}} \right) \frac{d_e n_{\gamma}^I}{dt} > 0. \quad (4.57)$$

Вторая и третья составляющие обусловлены химическими реакциями, протекающими в разных фазах:

$$\frac{A^I_{v^I}}{T^I} > 0; \quad \frac{A^{II}_{v^{II}}}{T^{II}} > 0. \quad (4.58)$$

Такое расчленение весьма полезно, так как оно позволяет выяснить, какие необратимые процессы могут быть непосредственно связаны между собой через коэффициенты взаимодействия.

ГЛАВА V

Феноменологические законы.

Взаимодействие

необратимых процессов

1. Область действия феноменологических законов.

Химические реакции вблизи состояния равновесия

В предыдущей главе были введены феноменологические линейные соотношения между величинами потоков или скоростей необратимых процессов и величинами сродства. Рассмотрим два примера, помогающие выяснить область применимости таких линейных зависимостей.

Рассмотрим сперва простой процесс переноса, а именно поток тепла в непрерывной системе. Величина прироста энтропии в единицу времени, отнесенная к единице объема, дается уравнением (3.72). Если пренебречь процессами диффузии и химическими реакциями, мы получаем простое соотношение [ср. уравнение (4.52)]

$$\sigma = -\frac{W_x}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} > 0 \quad (5.1)$$

и соответствующее феноменологическое соотношение

$$W_x = -\frac{L}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (5.2)$$

Поскольку последнее уравнение выражает закон Фурье, где теплопроводность

$$\lambda = -\frac{L}{T^2}, \quad (5.3)$$

то область применимости феноменологического закона, выраженного уравнением (5.2), такова же, как и область применимости самого закона Фурье; это можно подробно показать в случае газов, для которых

имеется разработанная статистическая теория [12, 34]. Можно показать, что уравнение (5.2) сохраняет силу, если относительное изменение температуры мало на участке, равном средней длине свободного пробега φ , т. е. если

$$\frac{\varphi}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \ll 1. \quad (5.4)$$

Это условие соблюдается в большинстве практических случаев [12], и в общем можно считать, что феноменологические законы являются достаточно хорошим приближением в случае процессов переноса.

Рассмотрим теперь случай химической реакции. Для одной отдельно взятой химической реакции феноменологическое соотношение имеет вид

$$v = L \frac{A}{T}, \quad (5.5)$$

а соответствующая величина ежесекундного прироста энтропии

$$\frac{d_i S}{dt} = L \left(\frac{A}{T} \right)^2. \quad (5.6)$$

Для сравнения феноменологического закона, выражаемого уравнением (5.5), с обычным кинетическим уравнением рассмотрим простой случай синтеза йодистоводородной кислоты в газообразной фазе (другие примеры химических реакций будут рассмотрены в главе VI). Рассматриваемая химическая реакция запишется в виде



Соответствующая величина сродства [см. уравнение (3.27)]

$$A = \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{J}_2} - 2\mu_{\text{HJ}}. \quad (5.8)$$

Согласно уравнениям (3.23) и (3.24), химический потенциал смеси идеальных газов может быть записан в виде

$$\mu_\gamma = \eta_\gamma(T) + RT \ln C_\gamma. \quad (5.9)$$

Вводя константу равновесия реакции K [см. уравнение (3.40)], имеем

$$RT \ln K(T) = - \sum_{\gamma} \nu_\gamma \eta_\gamma(T) \quad (5.10)$$

и, с учетом уравнения (3.41), получаем для величины сродства

$$A = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \eta_{\gamma}(T) - RT \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \ln C_{\gamma} = RT \ln \frac{K(T)}{C_1^{\nu_1} \dots C_c^{\nu_c}}. \quad (5.11)$$

Применение уравнения (5.11) к синтезу Н₂ дает

$$A = RT \ln \frac{K(T)}{C_{\text{J}_2}^{-1} C_{\text{H}_2}^{-1} C_{\text{HJ}}^2}. \quad (5.12)$$

Обычное кинетическое выражение для скорости реакции (5.7) имеет вид

$$v = \overrightarrow{v} - \overleftarrow{v} = \overrightarrow{k} C_{\text{J}_2} C_{\text{H}_2} - \overleftarrow{k} C_{\text{HJ}}^2 = \overrightarrow{k} C_{\text{J}_2} C_{\text{H}_2} \left(1 - \frac{\overleftarrow{k}}{\overrightarrow{k}} \frac{C_{\text{HJ}}^2}{C_{\text{J}_2} C_{\text{H}_2}} \right). \quad (5.13)$$

Известно, что отношение констант скоростей $\overrightarrow{k} : \overleftarrow{k}$ равно константе равновесия. Поэтому уравнение (5.13) можно, с учетом уравнения (5.12), переписать в форме

$$v = \overrightarrow{v} \left(1 - \exp \left[- \frac{A}{RT} \right] \right). \quad (5.14)$$

Это уравнение в достаточно общем виде выражает связь между скоростью реакции и сродством. Если реакция близка к равновесию, то

$$\left| \frac{A}{RT} \right| \ll 1 \quad (5.15)$$

и формула (5.14) сводится к

$$v = \frac{\overrightarrow{v}^e A}{RT}, \quad (5.16)$$

где $\overrightarrow{v}^e$ — значение скорости прямой реакции $\overrightarrow{v}$ при равновесии ($\overrightarrow{v}^e = \overleftarrow{v}^e$ при $A = 0$). Теперь ясно, что неравенство (5.15) дает условия применимости линейного закона, выражаемого уравнением (5.5), в котором коэффициент L имеет весьма простой физический смысл

$$L = \frac{\overrightarrow{v}^e}{R}, \quad (5.17)$$

причем его величина зависит только от величины $\overrightarrow{v}$ при достижении равновесия.

Рассмотрим другой крайний случай, соответствующий условию

$$\frac{A}{RT} \rightarrow \infty. \quad (5.18)$$

В более явной форме это условие означает, что [см. также уравнение (5.12)]

$$\frac{C_{J_2} C_{H_2}}{C_{HJ}^2} \rightarrow \infty, \quad \text{или} \quad C_{HJ} \rightarrow 0; \quad (5.19)$$

для закрытой системы это соответствует начальному этапу реакции. Соответствующее значение v [см. уравнение (5.14)] будет просто

$$v = \vec{v}, \quad (5.20)$$

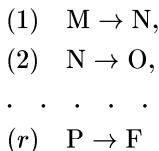
и, таким образом, скорость перестает зависеть от сродства. Такому условию отвечает своего рода *эффект насыщения* по отношению к сродству, и в той области, где этот эффект имеет место, приращение энтропии становится *линейной* функцией сродства.

В противоположность процессам переноса с их сравнительно простым поведением во многих других случаях линейные соотношения между величинами скоростей и сродства оказываются недостаточными, и иногда приходится принимать во внимание нелинейные соотношения типа (5.14).

Однако, когда сродство данной химической реакции настолько велико, что неравенство (5.15) уже не удовлетворяется, реакцию часто оказывается возможным разделить на некоторое число элементарных реакций, у каждой из которых сродство достаточно мало, чтобы можно было применять линейные феноменологические законы. В качестве примера рассмотрим реакцию



протекающую через ряд промежуточных этапов



Величина прироста энтропии на всех этих последовательных этапах дается уравнением

$$T \frac{d_i S}{dt} = A_1 v_1 + A_2 v_2 + \dots + A_r v_r.$$

Если промежуточные вещества N, O, ..., P являются нестойкими, то уже через короткий промежуток времени устанавливается стационарное состояние

$$v_1 = v_2 = \dots = v_r = v,$$

а величина прироста энтропии в единицу времени становится равной

$$T \frac{d_i S}{dt} = A v,$$

где

$$A = \sum_{\rho} A_{\rho}$$

представляет собой макроскопическое сродство, соответствующее суммарному процессу. Но если

$$\frac{|A_{\rho}|}{RT} \ll 1, \quad (5.21)$$

то мы все еще находимся в области применимости линейных феноменологических законов, связывающих величины скоростей и сродства, даже если для суммарной величины сродства

$$\frac{|A|}{RT} \gg 1. \quad (5.22)$$

Некоторые примеры систем с химическими реакциями будут рассмотрены в главе VI. В связи с приведенными выше соображениями небезынтересно отметить, что при рассмотрении процессов в биологических системах часто необходимо учитывать протекание их в несколько этапов, каждый из которых почти обратим. В этом случае уравнение (5.21) удовлетворяется (см. [35]).

Вблизи состояния равновесия формальные кинетические уравнения становятся очень простыми даже для систем, в которых протекают сложные реакции, и это позволяет применять такие уравнения для

решения некоторых интересных вопросов [36–39]. Для закрытой системы уравнение феноменологического закона (5.5) может быть написано в виде [ср. (1.4)]

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{L}{T} A = \frac{L}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_e (\xi - \xi_e). \quad (5.23)$$

Вводя время релаксации

$$\tau = - \frac{T}{L \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_e} \quad (5.24)$$

и интегрируя уравнение (5.23), получаем выражение

$$\xi - \xi_e = (\xi - \xi_e)_0 e^{-t/\tau}. \quad (5.25)$$

Следует отметить, что время релаксации τ является положительной величиной ($\partial A / \partial \xi < 0$, см. главу IV, раздел 3).

В общем случае двух одновременно протекающих реакций степень завершенности каждой из них может быть представлена в виде суммы r экспоненциальных функций времени

$$\xi_\rho - \xi_{\rho,e} = \sum_{\rho'} \alpha_{\rho\rho'} e^{-t/\tau_{\rho'}}. \quad (5.26)$$

Общее доказательство можно найти в работе Мейкснера [39].

Уравнение (5.26) позволяет получить некоторые общие сведения без знания всех подробностей кинетического процесса. Так, например, можно показать, что, какими бы ни были исходные условия, величина ξ_ρ может достичь своего равновесного значения $\xi_{\rho,e}$ не более $(r - 1)$ раз, и поэтому при конечном числе реакций система не может обладать свойствами, периодически меняющимися со временем.

2. Электрокинетические явления. Соотношение Саксена

Рассмотрим с помощью соотношений взаимности Онзагера (4.26) несколько примеров взаимодействия необратимых процессов. В качестве первого примера обсудим связь между различными электрокинетическими явлениями, которая изучалась Мазуром и Овербеком [40]. Пусть система состоит из двух сосудов I и II , которые соединены друг

с другом пористой перегородкой или капиллярной трубкой. Предполагается, что температура и концентрация во всей системе одинаковы, и обе фазы отличаются друг от друга только величинами давления и электрического потенциала. Приращение энтропии, обусловленное переносом компонентов из сосуда I в сосуд II , дается уравнением [ср. уравнение (3.61)]:

$$d_i S = \frac{1}{T} \sum_{\gamma} \tilde{A}_{\gamma} d\xi_{\gamma} = -\frac{1}{T} \sum_{\gamma} \tilde{A}_{\gamma} dn_{\gamma}^I, \quad (5.27)$$

где $\tilde{A}_{\gamma}$ — электрохимическое сродство, определяемое уравнением (3.59):

$$\tilde{A}_{\gamma} = (\mu_{\gamma}^I - \mu_{\gamma}^{II}) + z_{\gamma} \mathfrak{F}(\varphi^I - \varphi^{II}), \quad (5.28)$$

или проще

$$\tilde{A}_{\gamma} = \Delta\mu_{\gamma} + z_{\gamma} \mathfrak{F} \Delta\varphi, \quad (5.29)$$

где Δ означает разность значений данной переменной в сосудах I и II . Поскольку температура и состав одинаковы в обоих сосудах, имеем [см. второе соотношение (3.21)]:

$$\Delta\mu_{\gamma} = v_{\gamma} \Delta p, \quad (5.29')$$

где v_{γ} — парциальный молярный объем компонента γ . Уравнение (5.27) может быть переписано в более удобной форме:

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{\gamma} v_{\gamma} \frac{dn_{\gamma}^I}{dt} \Delta p - \frac{1}{T} \sum_{\gamma} z_{\gamma} \mathfrak{F} \frac{dn_{\gamma}^I}{dt} \Delta\varphi. \quad (5.30)$$

Введем теперь величины потоков

$$J = - \sum_{\gamma} v_{\gamma} \frac{dn_{\gamma}^I}{dt}, \quad I = - \sum_{\gamma} z_{\gamma} \mathfrak{F} \frac{dn_{\gamma}^I}{dt}, \quad (5.31)$$

где I — электрический ток, вызванный переносом зарядов из сосуда I в сосуд II , а J — суммарный поток вещества (эту величину можно было бы назвать и суммарным потоком «объема»). Величина ежесекундного прироста энтропии определяется теперь по уравнению

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{J \Delta p}{T} + \frac{I \Delta\varphi}{T}, \quad (5.32)$$

а феноменологические уравнения имеют вид

$$\begin{cases} I = L_{11} \frac{\Delta\varphi}{T} + L_{12} \frac{\Delta p}{T}, \\ J = L_{21} \frac{\Delta\varphi}{T} + L_{22} \frac{\Delta p}{T}, \end{cases} \quad (5.33)$$

причем, в соответствии с уравнением Онзагера,

$$L_{12} = L_{21}. \quad (5.34)$$

Здесь налицо два необратимых явления — перенос вещества под действием разности давлений и электрический ток, обусловленный разностью электрических потенциалов. Кроме того, наблюдается и эффект взаимодействия, выражаемый коэффициентом $L_{12} = L_{21}$ и обусловленный взаимодействием двух необратимых процессов.

Обратимся теперь к определению электрокинетических явлений. Прежде всего определим *потенциал течения* как разность потенциалов, соответствующую единице разности давлений в состоянии, когда электрический ток равен нулю. Из уравнения (5.33) получаем

$$\left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta p} \right)_{I=0} = - \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (\text{потенциал течения}). \quad (5.35)$$

Второе электрокинетическое явление называется *электроосмосом* и определяется как поток вещества на единицу электрического тока в состоянии, когда давление одинаково. Используя уравнение (5.33), приходим к выражению

$$\left(\frac{J}{I} \right)_{\Delta p=0} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \quad (\text{электроосмос}). \quad (5.36)$$

Третье электрокинетическое явление называется *электроосмотическим* давлением и определяется как разность давлений, приходящаяся на единицу разности потенциалов, когда поток J равен нулю. Имеем

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta\varphi} \right)_{J=0} = - \frac{L_{21}}{L_{22}} \quad (\text{электроосмотическое давление}). \quad (5.37)$$

Четвертое явление представляет собой *ток переноса*, причем

$$\left(\frac{I}{J} \right)_{\Delta\varphi=0} = - \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (\text{ток переноса}). \quad (5.38)$$

Между этими четырьмя явлениями, которые могут быть независимо изучены опытным путем, соотношение Онзагера дает два связывающих уравнения

$$\left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta p}\right)_{I=0} = - \left(\frac{J}{I}\right)_{\Delta p=0}, \quad (5.39)$$

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta\varphi}\right)_{J=0} = - \left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta\varphi=0}. \quad (5.40)$$

Каждое из этих двух уравнений связывает осмотическое явление с явлением переноса. Уравнение (5.39), известное под названием соотношения Саксена, было выведено еще ранее с помощью кинетических соображений. Однако использовать такие кинетические соображения возможно лишь в том случае, если принимается какая-либо упрощенная модель перегородки, разделяющей две фазы, например, если диафрагму уподобляют капилляру с постоянным сечением. Смысл термодинамического вывода состоит в том, что он сохраняет силу независимо от природы диафрагмы или пористой стенки.

Этот пример поучителен в том отношении, что он ясно показывает, какого рода результаты могут быть получены методами термодинамики необратимых процессов. Хотя эти методы и недостаточны для непосредственного вычисления термодинамических коэффициентов, они позволяют установить связь между явлениями, на первый взгляд совершенно независимыми друг от друга. Это положение аналогично положению в термодинамике равновесных состояний, где термодинамические методы позволяют установить связь между такими макроскопическими явлениями, как осмотическое давление и давление насыщенного пара.

3. Термомолекулярная разность давлений и термомеханический эффект

В качестве второго примера рассмотрим снова систему, состоящую из двух сосудов I и II , соединенных капилляром, маленьким отверстием, мембраной или пористой перегородкой. Теперь между двумя сосудами поддерживается разность температур. Для простоты ограничимся случаем однокомпонентной системы и не будем принимать во внимание электрические процессы. Для такой системы величина прироста

энтропии уже была подсчитана [см. уравнение (3.53)]. Мы воспользуемся величинами потоков и сродства в форме уравнений (4.16)–(4.20), но удобства ради отбросим штрихи при символах X и J .

Для однокомпонентной системы величины сродства находятся из уравнений

$$X_T = \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \Delta T \quad (5.41)$$

и

$$X_M = -\frac{(\Delta\mu)_T}{T} = -\frac{v}{T} \Delta p \quad (5.42)$$

[ср. уравнения (3.21)], а величины потоков энергии и вещества получаются из уравнений

$$J_T = \frac{d_i^{II} \Phi}{dt} - h \frac{dn^{II}}{dt}, \quad (5.43)$$

$$J_M = \frac{dn^{II}}{dt}. \quad (5.44)$$

Тогда величина ежесекундного прироста энтропии становится равной

$$\frac{d_i S}{dt} = -J_T \frac{1}{T^2} \Delta T - J_M \frac{v}{T} \Delta p. \quad (5.45)$$

В качестве феноменологических уравнений используем соотношение

$$\begin{cases} J_T = -L_{11} \frac{\Delta T}{T^2} - L_{12} \frac{v}{T} \Delta p, \\ J_M = -L_{21} \frac{\Delta T}{T^2} - L_{22} \frac{v}{T} \Delta p, \end{cases} \quad (5.46)$$

причем снова применяем соотношение Онзагера

$$L_{12} = L_{21}. \quad (5.47)$$

Первое явление, с которым следует ближе познакомиться, — *термомолекулярная разность давлений*, определяемая как разность давлений, которая возникает между двумя фазами в стационарном состоянии $J_M = 0$, когда поддерживается разность температур. В соответствии с уравнением (5.46), эта разность давлений выражается соотношением

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_{J_M=0} = -\frac{L_{21}}{L_{22}vT} \quad (\text{термомолекулярная разность давлений}). \quad (5.48)$$

Это есть явление взаимодействия двух неравновесных процессов переноса энергии и вещества. В стационарном состоянии ($J_m = 0$) параметры состояния системы не зависят от времени, хотя, очевидно, система не находится в равновесии, поскольку поток тепла J_T и соответствующая величина ежесекундного прироста энтропии, вычисляемая по уравнению (5.45), отличны от нуля. Такие стационарные неравновесные состояния подробнее будут изучены в следующей главе.

Термомолекулярная разность давлений наблюдается, когда система состоит из газа, а сосуды разделены узкими капиллярами или маленькими отверстиями. В таком случае это явление называется «*эффектом Кнудсена*», и в следующем разделе эффект Кнудсена будет рассмотрен с молекулярно-кинетической точки зрения. Термомолекулярная разность давлений возникает также в жидком гелии ниже λ -точки (2,19°K); в этом случае явление называют «*фонтовым эффектом*».

Когда такое же явление наблюдается в газах или в жидкостях при наличии мембраны, разделяющей две фазы, оно называется «термомосом» [41, 42]. В таком случае знак Δp при заданной величине ΔT в основном зависит от природы мембраны.

Обратим теперь внимание на другое явление, происходящее в системе, определение которой было дано в начале этого раздела. Если поддерживать некоторую разность давлений между двумя сосудами при условии, что температура одинакова во всей системе, то вещество будет перемещаться из одного сосуда в другой, и возникнет поток энергии, пропорциональный потоку вещества. Поток энергии можно измерить, определяя количество тепла, необходимое для поддержания постоянной температуры системы. Это явление называется «*термомеханическим эффектом*»; оно может быть выражено с помощью феноменологических коэффициентов [см. уравнение (5.46)] соотношением

$$\left(\frac{J_T}{J_m} \right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (\text{термомеханический эффект}). \quad (5.49)$$

Частное L_{12}/L_{22} имеет физический смысл переноса энергии, приходящегося на единицу переноса массы. Его часто называют *теплотой переноса*

$$Q^* = \frac{L_{12}}{L_{22}}. \quad (5.50)$$

Соотношение взаимности Онзагера (5.47) устанавливает связь между термомолекулярной разностью давлений и термомеханическим

эффектом

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_{J_M=0} = -\frac{1}{vT} \left(\frac{J_T}{J_M} \right)_{\Delta T=0}. \quad (5.51)$$

Таким образом очевидно, что оба явления будут иметь место в одной и той же системе. Действительно, термомеханический эффект наблюдался в газе Кнудсена и в жидком гелии ниже λ -точки.

Поскольку оба эффекта зависят от величины теплоты переноса Q^* , небезынтересно глубже вникнуть в физический смысл теплоты переноса. Закон сохранения энергии [уравнение (2.13)], будучи приложен к фазе II , приводит к соотношению

$$\frac{dE^{II}}{dt} = \frac{d^{II}\Phi}{dt}. \quad (5.52)$$

Разделяя величину $d^{II}\Phi$ на часть, полученную из внешней среды, и часть, полученную от фазы I [см. уравнение (2.21)], и принимая во внимание уравнения (5.42), (5.44), (5.49) и (5.50), получаем

$$\frac{dE^{II}}{dt} = \frac{d_e^{II}Q}{dt} + (Q^* + h) \frac{dn^{II}}{dt}. \quad (5.53)$$

Отсюда видно, что сумма $Q^* + h$ представляет собой среднюю энергию, передаваемую фазе II на единицу перенесенной массы. Обозначим эту величину символом e^* . Выражение

$$e^* = Q^* + h,$$

или

$$Q^* = e^* - h, \quad (5.54)$$

открывает путь для молекулярно-кинетического толкования теплоты переноса, как это будет показано в следующем разделе.

