

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-16-09U

Й.А. Гуменюк

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЕЛИЧИНИ ГАЗУ НИЗЬКОЇ ГУСТИНИ  
У СЛАБОНЕРІВНОВАЖНОМУ ТЕПЛОПРОВІДНОМУ  
СТАЦІОНАРНОМУ СТАНІ  
В НАБЛИЖЕННІ ЛІНІЙНОГО ХОДУ ТЕМПЕРАТУРИ

УДК: 536.12; 536.71; 536.757

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

**Термодинамічні величини газу низької густини у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані в наближенні лінійного ходу температури**

Й.А. Гуменюк

**Анотація.** Розглянуто слабонерівноважний теплопровідний стаціонарний стан газу низької густини в наближенні лінійного ходу температури. Виведено прості аналітичні оцінки для тиску, внутрішньої енергії та ентропії. Проаналізовано стисливість й теплоємності. Показано, що результат для ентропії узгоджується з II-им началом термодинаміки. Введено наближення зміщення лінійного ходу температури, покликане врахувати нелінійність дійсного ходу.

**Thermodynamic quantities of the low-density gas in the weakly nonequilibrium heat-conduction steady state in the linear temperature profile approximation**

Y.A. Humenyuk

**Abstract.** The weakly nonequilibrium heat-conduction steady state of a low-density gas is considered in the approximation of the linear temperature profile. Simple analytical estimates for pressure, internal energy, and entropy are obtained. Compressibilities and heat capacities are analyzed. The result for the entropy is shown to be compatible with the second law of thermodynamics. The approximation of the displaced linear temperature profile is introduced, which is aimed to take into account nonlinearity of the true temperature profile.

Подається в Журнал фізичних досліджень  
Submitted to Journal of Physical Studies

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

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЕЛИЧИНИ ГАЗУ НИЗЬКОЇ ГУСТИНИ У  
СЛАБОНЕРІВНОВАЖНОМУ ТЕПЛОПРОВІДНОМУ СТАЦІОНАРНОМУ  
СТАНІ В НАБЛИЖЕННІ ЛІНІЙНОГО ХОДУ ТЕМПЕРАТУРИ

Роботу отримано 9 листопада 2016 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділу комп'ютерного моделювання  
багаточастинкових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

## 1. Вступ

Теплопровідні властивості макроскопічних систем у слабонерівноважних станах з поширенням тепла добре описуються законом Фур'є, який визначає пропорційність теплового потоку через систему до градієнта температури. Цей закон має експериментально-феноменологічне походження і лежить в основі лінійної необоротної термодинаміки [1–3]. Закон Фур'є було підтверджено теоретично за допомогою кінетичної теорії [4–7] і теорії лінійного відгуку, напр., [7, 8]. Вважається, що він застосовний і до теплопровідних систем при стаціонарних умовах, коли процеси релаксації відсутні.

Щодо термодинамічного опису теплопровідних стаціонарних станів, то натепер навіть для газів немає загально визнаного методу розрахунку таких характеристик, як тиск, внутрішня енергія чи ентропія. Приглянувшись уважніше, можемо виявити, що не існує загального термодинамічного формалізму (на взір методу характеристичних функцій Гібса), статистичні ансамблі та їхні розподіли для стаціонарних станів також невідомі.

До проблеми розрахунку термодинамічних величин систем у теплопровідних стаціонарних станах було запропоновано кілька підходів. В рамках кінетичної теорії Больцмана [18–20] та інформаційної теорії (методу максимізації ентропії з додатковими умовами) [15–17] для газу низької густини і кінетичної теорії Енскога [21–23] для твердих кульок використовують слабонерівноважні результати для одночастинкової функції розподілу. Відповідні нерівноважні внески до тиску та ентропії квадратичні за змінною теплового потоку. Проте, навіть для простого випадку больцманівського газу показано [19], що результати кінетичної теорії та інформаційної теорії відрізняються між собою.

Застосування методу флуктуаційних теорем дає швидше формальні результати для термодинамічних величин у вигляді усереднень за траєкторіями системи у фазовому просторі [24–29]. Їх складно застосувати навіть до такої простої моделі, як газ низької густини.

У недавніх роботах [32–34] проблема нерівноважного тиску в рідинах, що перебувають у теплопровідних стаціонарних умовах, розглядається за допомогою підходу гідродинамічних флуктуацій. Автори розраховують нерівноважний внесок до тиску від далекосяжних кореляцій [35], що виникають завдяки неоднорідності температури, який тлумачать як нерівноважний ефект Казимира.

Формулювання основних засад термодинаміки стаціонарних станів можна розглядати лише як перші спроби. Зокрема, підхід роз-

ширеної необоротної термодинаміки [9–14] використовує ідею розширення локально-рівноважної термодинаміки. А саме, в основну термодинамічну тотожність, записану для локальної густини ентропії, поруч із внесками від диференціалів густини внутрішньої енергії та локального питомого об'єму введено внесок від теплового потоку. Останній інтерпретується як новий термодинамічний ступінь вільності. На жаль, статус такої розширеної основної термодинамічної тотожності невідомий, оскільки автори не встановлюють для неї зв'язку із першим началом термодинаміки.

У феноменологічних побудовах [30, 31] проглядається помітний вплив ідей та уявлень рівноважної та локально-рівноважної термодинаміки на формулювання термодинамічних співвідношень для стаціонарних станів. Попри деякі методологічні досягнення, ці роботи можна розглядати лише як початкові спроби, які очікують свого покращення й розвитку.

