

УДК 678:539.4.001.2

ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ
И МЕТОД ФУНКЦИЙ ЛЯПУНОВА

В. Л. Бажанов, И. И. Гольденблат

(Москва)

Устанавливается связь между производством энтропии в необратимых процессах и функцией Ляпунова соответствующих систем уравнений. Формулируются термодинамические ограничения на функции, входящие в кинетические уравнения. Результаты иллюстрируются на релаксационных процессах в вязко-упругих средах.

1. Принципы классической термодинамики. В основе классической термодинамики лежат понятия совершенной над системой элементарной работы

$$\delta A = X_1 dy_1 + \dots + X_n dy_n \quad (1.1)$$

и подведенного к системе элементарного тепла δQ . Здесь X_k и y_k — обобщенные термодинамические силы и координаты соответственно.

Первый закон термодинамики утверждает, что при переходе системы от заданного состояния к бесконечно близкому приращение внутренней энергии E равно сумме подведенного к системе тепла и работы, совершенной над системой

$$dE = \delta Q + \delta A \quad (1.2)$$

Здесь необходимо подчеркнуть, что внутренняя энергия системы есть однозначная функция ее мгновенного состояния. Приращение внутренней энергии не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. В противоположность этому совершенная над системой работа и подведенное к ней тепло в общем случае зависят от пути перехода. Таким образом, dE — полный дифференциал, а δA и δQ не являются полными дифференциалами.

Второе начало термодинамики утверждает, что количество тепла, полученное при любом обратимом процессе, всегда имеет интегрирующие делители и что среди интегрирующих делителей выражения тепла имеется делитель, зависящий только от температуры системы.

Аналитически выражение второго закона термодинамики может быть записано в виде

$$dS = \delta Q/T \quad (1.3)$$

где T — абсолютная температура, а S — энтропия системы.

Как известно, само понятие абсолютной температуры может быть введено только на основе второго начала. Так же как и внутренняя энергия, энтропия S является не зависящей от пути перехода функцией состояния системы.

Классическая термодинамика утверждает также, что в случае неравновесных процессов имеет место неравенство

$$dS > \delta Q/T \quad (1.4)$$

2. Неравновесные состояния термодинамических систем. В классической термодинамике равновесных состояний или процессов все термодинамические параметры (включая абсолютную температуру) и функции имеют строгие и точные определения.

Значительные трудности возникают в определении основных термодинамических параметров при переходе к неравновесным состояниям или процессам.

Определения чисто геометрических или кинематических параметров, таких как смещения частиц или их скорости, тензор деформации или тензор скоростей деформации и т. д., не встречают никаких затруднений и в случае неравновесных процессов. Однозначно может быть определена и масса или плотность среды.

Однако такие понятия, как температура неравновесного состояния системы или тензор напряжений, должны быть надлежащим образом определены.

Заметим, что в случае стационарных неравновесных процессов понятия температуры и тензора напряжения (а также многих других термодинамических параметров) получают естественное феноменологическое определение, поскольку эти параметры могут быть измерены обычными приборами, так же как и в случае равновесных процессов.

Как известно, в работах, посвященных термодинамике произвольных необратимых процессов, в качестве основных параметров широко используются термодинамические параметры, для которых определения существуют только в случае равновесных состояний. При этом, однако, предполагается, что термодинамическим параметрам неравновесных процессов может быть придан определенный смысл методами статистической физики. Это позволяет их применять также и в феноменологических рассмотрениях. В связи с этим отметим, что «по свидетельству Планка, имеющемуся в его воспоминаниях, даже Кирхгофф хотел ограничить понятие энтропии обратимыми процессами. Твердая уверенность в общности этого понятия, которую Планк выразил уже в своей диссертации, привела его в 1900 году к закону излучения и к теории квантов» [3].

