

Введение в термодинамику необратимых процессов (лекции о моделях)

Князева Анна Георгиевна – д.ф.-м.н., профессор

Введение

Предметом изучения данного курса являются *термодинамические теории и модели*, обладающие свойством непротиворечивости законам термодинамики и способные описывать различные необратимые процессы и поведение сложных сред

Подход к изучению поведения различных сред заключается в переходе от реальных сред к их идеализированному представлению и соответствующему символическому описанию. Под материальным телом, независимо от его агрегатного состояния, будем понимать систему материальных частиц, которая заключена в некоторой области пространства D , имеющей объем V и ограниченной поверхностью S .

Большинство реальных состояний различных веществ – твердого, жидкого, газообразного, сыпучего могут быть описаны в рамках моделей сплошных сред. Механика сплошных сред – фундамент развития различных наук, техники и технологии. На основных законах и моделях механики сплошных сред базируются большинство теорий, описывающих поведение реальных сред: теория упругости, теория пластичности, теория вязкоупругости, гидродинамика, газодинамика, динамика гетерогенных структур и др.

Слово «механика» происходит от греческого корня «механэ», переводящегося как «ухищрение».

Лекция 1

Феноменологический и статистический метод.

Определения (термодинамическая система, внешние и внутренние параметры, тело; функции состояния; однородное и неоднородное тело; равновесное и неравновесное состояние; процесс; время релаксации; системы открытые, изолированные и замкнутые).

Признаки ТС. Виды реакции среды на внешнее воздействие.

Некоторые формулировки законов термодинамики Энтропия. Уравнение Гиббса.

Приведенная теплота и приведенная работа.

Теория термодинамических потенциалов

Примеры необратимых процессов. Общие положения теории Онзагера.

Понятие о локальном равновесии. Условия применимости. Ограничения термодинамической теории и понятия сплошной среды. Примеры сплошных сред.

Существуют два основных методологических подхода к изучению поведения макроскопических систем – **феноменологический и статистический**.

В **статистическом методе** применяется вероятностный подход к изучаемым явлениям и вводятся средние характеристики по большому ансамблю частиц. Основную задачу статистической физики можно сформулировать следующим образом: зная законы поведения и взаимодействия частиц, из которых построена система, установить законы поведения макроскопического количества вещества. Однако при сложном строении молекул использование статистических методов затруднено, так как недостаток информации не позволяет сформулировать гипотезу о взаимодействии молекул, а получаемые уравнения чрезмерно сложны.

Классический феноменологический метод не использует никаких модельных представлений об атомно-молекулярной структуре вещества. Задачей феноменологического метода является установление связей между непосредственно наблюдаемыми (измеряемыми в макроскопических опытах) величинами, такими как давление, объем, температура, концентрация раствора, напряженность электрического или магнитного поля и др. В основу феноменологического подхода положены понятие материального континуума и соответствующая этому понятию гипотеза сплошности. Под частицей, составляющей материальный континуум, понимается часть тела, малая по отношению к геометрическим размерам тела, но большая по сравнению с размерами молекул. Таким образом, в рамках феноменологического подхода имеет место абстрагирование от реального атомно-молекулярного строения тел и переход к идеализированному представлению вещества в виде материального континуума.

Термодинамика

Механика сплошной среды

Теория упругости	Используется сводка законов термодинамики и термодинамических ограничений
Газовая динамика	
Гидромеханика	
Макрокинетика	Химическая термодинамика

Термодинамика + МСС = термомеханика

Важнейшей целью механики сплошной среды (МСС) является **установление общих свойств и законов движения деформируемых тел**. С точки зрения физики в основе МСС лежат методы теории поля. С математической точки зрения в ее основе лежит теория дифференциальных уравнений в частных производных и родственные ей методы математической физики.

Важнейшая задача термодинамики необратимых процессов (ТНП): установление наиболее общих законов развития природы и взаимосвязей между разными явлениями. ТНП является развитием классической термодинамики применительно к различным областям развития физики, химии, биологии и техники. В настоящее время существует множество различных термодинамических теорий, в основе которых лежат разные системы постулатов.

6. Величины, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в данный момент, называются **функциями состояния**. **Термодинамическими переменными** называются величины, количественно выражающие термодинамические свойства системы. Переменные, значения которых фиксированы при рассмотрении конкретной задачи, называются **термодинамическими параметрами**. **Набор термодинамических переменных состояния определяется не только физической природой изучаемой системы и ее преобразованиями, но также схемой, принятой для ее описания**, т.е. в некотором смысле является субъективным.