4. Молекулярно-кинетическое толкование теплоты переноса. Газ Кнудсена

В случае газа Кнудсена, т.е. в случае, когда две фазы сообщаются друг с другом через отверстие, диаметр которого мал по сравнению со средней длиной свободного пробега, нетрудно непосредственно рассчитать термомолекулярную разность давлений. С достаточным основанием можно предположить, что каждая молекула, подходящая к отверстию, свободно пройдет через него. В соответствии с основными

уравнениями кинетической теории газов, число молекул, приходящих из фазы I и проходящих через отверстие, пропорционально отношению $p^I : \sqrt{T^I}$; аналогично соответствующее число молекул из фазы II пропорционально отношению $p^{II} : \sqrt{T^{II}}$. Тогда для стационарного состояния, при котором суммарный поток вещества равен нулю, имеем

$$\frac{p^I}{p^{II}} = \sqrt{\frac{T^I}{T^{II}}}. \quad (5.55)$$

Это и есть соотношение Кнудсена для термомолекулярной разности давлений¹. В дифференциальной форме это соотношение следует написать в виде

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{1}{2} \frac{p}{T} = \frac{R}{2v}. \quad (5.56)$$

Величина теплоты переноса для газа Кнудсена получается сравнением уравнений (5.48) и (5.50):

$$Q^* = -\frac{RT}{2}. \quad (5.57)$$

Это же выражение для теплоты переноса можно также получить непосредственным статистическим расчетом, используя уравнение (5.54). Таким путем можно вычислить среднюю энергию ϵ^* , переносимую молекулой, проходящей через отверстие. Примем, что направление координатной оси x перпендикулярно к плоскости отверстия, и обозначим символом v_x составляющую скорости молекулы в этом направлении, а символом f — соответствующую функцию распределения скоростей. Хорошо известно (закон распределения скоростей Максвелла), что f пропорционально

$$\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right). \quad (5.58)$$

Суммарный поток молекул через единицу площади отверстия в единицу времени дается выражением

$$C\bar{v}_x = - \int_0^{\infty} f v_x dv_x. \quad (5.59)$$

¹Пример экспериментальной проверки уравнения (5.55) на газообразном гелии приведен в работе Вебера и Шмидта [43].

Каждая молекула переносит кинетическую энергию, равную

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2.$$

Подсчитаем сперва среднее значение $\frac{1}{2}mv_x^2$ для тех молекул, которые проходят через отверстие. Суммарный поток энергии (в единицу времени и на единицу площади отверстия) по координате x дается простым выражением:

$$\overline{C \frac{1}{2}mv_x^2 v_x} = \frac{m}{2} \int_0^{\infty} f v_x^3 dv_x. \quad (5.60)$$

Средняя величина энергии $\frac{1}{2}mv_x^2$, переносимой молекулой, дается отношением суммарного потока энергии к суммарному потоку молекул и может быть определена обычными методами интегрирования:

$$\frac{m}{2} \frac{\int_0^{\infty} f v_x^3 dv_x}{\int_0^{\infty} f v_x dv_x} = kT. \quad (5.61)$$

Эта величина ровно в два раза больше той величины ($\frac{1}{2}kT$), которую устанавливает принцип равномерного распределения энергии. Такой результат является прямым следствием того, что молекулы с большими скоростями имеют больше шансов пройти через отверстие, чем медленные молекулы.

Средние значения $\frac{1}{2}mv_y^2$ и $\frac{1}{2}mv_z^2$ каждое равны $kT/2$ в согласии с принципом равномерного распределения. Таким образом, средняя суммарная энергия переноса *на моль* равна

$$e^* = 2RT. \quad (5.62)$$

Теплота переноса, выражаемая уравнением (5.54), равна

$$Q^* = 2RT - \frac{5}{2}RT = -\frac{RT}{2}, \quad (5.63)$$

в согласии с уравнением (5.57).

Можно показать, что вышеизложенный кинетический вывод приложим и к случаю мембран [42].

Во всех случаях, когда средняя энергия молекул, пересекающих пограничный слой между двумя фазами, отличается от энтальпии, возникают теплота переноса, а также термомолекулярная разность давлений и термомеханический эффект. Очевидно, что в некоторых отношениях пограничный разделяющий слой действует как сито, благоприятствуя переходу через него молекул определенного рода, например, молекул с большой энергией.

Если две фазы соединяются отверстием, достаточно широким, чтобы газ двигался через него объемным потоком, то в величину e^* , помимо удельной энергии e , входит еще член pv , выражающий работу; тогда

$$e^* = e + pv = h; \quad Q^* = e^* - h = 0. \quad (5.64)$$

Следовательно, в этом случае теплота переноса равна нулю. Промежуточные случаи весьма обстоятельно изучены Вебером (см. для гелия обзор Кеезома [44]). Однако прийти к простым формулам в этом случае не удастся. Величина теплоты переноса зависит от отношения средней длины свободного пробега к размерам отверстия или капилляра, соединяющего две фазы.

5. Диффузия. Формула Эйнштейна

Этот раздел посвящен краткому рассмотрению двух диффузионных задач. Исходным пунктом будет соотношение (3.75). Соответствующий феноменологический закон дается уравнением

$$\rho_1(\omega_1 - \omega_2) = \frac{L}{T} \left(\mathfrak{F}_1 - \frac{\partial \mu_1^+}{\partial x} \right). \quad (5.65)$$

Для идеального газа или разбавленного раствора химический потенциал выражают в виде

$$\mu_1 = \eta_1(T) + RT \ln C_1 \quad (5.66)$$

(см. главу III, раздел 5), что после подстановки в уравнение (5.65) дает

$$C_1(\omega - \omega_2) = \frac{L}{T} \left(\mathfrak{F}_1 M_1 - \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right) = -\frac{L}{T} \frac{RT}{C_1} \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{\mathfrak{F}_1 M_1 C_1}{RT} \right). \quad (5.67)$$

Рассмотрим два частных случая. Для *однородной системы*

$$(\omega_1 - \omega_2) = \frac{L}{TC_1} \mathfrak{F}_1 M_1; \quad (5.68)$$

коэффициент пропорциональности между относительной скоростью $\omega_1 - \omega_2$ и силой $\mathfrak{F}_1 M_1$ (на 1 моль)

$$B = \frac{L}{TC_1} \quad (5.69)$$

называется *подвижностью* компонента I .

Второй случай относится к системе, на которую не действуют внешние силы:

$$C_1(\omega_1 - \omega_2) = \frac{L}{T} \frac{RT}{C_1} \frac{\partial C_1}{\partial x}. \quad (5.70)$$

Коэффициент пропорциональности между потоком диффузии $C_1(\omega_1 - \omega_2)$ и градиентом концентрации по определению является *коэффициентом диффузии*

$$D = \frac{L}{T} \frac{RT}{C_1}. \quad (5.71)$$

Сравнивая уравнения (5.69) и (5.71), получаем формулу Эйнштейна, связывающую подвижность с коэффициентом диффузии:

$$D = RTB. \quad (5.72)$$

Это соотношение имеет совершенно общий характер и получается без каких-либо специальных кинетических допущений.

В качестве второго примера рассмотрим общее определение понятия «коэффициент диффузии». Для системы без внешних сил уравнение (5.65) можно написать в форме

$$C_1(\omega_1 - \omega_2) = -\frac{L}{T} \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \frac{\partial N_1}{\partial x}. \quad (5.73)$$

С феноменологической точки зрения коэффициент диффузии определяется из выражения

$$C_1(\omega_1 - \omega_2) = -DC \frac{\partial N_1}{\partial x}, \quad (5.74)$$

и поэтому

$$D = \frac{1}{TC} L \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}. \quad (5.75)$$

Для идеального газа или разбавленного раствора это определение эквивалентно уравнению (5.71). Коэффициент диффузии представляет собой произведение феноменологического коэффициента L на термодинамическую величину $(1/TC)(\partial\mu_1/\partial N_1)$. Коэффициент L всегда положителен, так же как и производная $\partial\mu_1/\partial N_1$ для всех идеальных систем (идеальных газов, идеальных растворов). Тогда из уравнения (5.75) следует, что коэффициент диффузии положителен и в соответствии с уравнением (5.74) поток диффузии направлен так, что наличные градиенты концентраций уменьшаются.

В некоторых системах, например, в системах, содержащих две «несмешивающиеся» жидкости, такие, как бензол и вода, может оказаться, что производная $\partial\mu_1/\partial N_1$ отрицательна. Тогда жидкость разделяется на две фазы, причем одна из фаз богаче первым компонентом, а другая — вторым. Для таких двух жидкостей коэффициент диффузии отрицателен в области расслоения, соответствующей термодинамической неустойчивости [9a]. Возможность существования отрицательных коэффициентов диффузии, в противоположность коэффициенту теплопроводности, который всегда положителен, обусловлена тем, что коэффициент диффузии представляет собой произведение двух функций, из которых только одна имеет определенный знак.

Были рассмотрены и другие примеры применения термодинамических методов к явлениям диффузии, но здесь нет возможности вдаваться в дальнейшие подробности. По этому вопросу см. особенно [18, 45, 46].

6. Непрерывный и прерывный формализм

В заключение укажем метод, который позволяет легко распространить на непрерывные системы (см. главу III, раздел 10) «прерывный» формализм, преимущественно используемый в этой книге. Возьмем для конкретности случай теплопроводности. В этом случае ежесекундный прирост энтропии будет равен [см. уравнение (5.1)]

$$\frac{d_i S}{dt} = \int \sigma d\alpha = - \int \frac{W_\alpha}{T^2} \frac{\partial T}{\partial \alpha} d\alpha. \quad (5.76)$$

Мы можем представить это выражение в форме, идентичной уравнению (4.1). Для этого разложим W и T в ряд Фурье (опускаем индекс α у W_α):

$$W = \sum_f W_f e^{if\alpha}, \quad T = \sum_f T_f e^{if\alpha}. \quad (5.77)$$

Подставляя в (5.76), получаем с точностью до членов более высокого порядка ($T_0 = T_f$ для $f = 0$)

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T_0^2} \sum_{ff'} \int T_f i f W_{f'} e^{i(f+f')\alpha} a \alpha = -\frac{1}{T_0^2} \sum_f i f T_f W_{-f}. \quad (5.78)$$

Эта формула совершенно аналогична уравнению (4.1). Различные потоки J_k в формуле (4.1) здесь будут составляющими разложения W в ряд Фурье, а сродства x_k представлены в виде $i f T_f$.

Исходя из этого выражения для ежесекундного прироста энтропии, мы можем далее поступать точно так же, как в случае прерывных систем. Отметим, для примера, что закон Фурье (5.2)–(5.3) принимает здесь форму

$$W_f = -i f \lambda T_f. \quad (5.79)$$

Это выражение аналогично линейным законам в дискретных системах.

ГЛАВА VI

Стационарные неравновесные состояния

1. Термодинамическое значение стационарных неравновесных состояний

В разделе 3 главы V мы уже познакомились с типичным стационарным неравновесным состоянием — термомолекулярной разностью давлений. В этом состоянии перенос вещества J_m равен нулю, а перенос энергии между двумя фазами с разными температурами и величина приращения энтропии не равны нулю. Но параметры состояния системы не изменяются со временем, так что данное состояние вполне может рассматриваться как стационарное неравновесное состояние или, короче, как стационарное состояние. Такие состояния не следует путать с равновесными состояниями, характеризующимися тем, что скорость прироста энтропии равна нулю.

Другим примером стационарного состояния может служить система, получающая из окружающей среды вещество M и превращающая его через ряд промежуточных соединений в конечный продукт F, который возвращается в окружающую среду. Стационарное состояние возникает тогда, когда концентрации промежуточных продуктов перестают изменяться со временем. В этом случае условия возникновения стационарного состояния выражаются некоторыми определенными соотношениями между скоростями различных химических процессов образования и дальнейшего превращения промежуточных соединений.

Ниже будет показано, что стационарные состояния могут быть охарактеризованы экстремальным принципом, который утверждает, что в стационарном состоянии ежесекундное приращение энтропии имеет минимальную величину, совместимую с некоторыми дополнительными условиями, которые должны быть сформулированы для каждого конкретного случая. В нашем первом примере с термомолекулярной разностью давлений таким дополнительным условием является разность температур между фазами I и II. Во втором примере таким

условием может быть задание определенных значений концентрации исходного вещества М и конечного продукта F во внешней среде.

Вопрос о том, какая переменная характеризует стационарные состояния, часто обсуждался как физиками (П. и Т. Эренфест [47], Рутгерс [48], Цвикки [49]), так и биологами (Лотка [50], Гирон [51]). Ответ на этот вопрос дается термодинамикой необратимых процессов [17, 18, 52, 53].

2. Состояния с минимальной величиной ежесекундного прироста энтропии

Рассмотрим нарастание энтропии как процесс, соответствующий переносу вещества и энергии между двумя фазами с разной температурой. Приращение энтропии, отнесенное к единице времени, в этом случае дается выражением [ср. уравнение (5.45)]

$$\frac{d_i S}{dt} = J_T X_T + J_M X_M > 0, \quad (6.1)$$

а феноменологическими уравнениями будут

$$\begin{cases} J_T = L_{11} X_T + L_{12} X_M, \\ J_M = L_{21} X_T + L_{22} X_M \end{cases} \quad (6.2)$$

[см. уравнение (5.46)]. Для стационарного состояния

$$J_M = L_{21} X_T + L_{22} X_M = 0. \quad (6.3)$$

Выведем теперь уравнение (6.3) как условие минимального значения ежесекундного прироста энтропии для данной величины X_T . Используя уравнение (6.2) и соотношение взаимности Онзагера $L_{12} = L_{21}$, получаем, в соответствии с уравнением (6.1), новое выражение для величины приращения энтропии в единицу времени:

$$\frac{d_i S}{dt} = L_{11} X_T^2 + 2L_{21} X_T X_M + L_{22} X_M^2 > 0. \quad (6.4)$$

Взяв производную от уравнения (6.4) по X_M при постоянном X_T , получаем

$$\frac{\partial}{\partial X_M} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = 2(L_{21} X_T + L_{22} X_M) = 2J_M = 0. \quad (6.5)$$

Два условия

$$J_M = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial}{\partial X_M} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = 0 \quad (6.6)$$

полностью эквивалентны, если только сохраняют силу линейные соотношения (6.2).

Этот вывод может быть сразу обобщен на случай n независимых величин сродства $X_1, \dots, X_n$, из которых k величин сродства $X_1, \dots, X_k$ остаются постоянными. Тогда для стационарного состояния имеем

$$J_{k+1} = \dots = J_n = 0. \quad (6.7)$$

Эти условия эквивалентны условиям минимальной величины ежесекундного прироста энтропии

$$\frac{\partial}{\partial X_j} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = 0 \quad (j = k + 1, \dots, n). \quad (6.8)$$

Заметим, что, поскольку производная $d_i S/dt$ является существенно положительным квадратичным выражением, условия экстремума, определяемые уравнением (6.8), относятся к минимуму.

В следующем разделе мы рассмотрим примеры стационарных состояний, соответствующих определенным значениям некоторых линейных комбинаций величин сродства.

3. Последовательные (консекутивные) химические реакции

Рассмотрим открытую систему, в которой происходит ряд последовательных реакций, выражаемых схемой



Обмен с внешней средой может происходить только веществами M и F , и поэтому, в соответствии с уравнением (1.8),

$$\frac{dn_M}{dt} = \frac{d_e n_M}{dt} - v_1; \quad \frac{dn_N}{dt} = v_1 - v_2; \dots; \quad \frac{dn_F}{dt} = \frac{d_e n_F}{dt} + v_r. \quad (6.10)$$

В стационарном состоянии

$$\frac{d_e n_M}{dt} = v_1 = v_2 = \dots = v_r = -\frac{d_e n_F}{dt}. \quad (6.11)$$

Величина приращения энтропии с учетом двух процессов переноса

M (внешняя среда) → M (система)

и

F (внешняя среда) → F (система)

дается выражением

$$T \frac{d_i S}{dt} = A_M \frac{d_e n_M}{dt} + \sum_{\rho=1}^r A_{\rho} v_{\rho} + A_F \frac{d_e n_F}{dt} > 0, \quad (6.12)$$

где A_M и A_F представляют собой величины сродства, соответствующие процессам переноса веществ M и F, а A_{ρ} — сродство ρ -й реакции в ряду реакций, выражаемом схемой (6.9).

Если величины, относящиеся к самой системе, обозначить индексом I , а величины, относящиеся к внешней среде, — индексом II , то, в соответствии с уравнением (3.27),

$$A_M = \mu_M^I - \mu_M^{II}; \quad A_F = \mu_F^I - \mu_F^{II}. \quad (6.12')$$

В стационарном состоянии, характеризуемом уравнением (6.11),

$$T \frac{d_i S}{dt} = \left(A_M + \sum_{\rho} A_{\rho} - A_F \right) v = A v > 0, \quad (6.13)$$

где v — общее значение всех парциальных скоростей промежуточных реакций по уравнению (6.11), а A — суммарное сродство

$$A = A_M + \sum_{\rho} A_{\rho} - A_F, \quad (6.14)$$

соответствующее суммарному («глобальному») процессу.

$$M \text{ (внешняя среда)} \rightarrow F \text{ (внешняя среда)}. \quad (6.15)$$

Эта величина сродства часто может быть выражена в более простой форме [см. уравнение (5.11)]

$$A = RT \ln \frac{K(T)}{C_M^{-1} C_F} \quad (6.16)$$

и определяется главным образом концентрациями C_M и C_F во внешней среде.

Теперь нетрудно показать, что соотношения (6.11) являются точными условиями минимума ежесекундного прироста энтропии при *данной величине суммарного сродства*. Используя феноменологические законы, можно выражение (6.12) представить в виде квадратичной функции величин сродства

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_{\rho=1}^{r+2} \sum_{\rho'=1}^{r+2} L_{\rho\rho'} \frac{A_{\rho}}{T} \frac{A_{\rho'}}{T} > 0. \quad (6.17)$$

Суммирование в уравнении (6.17) производится по $(r+2)$ необратимым процессам, которые учитываются в уравнении (6.12).

Теперь необходимо определить минимум функции, выражаемой уравнением (6.17), при данной величине сродства по уравнению (6.14). Это можно сделать методом неопределенных множителей Лагранжа; при этом условие, налагаемое уравнением (6.14), учитывается путем нахождения экстремума функции

$$\Phi = \sum_{\rho} \sum_{\rho'} L_{\rho\rho'} \frac{A_{\rho}}{T} \frac{A_{\rho'}}{T} - 2\lambda \sum_{\rho} \frac{A_{\rho}}{T}, \quad (6.18)$$

где λ — множитель Лагранжа. Условия экстремума функции (6.18) определяются равенством

$$\frac{\partial \Phi}{\partial (A_{\rho}/T)} = 2 \sum_{\rho'} L_{\rho\rho'} \frac{A_{\rho'}}{T} - 2\lambda = 0. \quad (6.19)$$

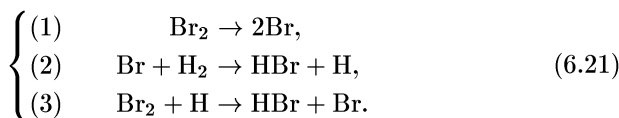
или

$$v_{\rho} = \lambda \quad (\rho = 1, 2, \dots, r+2), \quad (6.20)$$

что в точности выражает наше условие стационарного состояния (6.11).

4. Более сложные системы химических реакций

Рассуждения, изложенные в предыдущем разделе, легко могут быть распространены на случай более сложной системы химических реакций. В качестве примера возьмем синтез бромистоводородной кислоты [54]:



Суммарное стехиометрическое уравнение имеет вид



Реакция (1) не входит в уравнение (6.22).¹ Если простоты ради пренебречь величинами сродства процессов переноса, то стационарное состояние будет соответствовать экстремуму величины прироста энтропии для данного значения суммарного сродства, вычисленного по уравнению (6.14)

$$A = A_2 + A_3. \quad (6.23)$$

Отсюда найдем, что условия экстремума прироста энтропии даются уравнениями

$$v_1 = 0; \quad v_2 = v_3. \quad (6.24)$$

Очевидно, что тогда производная от концентрации по времени внутри системы равна нулю:

$$\begin{cases} \frac{dn_{\text{H}}}{dt} = v_2 - v_3 = 0, \\ \frac{dn_{\text{Br}}}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 = 0. \end{cases} \quad (6.25)$$

Здесь снова условия стационарного процесса оказываются эквивалентными условиям минимума прироста энтропии.

