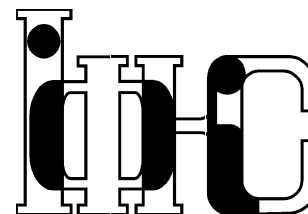


Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

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/>)

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

Йосип Андрійович Гуменюк

ГРАДІЄНТНІ ВНЕСКИ В ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЕЛИЧИНИ ГАЗУ НИЗЬКОЇ
ГУСТИНИ У ТЕПЛОПРОВІДНОМУ СЛАБОНЕРІВНОВАЖНОМУ
СТАЦІОНАРНОМУ СТАНІ

Роботу отримано 29 грудня 2014 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

ICMP-14-11U

Й.А. Гуменюк

ГРАДІЄНТНІ ВНЕСКИ В ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЕЛИЧИНИ
ГАЗУ НИЗЬКОЇ ГУСТИНИ У ТЕПЛОПРОВІДНОМУ
СЛАБОНЕРІВНОВАЖНОМУ СТАЦІОНАРНОМУ СТАНІ

ЛЬВІВ

УДК: 536.12; 536.71; 533.21; 536.633.2; 536.757

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

Гradientні внески в термодинамічні величини газу низької густини у теплопровідному слабонерівноважному стаціонарному стані

Й.А. Гуменюк

Анотація. Розглядається газ низької густини у теплопровідному слабонерівноважному стаціонарному стані. В рамках феноменологічного підходу засобами теорії неперервного середовища отримано поправки до тиску та внутрішньої енергії, зумовлені градієнтом локальної температури. Одержано відповідні вирази для стисливостей вздовж і впоперек теплового потоку, а також для теплоємностей. Результати узагальнено на випадок, коли стан газу описується додатково градієнтами температури вищих порядків. Показано, що вираз для нерівноважної ентропії задовольняє другий закон термодинаміки.

Gradient contributions to thermodynamic quantities of a low-density gas in the heat-conduction weakly nonequilibrium stationary state

Y.A. Humenyuk

Abstract. A low-density gas in the heat-conduction stationary state is considered. By means of the theory of continuous media, corrections to pressure and internal energy are obtained in the phenomenological approach, which are related to the local temperature gradient. It is derived corresponding expressions for compressibilities along and across the heat flux as well as for heat capacities. These results are generalized to the case when the stationary state of the gas is additionally described by temperature gradients of higher orders. The expression for the nonequilibrium entropy is shown to satisfy the second law of thermodynamics.

Подається в Український фізичний журнал
Submitted to Ukrainian Journal of Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2014
Institute for Condensed Matter Physics 2014

1. Вступ

Стаціонарні стани систем багатьох частинок зі сталими потоками тепла чи імпульсу узагальнюють поняття рівноважних термодинамічних станів. Найпростіші з них — це слабонерівноважні стаціонарні стани. Через близькість до рівноваги їх можна трактувати в термінах збурення і досліджувати методами, розвиненими для рівноваги і слабких відхилень від неї.

Стаціонарні стани з тепловим потоком досліджуються як з погляду визначення окремих макроскопічних характеристик (тиску, внутрішньої енергії чи ентропії), так і в контексті побудови стаціонарної термодинаміки. Необхідно з'ясувати структуру останньої, визначити принципи і засадничі співвідношення, виявити якісні відмінності від рівноважного варіанту чи лінійної необоротної термодинаміки.

Серед найвідоміших підходів є феноменологічні, термодинамічні, а також такі, що використовують засоби кінетичної теорії чи метод статистичних ансамблів.

Підхід розширеної необоротної термодинаміки¹ [1,2] кладе в основу вираз для густини нерівноважної ентропії і трактує потік тепла як додаткову змінну стану чи нову термодинамічну ступінь вільності системи. Прямо переносячи на стаціонарний випадок рівноважні термодинамічні співвідношення, отримано вирази для нерівноважної температури [3], скаляра і тензора тиску [4, 5] та інших величин. Питання означення температури в нерівноважних станах детально обговорюються в праці [2]. Серед висновків цього формалізму — залежність нерівноважної температури від теплового потоку, порушення рівнорозподілу енергії за ступенями вільності, неізотропність тензора тиску, хоч сам вплив нерівноважної стаціонарності дуже малий за величиною. Цей же підхід застосовано до газу ультрарелятивістичних частинок [4], до електропровідних систем [6] та ін.

Іншу спробу розвинути термодинаміку нерівноважних стаціонарних станів, стартуючи зі суто феноменологічних позицій, здійснено в операційному підході [7]. Зокрема, тиск означається “операційно” за допомогою контакту стаціонарної системи з рівноважною. Хімічний потенціал теж вводиться за допомогою контакту з рівноважною системою через спеціально призначену пористу перегородку (μ -стінку). У цій роботі запропоновано вираз для вільної енергії нерівноважної стаціонарної системи та обговорюються її масштабні властивості, аналізується принцип мінімальної роботи, отримано формулу для стаціонарних флуктуацій. Зроблено передбачення нових нерівнова-

¹EIT — extended irreversible thermodynamics.

жних явищ: зміщення температури співіснування фаз завдяки механічному зсуву, зумовлений потоком осмотичний ефект та ін. Теорія подається в загальному формулюванні й застосовується також до опису систем із постійним градієнтом гідродинамічної швидкості та електропровідних систем.

У пізніших працях автори намагаються підкріпити свої термодинамічні побудови за допомогою мікроскопічного формалізму на рівні аналізу траєкторій слабонерівноважних стаціонарних систем у фазовому просторі [8–10]. Ще тут запропоновано узагальнення формули Клаузіуса для зміни ентропії при переході між слабонерівноважними стаціонарними станами з тепловим потоком, введено мікроскопічний вираз для ентропії і дано аналіз її властивостей.

В рамках кінетичної теорії стаціонарний стан газу низької густини досліджувався, виходячи зі стаціонарного рівняння Больцмана, розв'язаного за допомогою стаціонарного варіанту методу Чепмена-Енскога до другого порядку [11]. Виявлено, що ці результати перебувають у протиріччі з висновками інформаційної теорії [12]. Вивчався слабкий контакт рівноважного газу з газом у нерівноважних умовах, через який протікає тепло [13] (стаціонарний ефект Кнудсена), перевірений також за допомогою комп'ютерних моделювань [14].

В підходах ансамблевого опису нерівноважних стаціонарних систем [15, 16] зазвичай використовується принцип максимізації ентропії при додаткових умовах. Ансамблева функція розподілу шукається у вигляді функціонала від розширеного набору змінних, у який входять потоки імпульсу і тепла. В отриманій експонентній формі розподілу, яка містить вищі потоки, виникають труднощі, пов'язані з умовою нормування. Тому при подальшому аналізі здебільша проводиться розклад за внесками з вищими потоками, які вважають малими.

Ми розглядаємо термодинамічні величини газу низької густини у слабонерівноважному стаціонарному стані з тепловим потоком. Для цього пропонується спосіб, заснований на градієнтному розкладі локальної температури й інтегруванні локальних характеристик вздовж теплового потоку. Крім градієнтних поправок до тиску, одержано поправки до внутрішньої енергії та ентропії. Отримано формули для стисливостей і теплоємностей газу в стаціонарному стані. Вирази порівнюються з результатами розширеної необоротної термодинаміки [3–5].

Матеріал організовано так. Спочатку ми обговорюємо спосіб локального опису нерівноважних станів і можливі наближення для нього: локально-рівноважне і локально-стаціонарне (§2). Далі шукаємо

поправки до тиску та внутрішньої енергії, зумовлені нерівноважною стаціонарністю, для газу низької густини у теплопровідному стані, який характеризується температурою та її градієнтом (§3). Наводимо вирази для стисливостей і теплоємностей. §4 присвячено врахуванню вищих градієнтів. У §5 розраховано слабонерівноважні внески в ентропію теплопровідного стаціонарного стану. Завешують виклад висновки і список цитованих джерел.

