Г. П. Быстрай

МЕТОД ФУНКЦИЙ ЛЯПУНОВА В АНАЛИЗЕ ОТКРЫТЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Строится формальный аппарат феноменологической термодинамики локально-равновесных и локально-неравновесных процессов (ТНП), основанный на трех теоремах, которые строго доказываются в рамках метода функций Ляпунова и принципа минимальности термодинамических потенциалов в состоянии равновесия.

Введение

Одной из наиболее последовательных и детально разработанных термодинамических теорий, не опирающихся на принцип локального равновесия, является так называемая «расширенная необратимая термодинамика» (РНТ) (см. обзор [1]). В рамках РНТ рассматриваются следующие дифференциальные уравнения для диссипативных потоков релаксационного типа:

$$q+\tau_T\frac{\partial q}{\partial t}=-\lambda\nabla T, \qquad J+\tau_D\frac{\partial j}{\partial t}=-D\nabla C, \tag{1}$$

где τ_T, τ_D — времена релаксации соответствующих диссипативных потоков; l — коэффициент теплопроводности; *D* — коэффициент диффузии. При этом потоки уже не определяются градиентом соответствующего термодинамического потенциала переноса, а являются решениями эволюционных уравнений. Эти уравнения описывают процессы релаксации диссипативных потоков к своим локально-равновесным значениям. При равенстве времен релаксации нулю имеем частный случай локально-равновесных процессов.

Уравнение Максвелла-Катанео (первое уравнение в (1)) может быть представлено как приближение первого порядка при разложении в ряд Фурье по τ_T более общего соотношения: $q(t+\tau_T)=-\lambda\nabla T$ [1]. Последнее означает, что между тепловым потоком и градиентом температуры существует временной сдвиг, равный времени релаксации. Приведенные уравнения описывают простейший случай одноступенчатой (или одностадийной) релаксации и не учитывают как перекрестных, так и пространственно-нелокальных эффектов. При $\tau_T/\Delta t<<1$ уравнения (1) переходят соответственно в уравнения Фурье и Фика, а описываемые системы являются локально-равновесными, хотя в целом они неравновесны [1].

В приводимом анализе открытых термодинамических систем использовано два принципа. Первый говорит о минимальности термодинамического потенциала в состоянии равновесия, второй — о справедливости в термодинамике теоремы Ляпунова об устойчивости стационарных состояний и теоремы Ляпунова об асимптотической устойчивости равновесных состояний [2].

В результате строится формальный аппарат феноменологической термодинамики локально-равновесных и локально-неравновесных процессов (ТНП), основанный на трех теоремах, которые строго доказываются в рамках метода функций Ляпунова. Получен ряд важных следствий, которые представляют интерес для термодинамики необратимых процессов (ТНП).

1. Изменение внутренней энергии для неравновесных систем

Рассмотрим первый частный случай — изменение внутренней энергии при неравновесном процессе для малого открытого объема сплошной среды, когда независимыми переменными для такой системы являются энтропия, объем, а также внешние и внутренние параметры неравновесия, которые определяют и энтропию.

Пусть функция $U(S(\xi_e, \xi_i), V, t)$ — внутренняя энергия открытой системы, которая является функцией состояния, принимающая в состоянии равновесия минимальное значение U_0; здесь *S*, *V* — независимые внутренние переменные (энтропия и объем); ξ_e, ξ_i — внешняя и внутренняя переменные соответственно (параметры неравновесия). Энтропия малого локального объема принимается зависящей от этих параметров — $S(\xi_e, \xi_i)$. Предполагается справедливость принципа минимальности термодинамического потенциала в состоянии равновесия.

Определение 1. *Уравнения возмущенного движения* для внешней и внутренней переменных для неравновесных (но локально-равновесных) систем представим в линейной задаче в виде скоростей их изменения и их зависимости от градиентов $\partial S/\partial\xi$ и некоторых параметров:

$$\frac{d\xi_i}{dt}=f_i\left(\frac{\partial S}{\partial\xi_i},\frac{\partial S}{\partial\xi_e},a_{ii},a_{ie}\right), \qquad \frac{d\xi_e}{dt}=f_e\left(\frac{\partial S}{\partial\xi_e},\frac{\partial S}{\partial\xi_i},a_{ee},a_{ei}\right), \tag{2}$$

где a_{ii}, a_{ie}, a_{ee}, a_{ei} — параметры. В (2) не учитываются производные второго и последующих порядков, а также явные зависимости от x_e и x_i.

Для полной производной энергии такой неравновесной системы имеем [3]:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial U}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial \xi_e}\frac{d\xi_e}{dt} + \frac{\partial U}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial \xi_i}\frac{d\xi_i}{dt} + \frac{\partial U}{\partial V}\frac{dV}{dt} + \frac{\partial U}{\partial t} \quad (3)$$

Руководствуясь физическим смыслом, введем обозначения —

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \qquad \frac{\partial U}{\partial V} = -P, \qquad X_e = \frac{\partial S}{\partial \xi_e}, \qquad X_i = -\frac{\partial S}{\partial \xi_i}; \quad (4)$$

$$\frac{\partial U}{\partial \xi_e} = \frac{\partial U}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial \xi_e} \equiv TX_e, \qquad \frac{\partial U}{\partial \xi_i} = \frac{\partial U}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial \xi_i} \equiv -TX_i; \qquad \sigma = -\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial t}.$$

Определение 2. *Внешними и внутренними термодинамическими потоками* назовем величины, характеризующие скорости изменения x_e и x_i:

$$J_e = \frac{d\xi_e}{dt}; \qquad J_i = \frac{d\xi_i}{dt}.$$

Внешними и внутренними термодинамическими силами назовем величины, характеризующие градиенты термодинамического потенциала по внешней и внутренней переменной соответственно:

$$X_e = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \xi_e}; \qquad X_i = -\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \xi_i}.$$

Тогда дифференциальное уравнение (3) для рассматриваемой системы можно записать в виде:

$$\frac{dU}{dt} = T\frac{\partial S}{\partial t} - P\frac{dV}{dt} + TX_eJ_e - TX_iJ_i - T\sigma \quad (5)$$

Уравнение (5) означает, что приращение термодинамической функции в неравновесном процессе можно выразить формулами равновесной термодинамики с добавлением к ним слагаемых, соответствующих работе возвращения системы к равновесному состоянию при наличии внешних и внутренних потоков и сил. Такое решение задачи соответствует постановке Леонтовича, в которой учитывались слагаемые, связанные только с внутренними силами [4].