5. Изменение возрастания энтропии во времени. Устойчивость стационарных состояний

Займемся теперь более подробным изучением изменения возрастания энтропии во времени и докажем, что необратимые процессы, протекающие внутри термодинамической системы, всегда понижают величину ежесекундного прироста энтропии. Для величины прироста энтропии в единицу времени примем следующее обозначение:

$$\mathfrak{P} \equiv \frac{d_i S}{dt}. \quad (6.26)$$

¹Мы имеем здесь цепь Нернста: реакция (1) — зарождение цепи, (2), (3) — ее развитие. — *Прим. ред.*

При этом для удобства рассмотрим случай системы, в которой одновременно протекают только две химические реакции, хотя доказательство может быть легко распространено на общий случай. Величина прироста энтропии в единицу времени будет, как и обычно, в соответствии с уравнением (6.4), равна

$$\mathfrak{P} = L_{11} \left(\frac{A_1}{T} \right)^2 + 2L_{12} \frac{A_1 A_2}{T^2} + L_{22} \left(\frac{A_2}{T} \right)^2 > 0. \quad (6.27)$$

Полагая, что феноменологические коэффициенты L_{ij} не меняются со временем, имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d\mathfrak{P}}{dt} &= \left(L_{11} \frac{A_1}{T} + L_{12} \frac{A_2}{T} \right) \frac{d(A_1/T)}{dt} + \\ &+ \left(L_{12} \frac{A_1}{T} + L_{22} \frac{A_2}{T} \right) \frac{d(A_2/T)}{dt} = v_1 \frac{d(A_1/T)}{dt} + v_2 \frac{d(A_2/T)}{dt}. \end{aligned} \quad (6.28)$$

Рассмотрим сперва закрытую систему. Тогда величины A_1 и A_2 могут быть выражены через две независимые переменные (например, через p и T), которые можно принять постоянными, и через значения степени полноты реакции ξ_1 и ξ_2 . В этом случае имеем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d\mathfrak{P}}{dt} &= \frac{v_1}{T} \left[\left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} \right)_{pT} v_1 + \left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_2} \right)_{pT} v_2 \right] + \\ &+ \frac{v_2}{T} \left[\left(\frac{\partial A_2}{\partial \xi_1} \right)_{pT} v_1 + \left(\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} \right)_{pT} v_2 \right]. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Но из уравнения (3.44) следует, что

$$\left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_2} \right)_{pT} = \left(\frac{\partial A_2}{\partial \xi_1} \right)_{pT} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} \right)_{pT}, \quad (6.30)$$

поэтому уравнение (6.29) можно записать в виде

$$\frac{1}{2} \frac{d\mathfrak{P}}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} v_1^2 + 2 \frac{\partial A_1}{\partial \xi_2} v_1 v_2 + \frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} v_2^2 \right) < 0. \quad (6.31)$$

Напомним, что при рассмотрении проблемы флуктуаций (см. главу IV, раздел 3) уже было установлено [см. уравнение (4.28)], что производные $\partial A_\rho / \partial \xi_{\rho'}$ являются коэффициентами существенно отрицательной квадратичной формы. Отсюда очевидно, что в закрытой системе

приращение энтропии в единицу времени может со временем только уменьшаться.

Это доказательство легко распространить на открытые системы¹. В этом случае величины сродства являются функциями числа молей $n_1, \dots, n_c$. Используя уравнение (1.8), получаем

$$\begin{aligned} \frac{dA_1}{dt} &= \sum_{\gamma} \frac{\partial A_1}{\partial n_{\gamma}} \frac{\partial n_{\gamma}}{\partial t} = \sum_{\gamma} \frac{\partial A_1}{\partial n_{\gamma}} \frac{d_i n_{\gamma}}{dt} + \sum_{\gamma} \frac{\partial A_1}{\partial n_{\gamma}} \frac{d_e n_{\gamma}}{dt} = \\ &= \sum_{\gamma} \frac{\partial A_1}{\partial n_{\gamma}} \nu_{\gamma_1} \frac{d\xi_1}{dt} + \sum_{\gamma} \frac{\partial A_1}{\partial n_{\gamma}} \nu_{\gamma_2} \frac{d\xi_2}{dt} + \sum_{\gamma} \frac{\partial A_1}{\partial n_{\gamma}} \frac{d_e n_{\gamma}}{dt} = \\ &= \frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} v_1 + \frac{\partial A_1}{\partial \xi_2} v_2 + \sum_{\gamma} \frac{\partial A_1}{\partial n_{\gamma}} \frac{d_e n_{\gamma}}{dt}. \end{aligned} \quad (6.32)$$

Подставляя это соотношение в уравнение (6.28), находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d\mathfrak{P}}{dt} &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} v_1^2 + 2 \frac{\partial A_1}{\partial \xi_2} v_1 v_2 + \frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} v_2^2 \right) + \\ &+ \frac{1}{T} \sum_{\gamma} \left(v_1 \frac{\partial A_1}{\partial n_{\gamma}} + v_2 \frac{\partial A_2}{\partial n_{\gamma}} \right) \frac{d_e n_{\gamma}}{dt}. \end{aligned} \quad (6.33)$$

Изменение приращения энтропии во времени может быть разделено на две части — внутреннюю часть, которая всегда отрицательна,

$$\frac{1}{2} \frac{d_i \mathfrak{P}}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} v_1^2 + 2 \frac{\partial A_1}{\partial \xi_2} v_1 v_2 + \frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} v_2^2 \right) < 0 \quad (6.34)$$

и внешнюю часть, не имеющую определенного знака,

$$\frac{1}{2} \frac{d_e \mathfrak{P}}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{\gamma} \left(v_1 \frac{\partial A_1}{\partial n_{\gamma}} + v_2 \frac{\partial A_2}{\partial n_{\gamma}} \right) \frac{d_e n_{\gamma}}{dt}. \quad (6.35)$$

Таким образом, мы приходим к заключению, что внутренние неравновесные процессы всегда действуют в направлении, вызывающем

¹ В уравнении (6.26) не учитывается величина прироста энтропии за счет процессов переноса, что противоречит толкованию, данному в разделе 3 настоящей главы. Если же включить в уравнение (6.26) и процессы переноса, то приращение энтропии всегда будет уменьшаться со временем. К вопросу об изменении приращения энтропии со временем мы еще вернемся ниже.

понижение величины ежесекундного прироста энтропии. Это условие оказывает непосредственное влияние на устойчивость стационарных состояний. Когда система находится в состоянии, соответствующем минимальной величине ежесекундного прироста энтропии, она, в соответствии с неравенством (6.34), не можем выйти из этого состояния путем самопроизвольного необратимого изменения. Если в результате флуктуации она незначительно удалится от этого состояния, то произойдут внутренние изменения и возвратят систему в ее начальное состояние, которое поэтому можно назвать *устойчивым состоянием*. Превращения, протекающие в системе, которая находится в подобном состоянии, будем называть *устойчивыми (стабильными) превращениями*.

Проблема устойчивости стационарных состояний может быть изучена также путем распространения на эти состояния так называемого принципа Ле-Шателье. Этот метод изложен в других книгах [17, 18].

6. Поток энтропии в стационарных состояниях

В стационарном состоянии все параметры состояния не зависят от времени. Это верно также и по отношению к энтропии. Очевидно, что положительная величина прироста энтропии должна в такой степени компенсироваться отрицательным потоком энтропии, чтобы общее изменение энтропии во времени было равно нулю:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = 0. \quad (6.36)$$

Но так как

$$\frac{d_i S}{dt} > 0, \quad (6.37)$$

то по необходимости

$$\frac{d_e S}{dt} < 0. \quad (6.38)$$

Стационарные неравновесные состояния *не могут возникнуть в изолированных системах*, так как для поддержания стационарного состояния необходимо наличие потока энтропии. В качестве примера снова рассмотрим систему, изученную в главе III (раздел 8), и напомним,

что она состоит из двух фаз с температурами T^I и T^{II} . Каждая в отдельности является открытой системой, но вся система в целом представляет собой закрытую систему. Поток энтропии определяется по уравнению (3.51):

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{T^I} \frac{d_e^I Q}{dt} + \frac{1}{T^{II}} \frac{d_e^{II} Q}{dt}. \quad (6.39)$$

Теперь нетрудно проверить неравенство (6.38). Предположим, что $T^I > T^{II}$, тогда $d_e^I Q > 0$, $d_e^{II} Q < 0$. Кроме того, общее количество тепла, полученное системой в стационарном состоянии, равно нулю:

$$dQ = d_e^I Q + d_e^{II} Q \quad (6.40)$$

и уравнение (6.39) дает

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{d_e^I Q}{dt} \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) < 0. \quad (6.41)$$

Отрицательная величина потока энтропии обусловлена здесь тем, что теплота, полученная при температуре T^I , возвращается окружающей среде при более низкой температуре T^{II} .

В качестве второго примера возьмем открытую систему. Поток энтропии выражается уравнением (3.48). Вместо величины $d\Phi/dt$, которая определяется с точностью до члена $\beta(dm/dt)$, где β — произвольная постоянная (см. главу II, раздел 4), удобнее пользоваться величиной потока J'_T , который вводится уравнением (4.16). Тогда поток энтропии может быть выражен в виде

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{T} J'_T - \sum_{\gamma} \frac{\mu_{\gamma} - h_{\gamma}}{T} \frac{d_e n_{\gamma}}{dt} = \frac{1}{T} J'_T + \sum_{\gamma} s_{\gamma} \frac{d_e n_{\gamma}}{dt}, \quad (6.42)$$

где между химическим потенциалом μ_{γ} , парциальной молярной энтальпией h_{γ} и парциальной молярной энтропией s_{γ} имеется термодинамическая связь, выражаемая уравнением

$$\mu_{\gamma} = h_{\gamma} - T s_{\gamma} \quad (6.43)$$

[ср. последнее уравнение (3.20) с уравнением $G = H - TS$].

В стационарном состоянии выражение (6.42) становится отрицательным. Интересный предельный случай получается, когда $J'_T = 0$,

т.е. когда обмен энтропией с окружающей средой обусловлен только обменом веществом. Тогда поток энтропии будет равен

$$\frac{d_e S}{dt} = \sum_{\gamma} s_{\gamma} \frac{d_e n_{\gamma}}{dt}. \quad (6.44)$$

Неравенство (6.38) для стационарных состояний приводит к выводу, что энтропия вещества, поступающего в систему, должна быть меньше энтропии вещества, отдаваемого системой во внешнюю среду. С термодинамической точки зрения вещество, поступающее в открытую систему, «деградирует». Эта деградация и поддерживает стационарное состояние.

7. Изменение энтропии во времени

В предыдущем разделе было показано, что энтропия течет из системы, находящейся в стационарном состоянии, во внешнюю среду и, таким образом, увеличивает энтропию внешней среды. Было также показано, что по мере перехода к стационарно-неравновесному состоянию величина ежесекундного прироста энтропии уменьшается и, когда стационарно-неравновесное состояние достигнуто, эта величина принимает наименьшее значение, совместимое с внешними ограничениями.

Рассмотрим подробнее, что происходит с энтропией системы в процессе этой эволюции, и покажем, что при этом часто уменьшается и величина самой энтропии.

Возьмем снова в качестве объекта газ Кнудсена (см. главу V, раздел 4), в котором распределение вещества в стационарном состоянии дается, как известно, уравнением (5.55). Подсчитаем теперь энтропию системы в начальном состоянии и в стационарном состоянии и докажем таким путем, что в процессе постепенной эволюции системы к стационарному состоянию ее энтропия уменьшается.

Предположим, что обе фазы имеют одинаковый объем. В начальном состоянии имеем по одному молю газа в каждой фазе:

$$n_{\text{нач}}^I = n_{\text{нач}}^{II} = 1, \quad n^I + n^{II} = 2. \quad (6.45)$$

Для стационарного состояния уравнение (5.55) при условии $V^I = V^{II} = V$ дает

$$\frac{n^I}{n^{II}} = \left(\frac{T^{II}}{T^I} \right)^{1/2} = \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right)^{1/2}. \quad (6.46)$$

Используя второе уравнение (6.45) и уравнение (6.46) для распределения вещества в стационарном состоянии, находим

$$n_{\text{ст.}}^I = \frac{2[1 + (\Delta T/T)]^{1/2}}{1 + [1 + (\Delta T/T)]^{1/2}}; \quad n_{\text{ст.}}^{II} = \frac{2}{1 + [1 + (\Delta T/T)]^{1/2}}. \quad (6.47)$$

В курсах термодинамики доказывается, что энтропия идеального газа выражается уравнением¹

$$S = n \left[\sigma(T) - R \ln \frac{n}{V} \right] \quad (6.48)$$

и что

$$\frac{\partial S}{\partial T} = n \frac{\partial \sigma}{\partial T} = \frac{C_v}{T}. \quad (6.48')$$

Поэтому величину энтропии нашей системы можно записать в виде

$$\begin{aligned} S = S^I + S^{II} = & n^I \left[\sigma(T) - R \ln \frac{n^I}{V} \right] + \\ & + n^{II} \left[\sigma(T + \Delta T) - R \ln \frac{n^{II}}{V} \right]. \end{aligned} \quad (6.49)$$

Применим это уравнение к начальному и стационарному состояниям. Легко найти, разлагая $\sigma(T + \Delta T)$ по степеням $\Delta T/T$, что [17]

$$S_{\text{ст.}} - S_{\text{нач.}} = -\frac{1}{16}(4C_v + R) \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 < 0. \quad (6.50)$$

Это означает, что энтропия системы в стационарном состоянии меньше, чем в начальном состоянии. То же самое справедливо для процессов термоэффузии и термодиффузии. Происходящее во всех этих процессах разделение веществ соответствует уменьшению энтропии по сравнению с начальным состоянием.

Однако в других случаях энтропия возрастает. Это всегда имело бы место в изолированных системах, если бы не то обстоятельство, что такие системы не могут находиться в стационарных неравновесных состояниях, как это было показано в предыдущем разделе.

¹Обозначение $\sigma(T)$, применяемое в последующих уравнениях (6.48)–(6.50), не следует смешивать с величиной σ , определяемой по уравнению (3.69).

8. Взаимодействие необратимых процессов в стационарном состоянии

До сих пор мы выражали взаимодействие (сопряжение) необратимых процессов только через наличие коэффициентов взаимодействия L_{ik} ($i \neq k$) в феноменологических соотношениях [см. главу IV, раздел 2]. Рассмотрим теперь несколько примеров взаимодействия, происходящего в стационарном состоянии между неравновесными процессами, непосредственно не связанными между собой феноменологически коэффициентами, т. е., например, диффузию и химические реакции.

Возьмем открытую систему (фаза I), которая получает вещество М из внешней среды (фаза II) и превращает его в вещество N, которое затем возвращается во внешнюю среду. Пусть, кроме веществ М и N, система получает еще вещество О, которое не принимает участия в химических реакциях и которое мы будем называть инертным компонентом.

Для приращения энтропии, обусловленного этими необратимыми процессами, в соответствии с уравнениями (6.12) и (6.12'), будем иметь

$$T \frac{d_i S}{dt} = A_M \frac{d_e n_M}{dt} + A_N \frac{d_e n_N}{dt} + A_O \frac{d_e n_O}{dt} + A_{\text{хим.}} v_{\text{хим.}} > 0, \quad (6.51)$$

где A_M , A_N , A_O представляют собой величины сродства, соответствующие явлениям переноса [ср. уравнение (6.12')]. Будем исходить из следующих феноменологических соотношений:

$$\begin{cases} \frac{d_e n_M}{dt} = L_{11} \frac{A_M}{T} + L_{12} \frac{A_O}{T}, \\ \frac{d_e n_O}{dt} = L_{21} \frac{A_M}{T} + L_{22} \frac{A_O}{T}, \\ \frac{d_e n_N}{dt} = L_N \frac{A_N}{T}, \\ v_{\text{хим.}} = L_{\text{хим.}} \frac{A_{\text{хим.}}}{T}. \end{cases} \quad (6.52)$$

Мы, следовательно, для упрощения принимаем, что взаимодействуют только процессы переноса веществ М и О. Посмотрим, к чему приводит такое взаимодействие в стационарном состоянии.

Условия стационарности выражаются соотношениями

$$\begin{cases} \frac{dn_M}{dt} = \frac{d_e n_M}{dt} - v_{\text{хим.}} = 0; & \frac{dn_N}{dt} = \frac{d_e n_N}{dt} + v_{\text{хим.}} = 0, \\ \frac{dn_O}{dt} = \frac{d_e n_O}{dt} = 0, \end{cases} \quad (6.53)$$

или

$$v_{\text{хим.}} = \frac{d_e n_M}{dt} = -\frac{d_e n_N}{dt}; \quad \frac{d_e n_O}{dt} = 0. \quad (6.54)$$

Используя феноменологические уравнения (6.52) и соотношения взаимности Онзагера ($L_{12} = L_{21}$), легко находим, что

$$\begin{aligned} A_M &= \frac{1}{L_{11} - (L_{12}^2/L_{22})} v_{\text{хим.}}; \quad A_N = -\frac{1}{L_N} v_{\text{хим.}}; \\ A_O &= \frac{-(L_{21}/L_{22})}{L_{11} - (L_{12}^2/L_{22})} v_{\text{хим.}}. \end{aligned} \quad (6.55)$$

Последнее уравнение весьма интересно, так как оно показывает, что для стационарного состояния появляется разность концентраций вещества О. Применяя обычное выражение для химических потенциалов, напомним уравнение в более явной форме [ср. уравнения (5.11) и (6.16)]:

$$A_O = RT \ln \frac{K(T)}{(C_O^{II})^{-1} C_O^I} = -\frac{(L_{21}/L_{22})}{L_{11} - (L_{12}^2/L_{22})} v_{\text{хим.}} \quad (6.56)$$

Концентрация вещества О в открытой системе может быть больше или меньше, чем в среде, в зависимости от знака феноменологического коэффициента L_{21} . Этот эффект пропорционален скорости химической реакции. Следовательно, может происходить взаимодействие между явлениями переноса и химической реакцией, хотя они не связаны непосредственно феноменологическими законами. Будем называть такое взаимодействие *стационарным взаимодействием*.

Как следствие положительной величины ежесекундного прироста энтропии по уравнению (6.51), в котором скорости необратимых процессов заменены их явными выражениями, согласно уравнениям (6.52) [см. также неравенство (4.25)], выражение

$$L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}} > 0 \quad (6.57)$$

также всегда положительно, и поэтому величина сродства A_M всегда имеет тот же знак, что и скорость реакции $v_{\text{хим.}}$. Если компонент М эффективно расходуется в течение реакции ($v_{\text{хим.}} > 0$), то это означает,

что его концентрация внутри системы понижается. Но на основе более общих феноменологических законов можно показать, что это не всегда будет иметь место. Напишем вместо уравнений (6.52) уравнения

$$\begin{cases} \frac{d_e n_M}{dt} = L_{11} \frac{A_M}{T} + L_{12} \frac{A_O}{T} + L_{13} \frac{A_N}{T}, \\ \frac{d_e n_O}{dt} = L_{21} \frac{A_M}{T} + L_{22} \frac{A_O}{T} + L_{23} \frac{A_N}{T}, \\ \frac{d_e n_N}{dt} = L_{31} \frac{A_M}{T} + L_{32} \frac{A_O}{T} + L_{33} \frac{A_N}{T}, \\ v_{\text{хим.}} = L_{\text{хим.}} \frac{A_{\text{хим.}}}{T}; \end{cases} \quad (6.58)$$

тогда вместо уравнения (6.56) найдем, что

$$A_M = \frac{1}{D} (L_{22}L_{33} - L_{12}L_{23} - L_{23}^2 + L_{13}L_{22})v_{\text{хим.}}, \quad (6.59)$$

где D — определитель, составленный из коэффициентов L_{ij} :

$$D \equiv \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{vmatrix} > 0. \quad (6.60)$$

Поскольку приращение энтропии в соответствии с уравнением (6.51) положительно, этот определитель также должен быть положительным; ситуация в этом случае аналогична той, которая выражается неравенством (4.25). Может оказаться, что числитель в уравнении (6.59) будет отрицательным. Тогда в стационарном состоянии будет происходить перенос реагирующего вещества навстречу градиенту его концентрации в результате взаимодействия явлений переноса и химической реакции в стационарном состоянии.

Недавно Гирон [55] особо отметил важное значение подобного взаимодействия между диффузией и химическими реакциями для биологических процессов; в указанной работе приведен ряд примеров подобного рода. Как следствие такого своеобразного положения может оказаться, что в живой клетке имеется стационарное неравновесное распределение вещества, которое более или менее отличается от распределения во внешней среде, в зависимости от скорости обмена веществ в клетке.

9. Приложения к биологии

Термодинамика необратимых процессов занимается почти исключительно анализом процесса возрастания энтропии и изучением соотношений между скоростями и величинами сродства. Подобный анализ

необходим для решения вопроса о том, какие процессы возможны в результате взаимодействия (сопряжения), т.е. в результате использования *прироста энтропии, происходящего в другом процессе*¹.

В качестве примера рассмотрим перенос вещества против градиента его концентрации. Этот процесс может происходить различными способами, которые можно классифицировать следующим образом:

а) Наличие силы, которая компенсирует градиент химического потенциала [см. уравнение (3.75)]. Это особенно важно в случае заряженных частиц, так как тогда диффузия навстречу градиенту концентрации может быть компенсирована разностью электрических потенциалов (см. главу III, раздел 9).

б) Взаимодействие, выражаемое феноменологическими соотношениями. Таков случай термомолекулярной разности давлений (см. главу V, раздел 3), а также термодиффузии, когда взаимодействие возможно только с некоторыми ограничениями (см. главу IV, раздел 5).

в) Взаимодействие в стационарных состояниях, рассмотренное в разделе 8 настоящей главы.

Макроскопическая классификация такого типа представляет значительный интерес при применении ее к сложным явлениям переноса, происходящим в живом организме. Возможно, однако, что рассмотрение необратимых явлений, связанных с внутренними степенями свободы (см. главу III, раздел 11), также приобретет важное значение, и поэтому весьма желательно более тщательное изучение этого вопроса.

В свою очередь и теория стационарных неравновесных состояний, развиваемая в настоящей главе, может способствовать лучшему пониманию общего характера поведения живых организмов [56].

