

ЛИНЕЙНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

3.1. Потоки и силы

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

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

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

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

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

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

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

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

(3.2) можно записать в виде

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

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

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

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

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

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

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

Введем следующие обозначения:

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

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

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

Обсудим некоторые общие свойства феноменологических коэффициентов.

3.2. Соотношения взаимности Онзагера

Онзагер [132] доказал важную теорему:

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

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

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

$$W_i = L_{ij} T_j^{-1}; \quad (3.10)$$

в изотропной среде будет просто

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

Обычный коэффициент теплопроводности равен

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

и соответствующее выражение для закона Фурье имеет вид

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

Для анизотропной среды можно записать

$$W_i = -\lambda_{ij} T_j^{-1}. \quad (3.14)$$

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

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

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

3.3. Требование симметрии для налагающихся необратимых процессов

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

уравнению (2.21), источник энтропии такой системы имеет вид

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

а феноменологические соотношения (3.2) запишутся в форме

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.4. Неравновесные стационарные состояния и теорема о минимуме производства энтропии

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

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

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

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

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

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

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

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

В стационарном состоянии поток вещества исчезает:

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

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

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

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

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

Отсюда следует, что два условия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Для анизотропной среды уравнение теплопроводности (3.32) принимает вид

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

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

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

опять приводит к линейному уравнению [21]

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

Но такое преобразование ad hoc допустимо только для изотропной среды.

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

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

Для иллюстрации кратко рассмотрим случай химических реакций.

3.5. Химические реакции

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

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

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



соответствующее химическое сродство (2.18) равно

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

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

$$\mu_\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial n_\gamma} \right)_{p, T, (n_\gamma)}. \quad (3.38)$$

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

$$\mu_\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial m_\gamma} \right)_{p, T, (m_\gamma)} \quad (3.39)$$

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

$$m_\gamma = M_\gamma n_\gamma, \quad (3.40)$$

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

$$\mu_\gamma = \eta_\gamma(T) + RT \lg c_\gamma. \quad (3.41)$$

Вводя константу равновесия K с помощью уравнения [143]

$$RT \lg K(T) = - \sum_\gamma \nu_\gamma \eta_\gamma(T), \quad (3.42)$$

получим для сродства

$$A = - \sum_\gamma \nu_\gamma \eta_\gamma(T) - RT \sum_\gamma \nu_\gamma \lg c_\gamma = RT \lg \frac{K(T)}{c_{\text{I}_2}^{\nu_{\text{I}_2}} \dots c_{\text{HI}}^{\nu_{\text{HI}}}}. \quad (3.43)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

и формула (3.46) в первом приближении сводится к формуле

$$w = \frac{\vec{w}_e}{R} \frac{A}{T}, \quad (3.48)$$

где \vec{w}_e — значение парциальной скорости \vec{w} при равновесии:

$$\vec{w}_e = \overset{\leftarrow}{w}_e \quad \text{при} \quad A = 0.$$

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

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

где

$$L = \frac{\vec{w}_e}{R}; \quad X = \frac{A}{T}. \quad (3.50)$$

Величина L зависит только от парциальной скорости \vec{w}_e при равновесии.

Рассмотрим другой крайний случай, когда

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

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

$$\frac{c_{I_2} c_{H_2}}{c_{HI}^2} \rightarrow \infty, \quad \text{или} \quad c_{HI} \rightarrow 0, \quad (3.52)$$

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

$$w = \vec{w}, \quad (3.53)$$

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

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

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

3.6. Заключительные замечания

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

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

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

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

минимален в стационарном состоянии.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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