2. Ієрархія наближень для теплопровідного локального нерівноважного стану

Уявлення і концепції теорії неперервного середовища [17–19] є одними з основних засобів для опису нерівноважних явищ у газах та рідинах. На них ґрунтуються побудови лінійної нерівноважної термодинаміки [18, 19], гідродинаміки [20, 21], кінетичної теорії [22–25] та нерівноважної статистичної механіки [26–28], де нерівноважну ансамблеву функцію розподілу шукають здебільша у вигляді функціонала від локальних гідродинамічних величин.

Параметри локального опису. В рамках теорії неперервного середовища нерівноважний стан системи зазвичай описують за допомогою просторово- і часовозмінних густини числа частинок, густини імпульсу та густини енергії:

$$n(\mathbf{r}, t), \quad \mathbf{p}(\mathbf{r}, t), \quad \varepsilon(\mathbf{r}, t).$$

Це густини збережуваних величин. На наступному кроці формалізму природно залучаються відповідні інтенсивні параметри — локальні хімічний потенціал, гідродинамічна (масова) швидкість і температура:

$$\mu(\mathbf{r}, t), \quad \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \quad T(\mathbf{r}, t).$$

Ці та близькі до них величини термодинамічної природи [напр., локальний тиск $P(\mathbf{r}, t)$ та густина ентропії $s(\mathbf{r}, t)$] становлять перелік параметрів локального опису.

Конкретно для явища переносу тепла в односортній системі ключова роль відводиться локальній температурі $T(\mathbf{r}, t)$, просторова неоднорідність якої зумовлює появу теплового потоку. Якими наближеннями способами можна описати поведінку системи на локальному рівні? Для цього спростімо ситуацію, поклавши, що конвективних рухів нема: $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{0}$. Тоді нерівноважний стан характеризується

полями $n(\mathbf{r}, t)$ і $T(\mathbf{r}, t)$, просторово-часові залежності яких пов'язані між собою.

Відклавши поки-що вбік залежності від часу, нехай ми хочемо наближено описати локальний стан нерівноважної системи у довільно вибраній точці \mathbf{r}_0 . Розгляньмо далі кілька наближень, які можна застосувати до опису локального стану.

Локально-рівноважне наближення. Найпростіший шлях опису (і найменш повний) — це прийняти *локально-рівноважне* наближення. Іншими словами, вважати, що локальні властивості нерівноважної системи у точці \mathbf{r}_0 можна наближено описати за допомогою *рівноважної* системи, для якої значення густини числа частинок n_0 і температури T_0 дорівнюють локальним:

$$n_0 = n(\mathbf{r}_0), \quad T_0 = T(\mathbf{r}_0). \quad (1)$$

Це *система наближення*. Її повне число частинок N та об'єм V не фіксовані, однак зв'язані співвідношенням $N/V = n_0$. Така підміна нерівноважної системи може бути доволі успішна для величин, добре визначених у рівноважному стані, а саме: внутрішньої енергії, тиску чи ентропії. Зокрема, можна вважати, що тиск у нерівнованій системі з хорошою точністю дорівнює тиску в системі наближення: $P(\mathbf{r}_0) \approx P_{\text{eq}}(N, V; T_0)$. Однак маємо тут той недолік, що локально-рівноважне наближення не описує властиво *теплопровідного* стану, бо потік тепла у рівновазі відсутній.

Локально-стаціонарне наближення. Локальний нерівноважний стан у точці \mathbf{r}_0 можна охарактеризувати повніше, додавши до набору (1) нерівноважну характеристику

$$\mathbf{G}_1 \equiv \nabla T(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_0}.$$

В цьому разі ми замінюємо локальний нерівноважний стан у точці \mathbf{r}_0 на систему в *стаціонарному* стані з характеристиками $\{n_0, T_0, \mathbf{G}_1\}$. Спрямуємо координатну вісь OZ вздовж \mathbf{G}_1 , взявши \mathbf{r}_0 за початок відліку. Локальні величини змінюються лише вздовж OZ і стаціонарна система в цьому напрямку неоднорідна. Щоби характеристики $\{n_0, T_0, \mathbf{G}_1\}$ якнайточніше передавали інформацію про локальний нерівноважний стан, будемо вважати, що вони стосуються “середньої площини” стаціонарної системи. Іншими словами, площина XOY ділить систему описаного стаціонарного наближення на дві симетричні (й рівні за об'ємом) частини.

В поперечних до осі OZ напрямках зберігається трансляційна інваріантність властивостей, тому поперечний перетин Ω може бути довільний. Однак лінійний розмір L вздовж OZ (вздовж градієнта температури) обмежений умовою, щоби поле локальної температури $T(z)$, яке у стаціонарній системі описується величинами T_0 та G_1 , де $\mathbf{G}_1 = (0, 0, G_1)$, за допомогою лінійного співвідношення

$$T(z) = T_0 + G_1 z, \quad (2)$$

слабо відрізнялося від дійсного температурного поля $T(\mathbf{r})$ біля точки \mathbf{r}_0 у нерівноважній системі. Це буде забезпечено з гарантією, якщо другий доданок у ф. (2) дає лише малу поправку, тобто, $G_1 z \ll T_0$ для всіх z або

$$G_1 L / T_0 \ll 1. \quad (3)$$

Це умова слабкої нерівноважності для стаціонарного стану.

Крім того, повне число частинок N у системі наближення має бути так пов'язане із геометричними характеристиками Ω та L , щоби правильно відтворити параметр опису n_0 . Це накладає умову на залежність n від z у стаціонарній системі:

$$n(z)|_{z=0} = n_0.$$

Градієнт температури забезпечує відмінний від нуля тепловий потік. Тому стаціонарне наближення *якісно краще і повніше*, ніж рівноважне, описує локальний нерівноважний стан. Можна сподіватися, що це стосується і таких величин як внутрішня енергія, тиск чи ентропія. У порівнянні з локально-рівноважними значеннями вони будуть мати малу поправку, зумовлену температурним градієнтом. Виражаючи, напр., нерівноважний тиск через тиск у стаціонарній системі $P(\mathbf{r}_0) \approx P_{\text{ss}}(N, \Omega, L; T_0, G_1)$, ми постаємо перед проблемою одержати співвідношення для P_{ss} .

Наступні наближення. Продовжуючи далі, тобто, додавши до набору $\{n_0, T_0, \mathbf{G}_1\}$ наступний параметр — градієнт другого порядку $\mathbf{G}_2 \equiv \nabla \nabla T(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_0}$, можна добитися повнішого й детальнішого опису і точніше передбачити хід поля температур та локальні властивості нерівноважного стану. Таким способом вибудовується *ієрархія наближень* для опису нерівноважних станів у макроскопічних системах. У випадку макроскопічно малих систем отримуємо ієрархію наближень локального опису: наближення локальної рівноваги, наближення локального стаціонарного стану з градієнтом першого порядку, повніше наближення з градієнтами першого і другого порядку і т. д.

3. Рівняння стаціонарного стану для газу низької густини у слабонерівноважному випадку

Тут розглянуто феноменологічний спосіб розрахунку тиску та внутрішньої енергії *газу низької густини*, який перебуває у теплопровідному слабонерівноважному стаціонарному стані. Такий стан ми спочатку мінімально характеризуємо двома величинами — значеннями локальної температури T_0 та її градієнта² G_1 , що стосуються просторової середини системи — “середньої точки”.