Можно считать, что эволюция живого организма к стационарному состоянию происходит при наличии ряда ограничений, налагаемых внешней средой, которые подобны параметрам, поддерживаемым постоянными в примерах, рассмотренных в разделах 2–4 настоящей главы. Точный характер этих ограничений может быть установлен, конечно, только путем тщательного изучения самих процессов.

Таковыми ограничениями могут, например, служить определенные концентрации некоторых веществ в окружающей среде, подвергающихся превращениям внутри живого организма. Какова бы ни была природа этих постоянных параметров, стационарное состояние можно, по-

¹Здесь имеется в виду энергетическое сопряжение. Общий анализ явлений сопряжения дан в книге: Акулов Н. С., Цепные процессы, Гостехиздат, 1951. — *Прим. ред.*

видимому, с хорошим приближением рассматривать как состояние, характеризующееся минимальной величиной прироста энтропии в единицу времени. Такое толкование превосходно согласуется с некоторыми существенными характеристиками живых организмов.

Прежде всего, хорошо известная устойчивость по отношению к внешним возмущениям аналогична устойчивости стационарных состояний, соответствующих минимуму возрастания энтропии (см. раздел 5 настоящей главы). Далее, в живых организмах в процессе роста, т.е. при постепенном переходе к стационарному состоянию, действительно происходит уменьшение ежесекундного прироста энтропии. Наконец, тот факт, что в процессе развития организация живых существ в общем повышается, соответствует уменьшению энтропии с течением времени, рассмотренному в разделе 7 настоящей главы. Другие доказательства можно найти в работе [56].

Поведение живых организмов всегда казалось настолько странным с точки зрения классической термодинамики, что применимость термодинамики к таким системам часто ставилась под сомнение. В результате проведенного исследования можно утверждать, что главные черты поведения живых организмов гораздо лучше объясняются на основе термодинамики открытых и стационарных систем.

ГЛАВА VII

Нелинейные задачи

1. Введение

Основной чертой термодинамики необратимых процессов является определение величины прироста энтропии и потока энтропии на основе уравнения Гиббса (3.17). Этот метод должен быть в дальнейшем обоснован с помощью статистической механики необратимых процессов. Действительно, уравнение Гиббса (3.17) первоначально было сформулировано для равновесных условий, и приложение его к условиям, когда равновесие отсутствует, составляет своего рода новый постулат, на котором базируется вся термодинамика необратимых процессов.

Физическое истолкование этого основного уравнения состоит в том, что энтропия и вне состояния равновесия определяется теми же независимыми переменными, что и в условиях равновесия. Это определено не имеет места для состояний, весьма далеких от равновесия.

Было проведено тщательное сопоставление уравнения Гиббса с требованиями кинетической теории газов [34]. Недостаток места не позволяет нам входить здесь в детали этого вопроса, но мы хотели бы отметить некоторые результаты. Для процессов переноса область применимости термодинамики необратимых процессов ограничена областью справедливости линейных феноменологических законов (подобных закону Фурье, см. главу V, раздел 1). В случае химических реакций скорость реакции должна быть достаточно малой, чтобы максвелловское равновесное распределение скоростей не нарушалось в заметной степени ни для одного из компонентов. Это требование исключает только реакции с аномально низкой энергией активации.

Сравним теперь общие требования, которые должны быть удовлетворены, чтобы вообще было возможно применять макроскопическое рассмотрение с теми допущениями, которые были сделаны при изучении стационарных неравновесных состояний (глава VI). Наше изложение (на стр. 101, 101 и 104) основывалось на следующих предположениях:

- 1) наличие линейных феноменологических законов;
- 2) справедливость соотношений взаимности Онзагера;
- 3) условие постоянства феноменологических коэффициентов.

Эти три условия накладывают гораздо более жесткие ограничения, чем отмеченные выше условия применимости уравнения Гиббса. В случае химических реакций линейные феноменологические законы могут и не дать достаточно хорошего приближения (см. главу V, раздел 1). В процессах переноса также следует принимать во внимание возможные изменения феноменологических коэффициентов (например, изменение коэффициента теплопроводности с температурой). Каким образом можно учесть эти эффекты при принятом нами методе?

Эти эффекты можно рассматривать как нелинейные, поскольку они нарушают линейные феноменологические уравнения и превращают макроскопические уравнения процессов, (например, уравнение Фурье для температуры) в нелинейные уравнения. Лишь недавно были опубликованы некоторые результаты, относящиеся к интерпретации таких эффектов, и многое еще остается сделать в этом направлении. Тем не менее представляется целесообразным дать здесь предварительную сводку полученных результатов, так как они указывают направления, в которых возможно достижение дальнейших успехов.

2. Изменение величины приращения энтропии во времени

В этом разделе мы рассмотрим приращение энтропии как функцию времени более подробно, чем это было сделано в главе VI. Используя обозначения, принятые в уравнении (6.26), запишем ежесекундный прирост энтропии в виде

$$\mathfrak{P} = \frac{d_i S}{dt} = \sum_i J_i X_i \geq 0. \quad (7.1)$$

Разобьем изменение прироста энтропии dP (за время dt) на две части — одну, связанную с изменением обобщенных сил X , и другую, связанную с изменением J :

$$d\mathfrak{P} = d_X \mathfrak{P} + d_J \mathfrak{P} = \sum_i J_i dX_i + \sum_i X_i dJ_i. \quad (7.2)$$

Докажем следующие две теоремы [63]:

а) При соблюдении условий, перечисленных в разделе 1 этой главы, имеем

$$d_X \mathfrak{P} = d_J \mathfrak{P} = \frac{1}{2} d\mathfrak{P}, \quad (7.3)$$

т.е. доля, вносимая изменением обобщенных сил X в приращение энтропии, равна доле, обусловленной изменением скоростей J . Действительно, в соответствии с уравнением (4.22)

$$d_X \mathfrak{P} = \sum_i J_i dX_i = \sum_{ij} L_{ij} X_{ij} dX_i. \quad (7.4)$$

Используя соотношения взаимности Онзагера и полагая, что феноменологические коэффициенты можно считать постоянными, получаем

$$d_X \mathfrak{P} = \sum_{ij} X_j (L_{ij} dX_i) = \sum_j X_j dJ_j = d_J \mathfrak{P}. \quad (7.5)$$

б) Во всей области применимости термодинамики необратимых процессов мы имеем

$$d_X \mathfrak{P} \leq 0, \quad (7.6)$$

если только граничные условия, наложенные на систему, независимы от времени. (Если используются зависящие от времени краевые условия, то должно быть изменено само понятие стационарного состояния.)

Неравенство (7.6) выражает наиболее общий результат, полученный до сего времени в термодинамике необратимых процессов. Вся оставшаяся часть этой главы (исключая раздел 7) будет основываться на этом неравенстве.

Не давая здесь общего доказательства неравенства (7.6), мы ограничимся доказательством справедливости этого соотношения в случае химических реакций (см. [63, 64]). В этом случае обобщенными силами X_i являются величины сродства A_ρ , а потоками J_i — скорости v_ρ химических реакций в системе. Эта последняя открыта и сообщается с внешней средой, находящейся в независимом от времени состоянии, характеризуемом заданными значениями температуры, давления и внешних химических потенциалов.

Предположим, что давление и температура одинаковы по всей среде, т.е. примем их за константы. Условия же, наложенные на химические потенциалы, не дают системе достичь состояния равновесия, позволяя ей в лучшем случае перейти в стационарное состояние.

Запишем баланс масс для компонента γ [см. (1.8')]:

$$\frac{dn_\gamma}{dt} = \frac{d_e n_\gamma}{dt} + \sum_\rho \nu_{\gamma\rho} v_\rho. \quad (7.7)$$

Умножим обе части уравнения (7.7) на производную соответствующего химического потенциала по времени $\dot{\mu}_\gamma$; тогда получим

$$\dot{\mu}_\gamma \frac{dn_\gamma}{dt} = \dot{\mu}_\gamma \frac{d_e n_\gamma}{dt} + \sum_\rho \nu_{\gamma\rho} \dot{\mu}_\gamma v_\rho. \quad (7.8)$$

Учтем, что первый член правой части уравнения всегда равен нулю, так как из-за наложенных граничных условий первый его сомножитель всегда равен нулю, когда второй отличен от нуля. Просуммируем это уравнение по всем компонентам γ . Поскольку мы положили T и p постоянными, имеем

$$\sum_\gamma \dot{\mu}_\gamma \frac{dn_\gamma}{dt} = \sum_{\gamma\gamma'} \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial n_{\gamma'}} \right)_{pT} \frac{dn_\gamma}{dt} \frac{dn_{\gamma'}}{dt} = \sum_{\gamma\rho} \nu_{\gamma\rho} \dot{\mu}_\gamma v_\rho. \quad (7.9)$$

Введем величины сродства A_ρ

$$A_\rho = - \sum_\gamma \nu_{\gamma\rho} \mu_\gamma. \quad (7.10)$$

Тогда соотношение (7.9) принимает вид

$$\sum_{\gamma\gamma'} \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial n_{\gamma'}} \frac{dn_\gamma}{dt} \frac{dn_{\gamma'}}{dt} = - \sum_\rho v_\rho \frac{dA_\rho}{dt}. \quad (7.11)$$

Но устойчивость равновесия требует выполнения неравенства (см., например, [9a])

$$\sum_{\gamma\gamma'} \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial n_{\gamma'}} \right)_{pT} \alpha_j \alpha_{j'} \geq 0, \quad (7.12)$$

каковы бы ни были значения s величин $\alpha_1, \dots, \alpha_c$. Это теорема классической термодинамики, аналогичная той, которая требует, чтобы удельная теплоемкость при постоянном объеме была положительна.

Поскольку мы здесь предполагаем справедливость уравнения Гиббса (3.17), мы можем снова применить неравенство (7.12), исходя из того, что химические потенциалы в этом случае являются теми же функциями числа молей, как и в состоянии равновесия.

Используя (7.12), получаем из уравнения (7.11)

$$T d_x \mathfrak{P} = \sum_{\rho} v_{\rho} dA_{\rho} \leq 0. \quad (7.13)$$

Комбинируя (7.3) и (7.6), приходим к теореме о минимуме приращения энтропии в «линейной» области термодинамики необратимых процессов, рассмотренной в предыдущих главах. В данной главе мы рассмотрим случаи, где справедливо только неравенство (7.6).

3. Потенциал скоростей

С неравенством (7.3) связано затруднение, которое заключается в том, что оно вводит приращение $d_x \mathfrak{P}$, не являющееся полным дифференциалом. Однако в случае одной или двух независимых переменных это затруднение может быть легко устранено (подробнее об этом см. [65]).

Так, если имеется только одна независимая химическая реакция, то неравенство (7.13) записывается в виде

$$T d_x \mathfrak{P} = v(A) dA = dD \leq 0, \quad (7.14)$$

где

$$v = \frac{\partial D}{\partial A}. \quad (7.15)$$

Функция $D(A)$ играет роль потенциала скоростей. В стационарном состоянии справедливо условие

$$v = \frac{\partial D}{\partial A} = 0, \quad (7.16)$$

а условие термодинамической устойчивости этого состояния состоит в том, что D при этом минимально:

$$\frac{\partial^2 D}{\partial A^2} > 0, \quad (7.17)$$

иначе малейшая флуктуация будет выводить систему из этого состояния, согласно неравенству (7.14).

В качестве примера рассмотрим реакции



Предположим, что концентрации А и В поддерживаются постоянными; тогда общее сродство двух реакций

$$A = A_1 + A_2 = \ln \frac{A}{X} + \ln \frac{X}{B} \quad (7.19)$$

также будет константой. (Для упрощения записи мы полагаем $RT = 1$, принимая за единицу также все равновесные и кинетические константы; концентрации веществ А, В, X мы обозначаем соответственно через А, В, X.)

Предположим, что уравнения кинетики реакций имеют вид

$$v_1 = X^n(A - X); \quad v_2 = X^n(X - B). \quad (7.20)$$

Тогда мы имеем

$$\begin{aligned} T d_X P &= (v_2 - v_1) dA_2 = (v_2 - v_1) \frac{\partial A_2}{\partial X} dX = \\ &= X^{n-1}(2X - A - B) dX = dD, \end{aligned} \quad (7.21)$$

и потенциал скоростей будет выражаться соотношением

$$D = \frac{2}{n+1} X^{n+1} - \frac{1}{n} (A + B) X^n + \text{константа, не зависящая от } X \quad (7.22)$$

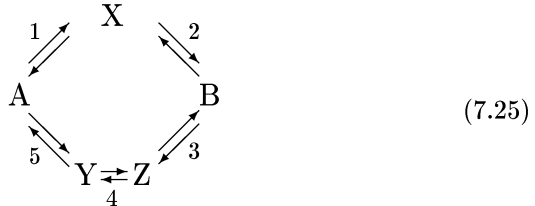
Возможны два стационарных состояния:

$$X = 0 \quad \text{и} \quad X = \frac{A+B}{2}; \quad (7.23)$$

однако легко проверить, что первое соответствует максимуму D , а потому неустойчиво. Подобное же положение мы имеем в случае двух независимых переменных. В этом случае мы можем ввести интегрирующий множитель $\lambda(A_1, A_2)$

$$\lambda d_X \mathfrak{P} = dD \leq 0. \quad (7.24)$$

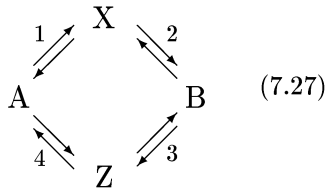
К сожалению, в общем случае задачи для более чем двух независимых переменных приращение $d_A \mathfrak{F}$ не имеет интегрирующего множителя. Например, можно убедиться, что системе



с

$$v_1 = A - X, \quad v_2 = X - B, \quad \dots, \quad v_5 = Y - A \quad (7.26)$$

соответствует приращение $d_A \mathfrak{F}$, которое не имеет интегрирующего множителя [см. (65)]. Напротив, в очень похожей системе реакций



скорости являются производными потенциала D .

Интересно представить графически поле скоростей в пространстве сродства для этих двух систем. В обоих случаях мы положили $A = 2$, $B = 1$ и начертили проекцию линий скоростей в первом примере в плоскости A_4, A_3 (рис. 1), а во втором примере — в плоскости A_3, A_5 (рис. 2).

В случае отсутствия интегрирующего множителя можно заметить вращение линий скоростей вокруг стационарного состояния. Вблизи этого стационарного состояния каждому значению A_3 соответствуют два возможных значения A_5 .

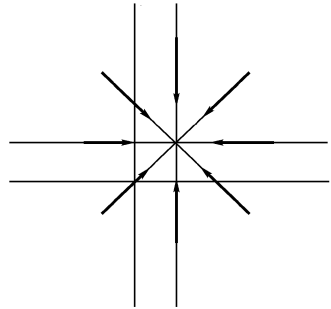


Рис. 1

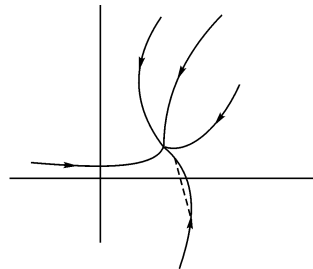


Рис. 2

Итак, для систем с более чем двумя независимыми переменными потенциал D существует только в исключительных случаях.

4. Общая характеристика стационарных неравновесных состояний

Даже в тех случаях, когда не существует потенциала скоростей, можно ввести некоторую функцию, которая характеризует поведение системы в стационарном неравновесном состоянии.

Действительно, неравенство (7.6) нам дает

$$\mathfrak{M} \equiv -\frac{d_X \mathfrak{P}}{dt} = -\sum_i J_i \dot{X}_i \geq 0. \quad (7.28)$$

Эта функция исчезает в стационарном состоянии ($\dot{X}_i = 0$) и положительна всюду вне его. Производная $\dot{X}_i$ сил по времени является линейной функцией потоков. Таким образом, функция $\mathfrak{M}$ — качественная форма потока;

$$\mathfrak{M} = \sum_{ij} m_{ij} J_i J_j \geq 0. \quad (7.29)$$

Рассчитаем в качестве примера $\mathfrak{M}$ для простой системы реакций (7.25). В этом случае имеем

$$\begin{aligned} T\mathfrak{M} &= -\sum_{\rho=1}^5 v_{\rho} \dot{A}_{\rho} = (A - X) \frac{d}{dt} \left(\ln \frac{A}{X} \right) + \dots + (Y - A) \frac{d}{dt} \left(\ln \frac{Y}{A} \right) = \\ &= \frac{(v_2 - v_1)^2}{X} + \frac{(v_4 - v_3)^2}{Z} + \frac{(v_5 - v_4)^2}{Y}. \end{aligned} \quad (7.30)$$

Заметим, что $\mathfrak{M}$ предстает здесь по существу как «ускорение» энтропии (размерность $S/\text{сек}^2$), знак которого определяется из условий термодинамической устойчивости.

5. Вращение вокруг стационарного состояния. Циклические процессы

Мы уже видели в разделе 3, что система может достичь своего стационарного состояния, участвуя во вращательном движении в пространстве сродства.

Предположим, например, что мы имеем две независимые реакции, и разложим скорости как функции сродства около стационарного (но не равновесного) состояния:

$$\begin{aligned} v_a &= L_{aa} \delta A_a + L_{ab} \delta A_b, \\ v_b &= L_{ba} \delta A_a + L_{bb} \delta A_b. \end{aligned} \quad (7.31)$$

В качестве примера мы можем рассмотреть систему



Если концентрации A и B поддерживаются постоянными, будем иметь два независимых сродства (например, A_1 и A_2); скорости v_a и v_b , в (7.31) будут тогда равны соответственно $v_1 - v_2$ и $v_2 - v_3$, становясь равными нулю в стационарном состоянии $v_1 = v_2 = v_3$.

Если стационарное состояние находится далеко от состояния равновесия (что соответствует в (7.32) случаю, когда полное сродство $A_1 + A_2 + A_3$ велико по сравнению с RT), то коэффициенты $L_{aa}, \dots$ в (7.31) не подчиняются более соотношениям Онзагера, т. е.

$$L_{ab} \neq L_{ba}. \quad (7.32')$$

Весьма большой интерес представляет случай чисто антисимметричной матрицы

$$\begin{aligned} v_a &= L_{ab} \delta A_b, \\ v_b &= -L_{ab} \delta A_b. \end{aligned} \quad (7.33)$$

В этом случае мы получаем

$$T\mathfrak{M} = -T \frac{d_X \mathfrak{P}}{dt} = -L_{ab} \left(\delta A_b \frac{dA_a}{dt} - \delta A_a \frac{dA_b}{dt} \right) \geq 0. \quad (7.34)$$

Введем полярные координаты θ, ρ в плоскости A_a, A_b вокруг стационарного состояния. Тогда выражение (7.34) принимает интересный вид:

$$T\mathfrak{M} = -L_{ab} \rho^2 \frac{d\theta}{dt} \geq 0. \quad (7.35)$$

Это неравенство определяет направление вращения вокруг стационарного состояния $\delta A_a = \delta A_b = 0$ (см. [65, 66]).

Сходные результаты получаются в случае произвольного числа реакций (см. [66, 67]). То обстоятельство, что вращение оказывается возможным вокруг стационарного неравновесного состояния, а не вокруг состояния равновесия, связано с тем, что в первом случае приращение энтропии происходит главным образом в самом стационарном состоянии. Вращение тогда приводит только к изменению изменения энтропии, которое может быть как положительным, так и отрицательным, не изменяя строго положительного характера общего приращения энтропии.

Интересный пример вращения вокруг стационарного состояния был рассмотрен Вольтерра [68]. Мы предпочитаем рассмотреть этот несколько проблематичный пример¹ вместо обсуждения случая осциллирующих химических реакций, объяснение которых довольно сомнительно (см. [67]).

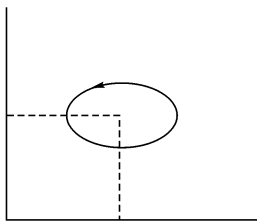


Рис. 3

Вольтерра рассматривает сосуществование нескольких видов животных в биологически постоянной среде. В наиболее простом случае имеется только два вида животных А и В, причем В питается животными вида А. Тогда эта математическая задача борьбы за существование, выраженная через уравнения кинетики, принимает вид²

$$\frac{dA}{dt} = \varepsilon_1 A - AB; \quad \frac{dB}{dt} = AB - \varepsilon_2 B, \quad (7.36)$$

где А и В — число индивидуумов видов А и В, а $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — константы. Существует некое стационарное состояние, определяемое условиями

$$A = \varepsilon_2, \quad B = \varepsilon_1. \quad (7.37)$$

Но если система находится не точно в этом состоянии, то она описывает вокруг него замкнутые траектории (рис. 3), причем эти траектории всегда пробегаются в одном направлении.

¹Проблема Вольтерра, касающаяся сосуществования видов, естественно, выходит за рамки термодинамики необратимых процессов и относится скорее к общей теории нелинейных циклических процессов. Применение понятия сродства, а также других термодинамических терминов здесь чисто условно. Поэтому лучше избегать здесь пользоваться ими. — *Прим. ред.*

²Недавно было показано, что с циклическими явлениями мы встречаемся при усталостном разрушении металлов, когда дислокации одного вида поглощаются и генерируются дислокациями других видов; см. Акулов Н. С., Фражок В. А., *Докл. АН БССР*. — *Прим. ред.*

В непосредственной близости от стационарного состояния эти результаты легко доказываются линеаризацией уравнений (7.36) вблизи (7.37) (подробнее об этом см. [66]).