Уравнение (5) является формальным уравнением термодинамики необратимых процессов, отражающим неравновесные изменения внутренней энергии для некоторого малого открытого объема.

Определение 3. Малый локальный объем V назовем *равновесным*, если для него внешние и внутренние термодинамические силы и потоки равны нулю: $X_e = X_i = J_e = J_i = s = 0$; термодинамический потенциал в этом случае принимает минимальное значение $U = U_0$. Если объем вновь придет к равновесному состоянию, то параметры неравновесия примут свое равновесное значение $\xi_e = \xi_e^0, \quad \xi_i = \xi_i^0$ и потенциалы возвратятся к потенциальным функциям равновесной термодинамики. В результате из (5) получаем основное уравнение термодинамики равновесных процессов:

$$\frac{dU_0}{dt} = T\frac{dS}{dt} - P\frac{dV}{dt} \Big|_{X_e = X_i = J_e = J_i = 0,\, U = U_0} \quad (6)$$

Таким образом, для открытой неравновесной системы из (5) получаем локальное энергетическое уравнение — закон изменения внутренней энергии:

$$\frac{d(U - U_0)}{dt} = -T\left(\sigma^e + J_iX_i + \sigma\right), \quad (7)$$

где $\sigma^e = -J_e X_e$ — функция внешних источников. По сравнению с масштабом неравновесных процессов масштаб времени изменения равновесных процессов является бесконечно большим, поэтому значение $U_0(t)$ в (7) заменено постоянным значением $U_0(t) \cong U_0$. Изменение неравновесного термодинамического потенциала $\Delta^U = U(t) - U_0$ получено для уравнений возмущенного движения (2), которые с учетом введенных обозначений в случае локального равновесия примут вид термодинамических уравнений движения Беккера [5]:

$$\frac{d\xi_e}{dt} = a_{ee}\frac{\partial S}{\partial \xi_e} + a_{ei}\frac{\partial S}{\partial \xi_i}; \qquad \frac{d\xi_i}{dt} = a_{ie}\frac{\partial S}{\partial \xi_e} + a_{ii}\frac{\partial S}{\partial \xi_i}.$$

Для линейных процессов коэффициенты матрицы $\| a_{ie} \|$ постоянные. Выбор знаков у параметров этих уравнений может быть произведен так, чтобы из них следовали уравнения, аналогичные стационарным уравнениям Онзагера

$$J_e = L_{ee}X_e + L_{ei}X_i, \qquad J_i = L_{ie}X_e + L_{ii}X_i, \tag{8}$$

связывающие внешние и внутренние потоки и силы в неравновесных стационарных задачах. Уравнения (8) Эккарт в 1940 г. назвал термодинамическими уравнениями движения. В нелинейных задачах указанные параметры зависят от термодинамических сил. Уравнения (8) — стационарные уравнения, устанавливающие для любого момента времени взаимно-однозначное соответствие между потоками и силами. Такой вид представленных уравнений возмущенного движения, учитывающих перекрестные взаимодействия, будет определять неформализуемые потери энергии $T\sigma$ в уравнении (7). Для линейных процессов существует важное соотношение взаимности Онзагера ($L_{ie} = L_{ei}$) или Казимира ($L_{ie} = -L_{ei}$).

В случае отсутствия локального равновесия уравнения возмущенного движения имеют вид однородных ДУ второго порядка:

$$\frac{d\xi_e}{dt} + \tau_e\frac{d^2\xi_e}{dt^2} = a_{ee}\frac{\partial S}{\partial \xi_e} + a_{ei}\frac{\partial S}{\partial \xi_i}; \qquad \frac{d\xi_i}{dt} + \tau_i\frac{d^2\xi_i}{dt^2} = a_{ie}\frac{\partial S}{\partial \xi_e} + a_{ii}\frac{\partial S}{\partial \xi_i},$$

здесь τ_e, τ_i — времена релаксации внешнего и внутреннего термодинамических потоков. Именно такие уравнения соответствуют уравнениям (1).

Уравнение (7) для выбранных переменных имеет следующий физический смысл: если переменными состояния открытой неравновесной системы (малого локального объема) являются энтропия, объем, некоторые внешние и внутренние параметры, то поступаемая через границы в систему энергия (TJ_eX_e) при неравновесном процессе идет на увеличение внутренней энергии (U), работу по поддержанию формализуемых (основных, известных) внутренних неравновесных процессов (TJ_iX_i), а также на работу по поддержанию других неравновесных процессов ($T\sigma$), которые относятся к энергетическим потерям.

При этом скорость изменения энтропии для локального объема также является функцией времени и состоит из двух составляющих:

$$G(t) = \frac{dS}{dt} = \frac{d_eS}{dt} + \frac{d_iS}{dt} = \sigma^e + J_iX_i + \sigma. \tag{9}$$

В общем случае $G(t)$ — знакопеременная функция; при этом dS является полным, а d_eS, d_iS — неполными дифференциалами. Производство энтропии здесь включает также все неучтенные внутренние процессы σ:

$$\sigma^i = \frac{d_iS}{dt} = J_iX_i + \sigma, \quad \sigma = J_i'X_i'.$$

Если в структуре всех таких потоков выделить поток с теплом d_0S/dt, то для потока энтропии через ограничивающую локальный объем поверхность Ω имеем

$$\frac{d_eS}{dt} = \int \Im d\Omega = J_eX_e = \frac{d_0S}{dt} + \frac{d_e'S}{dt},$$

$d_e'S/dt$ — все остальные потоки. В этом выражении внешний термодинамический поток J_e и сила X_e определены на поверхности локального объема V.

Возникновение слагаемого $-T\sigma(t)$ в правой части (6) связано с *неполным (сокращенным) описанием*: предположение об единственности внешнего потока J_e (e = 1) совсем не означает, что возникающий в системе поток J_i также является единственным — таких потоков может быть несколько. Это слагаемое — следствие *сокращенного* описания, связанного с нежеланием наблюдателя формализовать до конца все возможные возникающие потоки и силы [6]. В сокращенной схеме описания перекрестные эффекты между неучтенными и учтенными потоками и силами предполагаются малыми (нулевыми) и нужные комбинации неучтенных внутренних потоков и сил считаются заданными, например, $\sigma(t) = X_i'(t)J_i'(t)$, где X_i' — неучтенная внутренняя сила; J_i' — неучтенный внутренний поток.

