

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-15-06U

Й.А. Гуменюк

ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ ГАЗУ НИЗЬКОЇ ГУСТИНИ У  
СЛАБОНЕРІВНОВАЖНОМУ ТЕПЛОПРОВІДНОМУ  
СТАЦІОНАРНОМУ СТАНІ

УДК: 536.12; 536.71; 536.757

PACS: 05.70.Ln, 51.30.+i, 44.10.+i

**Вільна енергія газу низької густини у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані**

Й.А. Гуменюк

**Анотація.** Для газу низької густини розраховано вільну енергію слабонерівноважного теплопровідного стаціонарного стану. Її нерівноважну частину отримано у вигляді розкладу за градієнтами локальної температури до 4-го порядку. Результати проаналізовано з позицій методу термодинамічних потенціалів рівноважної термодинаміки. Показано, що ця вільна енергія не узгоджується з ентропією, знайденою раніше, і тому не має властивостей термодинамічного потенціала. Обговорено причини й можливі шляхи подолання цього протиріччя.

**Free energy of the low-density gas in the weakly nonequilibrium heat-conduction steady state**

Y.A. Humenyuk

**Abstract.** For a low-density gas, the free energy of the weakly nonequilibrium heat-conduction steady state is calculated. Its nonequilibrium part is obtained in the form of a development in gradients of the local temperature up to the 4-th order. The results are analyzed from the viewpoint of the method of thermodynamic potentials of equilibrium thermodynamics. It is shown that the free energy is not consistent with the entropy found out previously, and has not properties of a thermodynamic potential. Reasons and possible ways to overcome this contradiction are discussed.

Подається в Український фізичний журнал  
Submitted to Ukrainian Journal of Physics

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Йосип Андрійович Гуменюк

ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ ГАЗУ НИЗЬКОЇ ГУСТИНИ У  
СЛАБОНЕРІВНОВАЖНОМУ ТЕПЛОПРОВІДНОМУ СТАЦІОНАРНОМУ  
СТАНІ

Роботу отримано 10 грудня 2015 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділу квантово-статистичної теорії  
процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

## 1. Вступ

Термодинамічну поведінку макроскопічної системи у рівноважному стані зручно описувати мовою термодинамічних потенціалів [1]. Коли система фіксованого об'єму перебуває в контакті з термостатом, то таким потенціалом, як відомо, є вільна енергія. Отримана зі статистичної суми канонічного ансамблю Гібса, вона дає повний термодинамічний опис [2, 3]. Випадок стаціонарного стану системи частинок, через яку протікає тепло, складніший у кількох відношеннях.

Щодо самого явища провідності тепла, то для випадку слабкого відхилення від рівноваги справджується закон Фур'є [4, 5], який виражає пропорційність теплового потоку до температурного градієнта. Коефіцієнт пропорційності — лінійну теплопровідність — можна розрахувати за допомогою формул Гріна-Кубо [6, 7], а для газів — також і засобами кінетичної теорії [8–10].

Проте мало вивченим залишається питання *термодинамічного* опису теплопровідних стаціонарних станів. З літератури можна дізнатися, що ця проблема ще не має надійного вирішення. Зокрема, не побудовано адекватного термодинамічного формалізму навіть у рамках звичайної феноменології. І, тим більше, не отримано явно статистичних розподілів для відповідних ансамблів. Тому пошук (хай і наближений) вільної енергії чи іншого підходящого термодинамічного потенціала, який би забезпечував опис нерівноважної системи у теплопровідних стаціонарних умовах на термодинамічному рівні, є однією з найближчих задач термодинаміки стаціонарних станів.

Дослідження стаціонарних станів і спроби побудувати їх термодинамічний опис, зокрема — розрахувати вільну енергію, проводилися в рамках різних підходів.

В історичному відношенні варто згадати роботи Леонтовича [11, 12], у яких обговорено означення термодинамічних величин у нерівноважних станах. Він розглянув, зокрема, вільну енергію та ентропію термічно однорідної та термічно неоднорідної нерівноважних систем. Ці величини було введено на основі уявлень рівноважної термодинаміки для просторово-неоднорідної системи, неоднорідність якої створюється за допомогою зовнішнього фіктивного поля і яка імітує нерівноважний стан.

В підході розширеної необоротної термодинаміки [13–15] опис спирається на узагальнення основного термодинамічного співвідношення, записаного для диференціала нерівноважної ентропії, який містить додатковий внесок від диференціала теплового потоку. Виведено вирази для нерівноважної температури [16], скаляра і тензора

тиску [17, 18], проаналізовано [18] питання поширення звуку вздовж і впоперек теплового потоку. Розрахунок вільної енергії тут не розглядається.