3. Принцип локального равновесия и его обобщение. При разработке термодинамики необратимых процессов обычно исходят из следующих предположений:

1) второе начало термодинамики обратимых процессов остается справедливым и в случае необратимых процессов, но только локально (это так называемый принцип локального равновесного состояния), т. е. предполагается, что локально справедливы соотношения (1.2) и (1.3);

2) в каждом локальном объеме все термодинамические функции (внутренняя энергия, свободная энергия, энтропия и т. п.) являются функциями тех же параметров, что и в случае равновесия; следовательно, эти функции явным образом от координат и времени не зависят;

3) градиенты скоростей, температур, напряжений и т. д. в рассматриваемой системе достаточно малы;

4) полное изменение энергии и энтропии аддитивно складывается из изменений этих функций в отдельных элементах системы.

Может показаться, что четыре сформулированных выше положения термодинамики необратимых процессов находятся в резком противоречии с принципами классической термодинамики обратимых процессов, в частности с фундаментальным классическим соотношением, утверждающим рост энтропии в адиабатически изолированной системе при всяком необратимом процессе. Нетрудно, однако, убедиться, что противоречия здесь нет. Соотношение (1.3) предполагается справедливым только локально, поэтому при рассмотрении системы в целом допущение локального

равновесия дает возможность вычислить изменение энтропии, вызванное неравновесными процессами. Таким путем для адиабатически изолированной системы можно в полном соответствии с классической термодинамикой показать, что для нее в целом энтропия в случае необратимых процессов будет возрастать.

Следует, однако, отметить, что принцип локального равновесия справедлив только для так называемых явлений переноса (теплопроводность, диффузия и т. д.). В случае вязких сопротивлений, необратимых химических реакций и т. д. соотношение (1.3) перестает быть справедливым даже локально. Оно должно быть заменено соотношением

$$dS = \delta Q/T + d\sigma \quad (3.1)$$

где $d\sigma$ — локальное производство энтропии.

Таким образом, в случае необратимых процессов как функционал $\int \delta Q/T$, так и функционал производства энтропии зависят от пути перехода системы от одного состояния к другому. Однако их сумма, равная изменению энтропии при указанном переходе, не зависит от пути перехода. Это является наиболее общей формулировкой второго начала термодинамики.

Изложенные выше положения достаточно хорошо известны и используются во многих работах, хотя авторы этих работ часто не дают четкой формулировки исходных предпосылок, которыми они пользуются.

Отметим теперь следующее. В общей теории систем доказывается, что если параметры динамической системы определены на непрерывном времени и являются его достаточно гладкими функциями, то при выполнении некоторых других условий, которые здесь не будем формулировать, параметры динамической системы должны удовлетворять некоторой системе дифференциальных уравнений. Эта теорема, принадлежащая Р. Калману [4], применима также и к необратимым процессам, происходящим в термодинамических системах, так как любая термодинамическая система удовлетворяет данному Р. Калманом, П. Фалбом и М. Арбибом [4] определению динамической системы. Итак, можно описывать необратимые термодинамические процессы с помощью систем дифференциальных уравнений..

4. Кинетические уравнения необратимых процессов, производство энтропии и метод функций Ляпунова. Рассмотрим термодинамическую систему, обобщенные координаты которой (y_k) аддитивно складываются из обратимой (y_k°) и необратимой (y_k^*) частей, т. е.

$$y_k = y_k^\circ + y_k^* \quad (4.1)$$

Пусть для изотермического процесса ($T = \text{const}$) определяющие уравнения системы записываются следующим образом:

для обратимых частей обобщенных координат

$$y_k^\circ = \sum_i A_{ki} X_i \quad (4.2)$$

для необратимых частей обобщенных координат

$$\frac{dy_k^*}{dt} = f_k(X_1, X_2, \dots, X_n, T) \quad (4.3)$$

Будем предполагать, что коэффициенты A_{ki} в уравнениях (4.2) и функции f_k в уравнениях (4.3) такие, что выполняются условия

$$\sum_i A_{ki} X_k X_i > 0 \quad (4.4)$$

$$f_k(0, 0, \dots, 0, T) = 0 \quad (4.5)$$

Кроме того, будем предполагать, что коэффициенты в уравнениях (4.2) такие, что $A_{ki} = A_{ik}$.