Мы можем непосредственно связать это рассмотрение с формулой (7.35). Действительно, возьмем химическую систему



где M и Π' относятся к внешней среде и поддерживаются постоянными. Соответствующие сродства будут равны

$$A_1 = \ln \frac{M}{A}, \quad A_2 = \ln \frac{A}{B}, \quad A_3 = \ln \frac{BM}{\Pi'}. \quad (7.39)$$

Пренебрегая в (7.38) скоростями обратных реакций, можем записать

$$v_1 = MA, \quad v_2 = AB, \quad v_3 = MB. \quad (7.40)$$

Тогда получаем

$$T\mathfrak{M} = -(B - M)\frac{dA}{dt} - (M - A)\frac{dB}{dt} = \omega \geq 0, \quad (7.41)$$

где ω — угловая скорость вращения вокруг стационарного состояния, соответствующего, согласно (7.40), условию $A = B = \Pi'$.

6. Стационарные состояния и масштабы времени

Рассмотренный в предыдущем разделе пример Вольтерра выявляет общую черту, присущую неравновесным стационарным состояниям: такие состояния появляются только тогда, когда в системе существует два масштаба времени. Так, в уравнениях (7.38) мы поддерживаем концентрации M и Π' постоянными, иначе эволюция системы приводила бы ее просто к состоянию полного равновесия. Однако поддержание постоянными M и Π' заставляет нас прибегнуть к масштабам времени (в данном случае — геологическим), которые весьма велики по сравнению с масштабами времени, связанными с A и B (в данном случае — биологические масштабы времени).

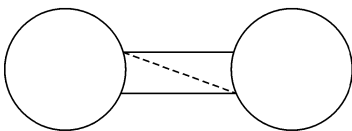


Рис. 4

Даже в рассмотренном в главах V и VI примере с термодиффузией мы имеем два масштаба времени (рис. 4): а) короткий масштаб, отвечающий времени, которое необходимо для того, чтобы термодиффузия достигла стационарного состояния, соответствующего тем-

пературам термостатов T_1 и T_2 , и б) длинный масштаб, соответствующий времени, необходимому для того, чтобы вся система достигла термодинамического равновесия.

Когда выполняется условие двойного масштаба времени, переход системы к равновесию сам собой распадается на два этапа: появление стационарных неравновесных состояний и эволюция стационарных состояний к условиям полного равновесия.

Это дает основание в конечном счете считать стационарные состояния этапом в эволюции системы к равновесию.

7. Другие вариационные формулировки

В заключение мы коротко рассмотрим другие вариационные формулировки задачи неравновесных стационарных состояний [69, 70]. Возьмем для конкретности случай теплопроводности. Постараемся отыскать такой лагранжиан $\mathcal{L}$, чтобы интеграл

$$L = \int \mathcal{L} dv \quad (7.42)$$

обладал свойством

$$\frac{dL}{dt} \leq 0,$$

т.е. интеграл L должен в устойчивом стационарном состоянии иметь минимум.

Эта задача решается очень просто. Напишем

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}(\text{grad } \varphi)^2, \quad (7.43)$$

где

$$\text{grad } \varphi = \lambda \text{ grad } T; \quad \varphi = \int^T \lambda(T) dT \quad (7.44)$$

(λ — коэффициент теплопроводности).

Вариационная производная от $\mathcal{L}$ по φ по определению будет равна

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \varphi} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi} - \sum_{i=1,2,3} \frac{d}{dx_i} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right)} \right) = -\operatorname{div}(\operatorname{grad} \varphi). \quad (7.45)$$

Уравнение сохранения энергии

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{W} = 0 \quad (7.46)$$

принимает при этом вид

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \varphi}. \quad (7.47)$$

Стационарное состояние $\left(\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \right)$ характеризуется, таким образом, экстремумом интеграла (7.42). Можно легко доказать, что речь идет именно о минимуме, и что L может только уменьшаться с течением времени.

Лагранжиан $\mathcal{L}$ имеет весьма простой смысл. Действительно,

$$L = \frac{1}{2} \int (\operatorname{grad} \varphi)^2 dv = \frac{1}{2} \int W^2 dv = \frac{1}{2} \overline{W^2}. \quad (7.48)$$

В стационарном состоянии среднее значение потока тепла минимально. Если мы с помощью граничных условий препятствуем системе достичь состояния равновесия $\overline{W} = 0$, то она достигает такого стационарного состояния, для которого $\overline{W^2}$ принимает наименьшее возможное значение.

Отметим наконец, что

$$\mathcal{L} = \frac{\lambda T^2}{2} \sigma, \quad (7.49)$$

где σ — приращение энтропии.

В случае, если мы можем считать λT^2 постоянной величиной, доказанная выше вариационная теорема переходит в теорему о минимуме приращения энтропии.

8. Заключение

Во всех рассмотренных в этой главе случаях стационарное состояние характеризовалось минимумом квадратичной функции скоростей необратимых процессов; эта функция переходит в приращение энтропии возле неравновесного стационарного состояния.

Можно также утверждать, что неравновесное стационарное состояние определяется *оптимальной эффективностью*, выражающейся через эту функцию, но во всяком случае не статистическим весом различных состояний, как это характерно для равновесия.

Литература

- [1] De Donder Th., Leçons de thermodynamique et de chimie physique, Paris, 1920.
- [2] De Donder Th., L'affinité, Paris, 1928.
- [3] De Donder Th., L'affinité (P. II), Paris, 1931.
- [4] De Donder Th., L'affinité (P. III), Paris, 1934.
- [5] De Donder Th., Van Rysselberghe P., Affinity, Stanford, 1936.
- [6] Duhem P., Traité d'énergétique, Paris, 1911.
- [7] Bridgman P., The Nature of Thermodynamics, Harvard, 1941.
- [8] Born M., *Phys. Z.*, **22**, 218 (1921).
- [9] Prigogine I., Defay R., Traité de thermodynamique:
 - a) Thermodynamique chimique, Liège, 1950.
 - b) Tension superficielle et adsorption, Liège, 1951.
 - в) Phénomènes irréversibles.
- [10] Kirkwood J., *J. Chem. Phys.*, **14**, 180 (1946); см. также другие статьи того же автора и его сотрудников в последующих номерах журнала *J. Chem. Phys.*
- [11] Born M., Green H. S., *Proc. Roy. Soc.*, **190A**, 455, (1947); см. также книгу Green H. S., *Molecular Theory of Fluids*, Amsterdam, 1952.
- [12] Chapman S., Cowling T. G., *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, Cambridge, 1939.
- [13] Guggenheim E. A., *Thermodynamics*, Amsterdam, 1949.
- [14] Van Russelberghe P., *Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sc.*, **22**, 1330 (1936); **23**, 416 (1937).
- [15] Needham J., *Chemical Embriology*, Cambridge, 1931 (в трех томах).
- [16] De Groot S. R. Tolhoek H. A., *Proc. Kon. Ned. Acad. Wet.*, **54B**, 41 (1951).

- [17] Prigogine I., Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles, Liège, 1947.
- [18] De Groot S. R., Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, 1951; русский перевод см. де Гроот С. Р., Термодинамика необратимых процессов, Гостехиздат, 1956.
- [19] Prigogine I., Mazur P., *Physica*, **19**, 241 (1935).
- [20] De Donder Th., *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. Sc., **23**, 936 (1937).
- [21] Prigogine I., Hansen R., *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. Sc. **28**, 301 (1942); Prigogine I., там же, **32**, 30 (1946).
- [22] Meixner J., *Ann. Phys.*, (5), **41**, 409 (1942); **43**, 244 (1943).
- [23] Mazur P., Prigogine I., *J. phys. rad.*, **12**, 616 (1951).
- [24] Klein G., диссертация, London, 1951.
- [25] Tolman R. C., The Principles of Statistical Mechanics, Oxford, 1938.
- [26] Fowler R. H., Statistical Mechanics, Cambridge, 1936.
- [27] Greene R. F., Callen H. B., *Phys. Rev.*, **83**, 231 (1951).
- [28] Prigogine I., *Physica*, **16**, 137 (1950).
- [29] Chandrasekhar S., *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 1 (1943).
- [30] Хинчин А., Математические основания статистической механики, Гостехиздат, 1943.
- [31] Casimir H. B. G., *Rev. Mod. Phys.*, **17**, 343 (1945).
- [32] Curie P., Oeuvres, Paris, 1908.
- [33] Mazur P., de Groot S. R., *Physica*, **19**, 961 (1953).
- [34] Prigogine I., *Physica*, **15**, 272 (1949).
- [35] Lipman F., *Adv. Enzymology*, **1**, 99 (1941).
- [36] Prigogine I., Outer P., Herbo Cl., *J. Phys. Coll. Chem.*, **52**, 321 (1948).
- [37] Haase R., Jost, *Z. phys. Chem.*, **196**, 215 (1950).
- [38] Manes M., Hofer L. Z. E., Welles S., *Chem. Phys.*, **18**, 1355 (1950).
- [39] Meixner J., *Z. Naturforsch.*, **4a**, 594 (1949).
- [40] Mazur P., Overbeek J. Th. G., *Rec. trav. chim. Pays., Bas*, **70**, 83 (1951).
- [41] Denbigh K. G., *Nature*, **163**, 60 (1949); Denbigh K. G., Raumann G., *Proc. Roy. Soc.*, **210A**, 377, 518 (1951).
- [42] Wirtz K., *Z. Phys.*, **124**, 482 (1948).
- [43] Weber S., Schmidt G., *Commun. Leiden.*, № 246a; Rapp. Commun. 7-ième Congrès Intern. du Froid, The Hague, Amsterdam, 1936.
- [44] Кeesom W. H., Helium, Amsterdam 1942, гл. II; русский перевод см. Кeesom В., Геллий, Издательство иностранной литературы, Москва, 1949.

- [45] Prigogine I., *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. sc., **34**, 930 (1948).
- [46] Harned S., *Chem. Rev.*, **40**, 461 (1947).
- [47] Ehrenfest P. u. T., *Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, IV. 2(II), № 6, S. 82, примечание 23.
- [48] Rutgers A. J., диссертация, Leyden, 1940.
- [49] Zwicky F., *Phys. Rev.*, **43**, 270 (1933).
- [50] Lotka A. J., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **8**, 146 (1922); *Bull. Math. Biophys.*, **10**, 103 (1948).
- [51] Hearon J. Z., *Bull. Math. Biophys.*, **12**, 57 (1950).
- [52] Haase R., *Z. Naturforsch.*, **6a**, 420, 522 (1951).
- [53] Mazur P., *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. Sc., **38**, 182 (1952).
- [54] Schumacher H. J., *Chemische Gasreaktionen*, Dresden u. Leipzig, 1938.
- [55] Hearon J. Z., *Bull. Math. Biophys.*, **12**, 135 (1950).
- [56] Prigogine I., Wiame J. M., *Experientia*, **2**, 451 (1946).
- [57] Bertalanffy L. V., *Naturwiss.*, **28**, 52 (1940); **32**, 26 (1944); *Das biologische Weltbild*, B. I., Bern, 1949.
- [58] Klein G., Prigogine I., *Physica*, **13**, 74, 89 (1953).
- [59] Mazur P., Prigogine I., *Collection Mémoires in 8°*, *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. Sc., **28**, 1 (1953); Prigogine I., Mazur P., Defay R., *J. chim. phys.*, **50**, 116 (1953).
- [60] Verschaffelt J. E., *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. Sc., **37**, 853 (1951).
- [61] Davies R. O., *Physica*, **18**, 182 (1952).
- [62] Onsager L., *Phys. Rev.*, **37**, 405, 1931; **38**, 2265 (1931).
- [63] Glansdorff P., Prigogine I., *Physica*, **20**, 773 (1954).
- [64] Glansdorff P., Prigogine I., *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. Sc., **42**, 628 (1956).
- [65] Prigogine I., Balescu R., *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. Sc., **41**, 917 (1955).
- [66] Prigogine I., Balescu R., *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. Sc., **42**, 256 (1956).
- [67] Bak T. A., *J. Phys. Chem.*, **59**, 665 (1955); **60**, 1611 (1956).
- [68] Volterra V., *Théorie mathématique de la lutte pour la vie*, Paris, 1931.
- [69] Prigogine I., *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. Sc., **40**, 471 (1954).
- [70] Bak T. A., *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. Sc.

Время, структура и флуктуации*

Нобелевская лекция по химии 1977 г.

Рассмотрены фундаментальные проблемы, возникающие при применении второго закона термодинамики к анализу систем на макроскопическом и микроскопическом уровнях. Показано, что неравновесность состояния системы может стать причиной возникновения в ней порядка и что необратимые процессы могут приводить к возникновению нового типа динамических состояний материи, названных «диссипативными структурами». Кратко изложена термодинамика диссипативных структур. Дано определение необратимых процессов, в основе которого лежат свойства систем, проявляющиеся на микроскопическом уровне, и разработана теория преобразований, позволяющая ввести неунитарные уравнения движения, в явной форме обнаруживающие необратимость системы и ее приближение к термодинамическому равновесию. Дан краткий обзор исследований, проведенных в данной области группой исследователей, работающих в Брюссельском университете. По мере развития теоретической химии и физики в данном направлении термодинамические концепции, по-видимому, будут играть в них все более важную роль.

Проблема времени (t) в физике и химии тесно связана со вторым законом термодинамики. Поэтому данной лекции можно дать и другое название «Аспекты второго закона термодинамики, возникающие при анализе систем на макроскопическом и микроскопическом уровнях».

В истории науки второй закон термодинамики сыграл выдающуюся роль, далеко выходящую за рамки явления, для объяснения сущности которых он был предназначен. Достаточно упомянуть работы Больцмана в области кинетической теории, разработку Планком квантовой теории и Эйнштейном теории спонтанной эмиссии; в основе всех этих достижений лежит второй закон термодинамики.

Основная идея этой лекции сводится к следующему: в теоретической химии и физике возникло новое направление, находящееся в самом начале своего развития, в котором термодинамические концепции будут играть еще более важную роль. Из-за сложности вопроса в этой

*Prigogine I. Time, Structure, and Fluctuation. — Science, 1978, v. 201. № 4358, pp. 777–785. — Перевод Л. Б. Меклера. Под редакцией Л. А. Блюменфельда.

лекции я вынужден ограничиться изложением главным образом концептуальных проблем, имеющих как макроскопические, так и микроскопические аспекты. Так, например, макроскопический подход классической термодинамики существенно уточнил наши представления о равновесных структурах типа кристаллов.

Термодинамическое равновесие можно охарактеризовать минимумом гельмгольцевской свободной энергии, обычно записываемой в виде

$$F = E - TS, \quad (1)$$

где E — внутренняя энергия системы, T — ее абсолютная температура, а S — энтропия. Спрашивается, однако, действительно ли все окружающие нас «организованные структуры» относятся к этому типу? Достаточно задать данный вопрос, чтобы стало ясно, что ответ на него отрицательный. Очевидно, что функциональный порядок, имеющий место в городе или в живом организме, представляет собой порядок совсем другого типа. Чтобы разработать термодинамику структур данного типа, необходимо показать, что неравновесие может быть причиной порядка. Оказалось, что необратимые процессы могут приводить к возникновению нового типа динамических состояний материи, названных мной «диссипативными структурами». Термодинамика диссипативных структур обсуждается в разделах данной лекции, посвященных производству энтропии, теории термодинамической устойчивости и применению данного подхода к изучению динамики химических реакций.

Для химии и биологии нашего времени диссипативные структуры представляют особый интерес. Их появление в системе свидетельствует о когерентных процессах, идущих на надмолекулярном уровне, отражением чего являются совершенно своеобразные их свойства, проявляющиеся, например, в биохимических циклах, компонентами которых служат работающие в колебательном режиме ферменты.

Каким же образом и почему в результате реализующихся в химической реакции соударений молекул возникают такие когерентные структуры? Этот вопрос кратко обсуждается в разделе, посвященном закону больших чисел. Я постараюсь подчеркнуть то обстоятельство, что обычная химическая кинетика соответствует теории «усредненного поля», очень похожей на теорию Ван-дер-Ваальса, выражением которой являются уравнения состояния, и на теорию ферромагнетизма, разработанную Вейссом. Совершенно так же, как и эти теории, теория усредненного поля перестает быть справедливой при приближении

системы к состоянию неустойчивости, когда возникают новые диссипативные структуры. Как и в теории равновесных процессов, существенную роль при этом играют флуктуации. В двух последних разделах я рассмотрю особенности подхода к анализу этих проблем на микроскопическом уровне и дам обзор результатов исследований, выполненных в данном направлении нашей группой, работающей в Брюссельском университете. Результатом этих исследований явился вывод уравнений для анализа необратимых процессов на микроскопическом уровне. Необходимо, однако, подчеркнуть, что достичь этой цели удалось лишь благодаря применению теории преобразований, что позволило вывести новые неунитарные уравнения движения, в явной форме учитывающие необратимость и приближение к термодинамическому равновесию.

Введение в эту теорию элементов термодинамики приводит к иной формулировке законов динамики (классической или квантовой). Этот факт является наиболее неожиданной особенностью данной теории. Появление существенно новых теоретических построений при рассмотрении микромира элементарных частиц или макромира космического масштаба не вызывает удивления уже с самого начала нашего века. В данном случае мы видим, что учет термодинамики приводит к новым теоретическим построениям и для явлений, наблюдаемых в системе нашего собственного масштаба. Это цена, которую приходится платить за возможность формулировки теоретических методов, при применении которых время приобретает свой истинный смысл, связанный с необратимостью или даже с «историей» процесса, а не является просто геометрическим параметром, характеризующим движение.

Производство энтропии

Обратимые процессы принципиально отличаются от необратимых, и это различие — суть второго закона термодинамики [1]. Именно это различие с необходимостью приводит к введению понятия энтропии (S) и формулировке второго закона термодинамики. Классическая формулировка этого закона, данная еще Клаузиусом, относится к изолированным системам, т. е. к системам, не обменивающимся с внешней средой ни энергией, ни веществом. В этой формулировке второй закон термодинамики лишь устанавливает существование функции S , монотонно возрастающей и достигающей максимума, когда система достигает термодинамического равновесия:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0. \quad (2)$$

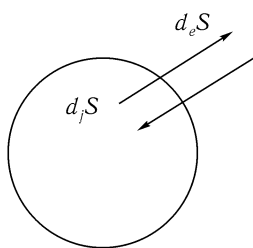


Рис. 1. Обмен энтропией между системой и окружающей ее средой

Это уравнение нетрудно распространить на системы, обменивающиеся с внешней средой и энергией, и веществом (рис. 1). В этом случае изменение энтропии dS следует рассматривать как сумму двух слагаемых: первое из них, $d_e S$, учитывает перенос и окружающей ее энтропии через границы системы, и второе — $d_i S$ — это количество энтропии, производимое внутри системы, для краткости называемое просто производством энтропии. Согласно второму закону, производство энтропии внутри системы — всегда величина положительная (либо равная нулю):

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

При применении этого уравнения следует иметь в виду различие между обратимыми и необратимыми процессами. Только необратимые процессы приводят к производству энтропии. Очевидно, второй закон термодинамики выражает тот факт, что необратимые процессы ведут к однонаправленности времени. Положительное направление времени связано с возрастанием энтропии S . Я хочу подчеркнуть особую форму, в которой однонаправленность проявляется во втором законе. Этот закон означает существование функции, обладающей весьма специфическими свойствами. Эта специфичность проявляется в том факте, что для изолированных систем эта функция может только возрасть во времени. Такие функции играют важную роль в современной теории устойчивости систем, начало которой положила классическая работа Ляпунова. Именно поэтому эти функции были названы функциями или функционалами Ляпунова.

Энтропия представляет собой функцию Ляпунова для изолированных систем. Термодинамические потенциалы, такие, как свободная энергия Гельмгольца или Гиббса, также являются функциями Ляпунова, но для других «граничных условий» (таких, как поддерживаемые извне значения температуры и объема системы).

Во всех этих случаях система эволюционирует к состоянию равновесия, характеризующемуся наличием термодинамического потенциала. Состояние равновесия — это своеобразная «приманка» для неравновесных состояний. Это обстоятельство — существенный аспект данной проблемы, верно подчеркнутый еще Планком [1].

Следует, однако, заметить, что системы обладают термодинамическим потенциалом лишь в исключительных случаях. Неравенство (3) не содержит полного дифференциала функции и не позволяет в общем виде определить функцию Ляпунова. Прежде чем мы снова вернемся к этому вопросу, я хочу обратить ваше внимание на тот факт, что через 150 лет после того, как второй закон был сформулирован, он все еще представляет собой скорее программу, чем четко очерченную теорию в обычном смысле этого понятия. Действительно, единственное, что второй закон говорит точно о производстве энтропии, — знак этой величины. Не определена даже область справедливости неравенства. Это обстоятельство — одна из главных причин того, почему применение термодинамики, по существу, ограничено анализом равновесных процессов.

Для расширения области применимости термодинамики настолько, чтобы ее можно было использовать и при анализе неравновесных процессов, нам нужна точная формула, позволяющая вычислять производство энтропии. Прогресс в этом направлении был достигнут, когда было принято допущение, согласно которому и вне равновесия системы S зависит только от тех же переменных, от которых она зависит, когда система находится в состоянии равновесия. Я имею в виду допущение существования «локального равновесия» [2]. Приняв это допущение, мы получаем выражение для P — производства энтропии системой в единицу времени:

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \sum_{\rho} J_{\rho} X_{\rho} \geq 0, \quad (4)$$

где J_{ρ} — скорости различных протекающих в рассматриваемой системе необратимых процессов (химических реакций, теплового потока, диффузии), а X_{ρ} — соответствующие обобщенные силы (сродства, градиенты температуры, градиенты химического потенциала). Уравнение (4) — это основное выражение термодинамики необратимых процессов макроскопических систем.