До проблеми феноменологічної побудови термодинаміки стаціонарних станів різного походження звернулися Ооно і Паніконі [19], обмежившись, однак, лише загальним аналізом її структури в дусі рівноважної термодинаміки. Роботу Саси і Тасакі [20] можна розглядати, до певної міри, як продовження феноменологічних ідей, висунутих у праці [19]. Саса і Тасакі фактично постулювали загальний вираз для вільної енергії, записавши її через нерівноважний тиск та хімічний потенціал. Додатково вони навели аналіз її масштабних властивостей для теплопровідного стаціонарного стану, запропонували принцип мінімальної роботи, отримали формулу для стаціонарних флуктуацій. Однак вільної енергії у явному вигляді так і не було отримано, її властивостей як термодинамічного потенціала не доведено і використання не продемонстровано. Основна причина полягає в тому, що тиск і хімічний потенціал було означено “операційно” за допомогою контакту стаціонарної системи з рівноважною через пористу перегородку ( $\mu$ -стінку).

У наступних працях групи Саси застосовано мікроскопічний підхід [21, 22] до обґрунтування цих феноменологічних припущень на основі узагальнення рівноважних флуктуаційних теорем [23–25]. Останні засновано на операції усереднення за мікроскопічними реалізаціями переходів системи зі стану з одними значеннями макроскопічних параметрів у стан з іншими значеннями. Було розглянуто: узагальнення на нерівноважний випадок II начала термодинаміки і нерівності Клаузіуса для зміни ентропії при переході між слабонерівноважними стаціонарними станами [21, 22, 26, 27], отримано співвідношення для зв'язку нерівноважної роботи з різницею вільних енергій двох стаціонарних станів [28, 29], виведено мікроскопічний вираз для ентропії [21, 27, 30] та ін. Однак згадані результати для різниці вільних енергій [28, 29] головним чином формальні, без застосувань до конкретних систем.

У групі Моррісса вивчали за допомогою молекулярної динаміки систему твердих дисків низької густини у вузькому лінійному каналі в контакт з двома “термостатами” різних температур на кожному з кінців [31]. Наведено результати для ходу температури, локальної густини ентропії, вироблення ентропії і для теплового потоку вздовж системи. Показано, що ці залежності знаходяться в межах узгодження з кінетичною теорією Больцмана [8, 10] та локальною лінійною термодинамікою [4].

Часто стратегія пошуку нерівноважної вільної енергії (в тому числі й для стаціонарних станів) бачиться як *узагальнення* рівноважного відповідника з очевидною вимогою, щоб результат переходив у рівноважний варіант при зменшенні “ступеня нерівноважності” до нуля. За цією логікою далі постає необхідність ввести належні означення нерівноважної температури, ентропії та інших термодинамічних величин для нерівноважного стану. Недолік цього способу в тому, що для нерівноважного опису методологічно закладаються уявлення, справедливі лише для рівноваги. Вимога відтворення, скажімо, рівноважної вільної енергії є необхідною, але не достатньою. Вона не дає рецепту отримання вільної енергії для нерівноважних стаціонарних умов.

Інша важлива вимога полягає в тому, що шукана вільна енергія мусить мати властивості термодинамічного потенціала. Тут постає *проблема вибору* додаткових нерівноважних змінних, через які треба її виразити, щоб задовольнити умову потенціальності. Наприклад, якій змінні краще надати перевагу: тепловому потоку чи градієнту температури.

Для непростой проблеми пошуку вільної енергії нерівноважної стаціонарної системи ми робимо кілька спрощень. А саме, шукаємо вільну енергію для газу *низької густини* (не беручи, таким чином, до уваги енергію міжмолекулярних взаємодій) у *слабонерівноважному* стаціонарному стані з тепловим потоком. Розрахунок засновано на інтегруванні її локально-рівноважної густини вздовж теплового потоку. Цей спосіб пошуку термодинамічних величин розглянуто у попередній роботі [32] для розрахунку тиску, внутрішньої енергії та ентропії.

Спочатку ми наводимо відомості про спосіб розрахунку (§2). Далі подано деталі пошуку вільної енергії (§3), а також проаналізовано її потенціальні властивості, обговорено труднощі й можливі шляхи їх подолання. У §4 підбито підсумки. Стислий виклад розрахунків уміщено в праці [33].

## 2. Слабонерівноважний теплопровідний стаціонарний стан

Розгляньмо газ  $N$  класичних частинок, що перебуває в посудині форми прямокутного паралелепіпеда у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані (Рис. 1). Тепло поширюється вздовж однієї з його головних осей (вибраної за координатну вісь  $OZ$ ), зу-

мовлене неоднорідністю локальної температури  $T(z)$ , де  $z$  — координата вздовж  $OZ$  (див. Рис. 2). Довжину відповідного ребра позначмо через  $L$ , а площу поперечного перерізу — через  $\Omega$ .

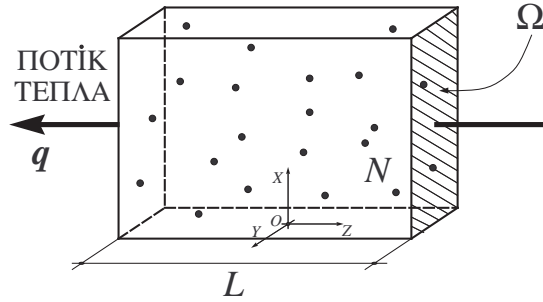


Рис. 1. Система частинок у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані.