2. Устойчивые по Ляпунову равновесные и стационарные состояния

Второй закон термодинамики для открытых систем

Свободная энергия Гельмгольца. Для описания локально-равновесных систем введем в анализ свободную энергию Гельмгольца. Докажем теорему об устойчивости стационарных состояний.

Теорема 1. Если для локально-равновесных систем, описываемых уравнениями возмущенного движения — стационарными уравнениями Онзагера —

$$\frac{d\xi_e}{dt} = a_{ee}\frac{\partial S}{\partial \xi_e} + a_{ei}\frac{\partial S}{\partial \xi_i}, \qquad \frac{d\xi_i}{dt} = a_{ie}\frac{\partial S}{\partial \xi_e} + a_{ii}\frac{\partial S}{\partial \xi_i}, \tag{10}$$

можно найти знакоопределенную функцию $\Lambda^F = F - F_0 > 0$, производная которой

$$\frac{d\Lambda^F}{dt} = -T\left(\sigma^e + J_i X_i + \sigma\right), \qquad J_i = -\frac{d\xi_i}{dt}, \qquad X_i = -\frac{S}{T}\frac{\partial T}{\partial \xi_i} \tag{11}$$

является знакопостоянной функцией противоположного знака с Λ или тождественно равна нулю, то невозмущенное стационарное состояние устойчиво. Здесь F — свободная энергия Гельмгольца; σ^e — функция внешних источников; $\sigma^i = J_i X_i + \sigma$ — производство энтропии.

Доказательство. Пусть функция $F(T(\xi_e, \xi_i), V, t)$ — свободная энергия Гельмгольца, которая является функцией состояния системы, принимающая в состоянии равновесия минимальное значение F_0; здесь ξ_e — внешняя и ξ_i — внутренняя переменные. Тогда для функции состояния $F(T(\xi_e, \xi_i), V, t)$ полная производная ее по времени равна:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial T}\frac{dT}{dt} + \frac{\partial F}{\partial V}\frac{dV}{dt} + \frac{\partial F}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial \xi_e}\frac{d\xi_e}{dt} + \frac{\partial F}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial \xi_i}\frac{d\xi_i}{dt} + \frac{\partial F}{\partial t}.$$

Это уравнение может быть представлено в свернутом виде

$$\frac{d\Lambda^F}{dt} = -T\left(\sigma^e + J_i X_i + \sigma\right),$$

аналогичном (7). Здесь введены следующие обозначения [6]:

$$\Lambda^F = F - F_0; \quad \frac{\partial F}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial F}{\partial V} = -P; \quad \frac{\partial F}{\partial \xi_e} = \frac{\partial F}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial \xi_e} \equiv -S\frac{\partial T}{\partial \xi_e}, \quad \frac{\partial F}{\partial \xi_i} = \frac{\partial F}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial \xi_i} \equiv -S\frac{\partial T}{\partial \xi_i};$$

$$J_e = -\frac{d\xi_e}{dt}; \quad J_i = -\frac{d\xi_i}{dt}; \quad X_e = \frac{S}{T}\frac{\partial T}{\partial \xi_e}; \quad X_i = -\frac{S}{T}\frac{\partial T}{\partial \xi_i}; \quad \sigma = -\frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial t}.$$

В (9) $\sigma^e = -J_e X_e$ — функция источников энергии. В состоянии равновесия все термодинамические силы и потоки равны нулю: $X_e = X_i = 0$; $J_e = J_i = 0$. В стационарном состоянии

$$\sigma^e + J_i X_i + \sigma = 0 \quad \text{при } X_e \neq 0,\ X_i \neq 0;\ J_e \neq J_i \neq 0. \tag{12}$$

Уравнение (9) описывает изменение свободной энергии Гельмгольца $\Lambda^F = F(t) - F_0$ при неравновесном процессе в открытой системе. Таким образом, для уравнений возмущенного движения — стационарных уравнений Онзагера (10) — исходя из принципа минимальности термодинамического потенциала найдены знакоопределенная функция $L^F = F - F_0 > 0$ и уравнение (9) для скорости изменения L^F, включающее уравнения возмущенного движения (уравнения Онзагера). Поэтому в силу теоремы Ляпунова [7] для устойчивых процессов невозмущенное движение устойчиво. При этом могут быть получены очень важные для термодинамики необратимых процессов следствия, которые сформулированы ниже также в виде теоремы.

Теорема 2. Для устойчивых по Ляпунову термодинамических систем энтропия должна возрастать:

$$\frac{d\Lambda^F}{dt} \le 0; \qquad \frac{dS}{dt} = \sigma^e + \sigma^i \ge 0. \tag{13}$$

Для изолированных ($s^e = 0$) систем выполняется II закон термодинамики s^i ³ 0. Уменьшение энтропии является неустойчивым по Ляпунову процессом. Для равновесного состояния функция $d\Lambda^F/dt$ в нуль обращается только в начале координат ($s^e = 0$, $s^i = 0$), поэтому справедлива теорема Ляпунова об асимптотической устойчивости. Приращение энтропии при неравновесном процессе больше, чем при равновесном. Для локально-равновесных состояний выполняется уравнение Гиббса.

Доказательство. Уравнение (11) и знакоопределенная функция $L^F > 0$ найдены для уравнений возмущенного движения (10) для локально-равновесных систем. При анализе необратимых процессов можно выделить два случая: первый — при установлении в системе равновесного состояния, т. е. при стремлении F®F_0, функция L^F уменьшается во времени: $dL^F/dt < 0$ и процесс является устойчивым по Ляпунову; второй — при удалении/отклонении от состояния равновесия $dL^F/dt > 0$, поэтому данный процесс является неустойчивым по Ляпунову. В формулировке теоремы содержится по крайней мере семь содержательных выводов.