Чтобы вывести явное выражение для производства энтропии (уравнение (4)), я принял дополнительное допущение. Эта формула применима лишь для случаев, при которых система находится вблизи состояния равновесия (см. (3)). Степень этого соседства определяет величину области, в которой имеется локальное равновесие. К обсуждению этого феномена с позиций статистической механики я вернусь в разделе, посвященном теории неунитарных преобразований.

Когда система находится в состоянии термодинамического равновесия, для всех идущих в ней обратимых процессов

$$J_\rho = 0, \quad (5a)$$

$$X_\rho = 0. \quad (5b)$$

Поэтому вполне естественно допустить, что, по меньшей мере, вблизи состояния равновесия имеют место линейные однородные соотношения между потоками и вызывающими их силами. В рамки такой схемы автоматически попадают эмпирически выведенные законы, например закон Фурье, согласно которому величина потока тепла пропорциональна градиенту температуры, или закон Фика, согласно которому скорость диффузии пропорциональна градиенту концентрации. В результате мы получаем термодинамику линейных необратимых процессов, основные уравнения которой имеют следующий вид (4):

$$J_\rho = \sum_{\rho'} L_{\rho\rho'} X_{\rho'}. \quad (6)$$

Важнейшими для термодинамики линейных необратимых процессов являются следующие два результата. Выражением первого являются уравнения взаимности Онзагера, согласно которым

$$L_{\rho\rho'} = L_{\rho'\rho}. \quad (7)$$

Иными словами, когда поток J_ρ , соответствующий необратимому процессу ρ , подвергается воздействию силы $X_{\rho'}$, соответствующей необратимому процессу ρ' , поток $J_{\rho'}$ в свою очередь подвергается воздействию силы X_ρ , причем соответствующие коэффициенты пропорциональности будут равны друг другу.

Уравнения Онзагера универсальны, и именно это определяет их важность. Справедливость их подтверждена многочисленными экспериментами. Следовательно, термодинамика необратимых процессов, как и термодинамика обратимых процессов, имеет универсальный характер, т.е. применима для анализа любых молекулярных систем. Открытие уравнений взаимности, по существу, явилось поворотным пунктом в истории термодинамики.

Второй важной теоремой, справедливой для систем, находящихся вблизи равновесия, является теорема о минимуме производства энтропии S (6). Эта теорема утверждает, что производство энтропии системой, находящейся в стационарном, достаточно близком к равновесию

состоянии, минимально. У систем, состояние которых изменяется со временем (и подчиняющихся тем же граничным условиям), производство энтропии больше. Теорема о минимуме производства энтропии налагает на систему еще более строгие граничные условия, чем линейные уравнения (6). Эта теорема справедлива лишь в рамках теории, выражаемой строго линейными уравнениями, т. е. ей удовлетворяют лишь системы, отклонение от равновесия которых столь мало, что феноменологические коэффициенты соответствующих уравнений $L_{\rho\rho'}$ можно считать величинами постоянными.

Теорема о минимуме производства энтропии отражает своего рода инерционные свойства неравновесных систем. Когда заданные граничные условия не позволяют системе достичь термодинамического равновесия, (т. е. состояния, при котором она энтропии не производит, $dS = 0$), система останавливается в состоянии «минимальной диссипации».

Со времени появления этой теоремы было ясно, что данное свойство строго реализуется лишь у систем, находящихся в непосредственной близости к равновесию. В течение многих лет предпринимались настойчивые попытки обобщить эту теорему и распространить ее на системы, находящиеся вдали от равновесия. К большому удивлению, оказалось, что системы, находящиеся вдали от равновесия, в термодинамическом отношении могут вести себя совсем по-иному и даже прямо противоположно требованию теоремы о минимальном производстве энтропии.

Примечательно, что этот новый тип поведения систем наблюдается в типичных ситуациях, давно известных классической гидродинамике. Примером, впервые проанализированным с упомянутых мной выше позиций, может служить так называемая «неустойчивость Бена-ра». Рассмотрим поведение горизонтального слоя жидкости, находящегося между двумя бесконечно большими параллельными друг другу плоскостями в постоянном гравитационном поле. Пусть температура нижней плоскости поддерживается равной T_1 , а верхней — T_2 , и пусть $T_1 > T_2$. Когда величина «обратного»¹ градиента $(T_1 - T_2)/(T_1 + T_2)$ становится достаточно большой, система выходит из состояния покоя и начинается конвекция. Производство энтропии возрастает, ибо конвекция создает новый механизм переноса тепла. Более того, состояние потока, инициируемого нарушением устойчивости системы, отвечает большей степени организации системы, чем состояние покоя. Действи-

¹То есть приводящего к возникновению силы, действующей в направлении, противоположном силе гравитации: чем теплее жидкость, тем она легче. — *Прим. ред.*

тельно, для того чтобы в системе возник поток жидкости, необходимо, чтобы макроскопическое число ее молекул двигалось согласованным образом в течение макроскопического интервала времени.

Это хороший пример того факта, что неустойчивость системы может стать причиной возникновения в ней порядка. Далее, в разделах лекции, посвященных термодинамической теории устойчивости и применению этой теории для анализа динамики химических реакций, мы увидим, что аналогичные ситуации возникают не только в гидродинамических, но и в химических системах, в частности когда на действие кинетических законов, управляющих их поведением, налагаются строго определенные граничные условия.

Интересно, что согласно больцмановскому принципу упорядоченности, выражаемому каноническим распределением, вероятность возникновения бенаровской конвекции почти равна нулю. Каждый раз, когда в системе, находящейся вдали от равновесия, возникают новые когерентные состояния, оценка ее с позиций концепции вероятности, основанной на подсчете числа микросостояний, становится бессмысленной. Что касается систем, в которых возникает конвекция Бенара, то можно полагать, что небольшие конвекционные потоки, представляющие собой отклонение системы от некоторого среднего ее состояния, в них существуют всегда. Однако пока величина градиента температуры не превышает некоторого критического его значения, эти флуктуации гасятся и исчезают. Напротив, когда величина градиента температуры превышает его критическое значение, амплитуда некоторых флуктуаций возрастает, что в конечном счете приводит к формированию макроскопического потока. В результате возникает новый надмолекулярный порядок, по существу представляющий собой гигантскую флуктуацию, стабилизируемую благодаря обмену энергией между системой и окружающей ее средой. Это и есть порядок, характеризуемый наличием в системе диссипативных структур.

Прежде чем перейти к дальнейшему рассмотрению условий, определяющих возможность возникновения диссипативных структур, я хочу кратко остановиться на некоторых аспектах теории термодинамической устойчивости и ее связи с теорией функций Ляпунова.

Теория термодинамической устойчивости

Состояния термодинамического равновесия или стационарные состояния, соответствующие минимуму производства энтропии, описы-

ваемые термодинамикой линейных необратимых процессов, достигаются автоматически. Выше я уже ввел понятие функций Ляпунова. Согласно теореме о минимуме производства энтропии, величина производства энтропии является именно такой функцией Ляпунова для состояний системы, строго удовлетворяющих линейным соотношениям (6). Если система подвергается возмущению, то производство энтропии возрастает, но система отвечает на возмущение возвращением в состояние минимального производства энтропии.

Подобно этому равновесные состояния замкнутых систем устойчивы, если их энтропия S достигла максимального для данной системы значения. Если такую систему вывести из состояния равновесия, ее энтропия будет равна

$$S = S_0 + \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S, \quad (8)$$

где S_0 — энтропия системы, находящейся в состоянии равновесия. Однако поскольку энтропия системы, находящейся в состоянии равновесия, имеет максимальное значение, член первого порядка δS равен нулю. Следовательно, устойчивость систем этого типа определяется знаком члена второго порядка, $\delta^2 S$.

Как показали Глэнсдорф и Пригожин, для систем, находящихся в непосредственной близости к состоянию равновесия, вне зависимости от граничных условий $\delta^2 S$ представляет собой функцию Ляпунова. Исходя из уравнений классической термодинамики, можно получить в явном виде выражение для этой важной величины (см. (3)):

$$T\delta^2 S = - \left[\frac{C_v}{T} (\delta T)^2 + \frac{\rho}{\chi} (\delta v)_{N_\gamma}^2 + \sum_{\gamma\gamma'} \mu_{\gamma\gamma'} \delta N_\gamma \delta N_{\gamma'} \right] < 0, \quad (9)$$

где C_v — удельная теплоемкость при постоянном объеме, ρ — плотность, $v = 1/\rho$ — парциальный удельный объем (индекс N_γ означает, что при изменении объема системы ее состав не изменяется), χ — сжимаемость системы при постоянной температуре, N_γ — молярная доля компонента, $\mu_{\gamma\gamma'}$ — производная

$$\mu_{\gamma\gamma'} = \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial N_{\gamma'}} \right)_{pT}, \quad (10)$$

где p — давление.

Согласно классической термодинамике основные условия устойчивости системы (впервые эти условия были сформулированы Гиббсом) сводятся к следующему:

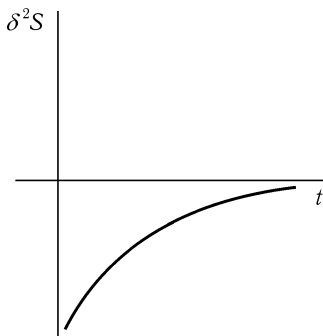
$C_v > 0$ — условие тепловой устойчивости системы,

$\chi > 0$ — условие механической устойчивости системы,

$\sum_{\gamma\gamma'} \mu_{\gamma\gamma'} \delta N_{\gamma} \delta N_{\gamma'} > 0$ — условие устойчивости по отношению к диффузии.

Из этих условий следует, что $\delta^2 S$ термодинамически устойчивых систем является отрицательной квадратичной функцией. Более того, проведя несложные расчеты, можно показать ([13], см. уравнение (4)), что связь производной $\delta^2 S$ по времени с P для таких систем выражается следующим уравнением:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \sum J_{\rho} \chi_{\rho} = P > 0. \quad (11)$$



Общая зависимость

Рис. 2. Изменение во времени приращения энтропии второго порядка ($\delta^2 S$) вблизи равновесия

Именно из уравнений и неравенств (9) и (11) следует, что $\delta^2 S$ является функцией Ляпунова. Это означает, что любые флуктуации, возникающие в системах, подчиняющихся этим уравнениям, обязательно будут затухать. Именно поэтому для характеристики больших систем, находящихся вблизи состояния равновесия, достаточно описания их на макроскопическом уровне. В поведении таких систем флуктуации могут играть только подчиненную роль, характеризуемую поправками к законам, описывающим поведение системы на макроскопическом уровне, почему в случае больших систем этими поправками можно пренебречь (рис. 2).

Теперь мы достаточно подготовлены к тому, чтобы попытаться ответить на следующие важнейшие вопросы:

1. Справедливы ли уравнения, определяющие устойчивость систем вблизи равновесия, для систем, находящихся вдали от равновесия?

2. Продолжает ли $\delta^2 S$ играть роль функции Ляпунова, если мы рассматриваем существенные отклонения от равновесия, хотя и в рамках макроскопического описания системы?

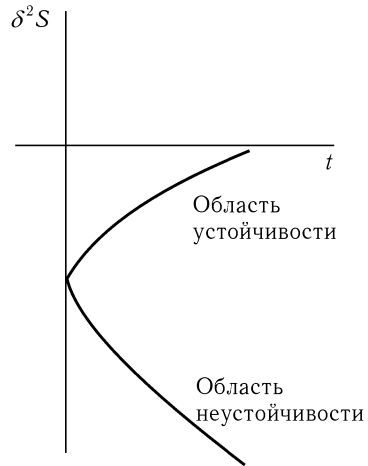
Рассчитаем снова возмущение $\delta^2 S$, но теперь для системы, находящейся вблизи неравновесного состояния. В рамках описания системы на макроскопическом уровне неравенство (9) остается справедливым. Однако в этом случае производная $\delta^2 S$ по времени будет линейно зависеть не от полного производства энтропии (см. уравнение (11)), а от изменения этой величины. Иными словами, мы имеем для таких систем следующее уравнение (3):

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \sum_{\rho} \delta J_{\rho} \delta X_{\rho}. \quad (12)$$

Правую часть уравнения (12) Глансдорф и Пригожин называли «избыточным производством энтропии». Я должен подчеркнуть, что величины δJ_{ρ} и δX_{ρ} представляют собой отклонения от величин J_{ρ} и X_{ρ} , соответствующих стационарному состоянию системы, устойчивость которой проверяется возмущением. Однако в данном случае, в противоположность тому, что наблюдается для случаев, когда система находится в состоянии равновесия или вблизи состояния равновесия, правая часть уравнения (12), выражающая избыточное производство энтропии, как правило, не имеет однозначно определенного знака. Если для всех t , больших t_0 , где t_0 — момент начала действия возмущения,

$$\sum \delta J_{\rho} \delta X_{\rho} \geq 0, \quad (13)$$

то $\delta^2 S$ действительно является функцией Ляпунова, и система устойчива (рис. 3). В области выполнения линейных соотношений между потоками избыточное производство энтропии имеет тот же знак, что и само



Частные зависимости

Рис. 3. Изменение приращения энтропии второго порядка ($\delta^2 S$) для (асимптотически) стабильной, почти стабильной и нестабильной систем

производство энтропии, и, следовательно, мы возвращаемся к тому же самому результату, который следует из теоремы о минимуме производства энтропии. Однако когда система находится вдали от состояния равновесия, имеет место совсем иная ситуация. В такой ситуации существенную роль играют кинетические характеристики.

В следующем разделе я рассмотрю несколько примеров. В случаях, когда в системе идут химические реакции, кинетике которых свойственны определенные особенности, система может стать неустойчивой. Этот факт демонстрирует, что между законами, которым подчиняется поведение систем, находящихся в состоянии равновесия, и законами, которым подчиняется поведение систем, находящихся вдали от равновесия, имеются существенные различия. Законы равновесия универсальны. Однако поведение систем, находящихся вдали от равновесия, может быть не очень специфичным. Это, конечно, приятное обстоятельство, поскольку оно позволяет нам выявить различие между поведением соответствующих физических систем, постичь которое было бы невозможно, если бы эти системы находились в равновесном мире.

Все эти соображения имеют в высшей степени общий характер. Они справедливы в отношении самых различных систем, начиная с тех, в которых можно индуцировать макроскопическое наблюдаемое движение, до таких систем, объектом исследования в которых является их поверхностное натяжение или влияние на них внешнего поля (7). Например, в случае макроскопического движения следует использовать выражение (см. (3))

$$\delta^2 z = \delta^2 S - \frac{1}{2} \int \frac{\rho u^2}{T} dV \leq 0, \quad (14)$$

где z — функция Ляпунова, определяющая избыток энтропии, а u — скорость макроскопически наблюдаемой конвекции. Я проинтегрировал эту величину по объему, с тем чтобы учесть изменения и по объему. Теперь мы можем опять рассчитать величину производной $\partial^2 z$, по времени. В данном случае, однако, оказывается, что эта зависимость является более сложной. Получаемые уравнения опубликованы в книге [3], поэтому сейчас я их приводить не буду. Я лишь обращаю ваше внимание на тот факт, что системе, находящейся в термодинамическом равновесном состоянии покоя, внутренняя конвекция спонтанно возникнуть не может. Это утверждение, как частный случай, справедливо также и в отношении неустойчивости Бенара.

Применение теории для анализа динамики поведения химических реакций

Теперь разрешите мне возвратиться к рассмотрению термодинамики химических реакций. Общее заключение сводится к тому, что неравенство (3) нарушается, когда в системе возникают автокаталитические реакции. Точнее, автокаталитические стадии реакций являются необходимым (но не достаточным) условием нарушения термодинамической устойчивости системы. В качестве простого примера рассмотрим так называемый «брюсселятор» (тримолекулярная модель), в котором идут следующие реакции [8]:



Концентрации исходных и конечных продуктов этих реакций — A , B , D и E — поддерживаются постоянными, тогда как концентрации двух промежуточных компонентов могут изменяться во времени. Принимая, что константы скоростей этих реакций равны единице, получаем следующую систему уравнений:

$$\frac{dX}{dt} = A + X^2Y - BX - X, \quad (16a)$$

$$\frac{dY}{dt} = BX - X^2Y, \quad (16б)$$

удовлетворяющих стационарному состоянию, когда

$$X_0 = A, \quad Y_0 = \frac{B}{A}, \quad (17)$$

где X_0 и Y_0 — концентрации компонентов X и Y при стационарном состоянии системы. Используя критерий термодинамической устойчивости или стандартный анализ нормальных мод (линейно независимых решений), можно показать, что решение (17) становится неустойчивым во всех случаях, когда

$$B > B_c = 1 + A^2. \quad (18)$$

При любых значениях B , больших критического (B_c), в системе возникает так называемый «предельный цикл». Это означает, что из любой исходной точки пространства X, Y система перейдет на одну и ту же замкнутую траекторию. Поэтому важным обстоятельством является тот факт, что в противоположность идущим в колебательном режиме химическим реакциям типа Лотки–Вольтерры, частота колебания этих реакций является однозначной функцией макроскопических переменных, таких, как концентрация компонентов системы и ее температуры. Течение химической реакции становится когерентным во времени. Таким образом, химическая реакция становится химическими часами. Это явление в литературе часто называют бифуркацией Хопфа.

Если учитывать диффузию, то становится ясным, что число возможных вариантов неустойчивости системы действительно огромно. Вследствие этого за последние годы реакции, идущие согласно схеме (15), изучались многими исследователями. При учете диффузии схема (15) приводит к уравнениям

$$\frac{\partial X}{\partial t} = A + X^2 Y + BX - X + D_X \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}, \quad (19a)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = BX - X^2 Y + D_Y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}, \quad (19b)$$

где D_X и D_Y — коэффициенты диффузии компонентов X и Y . В дополнение к предельному циклу теперь могут возникнуть неоднородные стационарные состояния. Эти состояния можно назвать бифуркациями Тьюринга. В своей классической статье о морфогенезе, опубликованной в 1952 г., он впервые обратил внимание на возможность возникновения таких бифуркаций в решениях уравнений кинетики химических реакций. Если в системе идет диффузия, предельный цикл может оказаться пространственно зависимым и привести к возникновению химических волн.

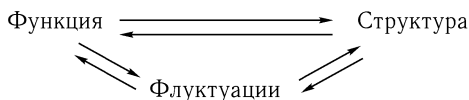
Полученные результаты можно несколько упорядочить, если в качестве основного принять решение, описывающее термодинамическое состояние¹. Остальные решения можно получить как последовательные бифуркации из этого основного решения или как бифуркации высших порядков из нетермодинамических при значительном удалении от равновесия.

¹То есть стационарное состояние (17). — *Прим. ред.*

Общий интерес представляет то обстоятельство, что возможность возникновения диссипативных структур зависит от таких глобальных параметров, характеризующих химические системы, как их объем и форма, а также от граничных условий на их поверхности. Все эти условия решающим образом влияют на типы неустойчивостей, ведущих к возникновению диссипативных структур.

При исследовании систем, находящихся вдали от состояния равновесия, неожиданно обнаруживается зависимость между кинетикой идущих в системах химических реакций и их «пространственно-временной» структурой. Конечно, верно, что взаимодействия, определяющие величины констант скоростей химических реакций и параметров переноса, в свою очередь определяются величинами близкодействующих сил (имеются в виду валентные связи, водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса). Тем не менее решения кинетических уравнений зависят, кроме того, и от глобальных характеристик. Эта зависимость, тривиальная для термодинамической ветви вблизи равновесия, для химических систем, находящихся в условиях, далеких от равновесных, становится определяющей. Например, диссипативные структуры, как правило, возникают лишь в таких системах, размеры которых превышают некоторые критические значения. Значения этих критических величин являются сложной функцией параметров, определяющих идущие в системе химические реакции и диффузию. Поэтому мы можем сказать, что химические неустойчивости сопряжены с упорядочением на больших расстояниях, благодаря которому система функционирует как единое целое.

Для диссипативных структур характерна постоянная взаимосвязь трех их особенностей: функции, выражаемой уравнениями идущих в них химических реакций, пространственно-временной организации, обусловленной возникающими в них неустойчивостями, и флуктуаций, «запускающих» неустойчивости. Их взаимодействие приводит к весьма неожиданным явлениям, в том числе к «возникновению порядка через флуктуации», анализ которого я дам ниже.



Как правило, увеличение значения какого-либо характеристического параметра (например, бифуркационного параметра B схемы бруселятора) приводит к последовательным бифуркациям. Например, на

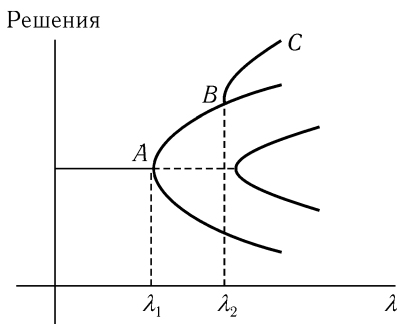


Рис. 4. Последовательные бифуркации

Рис. 4. Последовательные бифуркации
 ния λ . Интерпретация этого состояния X требует знания предыдущей истории системы, а именно, того факта, что по пути в C система должна была пройти через точки бифуркации A и B . Таким образом, в физику и химию вводится элемент истории, что до сих пор, по-видимому, было только особенностью наук, изучающих явления, относящиеся к области биологии, социологии и искусства.