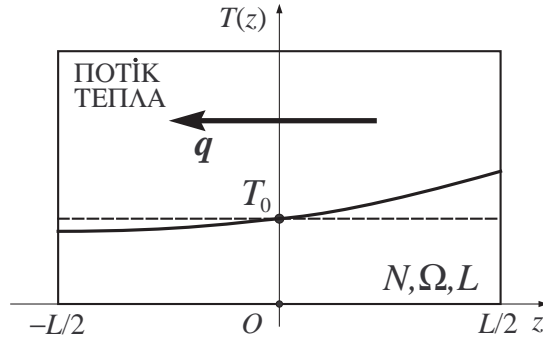


Рис. 2. Хід локальної температури вздовж нерівноважної системи.

У праці [32] в рамках теорії неперервного середовища було розглянуто спосіб розрахунку термодинамічних величин такої системи. Тут ми коротко подаємо його суть. Спосіб засновано на виборі в ролі змінних стану температури та її кількох послідовних градієнтів, що стосуються *геометричної середини* системи. Нерівноважний стан газу характеризується таким набором:

$$\{N, \Omega, L; T_0, G_1, G_2, \dots, G_r\}, \quad (1)$$

де  $T_0 \equiv T(z)|_{z=0}$  і  $G_k \equiv \frac{\partial^k T(z)}{\partial z^k}|_{z=0}$ , а  $r$  — порядок наближення. Хід локальної температури (Рис. 2) зображаємо за допомогою обірваного

ряду:

$$T(z) = T_0 + \sum_{k=1}^r \frac{1}{k!} G_k z^k. \quad (2)$$

Під слабонерівноважністю розуміємо те, що внесок від наступного градієнта значно менший за внесок від попереднього для всякого  $z \in [-L/2; L/2]$ , тобто:

$$\frac{|G_{k+1}| L}{|G_k|} \frac{L}{2} \ll k + 1. \quad (3)$$

При цих умовах слабого відхилення від рівноваги довільну характеристику газу  $a$  можна подати як розклад за градієнтами  $\{G\} \equiv \{G_1, G_2, \dots, G_r\}$ :

$$a = a_0 + \sum_{k=1}^r \delta^k a_k G_k, \quad (4)$$

де параметр малости  $\delta$  відзначає порядок кожного внеску.

Вираження тиску  $P$  через величини набору (1) було знайдено з таких міркувань. Незважаючи на зміну температури вздовж системи, газ перебуває у механічній рівновазі, тому значення тиску всюди однакове [1, 34]:

$$P = \text{const}. \quad (5)$$

Для газу низької густини в ролі найнижчого наближення можна прийняти, що локально він задовольняє рівняння стану ідеального газу (див. напр. [2, 34, 35]):

$$P = n(z) k_B T(z), \quad (6)$$

де  $n(z)$  — локальна густина числа частинок,  $k_B$  — стала Больцмана.

Повне число частинок  $N$  газу приймаємо скінченним, тому  $n(z)$  задовольняє таку умову нормування:

$$\int_{-L/2}^{L/2} dz n(z) = N/\Omega, \quad (7)$$

де в інтегралі за об'ємом системи  $\Omega \times L$  було проінтегровано за поперечними координатами  $x$  та  $y$ . З фф. (6) і (2) отримуємо локальну густину числа частинок

$$n(z) = n_0 \left[ 1 + \sum_{k=1}^r g_k z^k \right]^{-1}, \quad (8)$$

де  $n_0 \equiv P/k_B T$  і введено позначення  $g_k \equiv \frac{1}{T} \frac{1}{k!} \partial_z^k T(z)|_{z=0}$  (тут і надалі використовуємо позначення  $T$  замість  $T_0$ ).

Вираз для  $n(z)$  можна розкласти в ряд згідно формули

$$[1+x]^{-1} = 1 - x + x^2 - x^3 + x^4 \mp \dots \quad (9)$$

завдяки умові слабкої нерівноважності (3). Підставивши отриманий розклад в умову нормування (7), можемо проінтегрувати явно і визначити тиск. З точністю до 4-го порядку знайдено [32]:

$$P(N, \Omega, L; T, g_1, \dots, g_r) = \frac{N}{\Omega L} k_B T \left[ 1 + p_2 L^2 + p_4 L^4 + \dots \right], \quad (10)$$

де коефіцієнти  $p_i$  дорівнюють:

$$\begin{aligned} p_2 &\equiv \frac{1}{12} (g_2 - g_1^2), \\ p_4 &\equiv \frac{1}{80} (g_4 - 2g_3 g_1 - \frac{4}{9} g_2^2 + \frac{17}{9} g_2 g_1^2 - \frac{4}{9} g_1^4). \end{aligned}$$

Вираз (10) має вигляд розкладу  $P = P^{(0)} + P^{(2)} + P^{(4)} + \dots$ , де  $P^{(k)}$  містить внески  $k$ -го порядку за градієнтами. Це баричне рівняння слабонерівноважного теплопровідного стаціонарного стану газу низької густини. Тиск виражено через макроскопічні характеристики  $N$ ,  $\Omega$ ,  $L$  та через температуру  $T$  і її похідні  $G_k$ , що стосуються геометричної середини системи.