7. Если все признаки, характеризующие изучаемое тело, одинаковы во всех его частях, то говорят, что **тело – однородно**. Если тело представляет собой смесь веществ, то говорят, что оно химически неоднородно. О химически однородном теле (материале) говорят лишь тогда, если все вещества в разных частях тела присутствуют в равных пропорциях.

8. Состояние системы называется **стационарным (установившимся)**, если параметры системы с течением времени не изменяются. Если свойства системы постоянны в каждой точке (не зависят от координаты, но зависят от времени), то состояние такой системы называется однородным. Если, в системе не только все параметры не изменяются во времени, но и нет никаких стационарных потоков за счет действия каких-либо внешних источников, то такое состояние системы называется **равновесным**.

1. Определения

1. Всякий материальный объект, всякое тело, состоящее из большого числа частиц, называется **термодинамической системой**. Область термодинамики ограничена размерами тел
2. **Тело** – вещество, взятое в определенном объеме и характеризующееся физическими признаками, которые могут быть измерены (масса, объем, давление, температура). Классическая термодинамика рассматривает такие тела как целое.
3. Макроскопические признаки, характеризующие макроскопическую систему и ее отношение к окружающим телам, называются **макроскопическими параметрами**. Совокупность независимых макроскопических параметров определяет **состояние системы**
4. Различают **параметры внешние и внутренние**. Первые – определяются положением тел, не входящих в изучаемую систему; вторые – определяются совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц.
5. Набор параметров состояния и их число различны для разных моделей сплошных сред. Фиксирование системы параметров является первоначальным этапом в построении любой модели реальной среды. Если при одних и тех же параметрах две системы (или два состояния) чем-то отличаются, то выбранный набор параметров – неполон!

9. Если некоторые параметры системы меняются со временем, то говорят, что в такой системе **происходит процесс**. Процесс перехода из неравновесного состояния в равновесное называется **релаксацией**. Промежуток времени, в течение которого система возвращается в состояние равновесия, называется **временем релаксации**. Процесс, включающий в себя только равновесные состояния, называется равновесным. Иначе, **равновесным (квазистатическим) называется процесс**, протекающий бесконечно медленно по сравнению со временем релаксации системы к термодинамическому равновесию. Стационарный процесс может быть неравновесным.

10. Различают **изолированные системы**, которые не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни массой; **закрытые** (или замкнутые) термодинамические системы, которые обмениваются с окружающей средой энергией, но не массой, и **открытые** термодинамические системы, обменивающиеся со средой и энергией, и массой. Классическая термодинамика, изучающая равновесные (обратимые) процессы, для необратимых процессов устанавливает лишь неравенства, которые указывают возможные направления этих процессов. В термодинамике необратимых процессов (ТНП) системы, в которых такие процессы протекают, рассматриваются как **непрерывные среды**, а их параметры состояния – как непрерывные функции координат и времени.

2. Термодинамическая система

Чтобы систему можно было назвать термодинамической, она должна обладать **определенными признаками**

1. Это **система большого числа частиц**. Число Авогадро

$$N_0 = 6,022045 \dots 10^{23}$$

2. Существует **состояния равновесия** – состояние, которого она достигает при неизменности внешних условий. Это состояние обладает важными свойствами: А) подвижное состояние; В) система в равновесии обладает свойством транзитивности – существует связь параметров состояния температурой.

Понятие температуры в термодинамике, вообще говоря, постулируется.

3. По отношению к термодинамической системе имеет место термодинамический **принцип аддитивности**. Все величины, описывающие свойства термодинамических систем, можно отнести к одному из двух типов: аддитивные (например, число частиц, объем) и неаддитивные (температура, давление и все удельные величины).

4. По отношению к термодинамической системе **справедливы I, II и III начала термодинамики**. По традиции их считают основными аксиомами термодинамики. Принятие их приводит к формулировке макроскопического аппарата термодинамики.