1. Для равновесного состояния функция $\dot{\Lambda}^F$ обращается в нуль только в начале координат $s^e = 0$, $s^i = 0$ поэтому справедлива теорема Ляпунова об асимптотической устойчивости [7]. В этом случае невозмущенное движение (равновесное состояние) устойчиво асимптотически. Иными словами, устойчивые по Ляпунову процессы протекают в направлении уменьшения F до тех пор, пока свободная энергия не достигнет минимума F_0 в равновесном состоянии.

2. Функция $L^F = F - F_0 > 0$ является функцией Ляпунова, так как она знакоположительна для всех неравновесных состояний. Тогда при приближении системы к стационарному состоянию, в котором $F = F_0$, в силу используемого принципа производная ее должна иметь противоположный знак

$$\frac{d\Lambda^F}{dt} \le 0,$$

или тождественно равна нулю в стационарном состоянии состоянии $\sigma^e + \sigma^i = 0, \quad \sigma^e \ne 0, \quad \sigma^i \ne 0.$

В соответствии с теоремой Ляпунова такое стационарное состояние будет устойчивым по Ляпунову. Однако условия асимптотической устойчивости для стационарных состояний не выполняются [7].

3. Для открытой термодинамической системы для устойчивых по Ляпунову термодинамических процессов энтропия в соответствии с (11) и (13) должна увеличиваться:

$$G = \frac{dS}{dt} = \sigma^e + \sigma^i \equiv -X_e J_e + X_i J_i + \sigma \ge 0. \tag{14}$$

Изменение энтропии s^e за счет процессов ее переноса (притока, оттока) может быть как положительным, так и отрицательным.

4. Для изолированной термодинамической системы ($s^e = 0$) из (13) следует:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} \equiv \sigma^i \ge 0 \quad \text{при} \quad \frac{d\Lambda^F}{dt} \le 0, \tag{15}$$

т. е. энтропия изолированной системы увеличивается. Следовательно, это утверждение, являющееся формулировкой второго начала термодинамики, в неравновесной термодинамике на феноменологическом уровне имеет при таком подходе строгое доказательство; доказательство справедливо в рамках используемого принципа устойчивости по Ляпунову. Такая система устойчива на бесконечном интервале времени. Для неизолированных систем член $\sigma^i > 0$ будет описывать те (необратимые) процессы, которые будут по-прежнему иметь место даже в отсутствие потокового члена σ^e.

5. Для открытой системы энтропия может как увеличиваться, так и уменьшаться со временем, так как при стремлении $F \to F_0$ функция Λ^F в (11) уменьшается во времени $d\Lambda^F/dt < 0$, а при удалении/отклонении от состояния равновесия $d\Lambda^F/dt > 0$. Таким образом, уменьшение энтропии является неустойчивым по Ляпунову процессом, т. е. оно не выполняется на бесконечном интервале времени. Этот случай соответствует образованию диссипативных структур.

6. Приращение энтропии при неравновесном процессе больше, чем при равновесном

$$T\frac{dS}{dt} \geq \frac{dU_0}{dt} + P\frac{dV}{dt} \quad (16)$$

Для доказательства выделим в структуре обратимых потоков через границу составляющую с теплом d_0S/dt:

$$\frac{d_eS}{dt} = \frac{d_0S}{dt} + \frac{d_e^{\prime}S}{dt},$$

$d_e^{\prime}S/dt$ — все остальные потоки через границу. В результате с учетом уравнения (16) и неравенства (14) получаем:

$$T\frac{d_iS}{dt} = T\frac{dS}{dt} - T\left(\frac{d_0S}{dt} + \frac{d_e^{\prime}S}{dt}\right) = T\frac{dS}{dt} - \frac{dU_0}{dt} - P\frac{dV}{dt} \geq 0$$

при $d_i^{\prime}S/dt = 0$. Из этого неравенства следует неравенство (16).

7. Для равновесных (и стационарных) состояний из уравнения (11) следует выполнимость уравнения Гиббса:

$$\frac{dF_0}{dt} = -S\frac{dT}{dt} - P\frac{dV}{dt} \quad \Big|_{X_{\square} = X = J_{\square} = J = 0}.$$

Это говорит о локально-равновесном состоянии рассматриваемой системы.

Все это и доказывает теорему 2. Ниже выделим следствие, которое хотя и не вошло в формулировку теоремы, тем не менее является важным для термодинамики необратимых процессов.

Следствие. Оба выражения в правой части (13) — неполные дифференциалы, поскольку производство энтропии представляет только часть прироста энтропии [12]. Однако производство энтропии при $\sigma^e = 0$ можно преобразовать в полный дифференциал, следуя (11), так как выполняется соотношение:

$$\frac{d_iS}{dt} = -\frac{1}{T}\frac{d\Lambda_F}{dt}\Big|_{\sigma_{\square} = 0}.$$

В результате получаем для полного дифференциала Пригожина — Гленс-дорфа соотношение $d_iS = -(1/T)\,dF\big|_{T,V}$ [8, 9]. Этот дифференциал непосредственно связан с изменением свободной энергии Гельмгольца dF. Пригожин и Гленсдорф, не доказывая этого соотношения, объясняли последнее тем, что для систем с фиксированной температурой и объемом все процессы протекают в направлении уменьшения F до тех пор, пока свободная энергия не достигнет минимума в устойчивом равновесном состоянии.

Второй закон термодинамики устанавливает направление эволюции открытой неравновесной системы. Уравнение (11) включают в себя как закон изменения свободной энергии при неравновесных процессах в открытых системах, так и закон увеличения энтропии. О необходимости разработки такого подхода говорилось В. К. Семенченко [10].

Что касается локально-неравновесных систем — случая, несомненно, более общего, то для таких систем может быть строго доказана следующая теорема.

Теорема 1′. Если для локально-неравновесных систем, описываемых уравнениями возмущенного движения — нестационарными уравнениями Онзагера

$$\frac{d\xi_i}{dt} + \tau_i \frac{d^2\xi_i}{dt^2} = a_{ie}\frac{\partial S}{\partial \xi_e} + a_{ii}\frac{\partial S}{\partial \xi_i} \qquad (k = i,\ e),$$

можно найти знакоопределенную функцию $\Lambda^F = F - F_0 > 0$, производная которой

$$\frac{d\Lambda^F}{dt} = -T\left(\sigma^e + J_i X_i + \sigma\right), \quad J_i = -\frac{d\xi_i}{dt}, \quad X_i = -\frac{S}{T}\frac{\partial T}{\partial \xi_i}$$

является знакопостоянной функцией противоположного знака с Λ или тождественно равна нулю, то невозмущенное состояние устойчиво. Здесь F — свободная энергия Гельмгольца; σ^e — функция внешних источников; $\sigma^i = J_i X_i + \sigma$ — производство энтропии. При $\tau_i/\Delta t \to 0$ имеем случай локально-равновесных систем.