Подібні розклади для внутрішньої енергії та ентропії газу розраховано, проінтегрувавши їхні густини [32]. З цих результатів виведено вирази для стисливостей і теплоємностей. Показано, що отриманий вираз для ентропії

$$S = N k_B [s_0 + s_2 L^2 + s_4 L^4 + \dots] \quad (11)$$

з коефіцієнтами

$$\begin{aligned} s_0 &= \ln(\Omega L/N) + \frac{3}{2} \ln T + \xi_{5/2}, \\ s_2 &= \frac{1}{8} g_2 - \frac{11}{48} g_1^2, \\ s_4 &= \frac{1}{27325} [108g_4 - 396g_3 g_1 - 118g_2^2 + 564g_2 g_1^2 - 173g_1^4], \end{aligned}$$

де  $\xi_{5/2} \equiv \xi + 5/2$  і  $\xi \equiv \frac{3}{2} \ln(2\pi k_B m/h^2)$ , задовольняє II закон термодинаміки для нерівноважних процесів [1]. Вказано на помітні переваги цього способу в порівнянні з підходом розширеної необоротної термодинаміки [13, 14, 16–18], у якому опис слабонерівноважних теплопровідних стаціонарних станів проводиться, стартуючи з формулювання основного термодинамічного співвідношення.

Тут ми хочемо показати, що розглянутий спосіб дає змогу розрахувати також вільну енергію системи. Як буде видно, отриманий результат для неї має серйозні недоліки.

### 3. Вільна енергія

Зазначені вище результати для тиску, внутрішньої енергії та ентропії викликають сподівання, що той же спосіб дасть вираз для вільної енергії як функції набору змінних  $\{N, \Omega, L, T, G_1, \dots, G_r\}$ . Так ми би одержали повний термодинамічний опис слабонерівноважного теплопровідного стаціонарного стану.

Отже, відшукаймо вільну енергію  $F$  цього стану за допомогою інтегрування її локальної густини  $f(\mathbf{r})$ :

$$F \equiv \int_{\Omega \times L} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) = \Omega \int_{-L/2}^{L/2} dz f(z), \quad (12)$$

де  $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$  і враховано просторову однорідність за поперечними координатами  $x$  та  $y$ . Густину  $f(z)$  виводимо з рівноважної вільної енергії  $F_{\text{eq}}$  газу низької густини (див. напр. [3])

$$F_{\text{eq}} = -N k_B T_{\text{eq}} \left[ \ln(\Omega L/N) + \frac{3}{2} \ln T_{\text{eq}} + \xi_1 \right], \quad (13)$$

де  $\xi_1 \equiv \xi + 1$ , замінивши всі термодинамічні величини в її густині  $F_{\text{eq}}/\Omega L$  на *локальні*:

$$f(z) \equiv -n(z) k_B T(z) \left[ -\ln n(z) + \frac{3}{2} \ln T(z) + \xi_1 \right].$$

Врахувавши ф. (6) для множника перед дужками і виразивши за її допомогою  $\ln n(z)$  через  $\ln T(z)$ , отримуємо:

$$f(z) = -P \left[ \frac{5}{2} \ln T(z) - \ln(P/k_B) + \xi_1 \right]. \quad (14)$$

Відповідно до виразу в дужках вільна енергія (12) матиме після інтегрування три внески

$$F = F_T + F_P + F_\xi.$$

Кожен з них шукаємо у вигляді розкладу згідно ф. (4).

**Розрахунок внесків.** Інтегруючи другий і третій внески до  $f(z)$  згідно ф. (12), маємо:

$$F_P = P \Omega L \ln(P/k_B), \quad F_\xi = -P \Omega L \xi_1. \quad (15)$$

Внесок

$$F_T \equiv -P\Omega \frac{5}{2} \int_{-L/2}^{L/2} dz \ln T(z), \quad (16)$$

розраховуємо за допомогою розкладу підінтегральної функції у ряд

$$\ln T(z) = \tau_0 + \tau_1 z + \tau_2 z^2 + \dots$$

з коефіцієнтами, які знаходимо з ф. (2):

$$\begin{aligned} \tau_0 &= \ln T, \\ \tau_1 &= g_1, \\ \tau_2 &= g_2 - \frac{1}{2}g_1^2, \\ \tau_3 &= g_3 - g_2g_1 + \frac{1}{3}g_1^3, \\ \tau_4 &= g_4 - g_3g_1 - \frac{1}{2}g_2^2 + g_2g_1^2 - \frac{1}{4}g_1^4. \end{aligned}$$

В результаті інтегрування одержимо:

$$F_T = -P\Omega L \frac{5}{2} \left[ \tau_0 + \frac{1}{3}\tau_2(L/2)^2 + \frac{1}{5}\tau_4(L/2)^4 + \dots \right]. \quad (17)$$