Застосування і результати методу комп'ютерних моделювань можуть служити підтвердженнями або спростуваннями тих чи тих теоретичних моделей, або ж бути джерелом нових відомостей і якісних закономірностей. У працях [57, 58] дані комп'ютерних моделювань для двовимірних твердих дисків у теплопровідних стаціонарних станах проаналізовано з точки зору локальних рівноважного рівняння стану і закону Фур'є. Виявлено особливі масштабні співвідношення для ходів температури і густини, чинні навіть для сильних відхилень від рівноваги.

Тим не менше, явні вирази для термодинамічних величин можуть дати лише теоретичні підходи. З методологічної точки зору добре було би мати зразок простого феноменологічного опису макроскопічних характеристик, який в найнижчому наближенні схоплював би фізичну суть теплопровідного стаціонарного стану і давав би оціночні вирази для макроскопічних характеристик. В роботах [36–38] було запропоновано опису газу низької густини у слабонерівноважних теплопровідних стаціонарних умовах в рамках підходу суцільного середовища. Результати для тиску, внутрішньої енергії та ентропії отримано у вигляді розкладів за градієнтами температури до 4-го порядку включно. Тут ми розглядаємо частковий випадок, коли хід температури в системі можна змоделювати лінійною залежністю. Таке “мінімальне” наближення, що узгоджується з лінійним законом Фур'є, дає найпростіші оцінки для термодинамічних величин в аналітичному вигляді.

У §2 ми подаємо елементарний аналіз слабонерівноважного теплопровідного стану. Для лінійного ходу температури в припущенні

стаціонарності стану розраховуємо тиск, внутрішню енергію, ентропію, а також стисливість й теплоємності (§3). Для застосувань у §4 формулюється наближення зміщення лінійного ходу і з'ясовуються його якості. Підсумки наведено у §5.

## 2. Слабонерівноважний теплопровідний стан

Нехай система частинок перебуває у посудині форми прямокутного паралелепіпеда. На одній парі протилежних граней за допомогою термостатів підтримуються різні температури  $T_1$  і  $T_2$ . Відстань між гранями позначмо через  $L$ , а площу поперечного перетину — через  $\Omega$  (Рис. 1). Якщо температури підтримувати незмінними, то з часом система опиниться у стаціонарному стані з постійним значенням потоку тепла, спрямованого від більш нагрітої грані до менш нагрітої. У поперечних напрямках система просторово-однорідна й ізотропна.

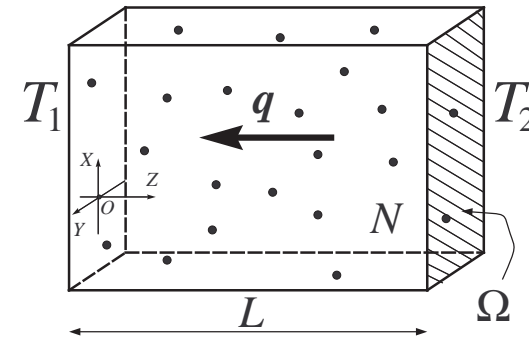


Рис. 1. Система частинок у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані.

Для того, щоб стан був слабонерівноважний, накладаємо умову, що значення  $T_1$  і  $T_2$  мало відрізняються одне від одного:

$$|T_1 - T_2| \ll T_1, T_2. \quad (1)$$

Сюди не входить  $L$ , тому так сформульована умова дещо відрізняється від традиційних тверджень про повільність зміни локальних величин (температури, густини числа частинок та ін.) чи про малість їхніх градієнтів, див. [1, 4, 6–8].

**Елементарний аналіз.** Наведімо найпростіші міркування про термодинамічний опис розглядуваного стану для випадку газу низької густини. Оскільки стан мало відрізняється від рівноваги, то можна припустити, що відомі рівноважні результати будуть непоганим наближенням. Тобто, нерівноважні тиск  $P$  і внутрішня енергія  $E$  задовольняють такі рівняння стану (напр., [39, 40]):

$$P = \frac{N}{V} k_B T_{\text{eff}}, \quad E = \frac{D}{2} N k_B T_{\text{eff}}, \quad (2)$$

де  $D$  — вимірність простору. Тут  $T_{\text{eff}}$  не має визначеного фізичного змісту, а є ефективним параметром наближення, у якому слабонерівноважні тиск і внутрішня енергія трактуються через рівноважні рівняння стану.

Треба однак вирішити, що взяти в ролі  $T_{\text{eff}}$  у ситуації, коли газ перебуває між двома термостатами з температурами  $T_1$  і  $T_2$ . Інтуїтивно можна збагнути, що значення  $T_{\text{eff}}$  має бути між  $T_1$  і  $T_2$ . Найпростіший варіант вибору  $T_{\text{eff}}$ , зважаючи на *слабку нерівноважність* — взяти півсуму  $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ . Це дає конкретні вирази для нерівноважних тиску та внутрішньої енергії:

$$P \approx \frac{N}{V} k_B \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad E \approx \frac{D}{2} N k_B \frac{T_1 + T_2}{2}. \quad (3)$$

Недолік цих формул у тому, що вони не містять залежності від перепаду температур  $T_2 - T_1$ . Іншими словами, для двох станів  $A$  та  $B$  з температурами термостатів

$$T_1^A = T - t, \quad T_2^A = T + t \quad \text{і} \quad T_1^B = T - 2t, \quad T_2^B = T + 2t,$$

із  $|t| \ll T$ , наближення півсуми дає однакові значення  $P$  та  $E$ . Крім того, воно не враховує явища теплового розширення, завдяки якому при  $T_1 \neq T_2$  у лівій  $[z \in (0; \frac{1}{2}L)]$  і правій  $[z \in (\frac{1}{2}L; L)]$  половинах посудини перебуває суттєво різна кількість частинок. Можливо,  $T_1$  і  $T_2$  мали би входити у фф. (3) з різною вагою, оскільки “гарячіших” частинок менше.