Продифференцировав по времени (4.1) и (4.2) с учетом (4.3), получим следующие кинетические уравнения для изотермического процесса, происходящего в рассматриваемой системе

$$\frac{dy_k}{dt} = \sum_i A_{ik} \frac{dX_i}{dt} + f_k(X_1, X_2, \dots, X_n, T) \quad (4.6)$$

Согласно данному выше определению обобщенных термодинамических сил и соответствующим им обобщенным координатам, скорость производства энтропии, очевидно, будет равна

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_k X_k \frac{dy_k^*}{dt} = \frac{1}{T} \sum_k X_k f_k(X_1, X_2, \dots, X_n, T) \quad (4.7)$$

Здесь скорость изменения энтропии, связанная с необратимыми процессами, обозначена, как это принято, через $d_i S/dt$ и в соответствии с принципами термодинамики должна быть положительной.

Подчеркнем, что здесь не приводится вычисление энтропии системы как таковой. Для решения этой задачи необходимо было бы рассмотреть теплообмен системы с окружающей средой. Дальнейшее рассмотрение основано только на том, что скорость производства энтропии за счет происходящих в системе необратимых процессов должна быть положительна.

Так как температура положительна, то из (4.7) следует, что

$$\sum_k X_k f_k(X_1, X_2, \dots, X_n, T) > 0 \quad (4.8)$$

Итак, кинетические уравнения (4.6) рассматриваемой системы имеют смысл, если функции f_k таковы, что выполняется это условие. Это требование термодинамики.

Рассмотрим теперь изотермический процесс релаксации обобщенных сил X_k , происходящий при фиксированных значениях обобщенных координат ($y_k = \text{const}$).

Релаксационные уравнения запишутся следующим образом:

$$\sum_i A_{ki} \frac{dX_i}{dt} + f_k(X_1, X_2, \dots, X_n, T) = 0 \quad (4.9)$$

Покажем, что если выполняется приведенное выше термодинамическое условие (4.8), то эти уравнения действительно описывают релаксационный процесс, т. е. их решения $X_i \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Другими словами, необходимо показать, что нулевое решение уравнений (4.9) асимптотически устойчиво в целом в смысле Ляпунова. Для этой цели воспользуемся теоремой Ляпунова — Барбашина — Красовского, обладающей тем преимуществом, что на значения обобщенных сил X_i в момент времени $t = 0$

не накладывается никаких ограничений. Приведем формулировку этой теоремы [1].

Допустим, что существует функция $V(x)$ с вещественными значениями, обладающая следующими свойствами:

- 1) $V(x) > 0$ при всех $x \neq 0$, $V(0) = 0$
- 2) $\frac{dV(x)}{dt} < 0$ при всех $x \neq 0$
- 3) $V(x) \rightarrow \infty$ при $\|x\| \rightarrow \infty$

Тогда система

$$\frac{dx_i}{dt} = \varphi_i(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

при $\varphi_i(0, 0, \dots, 0, t) = 0$ асимптотически устойчива в целом.

В приведенной формулировке теоремы x является n -мерным вектором, т. е. $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$.

Для рассматриваемой системы релаксационных уравнений (4.9) возьмем функцию Ляпунова в виде

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,k} A_{ki} X_k X_i \quad (4.10)$$

Определенная положительность приведенной квадратичной формы при $X_i \neq 0$ следует из принятого ранее предположения (4.4) относительно коэффициентов A_{ki} .

Производная по времени от функции Ляпунова (4.10) имеет вид

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{i,k} A_{ki} \frac{dX_i}{dt} X_k$$

Умножив уравнения (4.9) на X_k и просуммировав по i и k , получим

$$\sum_{i,k} A_{ki} \frac{dX_i}{dt} X_k + \sum_k X_k f_k(X_1, X_2, \dots, X_n, T) = 0$$

Отсюда

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{i,k} A_{ki} \frac{dX_i}{dt} X_k = - \sum_k X_k f_k(X_1, X_2, \dots, X_n, T) < 0$$

согласно термодинамическому условию (4.8).

Кроме того, из (4.10) следует, что $V(0, 0, \dots, 0) = 0$ и $V \rightarrow \infty$ при $X_i \rightarrow \infty$.