Примеры элементарных работ ТС

Работа расширения: $\delta W = pdV$; $B = p$; $Z = V$

Работа сил поверхностного натяжения $\delta W = -\sigma d\Sigma$ σ – поверхностное натяжение

Элементарная работа электрического поля (для диэлектрика) $\delta W = -\frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D}$ \mathbf{D} – вектор электрической индукции

Работа поляризации диэлектрика (без работы возбуждения поля в вакууме) $\delta W_p = \delta W - d\left(-\frac{\mathbf{E}^2}{8\pi}\right) = -\mathbf{E} d\mathbf{P}$
 \mathbf{P} – вектор поляризации

Элементарная работа при изменении напряженности магнитного поля $\delta W = -\frac{1}{4\pi} \mathbf{H} d\mathbf{B}$

Работа намагничивания (без работы по намагничиванию вакуума) $\delta W_j = \delta W - d\left(-\frac{\mathbf{H}^2}{8\pi}\right) = -\mathbf{H} d\mathbf{J}$

Элементарная работа деформации единицы объема твердого тела $\delta W = -\sum_{i,j}^3 \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}$

3. Реакция среды на внешнее воздействие

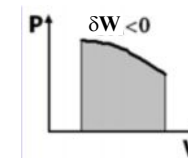
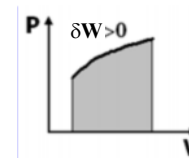
В классической термодинамике реакции системы на внешнее воздействие разбивают на две группы.

Первая – это реакция системы по отношению к изменению ее «механических параметров», с которыми связывают понятие **работы термодинамической системы**

элементарная работа, выполняемая телом в процессе равновесного расширения $\delta W = pdV$ (1)

При неравновесном расширении $\delta W < pdV$ (2)

Работа термодинамической системы **в механическом понимании** – есть работа против внешних сил, поддерживающих определенные значения термодинамических параметров. Иначе, работа – это количество энергии, передаваемой системой окружающим ее телам при изменении ее макроскопических параметров $\{Z_i\}$



$$\delta W = B dZ = \sum_{(i)} B_i dZ_i \quad (3)$$

Работа положительна, если она совершается системой над внешними телами

Конкретизация системы по ее реакции на изменение внешних параметров Z сводится к заданию величин B как параметров термодинамического состояния

$$B_i = B_i(Z_1, Z_2, \dots, z_k, T, N) \quad (4)$$

Это есть **термическое уравнение состояния**

Количественную меру теплового воздействия связывают с понятием **количества тепла**

Тепло положительно, если энергия передается системе без изменения ее внешних параметров

Обычно нагревание и охлаждение связывают с изменением температуры и понятием **теплоемкости**

$$\delta Q = C dT$$

$$C_{Z,N} = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{Z,N} = C_{Z,N}(T, Z, N) = N c_{Z,N}(T, Z) \quad (5)$$

Это – так называемое **калорическое уравнение состояния**.

Ограничения классической теории:

1. объект исследования – только ТС
2. отказ от описания флуктуационных процессов
3. рассматриваются только бесконечно медленные процессы (время как параметр выпадает из теории). Это – не реальные процессы, а их специальные предельные случаи

4. Некоторые формулировки законов термодинамики

1. Первое начало. Тепло, подведенное к системе, тратится на изменение ее внутренней энергии и на совершение работы

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (6)$$

внутренняя энергия системы является однозначной функцией ее состояния

$$U = U(Z_1, Z_2, \dots)$$

тепло и работа есть функции не состояния, а процесса; изменение этих величин зависит от того, по какому пути осуществлялся переход системы из состояния 1 в состояние 2

2. Второе начало. Невозможен термодинамический процесс, имеющий единственным своим свойством превращение тепла в работу.

Фактически второе начало термодинамики для равновесных процессов постулирует существование *энтропии*

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_e}{T} \quad (7)$$

Величину $\delta Q/T$ называют приведенной теплотой

$\delta Q = TdS$ фактически подобно представлению работы в виде произведения обобщенной силы (T) и элементарного изменения внешнего параметра

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= dU + \delta W \\ \delta W_e &= B_e dZ_e; \quad \delta Q_e = T_e dS_e \end{aligned} \right\} \Rightarrow dU = TdS - BdZ \quad (\text{индексы опускаем})$$

или

$$dU = TdS - \sum_{(i)} B_i dZ_i \quad (9)$$

Если система может совершать только работу расширения:

$$dU = TdS - pdV \quad (10)$$

Это – уравнения Гиббса

В равновесной системе с переменным числом частиц

$$\delta W = - \sum_{k=1}^n g_k dC_k$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (11)$$