Об'єднаймо внески  $F_T$ ,  $F_P$  і  $F_\xi$  разом, додавши фф. (17) і (15). Використавши для  $F_P$  розклад

$$\ln(P/k_B) = \ln \frac{N}{\Omega L} + \ln T + p_2 L^2 + (p_4 - \frac{1}{2}p_2^2)L^4 + \dots,$$

що слідує з виразу (10), повну вільну енергію зображаємо так:

$$F = -P\Omega L [\varphi_0 + \varphi_2 L^2 + \varphi_4 L^4 + \dots], \quad (18)$$

де  $\varphi_0 \equiv \frac{5}{2}\tau_0 - \ln \frac{N}{\Omega L} - \ln T + \xi_1$ ,  $\varphi_2 \equiv \frac{5}{24}\tau_2 - p_2$ ,  $\varphi_4 \equiv \frac{1}{32}\tau_4 - p_4 + \frac{1}{2}p_2^2$ .

Підставивши сюди ф. (10) для  $P$  і перемноживши ряди, отримуємо розклад для вільної енергії:

$$F(N, \Omega, L; T, g_1, \dots, g_4) = -Nk_B T [f_0 + f_2 L^2 + f_4 L^4 + \dots], \quad (19)$$

де коефіцієнти  $f_i$  є згортками:  $f_0 = p_0\varphi_0$ ,  $f_2 = p_0\varphi_2 + p_2\varphi_0$ ,  $f_4 = p_0\varphi_4 + p_2\varphi_2 + p_4\varphi_0$  із  $p_0 \equiv 1$ . Остаточні вирази для них зручно виразити через величини  $\Phi_p \equiv \ln(\Omega L/N) + \frac{3}{2}\ln T + \xi + p$ :

$$\begin{aligned} f_0 &\equiv \Phi_1, \\ f_2 &\equiv \frac{1}{12} [g_2\Phi_{5/2} - g_1^2\Phi_{5/4}], \\ f_4 &\equiv \frac{1}{80} [g_4\Phi_{5/2} - 2g_3g_1\Phi_{5/4} - \frac{4}{9}g_2^2\Phi_{5/16} + \frac{17}{9}g_2g_1^2\Phi_{35/68} - \frac{4}{9}g_1^4\Phi_{25/32}]. \end{aligned}$$

**Потенціальні властивості.** Проаналізуймо ці результати з точки зору методу термодинамічних потенціалів рівноважної термодинаміки. Як відомо [1,3], рівноважна вільна енергія  $F_{\text{eq}}$  є термодинамічним потенціалом у змінних температури  $T_{\text{eq}}$ , об'єму  $V$  і числа частинок  $N$ . Її повний диференціал має вигляд:

$$dF_{\text{eq}} = -S_{\text{eq}}dT_{\text{eq}} - P_{\text{eq}}dV + \mu_{\text{eq}}dN,$$

де  $S_{\text{eq}}$ ,  $P_{\text{eq}}$  і  $\mu_{\text{eq}}$  — рівноважні ентропія, тиск і хімічний потенціал.

У нерівноважному випадку кількість змінних збільшується:

$$V \rightarrow \{\Omega, L\}, \quad T_{\text{eq}} \rightarrow \{T, G_1, \dots, G_r\}.$$

З'ясуємо, чи є слабонерівноважна вільна енергія (19) термодинамічним потенціалом у змінних набору (1) із  $r = 4$ . Якщо припустити, що це так, то її диференціал можна подати у вигляді:

$$dF = -S_F dT - \Pi_{\perp} d\Omega - \Pi_{\parallel} dL + \mu dN + \alpha_1 dG_1 + \dots + \alpha_4 dG_4,$$

де враховано, що  $dV = Ld\Omega + \Omega dL$ , і диференціали  $d\Omega$  та  $dL$  вважаємо незалежними;  $\mu$  — хімічний потенціал слабонерівноважного стану, а  $\{\alpha\}$  — набір величин, термодинамічно спряжених до  $\{G\}$ . Крім того зауважмо, що внаслідок ізотропності тиску згідно ф. (5) мають виконуватися умови:  $\Pi_{\perp}/L = \Pi_{\parallel}/\Omega = P$ .

Для похідних від вільної енергії за  $\Omega$ ,  $L$ ,  $N$  і  $T$  знаходимо:

$$\begin{aligned} \Pi_{\perp} &\equiv - \left( \frac{\partial F}{\partial \Omega} \right)_{N,L,T,\{G\}} = LP, \\ \Pi_{\parallel} &\equiv - \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_{N,\Omega,T,\{G\}} = \Omega(P + \Delta P_{\parallel}), \\ \mu &\equiv \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\Omega,L,T,\{G\}} = k_B T [m_0 + m_2 L^2 + m_4 L^4 + \dots], \\ S_F &\equiv - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,\Omega,L,\{G\}} = Nk_B [s_{F,0} + s_{F,2} L^2 + s_{F,4} L^4 + \dots], \end{aligned}$$