Итак, все условия теоремы Ляпунова — Барбашина — Красовского выполнены. Следовательно, если выполняется основное термодинамическое требование (4.8), то уравнения (4.9) действительно будут описывать релаксационный процесс. Нетрудно заметить, что в рассматриваемой системе скорость производства энтропии за счет необратимого процесса релаксации термодинамических сил равна

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_k X_k f_k(X_1, X_2, \dots, X_n, T) = -\frac{1}{T} \frac{dV}{dt} \quad (4.11)$$

Известно, что всякая (в достаточно широком смысле [2]) функция от функции Ляпунова также является функцией Ляпунова. Среди всех этих функций Ляпунова должна быть поэтому выбрана функция, удовлетворяющая основному для рассматриваемой системы термодинамическому

соотношению (4.7). Кроме того, Н. Н. Красовским [5] доказано существование функции Ляпунова для всякой асимптотически устойчивой системы в смысле Ляпунова. Этим по существу доказывается существование производства энтропии, вызванного неравновесным процессом в рассматриваемой системе.

Равенство (4.11) является исходным при построении функции Ляпунова, из рассмотрения свойств которой делаются заключения о поведении решения исследуемой системы уравнений.

Рассмотрим теперь термодинамическую систему, обобщенные силы которой (X_k) аддитивно складываются из обратимой (X_k°) и необратимой (X_k^*) частей, т. е.

$$X_k = X_k^\circ + X_k^* \quad (4.12)$$

Допустим, что для изотермического процесса ($T = \text{const}$) определяющие уравнения системы записываются следующим образом:

для обратимой части обобщенных сил

$$X_k^\circ = \sum_i A_{ki} y_i \quad (4.13)$$

для необратимой части обобщенных сил

$$X_k^* = f_k \left(\frac{dy_1}{dt}, \frac{dy_2}{dt}, \dots, \frac{dy_n}{dt}, T \right) \quad (4.14)$$

Будем предполагать, что коэффициенты A_{ki} и функции f_k такие, что выполняются следующие условия:

$$\sum_{i,k} A_{ki} y_k y_i > 0 \quad (4.15)$$

$$f_k(0, 0, \dots, 0, T) = 0 \quad (4.16)$$

Так же как и раньше, будем считать, что коэффициенты в уравнениях (4.13) такие, что $A_{ki} = A_{ik}$. Основные кинетические уравнения изотермического процесса систем рассматриваемого типа могут быть записаны в виде

$$X_k = \sum_i A_{ki} y_i + f_k \left(\frac{dy_1}{dt}, \frac{dy_2}{dt}, \dots, \frac{dy_n}{dt}, T \right) \quad (4.17)$$

Рассматриваемая система при снятии обобщенных сил допускает полную релаксацию обобщенных координат. Релаксационные уравнения в этом случае записываются следующим образом:

$$\sum_i A_{ki} y_i + f_k \left(\frac{dy_1}{dt}, \frac{dy_2}{dt}, \dots, \frac{dy_n}{dt}, T \right) = 0 \quad (4.18)$$

С точки зрения термодинамики для релаксационного процесса в рассматриваемой системе необходимо и достаточно, чтобы скорость роста энтропии, связанная с этим процессом, была бы положительной, т. е. необходимо и достаточно выполнение условия

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \sum_k X_k^* \frac{dy_k}{dt} = \frac{1}{T} \sum_k \frac{dy_k}{dt} f_k \left(\frac{dy_1}{dt}, \frac{dy_2}{dt}, \dots, \frac{dy_n}{dt}, T \right) > 0$$

Но так как абсолютная температура всегда положительна, то нужно, чтобы

$$\sum_k \frac{dy_k}{dt} f_k \left(\frac{dy_1}{dt}, \frac{dy_2}{dt}, \dots, \frac{dy_n}{dt}, T \right) > 0 \quad (4.19)$$

Возьмем в качестве функции Ляпунова выражение

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,k} A_{ki} y_k y_i$$

Принимая во внимание сделанные выше предположения относительно коэффициентов A_{ki} и функций f_k , а также учитывая термодинамическое требование (4.19), нетрудно, повторяя рассуждения п. 3, показать, что все требования теоремы Ляпунова — Барбашина — Красовского выполнены, и поэтому уравнения (4.18) действительно описывают полную релаксацию обобщенных координат.