При добавлении вещества в систему работа совершается над системой

$\delta W/B$ - приведенная работа

$$\text{В равновесных условиях:} \quad \delta W_e = B_e dZ_e \quad \delta Q_e = TdS_e$$

$$\text{В неравновесных условиях} \quad \delta W = BdZ \quad \delta Q < TdS \quad \text{или} \quad dS > \frac{\delta Q}{T}$$

В равновесном процессе система проходит через ряд весьма близких друг к другу состояний. При этом система производит наибольшую работу, которую может произвести, т.е.

$$\delta W_e > \delta W \quad (\text{это теорема о максимальной работе})$$

В термодинамике доказывается теорема: когда все процессы, протекающие в адиабатически изолированной системе, равновесны, то энтропия такой системы остается неизменной; если хотя бы один из этих процессов – неравновесный, то энтропия системы возрастает.

$$\Delta S = S - S_e = \int \frac{\delta Q}{T} > 0 \quad (8)$$

«некомпенсированное преобразование» (Клаузиус)

Согласно формулировке второго начала, данной Клаузиусом, некомпенсированные преобразования могут быть только положительными, т.е. в неравновесных системах энтропия может только возрастать. Неравенство (8) есть *неравенство Клаузиуса*.

$$\text{В неравновесной системе} \quad dS > \frac{\delta Q}{T} \quad \text{и} \quad dU < TdS - \sum_{(i)} B_i dZ_i \quad (12)$$

Это – неравенство Гиббса

3. Третье начало термодинамики для нас имеет не столь принципиальное значение как первые два и может быть сформулировано так: «По мере приближения температуры к абсолютному нулю энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе (при 0 К) принимает одну и ту же для всех системы универсальную постоянную величину, которую можно принять равной нулю»

Аддитивность т.д. величин: $U = U_1 + U_2 + U_3 + \dots$ - если система состоит из нескольких подсистем

$$U = C_1 U_1 + C_2 U_2 + C_3 U_3 + \dots \quad \text{- для многокомпонентной системы}$$

В классическом виде термодинамика не позволяет описывать неравновесные процессы. Она только указывает направления их протекания..

Большим шагом в развитии термодинамической теории стала **теория потенциалов Гиббса и теория Онзагера**

5. Элементы ТНП и теория Онзагера

Примеры необратимых процессов

Существует большое количество феноменологических (т.е. основанных на опыте) законов, описывающих необратимые процессы в форме пропорциональностей

закон Фурье $q = -\lambda_T \nabla T$ (I)

закон Фика $\mathbf{J}_k = -D_k \nabla C_k$ (II)

закон Ома $\mathbf{J}_e = -\kappa_e \nabla \varphi$ (III)

закон Дарси $\mathbf{J}_f = -k_f \nabla p$ (IV)

закон Ньютона $\mathbf{F} = -\eta_f \nabla V$ (V)

$\nabla \dots = \text{grad} \dots$ –
производная по
направлению

Все эти процессы по своей природе являются необратимыми. Это означает, что они не могут самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях

Существуют перекрестные эффекты или эффекты наложения – следствие взаимодействия необратимых процессов разной физической природы

При наличии нескольких необратимых процессов имеем:

$$dS_{in} = \sum_{(k)} X_k dZ_k \geq 0 \quad (15, a)$$

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \frac{dS_k}{dt} = \sum_{(k)} \left(\frac{\partial S_{in}}{\partial Z_k} \right) \frac{dZ_k}{dt} = \sum_{(k)} X_k \mathbf{J}_k \geq 0, \quad X_k = \frac{\partial S_{in}}{\partial Z_k} \quad (15, б)$$

Неравенства (14) или (15) есть наиболее общая формулировка второго начала термодинамики. Эта формулировка применима не только ко всей системе в целом, но и к каждой отдельной подсистеме.

В состоянии равновесия энтропия максимальна и мы имеем

$$X_k = \frac{\partial S_{in}}{\partial Z_k} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 S_{in}}{\partial Z_k \partial Z_j} < 0 \quad (16)$$

(Условие экстремума (максимума) как в теории функции многих переменных – основной аппарат термодинамики; в том числе, уравнения Максвелла)

Потоки и силы

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad dS = \Delta S = S - S_e = \int \frac{\delta Q}{T} > 0$$

Производство энтропии в ТС: $dS = dS_{ex} + dS_{in}$ (13)

За счет обмена с ОС **Вследствие необратимых процессов внутри ТС**

В современной термодинамике необратимые процессы допускают описание на языке термодинамических сил и термодинамических потоков