де  $\Delta P_{\parallel} \equiv (N/\Omega)k_B T [2f_2 L + 4f_4 L^3 + \dots]$ ,  $m_k = f_k - p_k$ , а коефіцієнти  $s_{F,k}$  мають вигляд:

$$\begin{aligned} s_{F,0} &\equiv \Phi_{5/2}, \\ s_{F,2} &\equiv \frac{1}{8}g_2 + \frac{1}{12}g_1^2 \left(-\frac{3}{2} + \Phi_{5/4}\right), \\ s_{F,4} &\equiv \frac{3}{2}p_4 + \frac{1}{80} [2g_3g_1\Phi_{5/4} + \frac{4}{9}g_2^2\Phi_{5/16} - 2 \times \frac{17}{9}g_2g_1^2\Phi_{35/68} + \\ &\quad + 3 \times \frac{4}{9}g_1^4\Phi_{25/32}]. \end{aligned}$$

Видно, що  $\Pi_{\parallel}/\Omega \neq P$  завдяки внеску  $\Delta P_{\parallel}$ , що походить від диференціювання степенів  $L$  у розкладі для  $F$ . Причина в тому, що від зміни  $L$  величини градієнтів  $\{G\}$  самі можуть зазнавати змін. Така ситуація вже виникала при відшуканні стисливостей [32]. Цей недолік можна виправити, перейшовши від  $\{G\}$  до нових змінних  $\{\Theta\}$  із  $\Theta_k \equiv \frac{1}{k!} G_k L^k$ , що призводить до правильного співвідношення для  $\Pi_{\parallel}$ . При цьому можна перекоонатися, що ізотермічні стисливості у нових змінних  $\chi_{T,\{\Theta\}}^{\perp}$  та  $\chi_{T,\{\Theta\}}^{\parallel}$  (на відміну від  $\chi_{T,\{G\}}^{\perp}$  та  $\chi_{T,\{G\}}^{\parallel}$ ) рівні між собою і дорівнюють  $1/P$ , як це має місце для рівноваги.

Похідну за  $N$  можна було би трактувати як хімічний потенціал нерівноважного газу, що перебуває в контакті з резервуаром частинок з тими самими характеристиками  $P, T, \{G\}$  (чи  $\{\Theta\}$ ). Але поки не з'ясовано термодинамічного статусу  $F$ , сенс  $\mu$  невідомий.

Зіставлення коефіцієнтів  $s_{F,i}$  та  $s_i$  (с. 6) показує, що  $S_F$  відрізняється від  $S$  вже у другому порядку. Пререходи  $\{G\} \rightarrow \{g\}$  чи  $\{G\} \rightarrow \{\theta\}$ , де  $\theta_k \equiv g_k L^k$ , не покращують, а дещо погіршують ситуацію. Тому вибір змінних  $\{\Theta\}$ , які узгоджують  $\Pi_{\perp}$  та  $\Pi_{\parallel}$ , а також стисливості, є поки-що оптимальний. У цих змінних вільна енергія та її ентропія  $S_F$  мають вигляд:

$$\begin{aligned} F &= -Nk_B T [\tilde{f}_0 + \tilde{f}_2 + \tilde{f}_4 + \dots], \\ S_F &= Nk_B [\tilde{s}_{F,0} + \tilde{s}_{F,2} + \tilde{s}_{F,4} + \dots], \end{aligned}$$

де в коефіцієнтах  $\tilde{f}_i$  та  $\tilde{s}_{F,i}$  змінні  $\{g\}$  слід виразити через  $\{\Theta\}$ , напр.,

$$\begin{aligned} \tilde{f}_2 &\equiv \frac{1}{12} \left[ \frac{1}{T} \Theta_2 \Phi_{5/2} - \frac{1}{T^2} \Theta_1^2 \Phi_{5/4} \right], \\ \tilde{s}_{F,2} &\equiv \frac{1}{8} \frac{1}{T} \Theta_2 + \frac{1}{12} \frac{1}{T^2} \Theta_1^2 \left( -\frac{3}{2} + \Phi_{5/4} \right). \end{aligned}$$

Проаналізувавши ще  $\tilde{s}_{F,4}$ , зауважуємо, що неузгодженість між  $S_F$  та  $S$  пов'язана із внесками, нелінійними за  $\{\Theta\}$  (або  $\{G\}$ ).

Виникає питання: який із виразів для ентропії вважати коректним? На нашу думку — той, який отримано за допомогою прямого розрахунку, тобто,  $S$ . Це тому, що сам статус  $F$  до кінця не з'ясовано.