Ці аргументи наводять на думку, що вирази з півсумою температур, хоч, може, і дають прийнятні кількісні значення тиску й внутрішньої енергії для слабонерівноважного стану, однак є назагал *якісно неправильні*. Далі ми вводимо найпростіше наближення щодо ходу температури, яке дає оціночні результати для термодинамічних величин, що позбавлені зазначених недоліків. Обговорення його правочинності подано у §4.

**Лінійний хід температури.** Розгляньмо наближений опис теплопровідного стаціонарного стану, коли просторова зміна локальної температури моделюється *лінійною залежністю*. Спрямувавши координатну вісь  $OZ$  паралельно до вектора потоку тепла й розмістивши початок відліку на одній з граней (Рис. 1), можемо записати:

$$T(z) = T_1 + \frac{T_{21}}{L} z, \quad (4)$$

де  $T_{21} \equiv T_2 - T_1$ , а  $z$  — координата вздовж  $OZ$  (Рис. 2). Цей вираз правильно відтворює значення температур  $T_1$  і  $T_2$  на гранях контактів системи з термостатами.

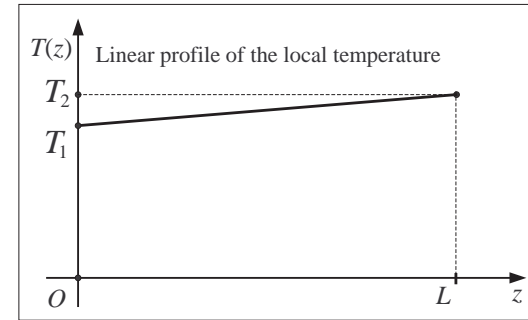


Рис. 2. Хід локальної температури вздовж нерівноважної системи.

### 3. Розрахунок термодинамічних величин

Відшукаймо вирази для тиску, внутрішньої енергії, ентропії та вільної енергії газу низької густини у стані з лінійним ходом температури (4). Як і раніше [36, 38, 41], вважаємо, що факт механічної рівноваги системи означає, що тиск має всюди одне і те ж значення:

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

Завдяки низькій густині приймаємо для нього рівняння стану ідеального газу, напр. [39, 42], чинне локально:

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

де  $n(z)$  — густина числа частинок,  $k_B$  — стала Больцмана. Це рівняння зв'язує просторові залежності  $n(z)$  і  $T(z)$ .

Локальному рівнянню стану (6) відповідають такі вирази для локальних густин внутрішньої енергії  $\varepsilon(z)$ , ентропії  $s(z)$  та вільної енергії  $f(z)$ , див. [40, 43]:

$$\varepsilon(z) \equiv \frac{1}{2}D n(z)k_B T(z), \quad (7)$$

$$s(z) \equiv k_B n(z) \left[ -\ln n(z) + \frac{1}{2}D \ln T(z) + \xi_S^{(D)} \right], \quad (8)$$

$$f(z) \equiv -n(z)k_B T(z) \left[ -\ln n(z) + \frac{1}{2}D \ln T(z) + \xi_F^{(D)} \right], \quad (9)$$

де константи  $\xi_S^{(D)} \equiv \xi^{(D)} + 1 + \frac{1}{2}D$  та  $\xi_F^{(D)} \equiv \xi^{(D)} + 1$  виражаються через комбінацію  $\xi^{(D)} \equiv \frac{D}{2} \ln(2\pi k_B m/h^2)$ ,  $m$  — маса частинки,  $h$  — стала Планка. Ці вирази отримано з відповідних рівноважних густин, за допомогою заміни температури і густини числа частинок на локальні [36–38].

Сама можливість введення локальних величин передбачає, що ми описуємо газ за допомогою моделі суцільного середовища, яка нехтує його молекулярну будову. Модель допустима, коли просторові масштаби розглядуваних явищ суттєво більші за характерні молекулярні чи міжмолекулярні відстані [5–8]. Таке нехтування накладає обмеження знизу на розміри посудини:

$$L \gg l_{\text{free}}, \quad \Omega \gg l_{\text{free}}^2,$$

де  $l_{\text{free}}$  — довжина вільного пробігу частинки газу.

Повну адитивну величину  $A$  означуємо за допомогою інтегрування її локальної густини  $a(z)$  по всьому об'єму  $\Omega \times L$ . Завдяки просторовій однорідності у напрямках, поперечних щодо теплового потоку, можна означити:

$$A \equiv \Omega \int_0^L dz a(z). \quad (10)$$

В одновимірному випадку покладаємо  $\Omega = 1$ , а для  $D = 2$  величина  $\Omega$  має сенс поперечного лінійного розміру.

### 3.1. Рівняння стаціонарного стану

**Тиск і внутрішня енергія.** Тиск шукаємо з умови нормування

$$\Omega \int_0^L dz n(z) = N, \quad (11)$$

де  $N$  — повне число частинок, яке є фіксоване. Підставивши сюди вираз

$$n(z) = \frac{PL}{k_B T_{21}} \frac{1}{z + T_1 L / T_{21}},$$

отриманий з фф. (5) і (4), можна проінтегрувати явно з таким результатом:

$$P = \frac{N}{\Omega L} k_B \frac{T_2 - T_1}{\ln(T_2/T_1)}. \quad (12)$$

Це баричне рівняння слабонерівноважного стаціонарного стану. Видно, що тиск не відчуває окремо поперечних і поздовжніх геометричних розмірів, приймаючи одне і те ж значення для різних пар  $\Omega_1, L_1$  і  $\Omega_2, L_2$  з однаковим об'ємом  $\Omega_1 L_1 = \Omega_2 L_2$ .