Любое описание системы, претерпевающей бифуркации, требует включения как вероятностных представлений, так и детерминизма. Как будет более детально показано в следующем разделе, находясь между двумя точками бифуркации, система повинуетс детерминистским законам, например законам химической кинетики, тогда как вблизи точек бифуркации существенную роль играют флуктуации, которые и определяют, какой из ветвей кривой будет далее определяться поведение системы.

Я не имею возможности вдаваться сейчас в вопросы теории бифуркаций и ее различные аспекты, например в теорию катастроф, разработанную Томом [10]. Эти вопросы обсуждены в недавно опубликованной монографии Николиса и Пригожина [8]. Я не стану также перечислять примеры когерентных структур, уже обнаруженных в химических и биологических системах. Много таких структур описано в упоминавшейся выше монографии [8].

Закон больших чисел и статистическое рассмотрение химических реакций

Вернемся теперь к рассмотрению статистических аспектов образования диссипативных структур. В основе традиционной химической

рис. 4 для значения λ_1 имеется только одно решение, а для значения λ_2 — несколько решений.

Интересно отметить, что обнаружение феномена бифуркаций ввело в физику элемент исторического подхода. Действительно, предположим, что результаты наблюдений свидетельствуют о том, что система, диаграмма бифуркаций которой приведена на рис. 4, находится в состоянии C и пришла в это состояние в результате возрастания значе-

кинетики лежит определение среднего числа столкновений и, в частности, среднего числа столкновений, ведущих к химической реакции. Эти столкновения являются случайными. Естественно, однако, задаться вопросом, каким образом столь хаотическое поведение компонентов системы может привести к возникновению в ней когерентных структур? Очевидно, что для того, чтобы ответить на этот вопрос, необходимо ввести новые представления. Не вдаваясь в детали, скажу, что рассмотрение таких систем приводит к выводу, что в них нарушаются условия, при которых справедлив закон больших чисел. А это означает, что распределение регулирующих друг с другом частиц системы, находящейся вблизи состояния неустойчивости, более не является случайным.

Что понимается под законом больших чисел? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим типичный способ вероятностного описания системы, играющий важную роль во многих областях науки и техники, — так называемое распределение Пуассона. Это распределение рассматривает переменную величину X , которая может принимать целочисленные значения $X = 0, 1, 2, 3 \dots$. Согласно распределению Пуассона вероятность того, что случайная величина принимает значение X , равна

$$p^r(X) = e^{-\langle X \rangle} \frac{\langle X \rangle^X}{X!}, \quad (20)$$

где $\langle X \rangle$ — это среднее значение X .

Показано, что этот закон выполняется в самых различных ситуациях. Например, распределение времени телефонных разговоров, времени ожидания принятия заказа в ресторанах, флуктуации частиц в среде с данной концентрацией частиц — все эти величины подчиняются распределению Пуассона. Важная особенность этого распределения — то обстоятельство, что $\langle X \rangle$ — единственный параметр, входящий в уравнение, его выражающее. Распределение вероятностей случайной величины полностью определяется ее средним значением.

Из уравнения (20) легко получить выражение для так называемой «дисперсии» — величины, характеризующей разброс величины X относительно ее среднего значения:

$$\langle (\delta X)^2 \rangle = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle. \quad (21)$$

Для распределения Пуассона характерно, что дисперсия величины X равна ее среднему значению:

$$\langle (\delta X)^2 \rangle = \langle X \rangle. \quad (22)$$

Теперь рассмотрим ситуацию, при которой X является экстенсивной величиной, пропорциональной числу частиц N (в данном объеме) или объему V . В результате получаем, что относительная величина флуктуации определяется следующим уравнением:

$$\frac{\sqrt{\langle(\delta X)^2\rangle}}{\langle X\rangle} \frac{1}{\sqrt{\langle X\rangle}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\sqrt{V}}. \quad (23)$$

Это и есть так называемый закон квадратного корня, согласно которому величина относительной флуктуации некоторой величины обратно пропорциональна квадратному корню из ее среднего значения. Следовательно, если порядок величин экстенсивных переменных равен N , то величины их относительных отклонений от среднего будут иметь порядок $N^{-1/2}$. Это характерная особенность закона больших чисел. Именно поэтому, имея дело с большими системами, мы можем пренебречь возникающими в них флуктуациями и ограничиться их описанием на макроскопическом уровне.

В случае распределений других типов среднее квадратичное отклонение уже не равно среднему значению, как это следует из уравнения (22). Тем не менее в любых случаях, для которых закон больших чисел справедлив, величина среднего квадратичного отклонения имеет тот же порядок. Поэтому

$$\text{при } V \rightarrow \infty \text{ величина } \frac{\langle\delta X^2\rangle}{V} \text{ конечна.} \quad (24)$$

Рассмотрим теперь стохастическую модель химических реакций. Естественнo допустить — так часто поступали и в прошлом, — что химическая реакция — это процесс типа «рождения и смерти», т. е. процесс типа цепи Маркова [11]. Приняв это допущение, мы сразу получаем основное уравнение, выражающее зависимость от времени вероятности $P(X, t)$ обнаружения в системе молекул вещества X в момент времени t :

$$\frac{dP(X, t)}{dt} = \sum_r W(X - r \rightarrow X)P(X - r, t) - \sum_r W(X \rightarrow X + r)P(X, t), \quad (25)$$

где W — вероятность перехода, соответствующего скачку от $X - r$ молекул вещества X к X таких молекул. Правая часть уравнения (15)

отражает конкуренцию между процессами образования и исчезновения молекул X . Характерное отличие данной проблемы от классической проблемы броуновского движения состоит в том, что вероятности переходов $W(X - r \rightarrow X)$ или $W(X \rightarrow X + r)$ нелинейны относительно чисел заполнения. «Химические игры» нелинейны, и это ведет к важным различиям. Например, можно легко показать, что стационарное распределение X , соответствующее линейной химической реакции



представляет собой распределение Пуассона (для данных значений A и F) (12). Однако когда Николис и Пригожин [13] в 1971 г. показали, что стационарное распределение соединения X , образующегося в качестве промежуточного в цепочке реакций



не является распределением Пуассона, это оказалось большой неожиданностью. Для кинетики макроскопических систем это очень важный результат. Действительно, как показали Малек-Мансур и Николис [14], в уравнения кинетики химических реакций, рассматриваемых на макроскопическом уровне, необходимо, как правило, вводить поправки на отклонения от распределения Пуассона. Этот факт является основной причиной того, что в данное время столь много внимания уделяется стохастической теории химических реакций.

Так, например, Николис и Турнер [16], исследуя реакцию Шлёгеля,



показали, что в такой системе имеет место «неравновесный фазовый переход», очень сходный с фазовым переходом, описываемым классическим уравнением Ван-дер-Ваальса. Обнаружилось, что как вблизи критической точки, так и вблизи кривой сосуществования закон больших чисел (уравнение (24)) нарушается, ибо $\langle (\delta X)^2 \rangle$ становится пропорциональной объему в степени выше первой. Как и в случае равновесных фазовых переходов, нарушение закона больших чисел может быть учтено с помощью критических индексов.

В случае равновесных фазовых переходов флуктуации вблизи критической точки не только имеют большую амплитуду, но и распространяются на большие расстояния. Лемаршан и Николис [17] исследовали ту же проблему для неравновесных фазовых переходов. Чтобы сделать возможными количественные расчеты, они рассмотрели модель, представлявшую собой несколько соединенных друг с другом сосудов, в каждом из которых шла реакция брюсселяторного типа (см. уравнение (15)). Кроме того, реагенты, содержащиеся в каждом из сосудов, могли диффундировать в соседние. Используя метод Маркова, Лемаршан и Николис рассчитали степень корреляции между числами заполнения двух различных сосудов веществом X . Можно было ожидать, что неупругие столкновения компонентов реакций, ведущие к химическим превращениям, в сочетании с диффузией приведут к хаотическому поведению системы. Однако это предположение оказалось неверным. На рис. 5–7 приведено графическое изображение корреляционных функций системы до и вблизи критического состояния. Ясно, что вблизи критической точки между химическими реакциями, идущими на большом расстоянии друг от друга, имеют место корреляции. Данная система, как и системы, которые я рассматривал ранее, работает как единое целое, несмотря на то, что силы, обуславливающие химическое взаимодействие, являются близкодействующими. Хаос ведет к возникновению порядка. Более того, математические модели демонстрируют, что дальний временной порядок устанавливается только в тех случаях, когда число частиц $N \rightarrow \infty$.

Чтобы понять, что означает этот результат, по меньшей мере, на качественном уровне, рассмотрим аналогию между данным процессом и фазовыми переходами. Так, при охлаждении парамагнитного вещества ниже так называемой точки Кюри вещество начинает вести себя как ферромагнетик. Выше точки Кюри свойства вещества по всем направлениям одинаковы. Ниже точки Кюри появляется выделенное направление, соответствующее направлению намагничивания.

В уравнении, отвечающем макроскопическому описанию системы, нет ничего, что указывало бы, в каком направлении произойдет ее намагничивание. В принципе равновероятны все направления. Если ферромагнетик будет содержать конечное число частиц, положение этого выделенного направления не стабилизируется, оно будет вращаться. Если мы, однако, рассмотрим бесконечно большую систему, то убедимся, что изменить направление намагничивания ферромагнетика не смогут

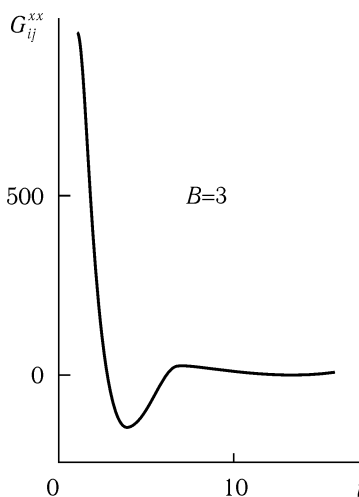


Рис. 5. Зависимость функции пространственной корреляции G_{ij}^{xx} от расстояния при значении B параметра бифуркации намного меньше критического ($A = 2$, $d_1 = 1$, $d_2 = 4$; d_1 и d_2 — коэффициенты диффузии компонентов реакции A и B соответственно)

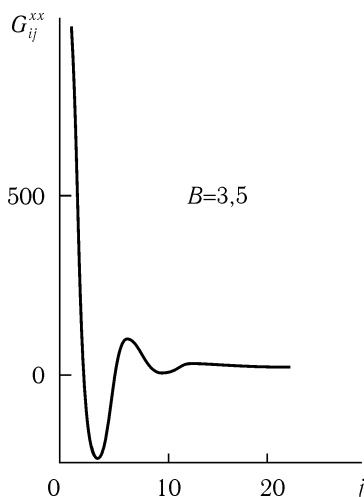


Рис. 6. Когда величина параметра бифуркации приближается к критическому значению, диапазон изменений функции G_{ij}^{xx} слегка увеличивается по сравнению с изменениями в условиях, показанных на рис. 5

никакие флуктуации. «Дальний» порядок устанавливается в одном направлении раз и навсегда.

Очевидно, что между ферромагнитной системой и колебательными химическими реакциями имеется поразительное сходство. Так, при увеличении степени отклонения системы от равновесия в ней возникают колебания. Система будет двигаться по кривой предельного цикла. Фаза на предельном цикле определяется исходной флуктуацией и играет такую же роль, что и направление намагничивания. Если система конечна, то флуктуации постепенно приведут к возмущению вращения системы по предельному циклу. Если, однако, система бесконечна, в ней возникает временной дальний порядок, очень сходный с дальним пространственным упорядочением ферромагнитных систем. Таким образом, мы видим, что возникновение периодических реакций представляет собой процесс, ведущий к резкому нарушению симметрии времени, точно так же, как возникновение ферромагнитных структур

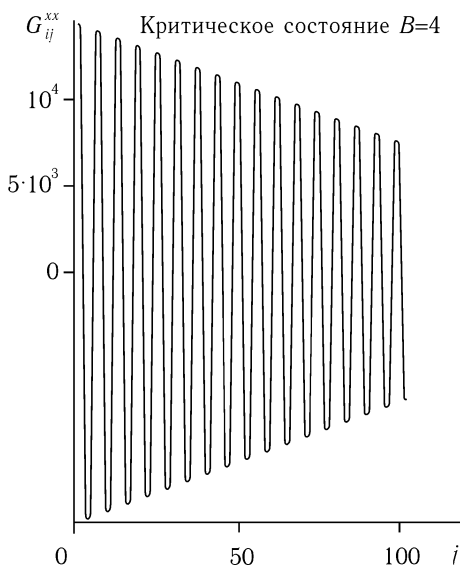


Рис. 7. Критическое поведение функции пространственной корреляции G_{ij}^{xx} для тех же величин параметров, которые показаны на рис. 5.

Функция корреляции с изменением расстояния u затухает по линейному закону и испытывает колебания с тем же периодом, с каким изменяются концентрации реагирующих веществ системы.

представляет собой процесс, ведущий к резкому нарушению симметрии пространства.

Динамическая интерпретация функции Ляпунова

Теперь я перейду к более детальному рассмотрению динамического смысла энтропии и более точному определению функции Ляпунова, которую я использовал выше.

Разрешите начать с максимально сжатого изложения сущности подхода к этой проблеме, разработанного еще Больцманом. Даже сегодня работа, выполненная в этой области Больцманом, остается основополагающей. Хорошо известно, что существенным элементом, определившим возможность доказательства Больцманом $\mathcal{H}$ -теоремы, явилась замена им точных уравнений динамики (как они выражены уравнением Лиувилля, к которому я вернусь ниже) кинетическим уравнением, выражающим зависимость функции распределения f скоростей молекул

от эффективного телесного угла их столкновений, поперечного сечения, скорости и времени:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} = \int d\omega dv_1 \sigma [f' f'_1 - f f_1], \quad (29)$$

где $d\omega$ — эффективный телесный угол столкновения молекул, σ — поперечное сечение, а v — скорость молекул.

Допустив, что это уравнение справедливо, легко показать, что бальцмановская $\mathcal{H}$ -функция

$$\mathcal{H} = \int dv f \log f \quad (30)$$

удовлетворяет неравенству

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} \leq 0 \quad (31)$$

и, следовательно, играет роль функции Ляпунова.

Хотя прогресс, достигнутый благодаря использованию предложенного Больцманом подхода, поразителен, остается немало и нерешенных вопросов [13]. Во-первых, мы сталкиваемся с чисто практически трудностями, возникающими, например, при желании использовать выведенные Больцманом уравнения для решения более общих задач (например, возникающих при изучении поведения газов большой плотности). За последние несколько лет кинетическая теория достигла выдающихся успехов. Тем не менее если мы внимательно проанализируем публикации, посвященные современной кинетической теории газов или статистической механике неравновесных систем, то не найдем в них ничего, что было бы похоже на $\mathcal{H}$ -теорему Больцмана, хотя эта теорема остается справедливой для более общих случаев. Результат, полученный Больцманом, остался изолированным, что противоречит той общности, которую мы приписываем второму закону термодинамики.

Кроме того, мы встречаемся и с теоретическими затруднениями. Наиболее серьезным из них, по-видимому, является парадокс об обратимости, сформулированный Лoшмидтом. Сущность этого парадокса сводится к следующему: при обращении скоростей молекул система должна вернуться в исходное состояние. Ясно, что во время возвращения ее к начальному состоянию $\mathcal{H}$ -теорема Больцмана (уравнение (31))

нарушается. Поведение такой системы становится «антитермодинамическим». В справедливости этого утверждения можно убедиться, прибегнув к численному моделированию.

Физическая причина нарушения справедливости $\mathcal{H}$ -теоремы Больцмана в отношении такой системы состоит в том, что обращение скоростей молекул гипотетической системы приводит к появлению в системе дальних корреляций. Можно, конечно, возразить, что такие корреляции являются исключением и поэтому ими можно пренебречь. Однако, как найти критерий, позволяющий отличить аномальные корреляции от нормальных, особенно при рассмотрении систем, плотность которых велика?

Ситуация становится еще хуже, когда вместо распределения скоростей молекул мы рассматриваем ансамбль Гиббса, соответствующий фазе плотности ρ . Эволюция этого ансамбля во времени подчиняется уравнению Лиувилля

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = L\rho, \quad (32)$$

где $L\rho$ — скобки Пуассона классической динамики или коммутатор $[H, \rho]$ квантовой механики (H — гамильтониан).

Рассмотрев положительные выпуклые функционалы, такие, как

$$\Omega = \int \rho^2 d\rho dq > 0, \quad (33)$$

где q — координата, ρ — момент, сопряженный с q , или уравнение квантовой механики

$$\Omega = \text{tr } \rho^+ \rho > 0, \quad (34)$$

легко показать, что из уравнения Лиувилля (32) следует, что

$$\frac{d\Omega}{dt} = 0. \quad (35)$$

Поэтому Ω в том виде, как эта величина определена уравнениями (33) и (34), не является функцией Ляпунова. Это означает, что, исходя из законов классической или квантовой механики, функционал Ляпунова, который играл бы роль энтропии, по-видимому, вывести нельзя. По этой причине часто утверждают, что понятие необратимости можно

ввести в динамику только в том случае, если в дополнение к известным законам динамики допустить справедливость приближения о «грубом зернении системы» [19]. Мне всегда было трудно согласиться со справедливостью этого заключения, в особенности вследствие конструктивной роли, играемой необратимыми процессами. Могут ли диссипативные структуры быть результатом ошибок?

Я полагаю, что, получив ответ на вопрос, почему, исходя из кинетического уравнения Больцмана, можно вывести $\mathcal{H}$ -теорему, а исходя из уравнения Лиувилля, — нет, мы сумеем понять, в каком направлении следует вести работу, чтобы разрешить этот парадокс.

Очевидно, что уравнение Лиувилля (32) Lt -инвариантно. Действительно, если знак оператора Лиувилля L изменить на обратный (в классической механике это можно сделать путем инверсии скорости), а также изменить на обратный знак t , то уравнение Лиувилля не изменится. С другой стороны, легко можно показать [18], что слагаемое в уравнении Больцмана, учитывающее столкновения (правая часть в (29)), нарушает Lt -симметрию, так как оно четно по L . Поэтому ранее поставленный вопрос имеет смысл перефразировать следующим образом: как можно нарушить Lt -симметрию, свойственную явлениям, служащим объектом изучения классической или квантовой механики? Наша точка зрения на этот вопрос состоит в том, что динамическое и термодинамическое описания систем в определенном смысле являются «эквивалентными» описаниями эволюции системы, связанными друг с другом неунитарным преобразованием. Разрешите мне вкратце показать, как мы можем приступить к решению этой задачи. Метод, которым я буду пользоваться, был разработан в тесном сотрудничестве с моими коллегами, работающими в Брюсселе и Остине [20–22].

Теория неунитарных преобразований

Поскольку было доказано, что уравнение (34) не адекватно сформулированной задаче, исходным пунктом нашей работы явилась функция Ляпунова в виде

$$\Omega = \text{tr } \rho^+ M \rho \geq 0 \quad (36)$$

(где M — положительный оператор), с невозрастающей производной по времени

$$\frac{d\Omega}{dt} \leq 0. \quad (37)$$

Конечно, это условие не всегда выполнимо. Для простых динамических систем, движущихся согласно периодическому закону, ни при их классическом, ни при квантовом рассмотрении функция Ляпунова существовать не может, ибо такие системы через некоторое время возвращаются в исходное состояние. Возможность существования оператора M определяется типом спектра оператора Лиувилля. В рамках классической эргодической теории этот вопрос недавно изучил Мисра [23]. Я постараюсь рассмотреть здесь некоторые следствия возможности существования оператора M уравнения (36), который можно рассматривать как энтропию систем, анализируемых на микроскопическом уровне. Поскольку M — величина положительная, то согласно общей теореме ее можно представить в виде произведения оператора, скажем, Λ^{-1} и сопряженного эрмитова оператора $(\Lambda^{-1})^+$ (эта операция означает извлечение из положительного оператора квадратного корня):

$$M = (\Lambda^{-1})^+ \Lambda^{-1}. \quad (38)$$

Подставляя уравнение (38) в уравнение (36), получаем

$$\Omega = \text{tr } \tilde{\rho}^+ \tilde{\rho}, \quad (39)$$

где

$$\tilde{\rho} = \Lambda^{-1} \rho. \quad (40)$$

Этот результат весьма интересен, ибо уравнение (39) представляет собой уравнение именно того типа, которое мы хотели бы получить. Однако мы видим, что это уравнение существует лишь в форме, связанной с предшествующим уравнением преобразованием (40).

Прежде всего запишем новые уравнения движения. Принимая во внимание уравнение (40), получаем

$$i \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = \Phi \tilde{\rho}, \quad (41)$$

где

$$\Phi = \Lambda^{-1} L \Lambda. \quad (42)$$

Теперь используем решение уравнений движения (уравнение (32)). Заменяем уравнения (36) и (37) более явными неравенствами

$$\Omega(t) = \text{tr } \rho^+(0) e^{iLt} M e^{iLt} \rho(0) \leq 0, \quad (43)$$

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\text{tr } \rho^+(0) e^{iLt} i(ML - LM) e^{iLt} \rho(0) \leq 0. \quad (44)$$

Поэтому «микроскопический оператор энтропии» M может не коммутировать с оператором L . Коммутатор и представляет собой ту величину, которая может быть названа «микроскопическим производством энтропии».

Это, конечно, напоминает соотношение неопределенности Гейзенберга и принцип дополнительности Бора. Наиболее интересным результатом оказался тот факт, что здесь мы также обнаружили некоммутативность, но в данном случае между динамикой в том виде, как она выражается оператором L , и «термодинамикой» в том виде, как она выражается оператором M . Следовательно, в данном случае мы имеем дело с новым и в высшей степени интересным типом комплементарности между динамикой, требующей знания траекторий или волновых функций, и термодинамикой, требующей существования энтропии.