В соответствии со вторым законом термодинамики: $dS_{in} = \left(\frac{\partial S_{in}}{\partial Z} \right) dZ = X dZ$ (14, a)

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \left(\frac{\partial S_{in}}{\partial Z} \right) \frac{dZ}{dt} = X \mathbf{J} \geq 0 \quad (14, б)$$

$X = \frac{\partial S_{in}}{\partial Z}$ – обобщенная термодинамическая сила

$\mathbf{J} = \frac{dZ}{dt}$ – обобщенный термодинамический поток

Термодинамические потоки возникают при отклонении системы от равновесия, т.е. в равновесии

$$\mathbf{J}_k = \frac{\partial Z_k}{\partial t} = 0 \quad (17)$$

В неравновесных условиях $\mathbf{J}_k = \mathbf{J}_k(X_j)$ (18)

Но и этого недостаточно для описания необратимых процессов и возникающих перекрестных эффектов или эффектов наложения. Для начала требуется выяснить, как связаны между собой термодинамические потоки и вызывающие их силы. Ответ на этот вопрос дает **теория Онзагера**

Онзагер предположил, что при малом отклонении системы от состояния равновесия достаточно предположить линейную связь между потоками и вызывающими их силами

$$\mathbf{J}_l = \sum_m L_{lm} X_m \quad (19)$$

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \sum_{l,m} L_{lm} X_l X_m \geq 0 \quad (20)$$

Фактически, (19) есть разложение (18) в ряд Тейлора в окрестности равновесных значений с точностью до слагаемых второго порядка малости:

$$\mathbf{J}_k = \mathbf{J}_{k0} + \sum_{(i)} \left(\frac{\partial \mathbf{J}_k}{\partial X_i} \right)_0 X_i + \frac{1}{2!} \sum_{l,j} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{J}_k}{\partial X_l \partial X_j} \right)_0 X_l X_j + \dots$$

Число независимых коэффициентов в (19) можно существенно уменьшить, если учесть соображения пространственной и временной симметрии

1. В области линейности необратимых процессов матрица коэффициентов - симметрична

$$L_{lm} = L_{ml}$$

2. Производство энтропии представляет собой положительно определенную квадратичную форму

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \sum_{l,m} L_{lm} X_l X_m \geq 0$$

Необходимым и достаточным условием положительной определенности квадратичной формы является положительность матрицы коэффициентов и ее главных миноров

3. Дальнейшее упрощение матрицы феноменологических коэффициентов достигается учетом симметрии среды. Имеет место **принцип Кюри**: линейными соотношениями (19) могут быть связаны только величины одинаковой тензорной размерности (через 1). Фактически это просто следует из **линейной алгебры**.

Например, скалярный процесс может вызываться скалярной T силой и силой тензорной природы ранга 2, 4 и т.д.

6. Теория термодинамических потенциалов

Большую роль в развитии термодинамики сыграла **теория термодинамических потенциалов Гиббса**. Согласно этой теории, все свойства равновесных термодинамических систем могут быть получены, если известен хотя бы один термодинамический потенциал.

Один из них – **внутренняя энергия** $U = U(S, V, C_k)$

Другой – **свободная энергия Гельмгольца**, - играет в термодинамике ту же роль, что и потенциальная энергия в механике.

$$(dF)_T = -\delta W$$

$$F = F(T, V, C_k) = U - TS \quad (22)$$

$$dU = TdS - PdV \quad (10) \quad \Rightarrow \quad dF = dU - TdS - SdT \quad (23)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (11)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (24)$$

Размерности некоторых термодинамических величин

Энергия	Дж	U	$\delta Q = dU + \delta W \quad (6)$
Работа	Н·м=Дж	W	
Тепло	Дж	Q	$dS = \frac{\delta Q}{T}$
Энтропия	Дж/К	S	
Давление	Н/м²		
Объем	м³		

В джоулях должна измеряться работа сил любой физической природы!

Поток × Обобщенная сила Дж/(К·с) Для необратимых процессов любой физической природы!