Додатковий аргумент полягає ось у чому. У рівновазі вільна енергія, на відміну від внутрішньої енергії чи ентропії, має швидше математичний, а не фізичний зміст, оскільки вводиться за допомогою пертворення Лежандра  $F_{\text{eq}} \equiv E_{\text{eq}} - T_{\text{eq}} S_{\text{eq}}$ , яке стосується *всієї* системи. Для нашого нерівноважного стану лише локальні густини зв'язані співвідношенням типу Лежандра:

$$f(z) = \varepsilon(z) - T(z) s(z). \quad (20)$$

Повні величини  $F$ ,  $E$  та  $S$  не мають між собою такого зв'язку “з вини” просторово-змінної температури. Не дивно тому, що неузгодженість між ентропією  $S$  та вільною енергією  $F$  пов'язана саме з температурними змінними  $T$  і  $\{\Theta\}$ . Операція інтегрування, здійснена для  $f(z)$ , ніби знівельовала зв'язок за допомогою перетворення Лежандра між  $F$  та  $S$ , який має місце для густин, ф. (20). У результаті вийшла величина  $F$ , яка при диференціюванні за  $T$ , тобто, за значенням температури у геометричній середині системи дає  $S_F$ , а не  $S$ . Разом з тим, вибір  $T$  в ролі змінної, спряженої до гадаючої правильної  $S_F$ , також сумнівний і не обґрунтований. Ми діяли, швидше, за зразком рівноважної термодинаміки. Тому ясно, що знайдена вільна енергія  $F$  не може бути термодинамічним потенціалом за температурними змінними і що  $T$  навряд чи підходить на роль термодинамічної змінної теплопровідного стаціонарного стану.

Через виявлені неузгодження між  $F$  та  $S$  вже немає необхідності розраховувати й аналізувати похідні від  $F$  за  $\{\Theta\}$  чи перевіряти для  $F$  рівність змішаних похідних.

Отже, постає проблема пошуку процедури для *самоузгодженого означення* вільної енергії слабонерівноважного теплопровідного стаціонарного стану і вибору належних температурних змінних. Якщо це має бути якесь узагальнення рівноважного перетворення Лежандра, то ми стоїмо перед питанням: який вигляд цього перетворення?

## 4. Підсумки

Феноменологічний підхід неперервного середовища застосовано до розрахунку вільної енергії газу низької густини у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані. Вираз для неї отримано у вигляді розкладу за малими температурними градієнтами до 4-го порядку.

З'ясовано, що знайдена вільна енергія не має властивостей термодинамічного потенціала для розглянутого стану. Таким чином на такій простій тестовій системі, як газ низької густини, ми переконалися, що розрахунок вільної енергії натрапляє на серйозні проблеми. Підхід, який дав несуперечливі результати для тиску, внутрішньої енергії та ентропії, виявляється тут недієвим.

Попри негативний результат, можемо припустити, що питання структури термодинаміки стаціонарних станів (і, зокрема, теплопровідного) не лежить в площині простого узагальнення чи модифікації рівноважного відповідника, як це іноді приймається в літературі. Цілком можливо, що ця проблема і, конкретно, означення вільної

енергії, потребує належного вибору температурних змінних і запровадження для теплопровідного стаціонарного стану процедури, яка б відповідала перетворенню Лежандра для стану рівноваги.

## Подяки

Автор вдячний старш. наук. співроб. Т.Є. Крохмальському за повідомлення про праці М.О. Леонтовича.

## Література

1. И. П. Базаров. *Термодинамика*. Москва, Высшая школа, 1983.
2. В. Б. Кобилянський. *Статистична фізика*. Київ, Вища школа, 1972.
3. Р. Балеску. *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, Т. 1. Москва, Мир, 1978.
4. С. де Гроот, П. Мазур. *Неравновесная термодинамика*. Москва, Мир, 1964.
5. И. Дьярмати. *Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы*. Москва, Мир, 1974.
6. Д. Н. Зубарев. *Неравновесная статистическая термодинамика*. Москва, Наука, 1971.
7. Р. Балеску. *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, Т. 2. Москва, Мир, 1978.
8. С. Чепмен, Т. Каулинг. *Математическая теория неоднородных газов*. Москва, Изд. иностр. лит., 1960.
9. В. П. Силин. *Введение в кинетическую теорию газов*. Москва, Наука, 1971.
10. Дж. Ферцигер, Г. Капер. *Математическая теория процессов переноса в газах*. Мир, Москва, 1976.
11. М. А. Леонтович. О свободной энергии неравновесного состояния. *Журн. эксп. теор. физ.*, 8(7):844, 1938.
12. М. А. Леонтович. *Введение в термодинамику. Статистическая физика*. Москва, Наука, 1983.
13. D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon. Extended irreversible thermodynamics. *Rep. Prog. Phys.*, 51:1105–1179, 1988.
14. D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon. Extended irreversible thermodynamics revisited: 1988–1998. *Rep. Prog. Phys.*, 62:1035–1114, 1999.
15. D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon. *Extended irreversible thermodynamics*. Springer, Berlin, 3rd edn., 2001.