Густина внутрішньої енергії не залежить від  $z$ , оскільки  $\varepsilon(z) = \frac{1}{2}DP$ . Тому з фф. (10) і (12) слідує такий вираз:

$$E = \frac{D}{2} N k_B \frac{T_{21}}{\ln T_{2/1}}, \quad (13)$$

де позначено  $T_{2/1} \equiv T_2/T_1$ . Як і для рівноваги, енергія не залежить від об'єму газу, що зумовлено для низької густини великим віддаленням частинок між собою.

Вирази для  $P$  та  $E$  мають суто *термодинамічний вигляд*, оскільки містять лише глобальні характеристики газу: число частинок, розміри посудини і температури термостатів. Крім того,  $T_1$  і  $T_2$  входять рівноправно, так що  $P$  та  $E$  залишаються незмінними при перестановці індексів  $1 \leftrightarrow 2$ .

Вигляд формул прямо слідує з припущення про лінійність ходу температури. Хоч вони і наближені, основна їхня цінність, на наш погляд, полягає в тому, що  $P$  та  $E$  представлено як цілком визначені функції, а не у вигляді рядів, як це було раніше [36–38]. Крім того, у ці вирази безпосередньо входять температури термостатів, що дає змогу відразу робити оцінки.

Отримані результати узгоджуються з рівноважними відповідниками. Нехай ми переводимо систему в рівноважний стан, змінюючи, скажімо, лише температуру 2-го термостата від  $T_2$  до  $T_1$ . Неважко переконатися (напр., за правилом Л'юпіталя), що відповідна границя для дробу у фф. (12) і (13) дорівнює:

$$\lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{T_{21}}{\ln(T_2/T_1)} = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{1}{1/T_2} = T_1.$$

Це підтверджує належну граничну поведінку виразів для  $P$  й  $E$ .

**Ефективна температура.** Зіставляючи фф. (12) і (13) з рівняннями (2), можна ідентифікувати ефективну температуру для набли-

ження лінійного ходу:

$$T_{\text{eff}} = \frac{T_{21}}{\ln T_{2/1}}. \quad (14)$$

З'ясуємо, як вона співвідноситься зі значеннями  $T_1$  і  $T_2$ . Використавши, що  $\ln(T_2/T_1) = \ln(1+\tau)$ , де  $\tau \equiv T_{21}/T_1$  — мале завдяки умові (1), можна скористатися з розкладу  $\ln(1+\tau) = \tau - \frac{1}{2}\tau^2 + \frac{1}{3}\tau^3 - \frac{1}{4}\tau^4 \pm \dots$ . Відшукавши ряд, обернений до нього (дод. А), знаходимо:

$$T_{\text{eff}} = T_1 \left[ 1 + \frac{1}{2}\tau - \frac{1}{12}\tau^2 + \frac{1}{24}\tau^3 - \frac{19}{720}\tau^4 + \frac{67}{1440}\tau^5 \mp \dots \right]$$

або у явному вигляді:

$$T_{\text{eff}} = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) - \frac{1}{12}\frac{T_{21}^2}{T_1} + \frac{1}{24}\frac{T_{21}^3}{T_1^2} \mp \dots$$

Отже, ефективна температура менша за півсуму  $T_1$  і  $T_2$ . Це наслідок неоднорідності густини числа частинок  $n(z)$ .

Зважаючи на головний внесок, наведемо ще розклад біля середнього арифметичного  $T_{\text{am}} \equiv \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ . Зі співвідношень

$$T_1 = T_{\text{am}} - \frac{1}{2}T_{21}, \quad T_2 = T_{\text{am}} + \frac{1}{2}T_{21} \quad (15)$$

знаходимо, що  $\ln T_{2/1} = 2 \operatorname{arth} \delta$ , де  $\delta \equiv \frac{1}{2}T_{21}/T_{\text{am}}$  і було використано, що  $\frac{1}{2} \ln \frac{1+\delta}{1-\delta} = \operatorname{arth} \delta$ , див. напр. [44, 45]. Підставивши розклад

$$\operatorname{arth} \delta = \delta + \frac{1}{3}\delta^3 + \frac{1}{5}\delta^5 + \frac{1}{7}\delta^7 + \dots, \quad \delta^2 < 1,$$

і знайшовши обернений ряд (дод. А), отримуємо:

$$T_{\text{eff}} = \frac{T_1 + T_2}{2} \left[ 1 - \frac{1}{3}\delta^2 - \frac{4}{45}\delta^4 - \frac{44}{945}\delta^6 - \dots \right]. \quad (16)$$

Цей ряд дає розклади за  $\delta$  для  $P$  та  $E$  біля  $T_{\text{am}}$ . Тут 2-й і 4-й степені збігаються з відповідними внесками від першого градієнта температури, обчисленого в геометричній середині посудини, які було знайдено раніше [36, 38].

**Зіставлення зі станом рівноваги.** З'ясуємо, наскільки нерівноважний стаціонарний тиск відрізняється від рівноважного. Якщо газ низької густини перебуває в посудині  $\Omega \times L$  у стані рівноваги при температурі  $T_{\text{eq}}$ , то тиск у ньому довіннює  $P_{\text{eq}} = (N/\Omega L)k_B T_{\text{eq}}$ . Переведемо цей газ у теплопровідний стаціонарний стан (як на рис. 1) з температурами  $T_{\text{eq}} - t$  і  $T_{\text{eq}} + t$ ,  $|t| \ll T_{\text{eq}}$ . Для різниці тисків знаходимо:

$$P(t) - P_{\text{eq}} = P_{\text{eq}} \left[ \frac{T_{\text{eff}}(t)}{T_{\text{eq}}} - 1 \right],$$

Табл. 1. Відхилення тиску від рівноважного  $P_{\text{eq}} = 101325$  Па для газу в стаціонарному стані при різних значеннях  $t$  і  $T_{\text{eq}} = 300$  К.

| $t$ , К                     | 1      | 3     | 5     | 10     | 15     | 20      |
|-----------------------------|--------|-------|-------|--------|--------|---------|
| $P(t) - P_{\text{eq}}$ , Па | -0.375 | -3.37 | -9.38 | -37.54 | -84.49 | -150.28 |

де  $T_{\text{eff}}(t) \equiv 2t / \ln \left( \frac{T_{\text{eq}} + t}{T_{\text{eq}} - t} \right)$  згідно ф. (14). Поведінка відносного тиску  $P(\delta)/P_{\text{eq}}$  із  $\delta = t/T_{\text{eq}}$  засвідчує зниження тиску у порівнянні з рівноважним (Рис. 3). Наближення другого порядку за  $\delta$  згідно ф. (16) дає непогану оцінку для області  $|\delta| \leq 0.5$ .