3. Теорема Пригожина для линейных неравновесных систем

Эта теорема впервые была сформулирована И. Р. Пригожиным в 1947 г. [11, 12]. Для линейных процессов она доказывается строго [8]. Приведем ее доказательство, используя метод функций Ляпунова.

Теорема Пригожина: Временная эволюция в системе при заданных постоянных граничных условиях происходит так, что производство энтропии в системе стремится убывать и достигает минимального (положительного) значения в стационарном состоянии диссипативной системы, т. е.

$$\frac{d\sigma^i}{dt} \le 0, \qquad \sigma^i \equiv \frac{d_i S}{dt} = J_i X_i + \sigma, \tag{17}$$

где знак равенства соответствует стационарному состоянию.

Доказательство. Предположим, что система при фиксированных граничных условиях имеет одно стационарное состояние. Используем уравнение сохранения энергии (11):

$$\frac{d\Lambda^F}{dt} = -T\left(\sigma^e + \sigma^i\right), \tag{18}$$

здесь $\Lambda^F(t) = F(t) - F_0 > 0$ — положительно-определенная функция; $\sigma^e(t) \gtrless 0$ — знакопеременная функция; $\sigma^i > 0$ — положительно-определенная функция. Дифференцируя (18) по t, получаем:

$$\frac{d\sigma^i}{dt} = -\frac{d\sigma^e}{dt} - \frac{1}{T}\frac{d^2\Lambda^F}{dt^2}. \tag{19}$$

По теореме граничные условия зафиксированы, т. е. $\sigma^e = \text{const}$, а $\Lambda^F \ge 0$ в силу принципа минимальности термодинамического потенциала для состояний равновесия. Для устойчивых по Ляпунову систем справедливо неравенство $d\Lambda^F/dt \le 0$; при стремлении системы к равновесию вторая производная по времени больше нуля: $d^2\Lambda^F/dt^2 \ge 0$. В результате при $T > 0$ из (17) получаем (15) (рис. 1, *а*). Следовательно, теорема Пригожина при таком подходе может быть доказана строго.

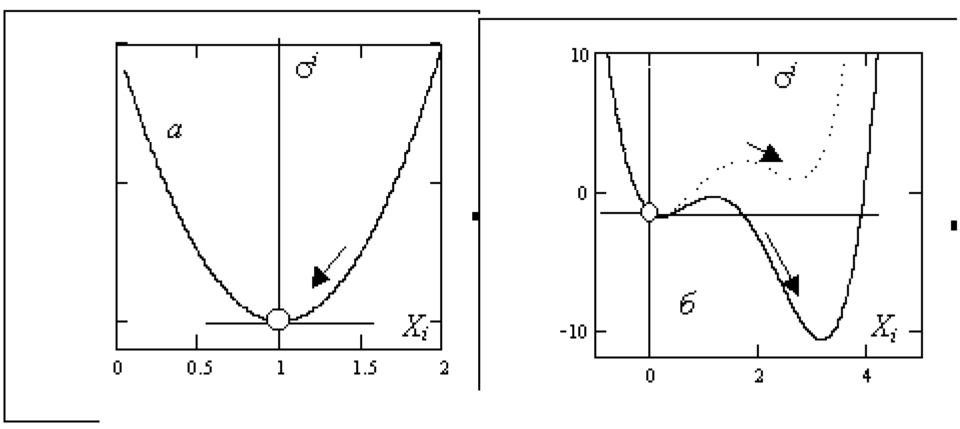

Рис. 1. Выполнимость теоремы Пригожина для линейных *а* систем
и ее нарушение для нелинейных *б* систем

С другой стороны, теорема Пригожина выполняется и тогда, когда s^{e} ¹ const. Несложно показать из (19), что теорема выполняется и тогда, когда *d*s^{e}(*t*)/*dt* > 0, а также при -|*d*s^{e}/*dt*| £ (1/*T*)(*d*^{2}L^{F}/*dt*^{2}), когда *d*s^{e}/*dt* < 0. Таким образом, теорема Пригожина (17) справедлива также при ослабленных условиях, накладываемых на постоянство внешних условий, что выполняется при некотором ограничении, устанавливаемом на скорость изменения обратимых потоков через границу.

Следует констатировать, что для нелинейных открытых систем возникает неединственность стационарных состояний (их всегда несколько) с глобальной или локальной устойчивостью и имеют место флуктуации. Поэтому указанные критерии не выполняются (рис. 1, *б*). Определение таких состояний и установление критерия эволюции в этом случае возможно в рамках теоремы Тома теории катастроф и теории детерминированного хаоса [3, 15]. Этому вопросу посвящен следующий раздел.

4. Термодинамика нелинейных процессов

Известно, что состояние открытых систем, удаленных от термодинамического равновесия, не подчиняется описанию в рамках линейной термодинамики, формализм которой справедлив лишь вблизи равновесных состояний. Предметом нелинейной термодинамики необратимых процессов, если следовать В. Журавлеву [13], является установление зависимости между скоростью протекания необратимых процессов и термодинамическими силами в широкой кинетической области существования.

Динамика сложной открытой системы должна, вероятно, включать рассмотрение различных масштабов времени. Поэтому далее мы будем руководствоваться следующим положением. Роль медленных переменных проявляется в процессах обмена с окружающей средой, а быстрые процессы представляют собой внутренние необратимые процессы. Разделение переменных на быстрые и медленные позволяет сократить в математических моделях число дифференциальных уравнений.

Динамика линейных систем. Рассмотрим для открытой системы однородное уравнение нелинейного возмущенного движения для внутренней переменной X_i — термодинамической силы в форме

$$\frac{dX_i}{dt} = -\alpha X_i + \beta X_e, \quad a > 0,\ b \gtrless 0. \qquad (20)$$

И тем самым предполагается наличие релаксации со временем релаксации $\tau = 1/\alpha$ к равновесному состоянию при внешней термодинамической силе $X_e = 0$ и наличие стационарного состояния для линейных процессов, при котором $\alpha/\beta = X_e/X_i$. Увеличение X_e в частной задаче b > 0 приводит в (20) к возрастанию скорости изменения внутренней переменной X_i. Отметим, что выбор потоков и сил произволен, но он должен быть совместим с условием положительности производства энтропии (15). Подчеркнем, что такой подход не исключает другого случая, а именно b < 0, когда увеличение внешней силы уменьшает скорость изменения X_i.