3.1. Баричне рівняння стаціонарного стану

Стаціонарний стан характеризуємо набором $\{n_0, T_0, G_1\}$. Внаслідок неоднорідності локальної температури система зазнає *теплого розширення*: в області нижчих температур густина числа частинок більша, а в області вищих температур — менша. Зауважмо, що незважаючи на неоднорідність локальних температури і густини числа частинок, макроскопічних рухів нема і газ перебуває у механічній рівновазі. Це означає, що тиск по всій системі, й, зокрема, вздовж осі Oz , незмінний:

$$P = \text{const.} \quad (4)$$

Завдяки низькій густині газу приймаємо, що локально він задовольняє ідеальне рівняння стану (див. напр. [29–31]):

$$P = n(z) k_B T(z). \quad (5)$$

В рамках прийнятого опису локальна температура задовольняє ф. (2), тому для густини числа частинок одержуємо:

$$n(z) = \frac{k_B^{-1} P}{T_0 + G_1 z}.$$

Градієнтна поправка до тиску. Для всіх z виконується умова слабкої нерівноважності (3), тому за допомогою формули

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + x^4 \mp \dots \quad (6)$$

можна в $n(z)$ провести розклад у ряд:

$$n(z) = n_0 [1 - gz + g^2 z^2 \mp \dots], \quad (7)$$

²Попри скаляну природу величини G_1 , ми і далі користуємося терміном “градієнт”, а не “похідна”.

де введено $n_0 = P/(k_B T_0)$ та $g \equiv G_1/T_0$.

Приймаючи скінченним число частинок N у системі, маємо:

$$\int_V d\mathbf{r} n(z) = N.$$

Інтегруючи за поперечними координатами x та y , приходимо до умови нормування:

$$\int_{-l}^l dz n(z) = N/\Omega, \quad (8)$$

де $l \equiv \frac{1}{2}L$, а Ω — площа поперечного перетину системи.

Інтегрування розкладу (7) з точністю до першої незникової поправки за G_1 дає:

$$\frac{N}{\Omega} = n_0 [2l + \frac{1}{3}g^2 2l^3 + \dots].$$

В межах тієї ж точности знаходимо вираз для тиску:

$$P(N, \Omega, L; T, G) = \frac{N}{\Omega L} k_B T \left(1 - \frac{1}{12} L^2 \frac{G^2}{T^2}\right), \quad (9)$$

де індекси біля температури і градієнта опущено. Подаймо це так:

$$P = P^{(0)} + P^{(\nabla)}, \quad (10)$$

де $P^{(0)} \equiv \bar{n} k_B T$, $\bar{n} \equiv N/\Omega L$ — “усереднена по системі” густина числа частинок, а

$$P^{(\nabla)} \equiv -\frac{1}{12} N k_B \frac{L}{\Omega} \frac{G^2}{T} \quad (11)$$

— мала поправка від стаціонарної нерівноважності, яку характеризуємо за допомогою градієнта G .

Тиск у ф. (9) виражено через загальні характеристики стаціонарної системи N , Ω і L , а також через температуру T та її похідну $G \equiv \partial T/\partial z|_{z=0}$, що стосуються середньої точки. Фактично, це баричне рівняння слабонерівноважного стаціонарного стану. Основний внесок можна трактувати як результат рівноважного наближення. Другий доданок — поправка, зумовлена температурним градієнтом. Її знак вказує на те, що накладання на рівноважну систему слабого градієнта понижує в ній тиск у порівнянні з рівноважним (при умові, що локальна температура у середній точці залишається при цьому незмінною). Важливо, що поправка не залежить від знаку G . Вона пропорційна до протяжності L газу і оберненопропорційна до T .

Розширена необоротна термодинаміка (РНТ). Підхід РНТ [1, 32, 33] застосовано [4, 5] до опису теплопровідного стаціонарного стану газу низької густини. Спочатку зауважмо, що основою для побудови РНТ є стан локальної рівноваги, а з точки зору стартових рівнянь — вираз для густини ентропії, який слідує з результату Г реда [34] (на що наголошено у працях [4, 5]).

Основна особливість результату для нерівноважного тиску — це його *неізотропність*. Хоч отриманий в РНТ тензор тиску діагональний, значення вздовж теплового потоку і в напрямках, перпендикулярних до нього, відрізняються [4, 5]:

$$\mathbf{P}^{\text{EIT}} = \Pi \mathbf{I} + \alpha \mathbf{q} \mathbf{q};$$

тут $\Pi = P^{\text{I.eq.}} + \Delta P$ — скалярний нерівноважний тиск, $P^{\text{I.eq.}} = nk_{\text{B}}T$ — локально-рівноважний тиск, \mathbf{I} — одиничний тензор, а

$$\Delta P \equiv -\frac{4}{5} \frac{m}{nk_{\text{B}}^2 T^2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} \quad (12)$$

— нерівноважна поправка, зумовлена тепловим потоком \mathbf{q} із масою частинки m і локальною густиною n . Величина α визначається з умови $\mathbf{P}^{\text{EIT}} : \mathbf{I} = P^{\text{I.eq.}}$.

Друга особливість цього результату — це його залежність від *локальних* значень величин T і n . Тому газ не перебуває у механічній рівновазі. Вона досягається лише тоді, коли всі величини стосуються певного *рівноважного* стану.

Проаналізуймо внесок ΔP , подавши його через градієнт температури. Як відомо, у слабонерівноважному теплопровідному стані лінійне співвідношення для потоку тепла $\mathbf{q} = -\lambda \nabla T$, де λ — лінійний коефіцієнт теплопровідності, вважається дуже добрим наближенням [22, 24, 35]. Тепло тече вздовж осі Oz , тому потік $\mathbf{q} = (0, 0, q)$, де $q = -\lambda G$. Підставмо це у ф. (12) й одержимо:

$$\Delta P = -\frac{4}{5} \frac{m}{nk_{\text{B}}^2} \lambda^2 \frac{G^2}{T^2}. \quad (13)$$

Дві особливості тут привертають увагу:

а) густина n у знаменнику мала б означати, що при її підвищенні внесок ΔP *зменшується*, тоді як основний внесок $P^{\text{I.eq.}}$ зростає; крім того, величину n належить тлумачити як локальну, бо, як ми знаємо, в нерівноважному стаціонарному стані n змінюється від точки до точки;

б) вираз для ΔP містить дисипативну характеристику λ самого газу, котра описує те, як у газі відбувається незворотний процес

поширення тепла, тоді як тиск — суто термодинамічна величина, функція стану, яка не відображає і не характеризує (динамічних) процесів дисипації.

Підставмо у ф. (13) аналітичний результат для теплопровідності λ . Для газу низької густини вона досить добре описується теорією Чепмена-Енскога [22, 24, 35] для кінетичного рівняння Больцмана:

$$\lambda = \frac{25}{16} c_V \frac{k_{\text{B}} T}{\Omega^{(2,2)}(T)}, \quad (14)$$

де $c_V = \frac{3}{2} k_{\text{B}}/m$ — теплоємність рівноважного одноатомного газу при постійному об'ємі, а $\Omega^{(2,2)}(T)$ — інтеграл розсіяння, який залежить від температури.