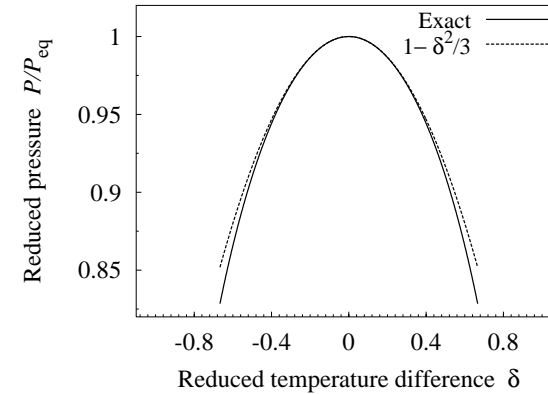


Рис. 3. Відношення слаборівноважного стаціонарного тиску до рівноважного: результат (12) і наближення другого порядку з ф. (16). Коли  $2|t| \ll T_{\text{eq}}$  означає, що величини відрізняються на один порядок, то прийнятна область слабкої нерівноважності становить  $-0.05 \leq \delta \leq 0.05$ .

Для більш відчутного порівняння у табл. 1 подано різницю між стаціонарним і рівноважним тиском  $P(t) - P_{\text{eq}}$  для описаної ситуації, коли початкова температура  $T_{\text{eq}} = 300$  К, а рівноважний тиск дорівнює атмосферному. Напр., коли перепад температур менший на порядок від  $T_{\text{eq}}$  ( $t = 15$  К), зниження тиску становить 84.5 Па.

**Флуктуаційний тиск.** У недавніх роботах [32–34] також розглядається проблема нерівноважного тиску, правда, не у газах, а в рідинах, які перебувають у теплопровідних стаціонарних умовах. На основі підходу гідродинамічних флуктуацій автори розраховують нерівноважний внесок у тиск, зумовлений зв'язком між тепловою і

в'язкою модами, який інтерпретується як нерівноважний ефект типу Казимира. Підхід побудовано за схемою теорії збурень біля стану *локальної рівноваги*, а сам внесок має другий порядок за флуктуаціями.

Особливості цього результату в тому, що флуктуаційний внесок пропорційний до квадрата градієнта температури і залежить від просторової координати вздовж теплового потоку, зникаючи на поверхнях контакту системи з термостатами. Ще він залежить від відстані  $L$  між термостатами і для фіксованого перепаду температур обернено пропорційний до неї. Коефіцієнт пропорційності (нелінійний коефіцієнт Бернета) містить такі термофізичні характеристики, як питому теплоємність, температурний коефіцієнт об'ємного розширення і коефіцієнти теплопровідності та зсувної в'язкості. Зокрема, автори повідомляють, що для води величина флуктуаційного тиску (усереднена вздовж теплового потоку) становить  $+10$  Па при перепаді температури у  $25$  К і відстані між термостатами  $10^{-7}$  м, коли інші термофізичні величини взято для "середньої" температури  $298$  К (і, треба думати, атмосферного тиску).

Ефект мав би фіксуватися на тлі (основного) локально-рівноважного тиску, для якого автори не задають явного співвідношення. Тому проблема полягає в тому, що неясно, *від якого значення* відраховувати флуктуаційний тиск при вимірюваннях.

Хоч наші результати стосуються газу (напр., повітря), однак вони показують, що *самі нерівноважні умови* (незалежно від інтенсивності флуктуацій) спричинюють пониження значення тиску, від якого мав би відраховуватися внесок від нерівноважних флуктуацій, передбачуваний у цитованих працях. Наші результати не залежать від відстані між термостатами і при тих же значеннях середньої температури  $298$  К (яку ми беремо тут за середнє арифметичне значення), атмосферного тиску й перепаду  $25$  К дають для газу  $-59.5$  Па. Хоч для рідин падіння тиску буде інше, але порядок мав би бути той самий. Тому спочатку потрібно точно визначити падіння тиску у рідинах від нерівноважних умов (яке не залежить від локальних флуктуацій), а вже потім реєструвати виявлений [32–34] тонкий флуктуаційний ефект.