Рассмотрим еще одну задачу. Предположим, что обобщенные силы достигли некоторых значений и затем остаются постоянными

$$X_k = \text{const} \quad (4.20)$$

Можно показать, что в соответствии с уравнениями (4.17) обобщенные координаты при этом стремятся к некоторым конечным пределам. Предположим, что обобщенные координаты в произвольный момент времени складываются из некоторых постоянных величин y_k° и функций времени $\xi_k(t)$, т. е.

$$y_i(t) = y_i^\circ + \xi_i(t) \quad (4.21)$$

причем

$$y_i(0) = y_i^\circ + \xi_i(0) = 0, \quad \xi_i(0) = -y_i^\circ \neq 0$$

Тогда с учетом (4.20) и (4.21) основные кинетические уравнения (4.17) запишутся в виде

$$\sum_i A_{ki} \xi_i + f_k \left(\frac{d\xi_1}{dt}, \frac{d\xi_2}{dt}, \dots, \frac{d\xi_n}{dt}, T \right) = 0 \quad (4.22)$$

если принять, что

$$X_k = \sum_i A_{ki} y_i^\circ \quad (4.23)$$

Функции f_k в соответствии с (4.19) удовлетворяют термодинамическому требованию

$$\sum_k \frac{d\xi_k}{dt} f_k \left(\frac{d\xi_1}{dt}, \frac{d\xi_2}{dt}, \dots, \frac{d\xi_n}{dt}, T \right) > 0 \quad (4.24)$$

Предположим также, что коэффициенты A_{ki} симметричны, т. е. $A_{ki} = A_{ik}$ и они такие, что выполняется неравенство

$$\sum_{i,k} A_{ki} \xi_k \xi_i > 0 \quad (4.25)$$

Если функции f_k такие, что выполняется условие (4.16), то совершенно аналогично тому, как это было сделано в предыдущем пункте, можно показать, что система (4.22) допускает полную релаксацию обобщенных параметров ξ_k , т. е. $\xi_k \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$.

Следовательно, решение уравнений (4.17) при $X_k = \text{const}$ и начальных значениях $y_k = 0$ будет стремиться к решениям $y_k \rightarrow y_k^\circ$ при $t \rightarrow \infty$.

В самом деле, при $t = 0$ имеем $y_k = y_k^\circ + \xi_k(0) = 0$. Но, как было показано выше, $\xi_k \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Это и доказывает приведенное выше утверждение.

5. Релаксационные процессы в вязко-упругих средах. Приведенный в п. 4 анализ решений кинетических уравнений необратимых процессов может быть применен к исследованию релаксационных процессов, протекающих в различных типах вязко-упругих сред. Для этого необходимо обобщенными силами считать напряжения σ_{ik} , а обобщенными координатами — компоненты тензора деформации ε_{ik} .

Рассмотрим среды с делящимся тензором деформаций

$$\varepsilon_{ik}(t) = \varepsilon_{ik}^\circ + \varepsilon_{ik}^*(t)$$

где ε_{ik}° — мгновенная упругая деформация, $\varepsilon_{ik}^*(t)$ — развивающаяся во времени деформация ползучести.