Представим уравнение (20) в виде

$$\frac{dX_i}{dt} = -\varphi\frac{\partial G}{\partial X_i}, \quad \text{или} \quad \frac{dX_i}{dt^*} = -\frac{\partial G}{\partial X_i}, \quad t^* = \varphi t, \qquad (21)$$

где j — некоторая константа. Скорость изменения энтропии открытой системы при этом будет равна

$$G = \frac{dS}{dt} = -J_e X_e + J_i X_i + \sigma.$$

Учтем в *G* величину потерь s, которая также является составной частью производства энтропии и зависит от степени сопряжения внешних и внутренних потоков, введением некоторого коэффициента c ³ 1: $\sigma = (\chi - 1)J_i X_i$,

при c = 1 s = 0;

c = 0 s = -J_iX_i, тогда выражение для *G* будет более определенным:

$$G = \frac{dS}{dt} = -J_e X_e + \chi J_i X_i; \qquad \frac{d_i S}{dt} = \chi J_i X_i.$$

Преимущество уравнения (21) перед уравнением (20) очевидно: динамика внутренней термодинамической силы, порождаемая внешним воздействием, определяется градиентом скорости изменения энтропии с точностью до постоянных j, c. Учитывая уравнения Онзагера (8), несложно показать, что для локально-равновесных систем

$$G = -L_{ee}X_e^2 - L_{ei}X_eX_i + \chi(L_{ie}X_eX_i + L_{ii}X_i^2), \qquad \frac{\partial G}{\partial X_i} = (-L_{ei} + \chi L_{ie})X_e + 2\chi L_{ii}X_i.$$

Равенства $\alpha = 2\chi L_{ii} > 0, \quad \beta = -(\chi L_{ie} - L_{ei})$ > 0 являются условиями совместности уравнений (20) и (21). Отсюда следует справедливость уравнения (21) для линейных неравновесных процессов.

Динамика нелинейных систем. Докажем следующую теорему для нелинейных систем.

Теорема 3. Временная эволюция в нелинейной термодинамической системе при заданных постоянных граничных условиях (s^e = const) происходит так, что производство энтропии стремится убывать и достигает минимального (положительного) значения в ближайшем стационарном состоянии, локальная или глобальная устойчивость которого определяется теоремой Тома. Движение к локальному/глобальному минимуму осуществляется посредством дрейфа/диффузии.

Доказательство. Следуя идее Дьярмати [14] и ее практической реализации, приводимой в [6], представим коэффициент Онзагера для нелинейных процессов в виде полинома: $L_{ii}(X_i) = |K_1| - |K_2|X_i + |K_3|X_i^2$; здесь $|K_1| = L_{ii}^0$ — коэффициент Онзагера для линейных термодинамических процессов. Благодаря (21) уравнение (20) принимает форму нелинейного однородного ДУ

$$\frac{dX_i}{dt} = -2\chi(|K_1|X_i - |K_2|X_i^2 + |K_3|X_i^3) + |K_4|X_e, \qquad |K_4| = \beta \equiv -(\chi L_{ie} - L_{ei}) > 0; \tag{22}$$

здесь внешняя переменная X_e задана как параметр, тем самым предполагается более медленный характер ее изменения, чем внутренней переменной X_i. Параметрами уравнения являются также все величины $|K_j|$, где J = 1, 2, 3. Для упрощения записи для последующих выкладок введем некоторые переобозначения: x º X_i, H º X_e; в результате уравнение (20) приводится к виду

$$\frac{dx}{dt} = -2\chi(|K_1|x - |K_2|x^2 + |K_3|x^3) + |K_4|H. \tag{23}$$

Приведем (см. Приложение) уравнение (23) к каноническому виду

$$\frac{d\eta}{dt} = -(\eta^3 + a^*\eta + b^*), \tag{24}$$

или к уравнению

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{\partial G^*}{\partial \eta}, \qquad G^*(\eta, a^*, b^*) = \frac{1}{4}\eta^4 + \frac{1}{2}a^*\eta^2 + b^*\eta \gtrless 0, \tag{25}$$

где параметр порядка и управляющие параметры равны соответственно

$$\eta = x^* - x_0^*, \quad a^* = -3(x_0^{*2} - 1), \quad b^* = -H^* + 3x_0^* - 2x_0^{*3}.$$

В такой записи G^* — приведенная знакопеременная потенциальная функция, равная относительной (безразмерной) скорости изменения энтропии системы. Согласно (25) градиент скорости изменения энтропии по внутренней термодинамической силе определяет с точностью до знака скорость изменения этой силы. Отметим, что за счет перехода к новой переменной h и новым управляющим параметрам a^* и b^* в правой части уравнения (24) исчезает квадратичный член. Именно такие уравнения в канонической форме изучаются в теории катастроф и нелинейной динамике [15]. Потенциальная функция G^* может принимать отрицательные значения, что соответствует процессам самоорганизации, или положительные значения. В первом случае энтропия системы уменьшается, во втором — увеличивается.

Рассмотрим влияние на устойчивость двух условий, соответствующих двум принципиально различным состояниям термодинамической системы:
$a^* < 0$, $a^* > 0$.

Случай a* < 0. Найдем физический смысл величины x_0^*; для этого учтем, что в стационарном состоянии $b^* = 0$ $\eta^3 + a^*\eta = 0$, или $\eta^2 = -a^*$, тогда из последнего уравнения следует

$$x_1^* = x_0^* + \sqrt{-a^*}, \qquad x_2^* = x_0^* - \sqrt{-a^*}.$$

Динамика такой неравновесной системы является нелинейной (рис. 2), а устойчивых стационарных состояний при заданных параметрах два (x_1^* , x_2^*), отсюда следует $x_0^* = (x_1^* + x_2^*)/2$ — это есть среднее значение переменной.