Виділим у ньому характерну кореневу залежність від T , виразивши через інтеграл розсіяння моделі твердих кульок з діаметром σ для даного газу:

$$\Omega^{(2,2)}(T) = \Omega_{\text{hs}}^{(2,2)}(T) \Omega^{(2,2)*}(T).$$

Перший співмножник знаходиться точно [24, 35]:

$$\Omega_{\text{hs}}^{(2,2)}(T) = 2\sqrt{\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{B}} T}{m}} \sigma^2,$$

а $\Omega^{(2,2)*}(T)$ — приведенний інтеграл розсіяння, що описує “залишкову” (понад тверді кульки) температурну залежність, зумовлену особливостями дійсного міжчастинкового потенціала взаємодії. Тоді ф. (14) набуває вигляду:

$$\lambda = g\lambda k_{\text{B}}^{3/2} \sqrt{\frac{T}{m}} \frac{1}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T)}, \quad (15)$$

де $g\lambda \equiv \frac{75}{64} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \approx 0.661$. Підставивши цей вираз у ф. (13), отримуємо:

$$\Delta P = -\frac{4}{5} g^2 k_{\text{B}} \frac{1}{n\sigma^4} \frac{G^2}{T} \frac{1}{[\Omega^{(2,2)*}(T)]^2}.$$

Бачимо, що поправка до тиску залежить в рамках моделі твердих кульок від діаметра σ , а з точки зору температурної поведінки — від потенціала взаємодії (опосередковано через $\Omega^{(2,2)*}$). Тобто, різні гази низької густини даватимуть різні поправки у стаціонарному стані. Це дуже незвично, бо в рівновазі тиск однаковий для всіх газів.

На противагу РНТ, ми вважаємо, що тиск в системі ізотропний, ф. (4), і це принципова відмінність. Попри цю обставину, зіставмо між собою поправки $P^{(\nabla)}$ і ΔP . З фф. (11) і (13) знаходимо:

$$\frac{\Delta P}{P^{(\nabla)}} = \frac{48}{5} \frac{m}{N(L/\Omega)n} \frac{\lambda^2}{k_B^3 T}. \quad (16)$$

Використавши вираз (15) для λ , одержимо:

$$\frac{\Delta P}{P^{(\nabla)}} = \frac{48}{5} g_\lambda^2 \frac{1}{N(L/\Omega)n\sigma^4} \frac{1}{[\Omega^{(2,2)*}(T)]^2},$$

що вказує на сильні відмінності результатів для поправок.

3.2. Калоричне рівняння стану

Користуючись результатом для тиску (9), можна легко записати вираз для внутрішньої енергії. Через те, що локальна густина енергії зв'язана з тиском

$$\varepsilon(z) = \frac{3}{2}n(z)k_B T(z) = \frac{3}{2}P,$$

то на основі співвідношення (4) отримуємо для внутрішньої енергії системи:

$$E = \frac{3}{2}PV = E^{(0)} + E^{(\nabla)}, \quad (17)$$

де $E^{(0)} \equiv \frac{3}{2}Nk_B T$ — внесок в енергію від рівноважного наближення, а

$$E^{(\nabla)} \equiv -\frac{1}{8}Nk_B L^2 \frac{G^2}{T} < 0 \quad (18)$$

— внесок, зумовлений градієнтом.

Можемо зробити висновок, що накладання слабкого стаціонарного градієнта температури на рівноважний газ низької густини *понижує* його внутрішню енергію, при умові, що локальна температура в середній точці залишається незмінною. Це легко зрозуміти, адже згідно фф. (4) і (5) завдяки тепловому розширенню в області з вищою температурою буде менше частинок, ніж в області з нижчою температурою. В цілому це призведе до зменшення повної внутрішньої енергії. Чим більший розмір L системи вздовж градієнта, тим сильніший цей ефект. Тобто, важливо відмітити, що для фіксованої величини G поправка $E^{(\nabla)}$ залежить від лінійного розміру, в той час як у рівновазі внутрішня енергія газу низької густини не залежить від об'єму (чи лінійного розміру) системи.

3.3. Стисливості й теплоємності

Маючи результати для поправок до тиску (11) і внутрішньої енергії (18), можна розрахувати їхні похідні — стисливості й теплоємності.

Стисливості. У рівновазі ізотермічна стисливість газу означається так [29, 36]:

$$\chi_T^{(0)} \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P^{(0)}} \right)_T. \quad (19)$$

Для рівноважного газу низької густини з ідеальним рівнянням стану $P^{(0)} = nk_B T$ знаходимо, що $\chi_T^{(0)} = 1/P^{(0)}$.

Співвідношення типу (19) природньо поширити на стани, відмінні від рівноваги. У стаціонарному теплопровідному стані об'єм може змінюватися двома нерівноцінними способами: коли поверхня, що обмежує систему, рухається а) в напрямку, паралельному до теплового потоку (змінюється L) і б) в напрямку, перпендикулярному до теплового потоку (змінюється Ω). Тому буде дві стисливості: поздовжня $\chi_{T,G}^{\parallel}$ і поперечна $\chi_{T,G}^{\perp}$, де зазначено, що T і G підтримуються постійними. Означення цих величин через об'єм, подібні до ф. (19), можна замінити на такі:

$$\chi_{T,G}^{\parallel} \equiv -\frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial P} \right)_{T,G;\Omega}, \quad \chi_{T,G}^{\perp} \equiv -\frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial P} \right)_{T,G;L}, \quad (20)$$

де при похідних додатково вказано, що Ω (та відповідно L) підтримується незмінним.

У фф. (20) зручніше шукати обернені похідні $\partial P/\partial L$ та $\partial P/\partial \Omega$. Кожна згідно ф. (10) має два внески. Похідні від $P^{(0)}$ дорівнюють:

$$\left(\frac{\partial P^{(0)}}{\partial L} \right)_{T;\Omega} = -\frac{P^{(0)}}{L}, \quad \left(\frac{\partial P^{(0)}}{\partial \Omega} \right)_{T;L} = -\frac{P^{(0)}}{\Omega}.$$

Крім того, з виразу (11) для $P^{(\nabla)}$ слідує:

$$\left(\frac{\partial P^{(\nabla)}}{\partial L} \right)_{T,G;\Omega} = \frac{P^{(\nabla)}}{L}, \quad \left(\frac{\partial P^{(\nabla)}}{\partial \Omega} \right)_{T,G;L} = -\frac{P^{(\nabla)}}{\Omega}.$$

Підставляючи це в означення (20), маємо:

$$\chi_{T,G}^{\parallel} = \frac{1}{P^{(0)} - P^{(\nabla)}}, \quad \chi_{T,G}^{\perp} = \frac{1}{P^{(0)} + P^{(\nabla)}}. \quad (21)$$

Через те, що $P^{(\nabla)} < 0$, стисливості задовольняють нерівності:

$$\chi_{T,G}^{\parallel} < \chi_T^{(0)} < \chi_{T,G}^{\perp},$$

де $\chi_T^{(0)}$ — рівноважна ізотермічна стисливість. Ще можна зауважити, що поперечна стисливість пов'язана із тиском так само, як у рівновазі: $\chi_{T,G}^\perp = 1/P$. Для поздовжньої це не має місця.

З умови слабкої нерівноважності (3) слідує $P^{(\nabla)} \ll P^{(0)}$, тому дробу у фф. (21) можна розкласти в ряд. В межах прийнятої точності одержуємо:

$$\chi_{T,G}^{\parallel,\perp} \approx \chi_T^{(0)} [1 \pm P^{(\nabla)}/P^{(0)}] = \chi_T^{(0)} [1 \mp \frac{1}{12} L^2 G^2 / T^2],$$

де верхній знак відповідає $\chi_{T,G}^\parallel$, а нижній — $\chi_{T,G}^\perp$. У порівнянні з рівноважним значенням $\chi_T^{(0)}$, градієнт температури G понижує стисливість вздовж потоку тепла і підвищує впоперек потоку.