Преобразуя уравнение (44) в новую форму, получаем для производства энтропии следующее выражение:

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega}{dt} &= -\operatorname{tr} \tilde{\rho}^+(0) e^{i\Phi^+ t} i(\Phi - \Phi^+), \\ e^{-i\Phi t} \tilde{\rho}(0) &\leq 0. \end{aligned} \quad (45)$$

Отсюда следует, что разность между Φ и сопряженным эрмитовым оператором Φ^+ не обязательно равна нулю:

$$i(\Phi - \Phi^+) \geq 0. \quad (46)$$

Таким образом, мы приходим к важному выводу: новый оператор движения, появляющийся в преобразованном уравнении Лиувилля (уравнение (41)), более не может быть эрмитовым оператором, в отличие от оператора L уравнения Лиувилля. Это значит, что мы должны оставить обычный класс унитарных (или антиунитарных) преобразований и расширить область используемых симметрий квантовомеханических операторов. К счастью, установить класс преобразований, которые мы теперь рассмотрим, не составляет особого труда. Средние величины можно рассчитать как при прежнем, так и при новом способе задания функций. Результаты должны быть получены одни и те же. Иными словами, требуется, чтобы

$$\langle A \rangle = \operatorname{tr} A^+ \rho = \operatorname{tr} \tilde{A} + \tilde{\rho}. \quad (47)$$

Более того, нас интересуют преобразования, явно зависящие от оператора Лиувилля. Это и есть физическое обоснование теории. Мы ви-

дели, что в уравнениях типа уравнений Больцмана Lt -симметрия нарушается. Мы хотим при помощи используемого нами преобразования получить именно эту новую симметрию (20). Это можно сделать, лишь рассмотрев L -зависимые преобразования $\Lambda(L)$. Наконец, используя тот факт, что плотность ρ и наблюдаемые величины описываются одними и теми же уравнениями движения, но L заменяется на $-L$, получаем следующее основное условие:

$$\Lambda^{-1}(L) = \Lambda^{+}(-L), \quad (48)$$

в данном случае заменяющее обычное условие унитарности, налагаемое на квантовомеханические преобразования.

Нет ничего удивительного в том, что мы действительно нашли закон неунитарного преобразования. Унитарные преобразования — это не более чем многократные подобные изменения координат системы, не изменяющие физической сущности проблемы. Какова бы ни была система координат, в которой система рассматривается, физическая сущность системы остается неизменной. В данном случае, однако, мы имеем дело с проблемой совершенно иного характера. Наша цель состоит в том, чтобы найти способ, позволяющий перейти от описания системы на языке динамики к ее описанию на языке термодинамики. Именно в этом и состоит причина того, что нам потребовалось ввести резкие изменения в способы задания функций, что нашло выражение в использовании нового закона преобразования (уравнение (48)). Я назвал этот тип преобразования функций «звездноунитарным» и предложил обозначить его следующим образом:

$$\Lambda^{*}(L) = \Lambda^{+}(-L). \quad (49)$$

Я буду называть Λ^{*} «звездно-эрмитовым» оператором, связанным с оператором L (знак звездочки всегда означает инверсию $L \rightarrow -L$). Из уравнения (48) следует, что для звездно-унитарного преобразования обратное преобразование равно сопряженному с ним звездному эрмитову оператору.

Рассмотрим теперь уравнение (42). Используя тот факт, что оператор L , так же как операторы уравнений (48) и (49), являются эрмитовыми операторами, получаем

$$\Phi^{*} = \Phi^{+}(-L) = -\Phi(L), \quad (50)$$

или

$$\langle i\Phi \rangle^{*} = i\Phi. \quad (51)$$

Наиболее интересным из полученных выше результатов является тот факт, что оператор уравнения движения оказался звездным эрмитовым оператором. Звездным эрмитовым оператором может быть либо оператор, четный относительно L -инверсии (это означает, что когда L заменяют на $-L$, знак оператора не изменяется), либо антиэрмитовый и нечетный (нечетность означает, что при замене L на $-L$ знак изменяется). Поэтому выражение для обобщенного звездного эрмитова оператора имеет следующий вид:

$$i\Phi = (i\Phi^e) + (i\Phi^0). \quad (52)$$

В этом уравнении верхние индексы e и 0 относятся соответственно к четной и нечетной частям нового оператора временной эволюции Φ .

Условие диссипативности (уравнение (46)), означающее существование функции Ляпунова Ω , теперь приобретает следующий вид:

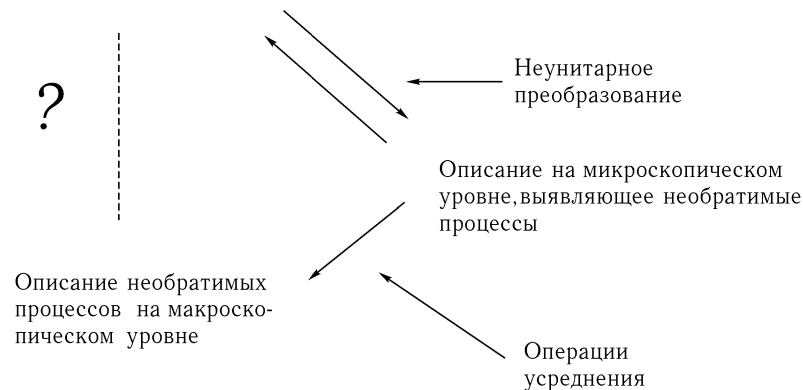
$$i\Phi^e > 0. \quad (53)$$

Это четная часть уравнения, отвечающая «производству энтропии». Подведем итоги. Мы получили новую форму уравнения для систем, рассматриваемых на микроскопическом уровне (подобного уравнению Лиувилля классической или квантовой механики), имеющего в явной форме член, который можно рассматривать как функцию Ляпунова. Иными словами, уравнение

$$i\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = (\Phi^0 + \Phi^e)\rho \quad (54)$$

содержит обратимую часть Φ^0 и необратимую часть Φ^e . Симметрия этого нового уравнения точно такая же, как и феноменологического кинетического уравнения Больцмана, поскольку член этого уравнения, характеризующий поток, относительно L -инверсии нечетен, а член, характеризующий столкновения, — четен. Термодинамическое различие между обратимыми и необратимыми процессами, описываемое на микроскопическом уровне, при помощи этого уравнения можно описать на микроскопическом уровне. Отсюда следует, что полученное нами уравнение можно рассматривать как до сих пор отсутствовавшее звено, связывающее динамику обратимых процессов, рассматриваемых на микроскопическом уровне, с термодинамикой необратимых процессов, рассматриваемых на макроскопическом уровне. Сказанное выше можно изобразить графически в виде следующей схемы:

Описание обратимых процессов
на микроскопическом уровне



Чтобы при помощи преобразования Λ получить функцию Ляпунова (уравнение (36)), необходимо тщательно исследовать сингулярности резольвенты, соответствующей оператору Лиувилля (21). Можно показать, как это недавно сделали Теодосопулу и др. [24], что при небольших отклонениях от термодинамического равновесия функционал Ляпунова Ω (уравнение (36)) сводится к макроскопической величине $\delta^2 S$ (уравнение (9)). Кроме того, при этом во времени эволюционируют только величины, удовлетворяющие закону сохранения. Это означает, что нам удалось в самой общей форме, по крайней мере для онзагеровской области, установить взаимосвязь между термодинамикой необратимых процессов и статистической механикой. Следует подчеркнуть, что, по существу, это означает дальнейшее расширение применимости результатов, давно полученных в рамках теории Больцмана, справедливой для разреженных газов (25).

Заключительные замечания

Введение термодинамической необратимости с помощью теории неунитарных преобразований ведет к глубокому изменению структуры динамики. Мы перешли от групп к полугруппам, от траекторий к процессам. Следует, однако, подчеркнуть, что эти изменения соответствуют некоторым глобальным изменениям, происшедшим в нашем понимании физического мира в течение XX века.

Одно из наиболее важных положений теории относительности Эйнштейна утверждает, что проблемы, касающиеся пространства и времени, нельзя обсуждать в отрыве от проблем, касающихся скорости света, ибо скорость передачи сигналов ограничена скоростью света. Аналогично, исключение «ненаблюдаемых» играет важную роль в основном подходе к квантовой теории, разработанном Гейзенбергом.

Эйнштейн и Бор часто подчеркивали, что между теорией относительности и термодинамикой имеется аналогия. Действительно, мы не можем распространять сигналы с произвольной скоростью, и мы не можем построить вечный двигатель, запрещенный вторым законом термодинамики.

При описании системы на микроскопическом уровне этот запрет означает, что величины, хорошо определяемые с точки зрения механики, не могут быть наблюдаемыми, если система удовлетворяет второму закону термодинамики. Например, траектория системы, рассматриваемой как единое целое, не может быть наблюдаемой. В самом деле, из утверждения, что такую траекторию можно наблюдать, следует, что в каждый данный момент времени мы могли бы различать две траектории, а это означает, что концепция теплового равновесия теряет свой смысл. Следовательно, динамика и термодинамика ограничивают область применения друг друга.

Интересно, что имеются и иные причины, которые в данное время, по-видимому, наводят на мысль, что связь между динамическим взаимодействием и необратимостью может играть более глубокую роль, чем это мы могли себе представить до сих пор. Согласно классической теории интегрируемых систем, сыгравшей столь важную роль в разработке квантовой механики, все взаимодействия могут быть исключены при помощи соответствующего канонического преобразования. Возникает, однако, вопрос, действительно ли подобная система является истинным прототипом подлежащих рассмотрению динамических систем, в особенности в тех случаях, когда предмет исследования — системы, содержащие взаимодействующие друг с другом элементарные частицы? Не должны ли мы попытаться посмотреть, что получится, если мы сначала прибегнем к неканоническому ее описанию, позволяющему на микроскопическом уровне по отдельности рассмотреть идущие в системе обратимые процессы, и лишь затем исключить обратимую часть, с тем чтобы получить описание хорошо определенных, но все еще взаимодействующих друг с другом элементов системы?

Можно надеяться, что ответы на эти вопросы, вероятно, будут получены в ближайшие годы. Тем не менее уровень развития теории, достигнутый уже сейчас, позволяет нам выделить различные уровни времени: время, выражаемое понятием классической или квантовой механики, время, связанное с необратимостью процесса через функцию Ляпунова, и время, характеризующее «историю» системы через бифуркации. Я полагаю, что на основе проведенного выше выделения различных концепций времени можно достичь лучшей интеграции теоретической физики и химии с другими науками о природе, чем это имеет место сегодня.

Литература

- [1] Plank M. Vorlesungen über Thermodynamik. — Lpz.: Teubner, 1930.
- [2] Prigogine I. Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles: Thesis. — University of Brussels, 1945.
- [3] Glandsdorff P., Prigogine I. Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations. — N.Y.: Wiley-Interscience, 1971. — (Перевод: Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973)¹.
- [4] De Groot S. R., Mazur P. Non-equilibrium Thermodynamics. — Amsterdam: North-Holland, 1969. — При упоминании теории необратимых линейных процессов обычно ссылаются на эту книгу.
- [5] Onsager L. — Phys. Rev., **1931**, v. 37, p. 405.
- [6] Prigogine I. — Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg., **1945**, t. 31, p. 600.
- [7] Defay R., Prigogine I., Sanfeld A. J. Colloid Interface Sci., **1977**, v. 58, p. 598.
- [8] Nicolis G., Prigogine I. Self-Organization in Non-equilibrium Systems. N.Y.: Wiley-Interscience, 1977. — Ch. 7. — (Перевод: Николис Г., Пригожин И. Саморегуляция в неравновесных системах. — М.: Мир, 1969).
- [9] Turing A. M. — Phil. Trans. Roy. Soc. Ser. B, **1952**, v. 237, p. 37.
- [10] Thom R. Stabilité Structurale et Morphogenèse. — N.Y.: Benjamin, 1972.
- [11] Barucha-Reid A. T. Elements of the theory of Markov Processes and their applications. — N.Y.: McGraw-Hill, 1960. — При упоминании теории Маркова обычно ссылаются на эту книгу.
- [12] Nicolis G., Babloyantz A. — J. Chem. Phys., **1969**, v. 51, p. 2632.

¹Указание переводов добавлено переводчиком.

- [13] Nicolis G., Prigogine I. — Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **1971**, v. 68, p. 2102.
- [14] Malek-Mansour M., Nicolis G. — J. Stat. Phys., **1975**, v. 13, p. 197.
- [15] Schlögl F. — Zs. Phys., **1971**, Bd. 248, S. 446; **1972**, Bd. 253, p. 147.
- [16] Nicolis G., Turner J. W. — Physica. Ser. A, 1977, v. 89, p. 326.
- [17] Lermarchand H., Nicolis G. — Ibid., **1976**, v. 82, p. 521.
- [18] Prigogine I. — In: The Boltzmann Equation / Ed. E.G.D. Cohen, W. Thirring. — N.Y.: Springer-Verlag, 1973. — P. 401.
- [19] Изящное изложение данной точки зрения содержится в статье: Uhlenbeck G. E. — In: The Physicist's Conception of Nature/Ed. J. Mehra. Dordrecht, Holland, Reidel, 1973. — P. 501.
- [20] Prigogine I., George C., Henin F., Rosenfeld L. — Chem. Scripta, 1973, v. 4, p. 5.
- [21] Grecos A., Guo T., Guo W. — Physica. Ser. A, **1975**, v. 80, p. 421.
- [22] Prigogine I., Mayné F., George C., de Haan M. — Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **1977**, v. 74, p. 4152.
- [23] Misra B. — Ibid., 1978, v. 75, p. 1629.
- [24] Theodosopulu M., Grecos A., Prigogine I. — Physica.
- [25] Prigogine I. — Physica, **1949**, v. 14, p. 172; v. 15, p. 272.
- [26] Результаты исследований, изложенные в данной лекции, были получены в тесном сотрудничестве с моими коллегами, работающими в Брюсселе и Остине. Поблагодарить каждого из них лично, к сожалению, невозможно. Я хочу, однако, выразить искреннюю признательность проф. Г. Николису и проф. Дж. Мехре за помощь, оказанную ими при подготовке заключительной редакции текста данной лекции.

Предметный указатель

- Абсолютная температура *см.* Температура абсолютная
- Активности коэффициент 40
- Биологические системы 43, 45, 104–105, 116
- Вероятность флуктуаций *см.* Флуктуаций вероятность
- Взаимодействие необратимых процессов 43–45, 62, 70–71, 79
— стационарное 102, 104
- Взаимодействия коэффициенты 62, 102
- Внутренние параметры 24
— степени свободы 53
- Волновое уравнение 32
- Вольтерра проблема 116–117
- Времени масштабы 117–118
- Второй принцип (закон) термодинамики 33–35, 51, 55–56
- Гелий жидкий 82, 83
- Гельмгольца свободная энергия *см.* Изохорно-изотермический потенциал
- Гиббса свободная энергия *см.* Изобарно-изотермический потенциал
— уравнение 39, 45, 48, 51–53, 107–108, 111
- Де Донде неравенство 41–42
- Действующих масс закон 44
- Диполи 55–56
- Диффузии коэффициент 87–88
- Диффузионный поток 51
- Диффузия 51–53, 62, 86–88
- Ежесекундный прирост энтропии *см.* Энтропии прирост
- Закрытые системы 21, 35, 96, 99
- Идеальные газы 40, 86, 88
— растворы 40, 88
— системы 40, 43
- Изобарно-изотермический потенциал 39, 43–44
- Изолированные системы 21, 34, 98, 101
- Изохорно-изотермический потенциал 34, 39
- Интенсивные свойства (параметры, переменные) 21
- «Источник» 51
- Кинетические уравнения 74, 77, 78
- Кнудсена газ 83–84, 100
— эффект 82–83
- Конфигурационное пространство 53–55
- λ -точка 82
- Ле-Шателье принцип 98
- Магнитное поле 69

- Макромолекулы 53, 56
Максвелловское распределение 84
Масса молярная (масса одного моля) 22
Массы сохранение 22–25, 50, 54
Мембраны 82, 86
Механическое равновесие 52
Микроскопическая обратимость 63, 68
Молей число 22
Молярная доля 40
— масса 22
- Насыщения эффект 75
Нелинейные задачи 107–120
Необратимости критерий 34
Необратимые процессы 32–35, 51
Необратимых процессов сопряжение *см.* Взаимодействие необратимых процессов
Непрерывные системы 49–50, 70, 88–89
- Обмен веществ 45, 105
Обобщенные силы 47, 57
Обратимость микроскопическая 63, 68
Обратимые процессы 32–35, 51
Объем удельный (парциальный, молярный) 40
«Объема» поток 78
Онзагера соотношения взаимности 63–71, 79, 81, 82, 91, 103
Открытые системы 21, 24–25, 29–30, 35, 92, 97, 99–100, 102
- Парциальные скорости реакции 74–75
- Первый принцип (закон) термодинамики 26–31, 48, 83
Плотность 51
Подвижность 85, 87
Поляризация 48
Порядок — беспорядок 24
Последовательные (консекутивные) реакции 75, 92
Потенциал скоростей 111–114
— течения 79
— электрический 47–49, 105
— электрохимический 49
Потенциалы химические 39, 49, 73, 105
Поток вещества 50, 81, 84
— тепла 38, 51, 70, 72, 82, 83
Потоки обобщенные 57
Правила преобразования для скоростей реакции 59–61
— — для сродства 57–61
Правила преобразования для ежесекундного прироста энтропии 59–61
Прирост (приращение) энтропии *см.* Энтропии прирост (приращение)
- Работа 21, 27
Равновесие 38, 41–43
— механическое 52
— химическое 41–43
Равновесия константа 43, 73
Разбавленный раствор 40, 86, 88
Расслоения область 88
Реакции последовательные 75, 92
— скорости 23, 73–75, 90
Релаксации время 77
- Саксена соотношение 80

- Свободного пробега длина 73, 83, 86
- Силы 52
- обобщенные 47, 57
- Симметрии принцип Кюри 70
- Системы биологические 43, 45, 104–105, 116
- закрытые *см.* Закрытые системы
 - идеальные 40, 43, 88
 - изолированные 21, 34, 98, 101
 - непрерывные 49–50, 70
 - открытые *см.* Открытые системы
 - эквивалентные 57–61
- Скорости реакций парциальные необратимых процессов 57–58
- Скорость средняя массовая 51
- центра тяжести 52
- Сопряжение необратимых процессов *см.* Взаимодействие необратимых процессов
- Сопряженные реакции 43, 45
- Состояния с минимальным ежесекундным приростом энтропии 91–94
- устойчивые стационарные *см.* Стационарные состояния
- Сродство 40–44, 47, 57, 73–75, 94, 103
- электрохимическое 49, 78
- Стационарное взаимодействие 102, 105
- Стационарные состояния 76, 81, 84, 90–106, 114–119
- — равновесные 90
- Степени свободы 53
- Степень полноты реакции 22, 47, 64
- Стехиометрические коэффициенты 22–24
- уравнения 22–24
- Температура абсолютная 35
- эмпирическая 36
- Температурная шкала 36–37
- Тепловое равновесие 38
- Тепловой эффект (теплота) реакции 27, 44
- — сжатия 27
- Теплоемкость 27
- Теплопроводность 51
- Теплота 21, 26–31, 37
- переноса 82–86
- Термодинамическая неустойчивость 88
- Термодиффузия 43, 62–63, 101
- Термомеханический эффект 82–86
- Термомолекулярная разность давлений 80–81, 84–86, 90
- Термоосмос 82
- Ток переноса 79
- Уравнение волновое 32
- непрерывности 50, 54
- Устойчивые (стабильные) превращения 98
- состояния 98
- Фарадей 47
- Феноменологические коэффициенты 62–63, 70–71, 102, 107–108
- соотношения (уравнения, законы) 61–62, 72–77, 79, 81, 104, 107–108
- Фика закон 61
- Флуктуации 64–69, 96
- Флуктуаций вероятность 64

- Фонтанный эффект 82
Функция состояния 26
Фурье уравнение (закон) 32, 61, 72, 89, 107–108
- Химические потенциалы *см.* Потенциалы химические
Химическое равновесие *см.* Равновесие химическое
- Циклические процессы 114–117
- Шкала температур *см.* Температурная шкала
- Эйнштейна теория флуктуаций 65
— формула для подвижности и диффузии 87
- Эквивалентные системы 57–61
- Экстенсивные свойства (параметры, переменные) 21
- Электрический потенциал 47–49, 105
- Электрический ток 47–49, 78
- Электровалентность 47
- Электрокинетические явления 77–80
- Электроосмос 79
- Электроосмотическое давление 79
- Электрохимические реакции 47
- Электрохимический потенциал 49
- Электрохимическое равновесие 48–49
— сродство 49, 78
- Энергии поток 26–31, 46, 81, 83, 99
— сохранение 26–31, 48, 82–83
- Энтальпия 28–30, 40
— удельная (молярная) 29, 40
- Энтропии изменение во времени 100–101
— — возрастания во времени 95–98
— — вследствие флуктуаций 64–67
— поток 33–35, 45–47, 51, 98–100
— прирост (приращение) 33–35, 37–38, 40–54, 70–71, 76, 78, 81, 88–104, 108–111
- Энтропия 33–40, 104
— многокомпонентных систем 38
— однокомпонентных систем 35
— парциальная (удельная) 40
- Эргодическая теорема 68