Таким образом, переменная $\eta(t) = x^*(t) - x_0^*$ является параметром порядка, характеризующим отклонение переменной (внутренней термодинамической силы) от некоторого среднего значения, именно такой смысл придавал
Г. Хакен параметру порядка [16]. В общем же случае множества стационарных состояний наивысший показатель степени при x^* в уравнении типа (26) будет задавать количество этих стационарных состояний, часть из которых будет принадлежать локально или глобально устойчивым состояниям.

Медленным изменением внешней термодинамической силы H^* º X_e/X_c такую систему можно перевести из одного стационарного состояния в другое. В отличие от симметричного потенциала (рис. 2, *а*, кривая 1) левый минимум потенциала (рис. 2, *б*, кривая 1), следуя [15], будем называть *глобальным*, правый — *локальным*, они соответствуют стационарным состояниям и наблюдаются в области с отрицательными значениями скорости изменения энтропии. Принято считать, что они описывают процессы самоорганизации [17].

Состояние системы относительно h (внутренней термодинамической силы) и параметра b^* (внешней силы) в глобальном минимуме будет устойчивым, в локальном — метастабильным, оба этих состояния, тем не менее, неустойчивы по Ляпунову.

Рассмотрим теперь масштабы времени движения к локальному или глобальному минимуму, связанные с ними стационарные состояния. Взяв вариационную производную $\delta\eta = \eta - \eta_0$ от левой и правой частей уравнения (24), получаем время релаксации параметра порядка $\tau_0 = (3\eta^2 + a^*)^{-1}$. Таких времен релаксации два (рис. 2, *б*), они соответствуют локальному и глобальному состояниям: $\tau_{01} \neq \tau_{02}$.

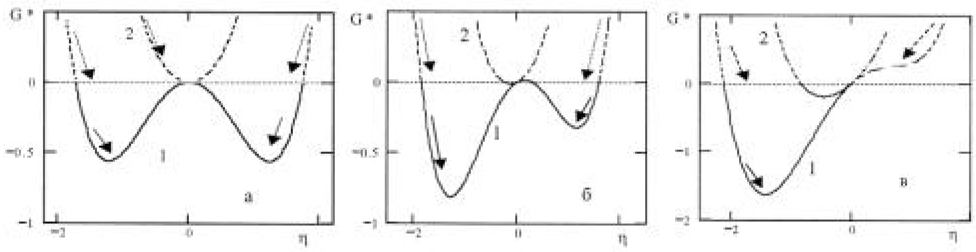

Рис. 2. Эволюция открытой термодинамической системы
к ближайшему локальному минимуму скорости изменения энтропии G*.
Система описывается дифференциальным однородным уравнением (27):
а — $b^* = 0$; *б* — –0.2; *в* — –0.6 ; кривая 1 — $a^* = -1.5$; кривая 2 — $a^* = 1.5$. Штриховые линии соответствуют области устойчивых по Ляпунову процессов, непрерывные — области самоорганизации

Для симметричных состояний в приближении Ландау (рис. 2, *а*) $\tau_{01} = \tau_{02} = -1/2a^*$, так как $\eta^2 = -a^*$. Таким образом, для квазистатических (медленных) процессов $(J_e = J_i = X_e = X_i = 0)$, изучаемых в равновесной термодинамике, можно ввести длительность процессов, которая должна быть $\Delta t >> \tau_0$.

Случай a* > 0. Критическая точка является предельной для бистабильной системы — выше нее исчезают оба стационарных режима. При $a^* > 0$ $b^* = 0$ скорость изменения энтропии — определенно-положительная функция относительно координаты h (термодинамической силы)

$$G^*(\eta) = \frac{1}{4}\eta^4 + \frac{1}{2}|a^*|\eta^2 > 0.$$

Эта функция однозначна, непрерывна, производная ее по времени является знакопостоянной функцией противоположного знака с $G^*(h)$

$$\frac{dG^*}{dt} = -(\eta^3 + |a^*|\eta)^2 \le 0.$$

Знакоопределенная функция G^* имеет при h = 0 экстремум — минимум (см. рис. 2, *а*, кривая 2), т. е. G^* является функцией Ляпунова. Невозмущенное движение h = 0, соответствующее постоянной энтропии, асимптотически устойчиво по Ляпунову, так как $\dot{G}^*$ — знакоопределенная функция и обращается в нуль в начале координат, когда h = 0. Для этих же условий согласно уравнению (18), которое может быть представлено в приведенном (безразмерном) в виде

$$\frac{d\Lambda^{*F}}{dt} = -T^*G^*, \qquad \frac{d^2\Lambda^{*F}}{dt^2} = -T\frac{dG}{d\eta}\frac{d\eta}{dt} = T\left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2, \quad (T^* > 0), \qquad (26)$$

функция G^* и ее знак будут определять знак функции $\dot{\Lambda}^{*F}$: $\dot{\Lambda}^{*F} < 0$, $\ddot{\Lambda}^{*F} > 0$. Это и означает, что при $a^* >$ 0 для устойчивых по Ляпунову нелинейных процессов приращение свободной энергии является знакоположительной функцией: $\Lambda^{*F} = F^* - 1 > 0$, $F^* = F/F_0$. При b^* ¹ 0 имеются как области устойчивых, так и неустойчивых по Ляпунову процессов.

Рассмотрим ситуации, которые возникают в физической системе, когда в ней имеются флуктуации. В этом случае нелинейная термодинамическая система описывается вероятностной функцией распределения *g*, которая связана с потенциальной функцией системы G^* посредством уравнения Фоккера-Планка [15]

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \nabla(g\nabla G) + \nabla^2(Dg).$$

Правая часть уравнения состоит из двух членов — «дрейфа» и «диффузии». Дрейф $\nabla(g\nabla G)$ заставляет функцию распределения двигаться по направлению к ближайшему локальному минимуму. Роль диффузии $\nabla^2(Dg)$ двояка: она описывает (1) размах функции распределения, которая концентрируется вокруг локального минимума, и (2) вероятность, с которой флуктуация может перевести систему из метастабильного (локального) минимума в глобальный минимум.

Совокупность приведенных положений и доказывает справедливость теоремы 3.