Теплоємності. Теплоємність системи у процесі передачі тепла і без виконання роботи (тобто, при постійному об'ємі) природньо означити так:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,G},$$

де вказано, що разом з об'ємом підтримується постійним і градієнт температури G . Відповідно до двох внесків у внутрішню енергію, фф. (17), теплоємність має дві складові:

$$C_V = C_V^{(0)} + C_V^{(\nabla)}.$$

Їх легко знаходимо:

$$C_V^{(0)} = \frac{3}{2} N k_B, \quad C_V^{(\nabla)} = \frac{1}{8} N k_B L^2 \frac{G^2}{T^2};$$

або ж $C_V^{(0)} = E^{(0)}/T$ і $C_V^{(\nabla)} = -E^{(\nabla)}/T$. Для від'ємного $E^{(\nabla)} < 0$ другий внесок додатний: $C_V^{(\nabla)} > 0$. Бачимо, що присутність слабого градієнта температури *підвищує* повну теплоємність газу низької густини у порівнянні з відповідним рівноважним станом:

$$C_V = \frac{E^{(0)} - E^{(\nabla)}}{T} = N k_B \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{8} L^2 \frac{G^2}{T^2} \right).$$

Є ще одна можливість передати системі тепло при постійному об'ємі. Це перехід у стани, коли температура T в середній точці залишається незмінною, а змінюється величина градієнта:

$$\tilde{C}_{V,T} \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial G} \right)_{V,T}.$$

Введену характеристику можна назвати *Лґрадієнтна квазітеплоємність*. Очевидно, що вона має внесок лише від градієнта:

$$\tilde{C}_{V,T} = -\frac{1}{4} N k_B L^2 \frac{G}{T}$$

або $\tilde{C}_{V,T} = 2E^{(\nabla)}/G$.

Як видно, $\tilde{C}_{V,T} \sim (-G)$. Це означає, що коли $G > 0$, то $\tilde{C}_{V,T} < 0$; тобто, зміна градієнта викликає *протилежну* зміну $E^{(\nabla)}$. А саме, переведення системи у стани з більшим градієнтом супроводжується зменшенням повної внутрішньої енергії (система мусить для цього віддати тепло). Це тому, що зі збільшенням G відбувається перебудова густини числа частинок $n(z)$: в “холоднішій” половині системи молекул стає ще більше, а в теплішій — ще менше. Від цього сумарна внутрішня енергія зменшується (і це ефект другого порядку за G). Перехід же у стани з меншим градієнтом температури викликає зворотну поведінку $n(z)$ і збільшення внутрішньої енергії.

Коли $G < 0$, то $\tilde{C}_{V,T} > 0$; тобто, зміни градієнта викликають *такі ж за тенденцією* зміни $E^{(\nabla)}$. Зокрема, *зменшення* від'ємного градієнта означає збільшення його модуля, а тому (за описаним для випадку $G > 0$) викликає *зменшення* внутрішньої енергії (система віддає тепло). Так само, *збільшення* від'ємного G (зменшення його абсолютної величини) зумовлює *зростання* внутрішньої енергії газу (він поглинає тепло).

Підсумки. Ми розглянули опис теплопровідного стаціонарного стану газу низької густини, нерівноважність якого характеризується малим градієнтом температури G . За допомогою феноменологічного розгляду для умов слабого відхилення від рівноваги отримано поправки до тиску і внутрішньої енергії, які мають другий порядок за G . З них виведено вирази для стисливостей і теплоємностей. Результат для тиску зіставлено з передбаченнями [4, 5] підходу розширеної нерівноважної термодинаміки [1, 32, 33]. Детально проаналізовано розбіжності і вказано на суперечливі особливості підходу РНТ.

4. Врахування вищих градієнтів

Результати попереднього параграфа неповні. Тому, що розраховані поправки до P та E мають *другий порядок* за градієнтом температури, ми мали би також врахувати внесок від градієнта другого порядку $G_2 \equiv \partial^2 T / \partial z^2|_{z=0}$.

Розширений опис стаціонарного стану. Узагальнім вирази для P та E , отримані вище, розглянувши *повніший* спосіб опису нерівноважного стану, коли газ низької густини характеризувати значеннями температури T_0 і перших r послідовних ґрадієнтів, заданих у середній точці системи (див. §2). Набір змінних опису відповідного *стаціонарного* стану становлять такі величини:

$$\{N, \Omega, L; T_0, G_1, G_2, \dots, G_r\}, \quad (22)$$

де $G_k \equiv \left. \frac{\partial^k T(z)}{\partial z^k} \right|_{z=0}$. Якщо ці характеристики відомі, то можна точніше, у порівнянні з лінійною апроксимацією (2), використаною у попередньому параграфі, передбачити поведінку локальної температури вздовж нерівноважної системи:

$$T(z) = T_0 + \sum_{k=1}^r \frac{1}{k!} G_k z^k. \quad (23)$$

Опис локальної густини числа частинок, згідно фф. (4) і (5), теж буде точніший:

$$n(z) = n_0 \left[1 + \sum_{k=1}^r g_k z^k \right]^{-1} \quad (24)$$

де $g_k \equiv \frac{1}{T} \frac{1}{k!} \partial_z^k T(z)|_{z=0}$; тут і далі T_0 перепозначено через T .

Для слабонерівноважного стаціонарного стану сума у ф. (23) дає значно менший внесок у порівнянні з першим доданком. Крім того, доданки під сумою теж не рівноцінні; ми додатково вважаємо, що внесок від наступного ґрадієнта значно менший за внесок від попереднього: $g_{k+1} z^{k+1} \ll g_k z^k$ для всякого z . Це відоме в нерівноважній теорії припущення, яке використовується, напр., у методі Чепмена-Енскога [22–24, 35]. Для ґрадієнтів воно набуває вигляду:

$$\frac{G_{k+1}}{G_k} L \ll k + 1; \quad (25)$$

умову (3) отримуємо звідси при $k = 0$. Якщо, отже, довільну величину a зобразити у вигляді розкладу за ґрадієнтами G_k , то порядок кожного внеску можна відзначити формальним параметром δ :

$$a = a_0 + \sum_{k=1}^r \delta^k a_k G_k. \quad (26)$$

Тиск і внутрішня енергія. Відшукаймо тиск у стаціонарному стані, що характеризується набором (22), до ґрадієнта 4-го порядку включно. Через те, що число частинок N у стаціонарній системі фіксоване, густина (24) має задовольняти умову нормування (8). Використовуючи для ф. (24) розклад (6), у якому взято

$$x \equiv \delta g_1 z + \delta^2 g_2 z^2 + \delta^3 g_3 z^3 + \delta^4 g_4 z^4,$$

можна, після групування внесків одного порядку, провести інтегрування за z . Непарні степені пропадають у межах $[-l; l]$ і результат набуває вигляду:

$$\begin{aligned} \frac{N}{\Omega} &= n_0 2l \left[1 + \frac{1}{3}(g_1^2 - g_2) l^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{5}(g_1^4 + g_2^2 - g_4 - 3g_1^2 g_2 + 2g_1 g_3) l^4 + \dots \right]. \end{aligned}$$

Звідси знаходимо n_0 , а потім тиск у формі $P = P^{(0)} + P^{(2)} + P^{(4)} + \dots$, де $P^{(2)}$ і $P^{(4)}$ — внески 2-го і 4-го порядків за ґрадієнтами. У явному вигляді

$$P = \frac{N}{\Omega L} k_B T \left[1 + p_2 L^2 + p_4 L^4 + \dots \right], \quad (27)$$

де перші два коефіцієнти дорівнюють:

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

виразім їх через G_k , підставивши $g_k = \frac{1}{T} \frac{1}{k!} G_k$:

$$\begin{aligned} p_2 &= \frac{1}{12} \frac{1}{T^2} \left(\frac{1}{2} T G_2 - G_1^2 \right), \\ p_4 &= \frac{1}{80} \frac{1}{T^4} \left(\frac{1}{24} T^3 G_4 - \frac{1}{3} T^2 G_3 G_1 - \frac{1}{9} T^2 G_2^2 + \frac{17}{18} T G_2 G_1^2 - \frac{4}{9} G_1^4 \right). \end{aligned}$$

На основі співвідношення $E = \frac{3}{2} P V$, ф. (17), можна отримати внутрішню енергію $E = E^{(0)} + E^{(2)} + E^{(4)} + \dots$; або явно

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \left[1 + e_2 L^2 + e_4 L^4 + \dots \right] \quad (28)$$

з тими самими коефіцієнтами $e_k = p_k$.