Если считать, что упругая деформация подчиняется закону Гука, а для деформаций ползучести принять соотношения типа Бэйли, то уравнения, определяющие изотермический процесс деформации среды рассматриваемого типа, записываются следующим образом:

$$\frac{d\varepsilon_{ik}}{dt} = \sum_{m,n} A_{iknm} \frac{d\sigma_{nm}}{dt} + f_{ik}(\sigma_{11}, \sigma_{22}, \dots, \sigma_{33}, T) \quad (5.1)$$

Будем считать, что необратимость вызвана деформацией ползучести. Тогда термодинамическое требование

$$d_i S/dt > 0$$

сводится к требованию положительности работы напряжений на деформациях ползучести, т. е.

$$\sum_{i,k} \sigma_{ik} \delta \varepsilon_{ik}^* > 0 \quad (5.2)$$

или

$$\sum_{i,k} \sigma_{ik} f_{ik}(\sigma_{11}, \sigma_{22}, \dots, \sigma_{33}, T_0) > 0$$

Если потребовать, чтобы функции f_{ik} удовлетворяли неравенству (5.2) и выполнялись условия (4.4) и (4.5), то в соответствии с приведенным в п. 4 анализом системы (4.9) можно утверждать, что уравнения (5.1) при постоянных деформациях ($\varepsilon_{ik} = \text{const}$) в действительности описывают процесс релаксации напряжений.

Остановимся коротко на средах второго типа, которые характеризуются тем, что тензор напряжений может быть представлен в виде суммы двух тензоров: упругого (обратимого) и вязкого (необратимого), т. е.

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ik}^\circ + \sigma_{ik}^*$$

Определяющие уравнения изотермической деформации сред этого типа могут быть записаны следующим образом:

$$\sigma_{ik} = \sum_{m,n} A_{iknm} \varepsilon_{nm} + f_{ik} \left(\frac{d\varepsilon_{11}}{dt}, \frac{d\varepsilon_{22}}{dt}, \dots, \frac{d\varepsilon_{33}}{dt}, T_0 \right) \quad (5.3)$$

Приведем термодинамический анализ написанных уравнений. Предположим, что в некоторый момент времени, когда деформации ползучести

достигли определенных значений, напряжения внезапно снимаются. Дальнейшее течение деформации может носить релаксационный характер, т. е. все деформации могут асимптотически приближаться к нулю. Можно доказать, что это в действительности будет так, если функции f_{ik} такие, что выполняется основное термодинамическое требование

$$\sum_{i,k} \frac{d\epsilon_{ik}}{dt} f_{ik} \left(\frac{d\epsilon_{11}}{dt}, \frac{d\epsilon_{22}}{dt}, \dots, \frac{d\epsilon_{33}}{dt}, T_0 \right) > 0$$

а коэффициенты A_{iknm} такие, что выполняются условия

$$\sum_{i,k,n,m} A_{iknm} \epsilon_{ik} \epsilon_{nm} > 0, \quad A_{iknm} = A_{nmik}$$

Это доказательство непосредственно вытекает из анализа термодинамической системы (4.18), приведенного в п. 4.

Совершенно аналогично предыдущему можно показать, что уравнения (5.3) при постоянных напряжениях будут описывать изотермический процесс ограниченной ползучести, если модули упругости и функции f_{ik} будут удовлетворять ряду основных термодинамических и некоторых дополнительных требований типа (4.24), (4.25).

Изложенный выше в общих чертах термодинамический подход к анализу решений релаксационных уравнений простейших вязкоупругих сред может быть применен к более сложным средам, в частности к средам, в которых одновременно делятся и тензор напряжений и тензор деформаций.

Таким образом, показана тесная связь, существующая между производством энтропии в необратимых процессах и функцией Ляпунова.

Выполнение термодинамических требований (положительность скорости роста энтропии, связанной с необратимыми процессами) позволяет наложить существенные ограничения на характер кинетических уравнений, описывающих те или иные необратимые процессы. Эти ограничения важны не только с теоретической, но и с практической точки зрения, так как они позволяют сократить объем необходимых экспериментальных работ при установлении конкретного вида кинетических уравнений необратимых процессов для тех или иных систем.

Поступила 2 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Барбашин Е. А., Красовский Н. Н. Об устойчивости движения в целом. Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 3.
2. Дубощин Г. Н. Основы теории устойчивости движения. Изд. МГУ, 1952, стр. 106.
3. Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
4. Калман Р., Фалб П., Арабиб М. Очерки по математической теории систем. М., «Мир», 1971.
5. Красовский Н. Н. Некоторые задачи теории устойчивости движения. М., Физматгиз, 1959.