Динамика внутреннего потока. Рассмотрим теперь для открытой системы однородное уравнение нелинейного возмущенного движения для внутренней переменной J_i — термодинамического потока в условиях локального равновесия

$$\frac{dJ_i}{dt} = -\alpha_1 J_i + \beta_1 J_e, \quad a_1 > 0,\ b > 0. \qquad (27)$$

Здесь взаимосвязь между внешними и внутренними потоками также дается в виде уравнений Онзагера с матрицей коэффициентов $\|R_{ie}\|$: $X_e = R_{ee}J_e + R_{ei}J_i$, $X_i = R_{ie}J_e + R_{ii}J_i$. Представим уравнение (27) в виде, удобном для физической интерпретации неравновесных процессов:

$$\frac{dJ_i}{dt} = -\varphi_1\frac{\partial G}{\partial J_i}, \quad \text{или} \quad \frac{dJ_i}{dt^*} = \frac{\partial G}{\partial J_i}, \quad t^* = \varphi_1 t, \qquad (28)$$

где по-прежнему $G = dS/dt^* = -J_eX_e + \chi J_iX_i$ — скорость изменения энтропии; j_1 — некоторая константа. Здесь также несложно показать, что равенства $\alpha_1 = 2\chi R_{ii} > 0$, $\beta_1 = -(\chi R_{ie} - R_{ei}) > 0$ (c ³ 1) являются условиями совместности уравнений (27) и (28). Вводя обозначения x º J_i, H º J_e, приводим уравнение (28) с учетом нелинейности к канонической форме, аналогичной (24), только в качестве переменной здесь выступает внутренний поток.

Такой подход показывает, что анализ решений (24), (25) для нестационарных условий подразумевает использование термодинамических уравнений для свободной энергии (26), определенной для неравновесных условий. Совместное рассмотрение указанной системы уравнений в обоих случаях (по потокам и силам) позволяет сделать следующие выводы. Временная эволюция в нелинейной системе при заданных постоянных граничных условиях (H = const) происходит так, что скорость изменения энтропии $G^* < 0$ (при $a^* < 0$, $b^* \neq 0$) достигает одного из ближайших минимумов — состояние определяется устойчивым (глобальным) или метастабильным (локальным) минимумом, до тех пор пока он существует. При $a^* > 0$ $b^* = 0$ начало координат является асимптотически устойчивым по Ляпунову. При наличии внутренних флуктуаций система из метастабильного минимума движется к глобальному.

Автор признателен Ф. А. Летникову за интерес к работе и В. Г. Черняку за полезные обсуждения полученных результатов.

Приложение

Приведение уравнения (23) к каноническому виду. Умножим левую и правую части уравнения (23) на $(2c\,|k_3|x_c^3)^{-1}$. Введем следующие приведенные (относительные) величины:

$$x^* = \frac{x}{x_c}; \quad t^* = \frac{\varphi t}{1\big/2|k_3|\chi x_c^2} = \frac{t}{t_0}; \quad H^* = \frac{|k_4|H}{2|k_3|\chi x_c^3} = \frac{H}{H_c}; \quad H_c \equiv 2|k_3|\chi x_c^3/|k_4|;$$

$$t_0 = \frac{1}{2\varphi\chi|k_3|x_c^2};$$

здесь масштабные величины с нижним индексом «c» относятся к некоторой особой (критической) точке системы; введен масштаб времени t_0. Уравнение (21) может быть представлено в виде:

$$\frac{dx^*}{dt} = -\left(x^{*3} - \frac{|k_2|}{|k_3|x_c}x^{*2} + \frac{|k_1|}{|k_3|x_c^2}x^* - H^*\right); \qquad t \equiv t^*.$$

Отметим, что кубическое уравнение $ax^{*3} + bx^{*2} + cx^* + d = 0$ приводится к уравнению $\eta^3 + a^*\eta + b^* = 0$ при выполнении следующего условия:

$$\eta = x^* + \frac{b}{3a} = x^* - x_0^*, \qquad x_0^* = \frac{|k_2|}{3|k_3|x_c}.$$

Это преобразование дополним понятием критической (трижды вырожденной) точки, в которой $a^* = b^* = \eta = 0$, $x^* = x_0^* = H^* = 1$. Несложно доказать, что уравнение (23) переходит в уравнение (24), в котором новая переменная η и управляющие параметры равны

$$\eta = x^* - x_0^*, \quad a^* = -3(x_0^{*2} - 1), \quad b^* = -H^* + 3x_0^* - 2x_0^{*3}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Соболев С. Л.* Локально-неравновесные модели процессов переноса // УФН. 1997. Т. 167, № 10. С. 1095.
2. *Быстрай Г. П.* Применение прямого метода Ляпунова в термодинамике необратимых процессов // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Метод функций А. М. Ляпунова в современной математике». Харьков, 1986. С. 117.
3. *Быстрай Г. П., Пивоваров Д. В.* Неравновесные системы: Целостность, эффективность, надежность. Свердловск: Изд-во Урал. ун-та, 1989.
4. *Лепендин Л. Ф.* Акустика. М.: Высш. шк., 1978.
5. *Беккер Р.* Теория теплоты. М.: Энергия, 1974. С. 504.
6. *Быстрай Г. П., Макаров Л. В., Шилин Г. Ф.* Неравновесная термодинамика процессов горного производства. М.: Недра, 1991.
7. *Меркин Д. Р.* Введение в теорию устойчивости движения. М.: Наука, 1987.
8. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
9. *Рубин А. Б.* Биофизика. М.: Университет, 1999. Т. 1. С. 448; Т. 2. С. 467.
10. *Семенченко В. К.* Вступительная статья к книге И. Дьярмати «Неравновесная термодинамика». М.: Мир, 1974. С. 301.
11. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960. С. 127.
12. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1973. С. 511.
13. *Журавлев В. А.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1974.

14. *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974. С. 301.
15. *Гилмор Р.* Прикладная теория катастроф. М.: Мир, 1984. Т. 1, 2.
16. *Хакен Г.* Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам. М.: Мир, 1991.
17. *Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного. М.: Мир, 1990. С. 342.

G.P. Bystraj

METHOD OF LYAPUNOV FUNCTIONS IN ANALYSIS OF OPEN THERMODYNAMIC SYSTEMS

Subject to creation being a formalized apparatus of phenomenological thermodynamics with regard to local equilibrium and non-equilibrium processes, based on three essential theorems strictly proved within the method of Lyapunov functions and the principle of minimality of thermodynamic potentials under equilibrium state.