### 3.2. Похідні термодинамічні величини

**Ізотермічні стисливості.** У системі є виділений напрямок, пов'язаний з вектором потоку тепла. Може виявитися, що властивості системи будуть по-різному проявлятися в різних напрямках. З цієї причини доречно розрізняти ізотермічні стисливості вздовж

$\chi_{T_1, T_2}^{\parallel}$  і впоперек  $\chi_{T_1, T_2}^{\perp}$  теплового потоку. Їхні означення можна вивести зі звичайного [39, 40, 46], узагальненого до

$$\chi_{T_1, T_2} \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_1, T_2},$$

у вигляді:

$$\chi_{T_1, T_2}^{\parallel} \equiv -\frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial P} \right)_{T_1, T_2, \Omega}, \quad \chi_{T_1, T_2}^{\perp} \equiv -\frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial P} \right)_{T_1, T_2, L}. \quad (17)$$

Легко знайшовши обернені похідні

$$\left( \frac{\partial P}{\partial L} \right)_{T_1, T_2, \Omega} = -\frac{N}{\Omega L^2} \frac{k_B T_{21}}{\ln T_{2/1}} = -\frac{P}{L}, \quad \left( \frac{\partial P}{\partial \Omega} \right)_{T_1, T_2, L} = -\frac{P}{\Omega},$$

отримуємо:

$$\chi_{T_1, T_2}^{\parallel} = -\frac{1}{L} \frac{1}{\left( \frac{\partial P}{\partial L} \right)_{T_1, T_2, \Omega}} = \frac{1}{P}, \quad \chi_{T_1, T_2}^{\perp} = \frac{1}{P}. \quad (18)$$

Це показує, що стисливості вздовж і впоперек потоку рівні між собою і виражаються через тиск так само, як у рівновазі.

**Теплоємності.** У рівновазі теплоємність задає кількість теплоти, яку система отримує чи віддає при зміні температури термостата на  $1$  градус [39, 40]. Ще теплоємність залежить від умов (cond) такого теплообміну:

$$C_{\text{cond}} \equiv (\delta Q / dT_{\text{eq}})_{\text{cond}},$$

де  $\delta Q$  — тепло, яке система отримала, а  $dT_{\text{eq}}$  — мала зміна рівноважної температури. Для стаціонарного стану з тепловим потоком природно означити такі характеристики стосовно кожного термостата:

$$C_{\text{cond}; T_2}^{(1)} \equiv \left( \frac{\delta Q}{dT_1} \right)_{\text{cond}, T_2}, \quad C_{\text{cond}; T_1}^{(2)} \equiv \left( \frac{\delta Q}{dT_2} \right)_{\text{cond}, T_1}, \quad (19)$$

де верхній індекс в дужках вказує, температура якого термостата змінюється. Можна сказати, що це *односторонні* теплоємності.

Цілком подібно до рівноважного випадку [40, 46], при зміні теплопровідного стаціонарного стану передане тепло  $\delta Q$  пов'язане зі зміною внутрішньої енергії  $dE$  та з роботою  $\delta A$ , яку система виконує, за допомогою I-го начала термодинаміки:

$$dE = \delta Q - \delta A, \quad (20)$$

який виражає баланс енергії при переходах між близькими стаціонарними станами.

В ролі умов розгляньмо фізично цікаві режими, при яких підтримуються постійними об'єм<sup>1</sup>  $V = \text{const}$  і тиск  $P = \text{const}$ .

**Ізохорні теплоємності.** При сталому об'ємі робота не виконується  $\delta A = 0$  і тому, згідно I-го начала (20), теплоємності можна ввести не через отримане тепло  $\delta Q$ , ф. (19), а через внутрішню енергію:

$$C_{V,T_2}^{(1)} = \left( \frac{\partial E}{\partial T_1} \right)_{V,T_2}, \quad C_{V,T_1}^{(2)} = \left( \frac{\partial E}{\partial T_2} \right)_{V,T_1}. \quad (21)$$

Отже, напр.,  $C_{V,T_2}^{(1)}$  характеризує зміну внутрішньої енергії від малої ізохорної зміни температури першого термостата при умові, що температура другого термостата залишається постійною.

Для газу низької густини  $E = \frac{D}{2} N k_B T_{\text{eff}}$ , де  $T_{\text{eff}}(T_1, T_2)$  — функція лише температури. Тому маємо:

$$C_{V,T_2}^{(1)} = \frac{D}{2} N k_B \left( \frac{\partial T_{\text{eff}}}{\partial T_1} \right)_{T_2}. \quad (22)$$

Відшукавши похідну від  $T_{\text{eff}}$ , заданої у ф. (14), знаходимо:

$$C_{V,T_2}^{(1)} = \frac{D}{2} N k_B \left[ -\frac{1}{\ln T_{2/1}} + \frac{T_{21}}{T_1 (\ln T_{2/1})^2} \right] \quad (23)$$

або  $C_{V,T_2}^{(1)} = \frac{D}{2} N k_B (-\ln T_{2/1} + T_{2/1} - 1) / \ln^2 T_{2/1}$ . Другу теплоємність одержимо, переставивши індекси:

$$C_{V,T_1}^{(2)} = \frac{D}{2} N k_B \left[ \frac{1}{\ln T_{2/1}} - \frac{T_{21}}{T_2 (\ln T_{2/1})^2} \right]. \quad (24)$$

Ці формули асиметричні за індексами термостатів.

**Ізобарні теплоємності.** Коли не об'єм, а тиск постійний, передане тепло частково затрачається на виконання роботи, тому з ф. (20) слідує:

$$C_{P,T_2}^{(1)} \equiv \left( \frac{\delta Q}{dT_1} \right)_{P,T_2} = \left( \frac{dE}{dT_1} \right)_{P,T_2} + \left( \frac{\delta A}{dT_1} \right)_{P,T_2}. \quad (25)$$

<sup>1</sup>Ми не розглядаємо тут змінних  $\Omega$  і  $L$  поокремо, бо у баричне рівняння стану (12) входить лише їх добуток  $V \equiv \Omega L$ .