Дополнительно в качестве термодинамических потенциалов Гиббс ввел **энтальпию или тепловую функцию H и энергию Гиббса G**

$$H = H(S, P, C_k) = U + PV \quad (25)$$

$$(dH)_P = \delta Q \quad (26)$$

$$G = G(S, P, C_k) = F + PV \quad (27)$$

В условиях постоянства температуры и давления изменение энергии Гиббса может быть обусловлено изменением химической энергии

$$(dG)_{T,P} = -(\delta W)_{ch} = \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (28)$$

Энергия Гиббса термодинамической системы представляет собой сумму энергий Гиббса всех ее составляющих:

$$\text{Принцип аддитивности} \quad G = \sum_{k=1}^n g_k C_k \quad (29)$$

Из двух последних равенств непосредственно следует уравнение Гиббса-Дюгема :

$$\sum_{k=1}^n C_k dg_k = 0, \quad dP = 0, dT = 0 \quad (30)$$

Используя различные термодинамические потенциалы и выполняя **преобразования Лежандра**, основное уравнение термодинамики можем представить еще в двух формах.

$$\left. \begin{aligned} F &= F(T, V, C_k) = U - TS \\ H &= H(S, P, C_k) = U + PV \\ G &= G(S, P, C_k) = F + PV \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} G &= U - TS + PV \\ dG &= dU - TdS - SdT + PdV + VdP \end{aligned} \quad (31)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (11)$$



$$dG = -SdT + VdP + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (32)$$

Аналогично найдем:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (33)$$

Общая теория получает свое «завершение» после того, как вводится понятие о **локальном равновесии**.

объем, приходящийся на одну частицу $w_0 \ll r_0^3$ физически элементарный (бесконечно малый) объем

макроскопические параметры $Z_i(\mathbf{r})$

$$|\partial Z_i / \partial r| r_0 \ll Z_i$$

Объединяя эти два неравенства, найдем

$$w_0^{1/3} \ll r_0 \ll \left| \frac{1}{Z_i} \frac{\partial Z_i}{\partial r} \right|^{-1} \quad (34)$$

Возможность введения локально-равновесного распределения какой-либо величины обуславливается наличием существенно различных масштабов времени для различных процессов.

$$t_r \ll \Delta t \ll t_R \quad (35)$$

Первое неравенство обеспечивает исключение микроинформации (и допускает осреднение по мелкомасштабным флуктуациям); второе — сохраняет возможность описывать макроэволюцию дифференциальными уравнениями.

7. Понятие о локальном равновесии

В современной термодинамике среды рассматривают как **непрерывные**, а их параметры как полевые переменные, т.е. **непрерывные функции координат и времени**. Эволюция этих сред и протекание различных процессов описываются дифференциальными уравнениями в частных производных

$$T, P, V, S = T, P, V, S(t, \mathbf{r})$$

$$U, F, G, H = U, F, G, H(t, \mathbf{r})$$

Чтобы это стало возможным, применяют *следующий подход*

Термодинамическую систему представляют состоящей из элементарных объемов, которые все же на столько велики, что содержат очень большое число частиц, так что для каждого такого элементарного объема можно ввести термодинамические потенциалы и термодинамические параметры. Каждую такую выделенную область можно рассматривать как равновесную (или, точнее, как квазиравновесную) термодинамическую систему, для которой справедливы элементарные законы сохранения массы, импульса, энергии, заряда, баланса энтропии и феноменологические уравнения для рассматриваемых процессов.

В условиях, **когда допустимо представление о локальном равновесии**, т.е. справедливы оба неравенства, можно построить последовательную феноменологическую термодинамику необратимых процессов. Свойства неравновесной системы при этом определяются локальными термодинамическими потенциалами, которые зависят от координат и времени только через характеристические термодинамические параметры, и для которых справедливы все уравнения термодинамики. *Все локальные термодинамические потенциалы и энтропия являются теми же функциями локальных макроскопических параметров, что и для системы, равновесной в целом.*

Локальное изменение энтропии может быть определено с помощью плотности энтропии s , тогда

$$S = \int_V s \rho dV \quad (36)$$

$\rho = \rho(t, \mathbf{r})$ - плотность среды

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{dM}{dV} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta M}{\Delta V} \quad (37)$$

$$ds = ds_{in} + ds_{ex}, \quad ds_{in} \geq 0 \quad (38)$$

Локальное производство энтропии есть

$$\sigma_s = \frac{ds_{in}}{dt} \geq 0 \quad (39)$$

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \int_V \sigma_s \rho dV \geq 0 \quad (40)$$

В локально-равновесной термодинамике производство энтропии вычисляется явно.