Зробімо кілька зауважень стосовно результатів для P та E :

а) внески 2-го і 4-го порядків парні за змінними G_k , тобто, не змінюються при інверсії осі OZ : $z \rightarrow -z$, коли $G_k \rightarrow (-1)^k G_k$;

б) доданки, що містять лише якийсь один градієнт у парному степені (G_1^2, G_1^4, G_2^2), мають *від'ємний* знак; градієнти парного порядку (G_2, G_4) входять з *додатнім* знаком; зокрема, у 2-му порядку внески від G_1 та G_2 мають різний знак: G_1 понижує, а G_2 підвищує тиск і внутрішню енергію слабонерівноважного стаціонарного стану;

в) в межах припущення (25), цебто, коли різні градієнти мають різний порядок, у найнижчих поправках до P та E необхідно поряд із внеском від G_1 врахувати внесок від $G_2 \equiv \partial_z^2 T$; результати для стисливостей і теплоємностей, отримані вище, також необхідно доповнити внесками від G_2 ;

г) внески 2-го порядку від G_2 і 4-го порядку від G_4 не залежать від температури.

Стисливості й теплоємності. Подібно до випадку опису за допомогою одного градієнта (див. §3.3), з виразів (27) та (28) для P та E можна отримати стисливості й теплоємності.

Вищі градієнти не змінюють залежності P від Ω , тому для похідної маємо: $(\partial P / \partial \Omega)_{T, \{G\}; L} = -P / \Omega$, де набір градієнтів позначено як $\{G\} \equiv \{G_1, G_2, \dots, G_r\}$. Поперечна стисливість, означена подібно до ф. (20), і далі задовольняє співвідношення $\chi_{T, \{G\}}^\perp = 1/P$. Розклад у ряд до внесків 4-го порядку дає

$$\chi_{T, \{G\}}^\perp = \chi_T^{(0)} [1 - p_2 L^2 + (-p_4 + p_2^2) L^4 + \dots].$$

Для поздовжньої стисливості $\chi_{T, \{G\}}^\parallel$ можна знайти похідну

$$\left(\frac{\partial P}{\partial L} \right)_{T, \{G\}; \Omega} = -\frac{P^{(0)}}{L} (1 - p_2 L^2 - 3p_4 L^4 - \dots).$$

Підставляючи це в означення $\chi_{T, \{G\}}^\parallel$, подібно до ф. (20), і розклавши у ряд за малим від'ємником у дужках, знаходимо:

$$\chi_{T, \{G\}}^\parallel = \chi_T^{(0)} [1 + p_2 L^2 + (3p_4 + p_2^2) L^4 + \dots].$$

В $\chi_{T, \{G\}}^\perp$ та $\chi_{T, \{G\}}^\parallel$ коефіцієнти 2-го порядку відрізняються між собою знаком, а коефіцієнти 4-го — кількісно. На противагу результатам §3.3, тут внески 2-го порядку містять доданок із G_2 .

Отримаємо теплоємність $C_{V, \{G\}}$ і градієнтні квазітеплоємності $\tilde{C}_{V, T; (k)}$, продиференціювавши вираз (28) для E за T і G_k :

$$C_{V, \{G\}} \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, \{G\}}, \quad \tilde{C}_{V, T; (k)} \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial G_k} \right)_{V, T; \{G\}_k},$$

де $\{G\}'_k \equiv \{G_1, \dots, G_{k-1}, G_{k+1}, \dots, G_r\}$ позначає набір градієнтів без G_k . Для теплоємності одержуємо вираз:

$$C_{V, \{G\}} = \frac{3}{2} N k_B [1 + c_2 L^2 + c_4 L^4 + \dots], \quad (29)$$

де $c_2 \equiv \frac{1}{12} G_1^2 / T$ і

$$c_4 \equiv \frac{1}{80} \frac{1}{T^4} \left(\frac{4}{3} G_1^4 + \frac{1}{9} T^2 G_2^2 - \frac{17}{9} T G_1^2 G_2 + \frac{1}{3} T^2 G_1 G_3 \right).$$

Порівнюючи вирази для $e_2 (= p_2)$ і c_2 видно, що в 2-му порядку G_2 не дає внеску в теплоємність; з результату для c_4 бачимо, що в 4-му порядку G_4 теж не дає внеску.

Градієнтні квазітеплоємності походять лише від e_2 і e_4 :

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{V, T; (1)} &= \frac{3}{2} N k_B T \left[-\frac{1}{6} \frac{G_1}{T^2} L^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{240} \frac{1}{T^4} \left(-\frac{4}{3} G_1^3 + \frac{17}{3} T G_1 G_2 - T^2 G_3 \right) L^4 \right], \\ \tilde{C}_{V, T; (2)} &= \frac{3}{2} N k_B T \left[\frac{1}{24} \frac{1}{T} L^2 + \frac{1}{720} \frac{1}{T^3} \left(\frac{17}{2} G_1^2 - 2 T G_2 \right) L^4 \right], \\ \tilde{C}_{V, T; (3)} &= -\frac{1}{160} N k_B \frac{G_1}{T} L^4, \\ \tilde{C}_{V, T; (4)} &= \frac{1}{1280} N k_B L^4. \end{aligned}$$

Кожна з цих величин характеризує зміну внутрішньої енергії при зміні відповідного градієнта G_k . Коли ж система переходить у близький стаціонарний стан і при цьому всі G_k зазнають змін (але температура в середній точці залишається постійною), то зміна внутрішньої енергії визначається комбінацією величин $\tilde{C}_{V, T; (4)}$.

Підсумки. У цьому параграфі для газу низької густини у теплопровідному стаціонарному стані використано розширений опис із залученням градієнтів температури вищих порядків. Отримано аналітичні вирази для тиску і внутрішньої енергії, а також для стисливостей і теплоємностей, які чинні при умові слабого відхилення від

рівноваги. Через те, що внески до P та E від першого градієнта температури квадратичні, ми змушені були враховувати в найнижчому порядку другий градієнт температури. Пошук поправок наступних порядків стає громіздкіший, але в принципі здійснений. Підхід розширеної нерівноважної термодинаміки [1, 4, 5, 32] таких можливостей не демонструє.

5. Ентропія

Далі ми розраховуємо ентропію і показуємо, що вона менша за ентропію рівноважного газу з тією ж внутрішньою енергією.

Густина ентропії. З причини просторової *неоднорідності* теплопровідного слабонерівноважного стаціонарного стану, визначаємо його ентропію за допомогою інтегрування:

$$S \equiv \int_V d\mathbf{r} s(\mathbf{r}) = \Omega \int_{-l}^l dz s(z), \quad (30)$$

де враховано, що залежності від поперечних координат x та y нема. В ролі $s(\mathbf{r})$ візьмімо ентропійну густину, отриману з ентропії Больцмана рівноважного газу низької густини з розподілом Максвела, зробивши в ній термодинамічні величини *локальними*:

$$s(z) \equiv k_B n(z) \left[-\ln n(z) + \frac{3}{2} \ln T(z) + \xi \right], \quad (31)$$

де стала $\xi \equiv \frac{3}{2} \ln(2\pi k_B/m) + \frac{3}{2}$ стосується класичної статистики станів частинок у просторі швидкостей. Через те, що залежності $n(z)$ і $T(z)$ зв'язані співвідношенням (5), то в дужках ф. (31) можна виразити одну залежність через другу, напр., через температуру:

$$s(z) = k_B n(z) \left[\frac{5}{2} \ln T(z) - \ln(P/k_B) + \xi \right]. \quad (32)$$

Відповідно до суми в дужках, повну ентропію (30) складається з трьох внесків:

$$S = S_T + S_P + S_\xi.$$

Кожен з них шукаємо у вигляді розкладу (26) за градієнтами.