У загальному випадку можуть змінюватися  $T_1$ ,  $T_2$  і  $V$ , а внутрішня енергія залежить від цих змінних  $E(T_1, T_2, V)$ . Її диференціал дорівнює:

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T_1} \right)_{V,T_2} dT_1 + \left( \frac{\partial E}{\partial T_2} \right)_{V,T_1} dT_2 + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T_1,T_2} dV.$$

Для похідної від внутрішньої енергії, що у ф. (25), отримуємо:

$$\left( \frac{dE}{dT_1} \right)_{P,T_2} = \left( \frac{\partial E}{\partial T_1} \right)_{V,T_2} + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T_1,T_2} \left( \frac{\partial V}{\partial T_1} \right)_{P,T_2}.$$

Співвідношення для роботи  $\delta A = P dV$  дає:

$$\left( \frac{\delta A}{dT_1} \right)_{P,T_2} = P \left( \frac{\partial V}{\partial T_1} \right)_{P,T_2}.$$

Підставивши останні два вирази у ф. (25), отримуємо узагальнення відомого зв'язку [40,46] між ізобарною та ізохорною теплоємностями на випадок теплопровідного стаціонарного стану:

$$C_{P,T_2}^{(1)} = C_{V,T_2}^{(1)} + \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T_1,T_2} + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T_1} \right)_{P,T_2}, \quad (26)$$

де було використано ф. (21).

Для газу низької густини внутрішня енергія не залежить від об'єму, ф. (13), тому перший доданок у прямокутних дужках пропадає. Знайшовши похідну з  $V = (N/P) k_B T_{\text{eff}}$ , див. ф. (12), отримуємо:

$$C_{P,T_2}^{(1)} = \left( \frac{D}{2} + 1 \right) N k_B \left( \frac{\partial T_{\text{eff}}}{\partial T_1} \right)_{T_2}. \quad (27)$$

Зіставивши цей результат із ф. (22), бачимо, що відношення  $\gamma \equiv C_{P,T_2}^{(1)} / C_{V,T_2}^{(1)}$  для газу низької густини таке саме, як у рівновазі:  $\gamma = 1 + 2/D$ . Тобто, ізохорні й ізобарні теплоємності відрізняються на числовий множник, і тому далі розглянемо лише ізохорні.

**Симетрична й антисиметрична теплоємності.** Є ще одна можливість змінити температурні умови при постійному об'ємі:<sup>2</sup> змінювати одну з двох величин — півсуму температур  $T_{\text{am}} \equiv \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$  або їх перепад  $T_{21}$  — зафіксувавши другу. У першому випадку ми піднімаємо або опускаємо температури термостатів на одну й ту ж

<sup>2</sup>Результати при постійному тиску відрізнятимуться у  $\gamma$  разів.



величину, а в другому — одну температуру піднімаємо, а другу опускаємо, але на однакову величину. Таким змінам відповідає ще одна пара ізохорних теплоємностей:

$$C_{V,T_{21}}^{(am)} \equiv \left( \frac{\partial E}{\partial T_{am}} \right)_{V,T_{21}}, \quad C_{V,T_{am}}^{(21)} \equiv \left( \frac{\partial E}{\partial T_{21}} \right)_{V,T_{am}}. \quad (28)$$

Подавши ф. (13) через  $T_{am}$  і  $T_{21}$  у вигляді

$$E = \frac{D}{2} N k_B \frac{T_{21}}{\ln(T_{am} + \frac{1}{2}T_{21}) - \ln(T_{am} - \frac{1}{2}T_{21})}$$

і взявши похідні, знаходимо:

$$C_{V,T_{21}}^{(am)} = \frac{D}{2} N k_B \frac{1}{T_1 T_2} \left( \frac{T_{21}}{\ln T_{2/1}} \right)^2 \quad (29)$$

та

$$C_{V,T_{am}}^{(21)} = \frac{D}{2} N k_B \left[ \frac{1}{\ln T_{2/1}} - \frac{1}{2} \frac{1}{T_1 T_2} \frac{T_2^2 - T_1^2}{\ln^2 T_{2/1}} \right], \quad (30)$$

де ми знову повернулися до змінних  $T_1$  і  $T_2$ . Видно, що  $C_{V,T_{21}}^{(am)}$  — симетрична, а  $C_{V,T_{am}}^{(21)}$  — антисиметрична за індексами термостатів, оскільки відповідають симетричному й антисиметричному характеру зміни зовнішніх умов. Залежності цих теплоємностей від перепаду температур наведено на рис. 4.

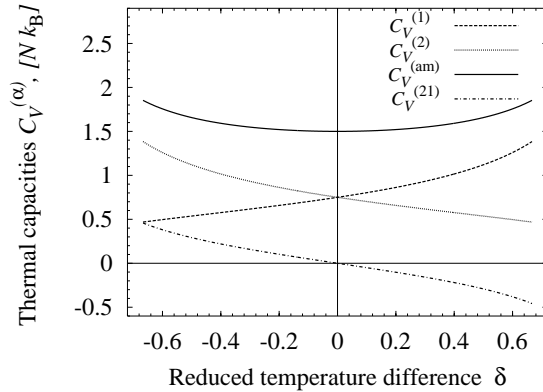


Рис. 4. Теплоємності як функції відносного перепаду температур  $\delta$ . Прийнятна область слабкої нерівноважності:  $-0.05 \leq \delta \leq 0.05$ .

Пари  $\{T_1, T_2\}$  і  $\{T_{am}, T_{21}\}$  лінійно зв'язані між собою за допомогою фф. (15), тому мають місце рівності:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial T_1} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial T_{am}} - \frac{\partial}{\partial T_{21}}, \\ \frac{\partial}{\partial T_2} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial T_{am}} + \frac{\partial}{\partial T_{21}}; \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial T_{am}} = \frac{\partial}{\partial T_1} + \frac{\partial}{\partial T_2}, \\ \frac{\partial}{\partial T_{21}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial T_1} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial T_2}, \end{cases}$$

де зворотній зв'язок слідує також з означень  $T_{am}$  і  $T_{21}$ . Тому, пари теплоємностей (21) і (28) мають виражатися одна через другу:

$$\begin{cases} C_{V,T_2}^{(1)} = \frac{1}{2} C_{V,T_{21}}^{(am)} - C_{V,T_{am}}^{(21)}, \\ C_{V,T_1}^{(2)} = \frac{1}{2} C_{V,T_{21}}^{(am)} + C_{V,T_{am}}^{(21)}; \end{cases} \quad \begin{cases} C_{V,T_{21}}^{(am)} = C_{V,T_2}^{(1)} + C_{V,T_1}^{(2)}, \\ C_{V,T_{am}}^{(21)} = -\frac{1}{2} C_{V,T_2}^{(1)} + \frac{1}{2} C_{V,T_1}^{(2)}. \end{cases} \quad (31)$$

Результати (23), (24) і (29), (30) задовольняють ці умови.