Запишем уравнения первого закона термодинамики и основные формы уравнения Гиббса для локального объема.

$$\begin{aligned} \delta q &= du + \delta w \\ du &= Tds + \sum_{(i)} b_i dZ_i, \quad du = Tds - pd\gamma \\ g &= f + p\gamma, \quad f = u - Ts, \quad h = u + p\gamma \\ G &= \int_V g \rho dV, \quad U = \int_V u \rho dV, \quad H = \int_V h \rho dV, \quad F = \int_V f \rho dV, \end{aligned} \quad (41)$$

О непрерывности физических величин

В формулах, обобщающих экспериментально установленные законы, предполагается, что температура, концентрации компонентов, электрический потенциал, давление, скорость (компоненты вектора скорости) и т.д.— непрерывные функции координат. Но насколько понятие «непрерывности» применимо к реальным объектам? На самом деле понятие непрерывной величины любой природы есть в действительности абстракция. Наблюдаемые величины либо дискретны по своей сути, но приближенно представляются как непрерывные, если величина «кванта» исследуемой величины относительно мала, либо предположение о непрерывности данной величины является физической гипотезой, достаточной или полезной для решения тех или иных задач. Типичными примерами таких гипотез о непрерывности, не вызывающих сомнений в бытовом сознании (и как гипотез даже не воспринимающихся), являются представления о непрерывном пространстве (расстоянии) и времени — понятиях, которые одновременно относятся и к фундаментальным физическим понятиям.

Диаметр электрона 10^{-11} см

Можно ли ввести понятие меньшего расстояния? - вопрос открытый

Минимальный квант времени можно определить как время, за которое свет (имеющий максимальную известную в природе скорость $3 \cdot 10^{10}$ см/сек) проходит минимально известное в природе расстояние

$$10^{-11} / 3 \cdot 10^{10} \sim 3 \cdot 10^{-21}$$

Существуют ли меньшие промежутки времени, и имеют ли они смысл?

Квант (от лат. *quantum* — «сколько») — неделимая порция какой-либо величины в физике

8. Ограничения термодинамической теории

- 1) Системы, далекие от равновесия
- 2) Очень быстрые процессы, высокие градиенты, малые характерные времена
- 3) Структурно-неоднородные среды
- 4) Разреженные газы

$$Kn = \frac{\lambda}{L} = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi} \sigma^2 P L}$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К.}$$

где λ — средняя длина свободного пробега молекул в газе, L — характерный размер течения (например, длина обтекаемого тела, диаметр трубопровода, диаметр свободной струи), k_B — постоянная Больцмана, P — давление, T — температура, σ — поперечный размер частицы.

Названо в честь датского физика Мартина Кнудсена (1871—1949).

Численная величина Kn характеризует степень разреженности газового потока. Если $Kn \gg 1$ (теоретически при $\rightarrow \infty$), аэродинамические характеристики обтекаемых разреженным газом тел (или течение в вакуумных трубопроводах) можно рассчитывать, не рассматривая столкновений молекул между собой, а учитывая лишь удары молекул о твердую поверхность (свободное молекулярное течение). Практически такие методы становятся применимыми и используются уже при $Kn \sim 1$. Если $Kn \ll 1$ (теоретически — при $\rightarrow 0$), справедливо основное предположение гидроаэромеханики о сплошности (континуальности) среды и при расчете течения можно пользоваться уравнениями механики сплошной среды с соответствующими граничными условиями. Практически эти методы справедливы и используются при $Kn \sim 10^{-3}$.

В области значений числа Кнудсена $10^{-3} < Kn < 1$ реализуются различные промежуточные между свободномолекулярным и континуальным режимы течения разреженного газа с новыми граничными условиями.

Основные обозначения

U, u	Внутренняя энергия
G, g	Энергия Гиббса
H, h	Энтальпия
F, f	Энергия Гельмгольца (свободная энергия)
C_k	Концентрации компонентов
T	Температура
S, s	Энтропия
V, γ	Объем, удельный объем
M, M_k, m_k	Масса, молярная масса
p	Давление
\mathbf{v}	Тензор напряжений, девиатор тензора напряжений
\mathbf{g}_k	Тензор деформаций, девиатор тензора деформаций
$\mathbf{v}_k, \mathbf{w}_k$	Вектор скорости центра масс
ρ	Химические потенциалы компонентов
	Индивидуальные скорости компонентов, их диффузионные скорости
	Субстанциональные и локальные потоки массы
	Масса, масса компонентов, молярные массы компонентов
	Скорости реакций, источники и стоки компонентов
	Плотность
	Парциальные величины
	Производство энтропии