16. J. Casas-Vázquez, D. Jou. Nonequilibrium temperature versus local-equilibrium temperature. *Phys. Rev. E*, 49:1040–1048, 1994.
17. R. Domínguez, D. Jou. Thermodynamic pressure in nonequilibrium gases. *Phys. Rev. E*, 51(1):158–163, 1995.
18. J. Camacho, D. Jou. Equations of state of a dilute gas under a heat flux. *Phys. Rev. E*, 52(4):3490–3494, 1995.
19. Y. Oono, M. Paniconi. Steady state thermodynamics. *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, 130(130):29–44, 1998.
20. S.-i. Sasa, H. Tasaki. Steady state thermodynamics. *J. Stat. Phys.*, 125(1):126–227, 2006.
21. T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S.-i. Sasa, H. Tasaki. Steady state thermodynamics for heat conduction — microscopic derivation. *Phys. Rev. Lett.*, 100:230602, 2008. arXiv:0711.0246v4 [cond-mat.stat-mech].
22. T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S.-i. Sasa, H. Tasaki. Representation of nonequilibrium steady states in large mechanical systems. *J. Stat. Phys.*, 134(2):401–423, 2009. arXiv:0805.3023v1 [cond-mat.stat-mech].
23. C. Jarzynski. Nonequilibrium equality for free energy differences. *Phys. Rev. Lett.*, 78(14):2690–2693, 1997.
24. G. E. Crooks. Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences. *Phys. Rev. E*, 60(3):2721–2726, 1999.
25. G. E. Crooks. Path-ensemble averages in systems driven far from equilibrium. *Phys. Rev. E*, 61(3):2361–2366, 2000.
26. T. S. Komatsu, N. Nakagawa. Expression for the stationary distribution in nonequilibrium steady states. *Phys. Rev. Lett.*, 100(3):030601, 2008. arXiv:0708.3158v1 [cond-mat.stat-mech].
27. T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S.-i. Sasa, H. Tasaki. Entropy and nonlinear nonequilibrium thermodynamic relation for heat conducting steady states. *J. Stat. Phys.*, 142(1):127–153, 2011. arXiv:1009.0970v2 [cond-mat.stat-mech].
28. N. Nakagawa. Work relation and the second law of thermodynamics in nonequilibrium steady states. *Phys. Rev. E*, 85(5):051115, 2012. arXiv:1109.1374v4 [cond-mat.stat-mech].
29. N. Nakagawa, S.-i. Sasa. Work relations for time-dependent states. *Phys. Rev. E*, 87(2):022109, 2013. arXiv:1211.6203v2 [cond-mat.stat-mech].
30. S.-i. Sasa. Possible extended forms of thermodynamic entropy. *J. Stat. Mech.: Theory Exper.*, (1):01004, 2014.
31. C. S. Kim, G. P. Morriss. Local entropy in quasi-one-dimensional



- heat transport. *Phys. Rev. E*, 80(6):061137, 2009.
32. Й. А. Гуменюк. *Гradientні внески в термодинамічні величини газу низької густини у теплопровідному слабонерівноважному стаціонарному стані*. ІФКС, Львів, 2014. (Препринт / НАН України, Ін-т фізики конденс. систем; ISMP-14-11U).
  33. Y. A. Humenyuk. Thermodynamic quantities of a low-density gas in the weakly nonequilibrium heat-conduction steady state. *Ukr. J. Phys.*, submitted.
  34. І. К. Кікоїн. *Молекулярна фізика*. Київ, Радянська школа, 1968.
  35. М. М. Клим, П. М. Якібчук. *Молекулярна фізика*. Львів, Львівський нац. ун-т ім. І. Франка, 2003.
-

# CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

**AIMS AND SCOPE:** The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

**ABSTRACTED/INDEXED IN:** Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences; ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services; INSPEC; "Referatyvnyj Zhurnal"; "Dzherelo".

**EDITOR IN CHIEF:** Ihor Yukhnovskii.

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk (Associate Editor), *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Coventry*; R. Folk, *Linz*; L.E. Gonzalez, *Valladolid*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch (Associate Editor), *Lviv*; M. Holovko (Associate Editor), *Lviv*; O. Ivankiv (Managing Editor), *Lviv*; Ja. Ilnytskyi (Assistant Editor), *Lviv*; N. Jakse, *Grenoble*; W. Janke, *Leipzig*; J. Jedrzejewski, *Wroclaw*; Yu. Kalyuzhnyi, *Lviv*; R. Kenna, *Coventry*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; O. Lavrentovich, *Kent*; M. Lebovka, *Kyiv*; R. Lemanski, *Wroclaw*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Loktev, *Kyiv*; E. Lomba, *Madrid*; O. Makhanets, *Chernivtsi*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod (Associate Editor), *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; O. Pizio, *Mexico*; N. Plakida, *Dubna*; G. Ruocco, *Rome*; A. Seitsonen, *Zürich*; S. Sharapov, *Kyiv*; Ya. Shchur, *Lviv*; A. Shvaika (Associate Editor), *Lviv*; S. Sokołowski, *Lublin*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; J. Strečka, *Košice*; S. Thurner, *Vienna*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; V. Vlady, *Ljubljana*; A. Zagorodny, *Kyiv*

## CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine  
Tel: +38(032)2761978; Fax: +38(032)2761158  
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua    <http://www.icmp.lviv.ua>