Внески S_P та S_ξ . З умови нормування (8) для $n(z)$ знаходимо:

$$S_P = -N k_B \ln(P/k_B), \quad S_\xi = N k_B \xi.$$

Підставивши в S_P результат (27) для тиску й розклавши $\ln[1 + p_2 L^2 + p_4 L^4 + \dots]$ у ряд, одержимо:

$$S_P = N k_B \left[\ln \frac{\Omega L}{N} - \ln T - p_2 L^2 - (p_4 - \frac{1}{2} p_2^2) L^4 - \dots \right], \quad (33)$$

де, нагадаймо, T — зачення температури при $z = 0$; коефіцієнти біля L^2 та L^4 дорівнюють $s_{P,2} = -\frac{1}{12} g_2 + \frac{1}{12} g_1^2$ та

$$s_{P,4} = \frac{1}{80} \left[-g_4 + 2g_3 g_1 + \frac{13}{18} g_2^2 - \frac{22}{9} g_2 g_1^2 + \frac{13}{18} g_1^4 \right].$$

Пошук внеску S_T . Щоб знайти доданок

$$S_T = \Omega k_B \frac{5}{2} \int_{-l}^l dz n(z) \ln T(z), \quad (34)$$

підставмо на місце функцій під інтегралом їхні розклади:

$$n(z) = n_0 [\nu_0 + \nu_1 z + \nu_2 z^2 + \dots], \quad \ln T(z) = \tau_0 + \tau_1 z + \tau_2 z^2 + \dots,$$

де $n_0 \equiv P/(k_B T)$ — густина числа частинок при $z = 0$; потрібні нам коефіцієнти дорівнюють:

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 1, & \tau_0 &= \ln T, \\ \nu_1 &= -g_1, & \tau_1 &= g_1, \\ \nu_2 &= -g_2 + g_1^2, & \tau_2 &= g_2 - \frac{1}{2} g_1^2, \\ \nu_3 &= -g_3 + 2g_2 g_1 - g_1^3, & \tau_3 &= g_3 - g_2 g_1 + \frac{1}{3} g_1^3, \\ \nu_4 &= -g_4 + 2g_3 g_1 + g_2^2 - 3g_2 g_1^2 + g_1^4, & \tau_4 &= g_4 - g_3 g_1 - \frac{1}{2} g_2^2 + g_2 g_1^2 - \frac{1}{4} g_1^4. \end{aligned}$$

Інтегруючи розклад $n_0 \sum_{i=0}^{\infty} w_i z^i$ для добутку $w(z) \equiv n(z) \ln T(z)$ згідно ф. (34), одержимо:

$$S_T = \Omega k_B \frac{5}{2} n_0 \times 2l \left[w_0 + \frac{1}{3} w_2 l^2 + \frac{1}{5} w_4 l^4 + \dots \right], \quad (35)$$

де внески від непарних степенів z пропадають при інтегруванні в симетричних межах. Коефіцієнти розкладу мають вигляд згорток за дискретним параметром $w_i = \sum_{k=0}^i \nu_k \tau_{i-k}$:

$$\begin{aligned} w_0 &= \nu_0 \tau_0, \\ w_2 &= \nu_0 \tau_2 + \nu_1 \tau_1 + \nu_2 \tau_0, \\ w_4 &= \nu_0 \tau_4 + \nu_1 \tau_3 + \nu_2 \tau_2 + \nu_3 \tau_1 + \nu_4 \tau_0. \end{aligned}$$

За допомогою виразів для коефіцієнтів $\{\nu\}$ і $\{\tau\}$ знаходимо:

$$\begin{aligned} w_0 &= \ln T, \\ w_2 &= -g_2\Lambda_1 + g_1^2\Lambda_{3/2}, \\ w_4 &= -g_4\Lambda_1 + 2g_3g_1\Lambda_{3/2} + g_2^2\Lambda_{3/2} - 3g_2g_1^2\Lambda_{11/6} + g_1^4\Lambda_{25/12}, \end{aligned}$$

де вжито позначення $\Lambda_f \equiv \ln T - f$.

Амплітуда перед дужками у ф. (35) зводиться до $\Omega \frac{5}{2}(P/T)L$. Підставивши сюди результат (27) для P і перемноживши ряди, отримаємо ф. (35) у вигляді:

$$S_T = Nk_B [s_{T,0} + s_{T,2}L^2 + s_{T,4}L^4 + \dots], \quad (36)$$

де коефіцієнти теж є згортками: $s_{T,0} \equiv \frac{5}{2}w_0$, $s_{T,2} \equiv \frac{5}{2}[\frac{1}{12}w_2 + p_2w_0]$, $s_{T,4} \equiv \frac{5}{2}[\frac{1}{80}w_4 + \frac{1}{12}p_2w_2 + p_4w_0]$; тут враховано, що $p_0 = 1$. Виражені через величини g_k , ці коефіцієнти виглядають так:

$$\begin{aligned} s_{T,0} &= \frac{5}{2} \ln T, \\ s_{T,2} &= \frac{5}{2 \cdot 3^3} [g_2 - \frac{3}{2}g_1^2], \\ s_{T,4} &= \frac{1}{27 \cdot 3^2} [36g_4 - 108g_3g_1 - 34g_2^2 + 148g_2g_1^2 - 45g_1^4]. \end{aligned} \quad (37)$$

Об'єднавши внески S_T і S_P , фф. (36) і (33), та S_ξ , отримуємо кінцевий вираз для ентропії теплопровідного стану:

$$S = S^{(0)} + S^{(2)} + S^{(4)} + \dots = Nk_B [s_0 + s_2L^2 + s_4L^4 + \dots] \quad (38)$$

з такими коефіцієнтами розкладу $s_i \equiv s_{T,i} + s_{P,i} + s_{\xi,i}$:

$$\begin{aligned} s_0 &= \ln(\Omega L/N) + \frac{3}{2} \ln T + \xi, \\ s_2 &= \frac{1}{8}g_2 - \frac{11}{48}g_1^2, \\ s_4 &= \frac{1}{27 \cdot 3^2} [108g_4 - 396g_3g_1 - 118g_2^2 + 564g_2g_1^2 - 173g_1^4]. \end{aligned}$$

Зіставлення з ентропією рівноважного стану. Переконаймося, що ентропія (38), знайдена для слабонерівноважного теплопровідного стаціонарного стану, *менша* за ентропію відповідного рівноважного стану. Для цього уявімо, що в якийсь момент часу ми теплоізолюємо систему на межах $z = -L/2$ та $z = L/2$ і даємо їй макроскопічний проміжок часу для релаксації до рівноважного стану.

Внутрішня енергія газу впродовж релаксації не змінюється: $E = \text{const}$. Рівноважну температуру T_{eq} , що їй відповідає, знаходимо з

відомого співвідношення $E = \frac{3}{2}Nk_B T_{\text{eq}}$. З результату (28) для енергії стаціонарного стану знаходимо:

$$T_{\text{eq}} \equiv T [1 + p_2L^2 + p_4L^4 + \dots],$$

де враховано, що $e_k = p_k$. Для тих же числа частинок N і об'єму $V = \Omega L$ з відомої [38] формули для рівноважної ентропії

$$S_{\text{eq}} = Nk_B [-\ln(N/V) + \frac{3}{2} \ln T_{\text{eq}} + \xi]$$

з точністю до 4-го порядку одержимо:

$$S_{\text{eq}} = Nk_B [\ln(\Omega L/N) + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2}(p_2L^2 + [p_4 - \frac{1}{2}p_2^2]L^4 + \dots) + \xi],$$

де $\ln[1 + \dots]$ було розкладено в ряд. Внески від $\ln T$ і градієнтів відрізняються від результату (33) для S_P на множник $-\frac{3}{2}$.

Нарешті, для різниці $\Delta S \equiv S - S_{\text{eq}}$ маємо:

$$\Delta S = Nk_B \left[-\frac{5}{48}g_1^2L^2 + \frac{1}{27 \cdot 3^2} (-36g_3g_1 - 8g_2^2 + 60g_2g_1^2 - 19g_1^4)L^4 \right]. \quad (39)$$

Коефіцієнти g_2 у 2-му і g_4 в 4-му порядках не входять у цей вираз. В 0-му порядку внески взаємно знищуються. Внесок 2-го порядку від'ємний, а знак різниці у 4-му порядку невизначений і залежить від співвідношень між величинами градієнтів. Проте, оскільки в межах припущення (25) справджується $\Delta S^{(4)} \ll \Delta S^{(2)}$, то отримані результати засвідчують, що ентропія S слабонерівноважного стаціонарного стану *менша* за рівноважну S_{eq} , і тому узгоджуються з II началом термодинаміки.

6. Підсумки

У роботі розглянуто слабонерівноважний теплопровідний стаціонарний стан газу низької густини. За допомогою уявлень феноменологічного підходу неперервного середовища отримано вирази для термодинамічних характеристик системи: тиску, внутрішньої енергії та ентропії, а також стисливостей і теплоємностей. Ці вирази мають вигляд розкладів за малими температурними градієнтами найнижчих порядків. Явний вигляд коефіцієнтів розкладу знайдено до 4-го порядку включно. Вищі наближення теж можна одержати, але їх пошук дещо громіздкіший.

Наведено порівняння результатів для тиску з висновками розширеної необоротної термодинаміки. Ще показано, що отриманий в

роботі вираз для ентропії узгоджується з другим началом термодинаміки.

Одержані результати неважко перенести на випадок газу низької густини у модельних нижчих вимірностях 2D і 1D. Крім того, можна сподіватися, що наведені феноменологічні вирази можуть служити найнижчим наближенням у побудові теорії теплопровідних стаціонарних станів для газів та рідин, у яких за основу взято мікроскопічний підхід.

Подяки

Автор вдячний В. М. Купорову за допомогу в опрацюванні публікацій та к.ф.-м.н. Б. М. Лісному і к.ф.-м.н. Т. М. Верхоляку за обговорення різних аспектів роботи.

Література

1. D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon. Extended irreversible thermodynamics. *Rep. Prog. Phys.*, **51**:1105–1179, 1988.
2. J. Casas-Vázquez, D. Jou. Temperature in non-equilibrium states: A review of open problems and current proposals. *Rep. Prog. Phys.*, **66**:1937–2023, 2003.
3. J. Casas-Vázquez, D. Jou. Nonequilibrium temperature versus local-equilibrium temperature. *Phys. Rev. E*, **49**:1040–1048, 1994.
4. R. Domínguez, D. Jou. Thermodynamic pressure in nonequilibrium gases. *Phys. Rev. E*, **51**(1):158–163, 1995.
5. J. Camacho, D. Jou. Equations of state of a dilute gas under a heat flux. *Phys. Rev. E*, **52**(4):3490–3494, 1995.
6. D. Jou, A. Salhoumi. Legendre transforms in nonequilibrium thermodynamics: An illustration in electrical systems. *Phys. Lett. A*, **283**(1):163–167, 2001.
7. S. Sasa, H. Tasaki. Steady state thermodynamics. *J. Stat. Phys.*, **125**(1):126–227, 2003.
8. T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S. Sasa, H. Tasaki. Steady state thermodynamics for heat conduction — microscopic derivation. *Phys. Rev. Lett.*, **100**:230602, 2008.
9. T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S. Sasa, H. Tasaki. Entropy and nonlinear nonequilibrium thermodynamic relation for heat conducting steady states. *J. Stat. Phys.*, **142**:127–153, 2011.
10. T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S. Sasa, H. Tasaki. *Representation*

of nonequilibrium steady states in large mechanical systems. arXiv:0805.3023v1 [cond-mat.stat-mech], 2008.

11. H.-D. Kim, H. Hayakawa. Kinetic theory of a dilute gas system under steady heat conduction. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**(8):1904–1916, 2003.
12. H.-D. Kim, H. Hayakawa. Test of information theory on the Boltzmann equation. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**(10):2473–2476, 2003.
13. H. Hayakawa, T. H. Nishino, H.-D. Kim. *Kinetic theory of dilute gases under nonequilibrium conditions.* 2004. (arXiv:cond-mat/0412011v1 [cond-mat.stat-mech]).
14. Taka H. Nishino, H. Hayakawa. Knudsen effect in a nonequilibrium gas. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**:2655, 2005.
15. R. E. Nettleton. The Gibbs equation from maximum entropy. *J. Chem. Phys.*, **93**(11):8247–8253, 1990.
16. A. R. Vasconcellos, R. Luzzi, L. S. García-Colín. Microscopic approach to irreversible thermodynamics. I. General theory. *Phys. Rev. A*, **43**(12):6622–6632, 1991.
17. Л. И. Седов. *Механика сплошной среды*, Т. 1. Наука, Москва, 1973.
18. И. Дьярмати. *Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы.* Мир, Москва, 1974.
19. К. П. Гуров. *Феноменологическая термодинамика необратимых процессов (физические основы).* Наука, Москва, 1978.
20. Д. Форстер. *Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции.* Атомиздат, Москва, 1980.
21. J. P. Voon, Sidney Yip. *Molecular Hydrodynamics.* Dover & McGraw-Hill Inc., New York, 1980.
22. С. Чепмен, Т. Каулинг. *Математическая теория неоднородных газов.* Изд. иностр. лит., Москва, 1960.
23. Р. Л. Либов. *Введение в теорию кинетических уравнений.* Мир, Москва, 1974.
24. Дж. Ферцигер, Г. Капер. *Математическая теория процессов переноса в газах.* Мир, Москва, 1976.
25. К. Черчиньяни. *Теория и приложения уравнения Больцмана.* Мир, Москва, 1978.
26. И. Пригожин. *Неравновесная статистическая механика.* Мир, Москва, 1964.
27. Д. Н. Зубарев. *Неравновесная статистическая термодинамика.* Наука, Москва, 1971.
28. Д. Н. Зубарев, В. Г. Морозов, Г. Рёпке. *Статистическая механика неравновесных процессов*, Т. 1. Физматлит, Москва, 2002.

29. В. Б. Кобилянський. *Статистична фізика*. Вища школа, Київ, 1972.
30. М. М. Клим, П. М. Якібчук. *Молекулярна фізика*. Львівський нац. ун-т ім. І. Франка, Львів, 2003.
31. І. К. Кікоїн. *Молекулярна фізика*. Радянська школа, Київ, 1968.
32. D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon. Extended irreversible thermodynamics revisited: 1988–1998. *Rep. Prog. Phys.*, **62**:1035–1114, 1999.
33. D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon. *Extended irreversible thermodynamics*. Springer, Berlin, 3rd edition, 2001.
34. H. Grad. On the kinetic theory of rarefied gases. *Comm. Pure Appl. Math.*, **2**:311, 1949.
35. В. П. Силин. *Введение в кинетическую теорию газов*. Наука, Москва, 1971.
36. И. П. Базаров. *Термодинамика*. Высшая школа, Москва, 1983.
37. Р. Балеску. *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, Т. 2. Мир, Москва, 1978.
38. Р. Балеску. *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, Т. 1. Мир, Москва, 1978.

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. Vlachy, *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>