На  $(T_1, T_2)$ -діаграмі (рис. 5) зображено напрямки ізохорних (чи ізобарних) змін нерівноважного стану, за які відповідають введені теплоємності. Для т.  $A$  наведено лише односторонні теплоємності, а для т.  $B$  — лише “симетричну” й “антисиметричну” теплоємності. Штрихова лінія відповідає станам рівноваги.

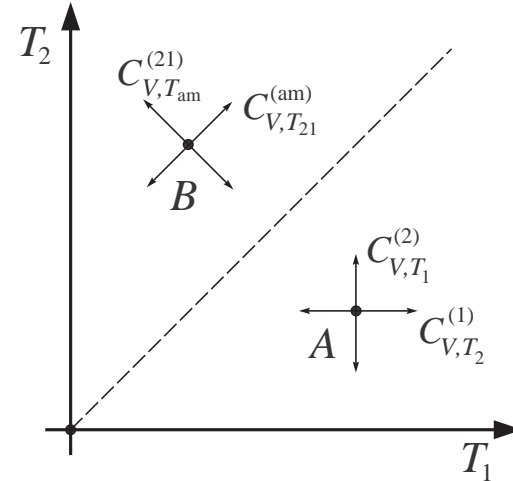


Рис. 5. Напрямки ізохорних процесів з точок  $A$  та  $B$ , що описуються різними теплоємностями.

Отримаємо для введених теплоємностей розклади за малим відхиленням від рівноваги, вибравши за точку розкладу середню ариф-

метичну температуру  $T_{\text{ам}}$ . Продиференціювавши за  $T_2$  розклад (16) для ефективної температури, знаходимо:

$$C_{V,T_1}^{(2)} = \frac{D}{2} N k_B \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{3} \delta + \frac{1}{6} \delta^2 - \frac{8}{45} \delta^3 + \frac{2}{15} \delta^4 - \frac{44}{3^2 \cdot 5 \cdot 7} \delta^5 + \frac{22}{3^3 \cdot 7} \delta^6 \mp \dots \right]. \quad (32)$$

Друга теплоємність одержується за допомогою переставлення індексів; тут це означає зміну знаку  $\delta \rightarrow -\delta$ :

$$C_{V,T_2}^{(1)} = \frac{D}{2} N k_B \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{3} \delta + \frac{1}{6} \delta^2 + \frac{8}{45} \delta^3 + \frac{2}{15} \delta^4 + \frac{44}{3^2 \cdot 5 \cdot 7} \delta^5 + \frac{22}{3^3 \cdot 7} \delta^6 + \dots \right]. \quad (33)$$

Порівняймо ці величини. Якщо  $T_{21} > 0$  ( $\delta > 0$  теж), то  $C_{V,T_2}^{(1)} > C_{V,T_1}^{(2)}$ . Тобто, більшою є та з односторонніх теплоємностей, яка відповідає зміні температури холоднішого термостата. Це є проявом теплового розширення у неоднорідно нагрітому стаціонарному газі: біля термостата з нижчою температурою перебуває більше частинок (хоч і “холодніших”) і потрібно більше тепла, щоб перевести газ в інший стаціонарний стан, піднявши цю температуру на 1К, ніж якби ми піднімали температуру гарячішого термостата, біля якого частинок менше.

За допомогою ф. (31) знаходимо:

$$C_{V,T_{21}}^{(\text{ам})} = \frac{D}{2} N k_B \left[ 1 + \frac{1}{6} \delta^2 + \frac{4}{15} \delta^4 + \frac{44}{3^3 \cdot 7} \delta^6 + \dots \right], \quad (34)$$

$$C_{V,T_{\text{ам}}}^{(21)} = \frac{D}{2} N k_B (-1) \left[ \frac{1}{3} \delta + \frac{8}{45} \delta^3 + \frac{44}{3^2 \cdot 5 \cdot 7} \delta^5 + \dots \right]. \quad (35)$$

$C_{V,T_{\text{ам}}}^{(21)}$  непарна за відхиленням  $\delta$ . Нехай знову  $T_{21} > 0$ : при збільшенні перепаду температур повна енергія системи зменшується (при фіксованому  $T_{\text{ам}}$ ), а при зменшенні — зростає. Це теж наслідок явища теплового розширення і узгоджується з порівнянням односторонніх теплоємностей, поданим вище. Розклад (16) підтверджує таку поведінку  $C_{V,T_{\text{ам}}}^{(21)}$ : коли зменшувати  $|\delta|$  при фіксованому  $T_{\text{ам}}$ , внутрішня енергія зростає і в рівновазі при температурі  $T_{\text{ам}}$  і  $\delta = 0$  досягає найбільшого значення.

### 3.3. Ентропія

Щоб відшукати ентропію системи, подаймо її густину (8) у вигляді

$$s(z) = k_B n(z) \left[ d_1 \ln T(z) - \ln(P/k_B) + \xi_S^{(D)} \right], \quad (36)$$

де  $d_1 \equiv \frac{1}{2}D + 1$  і ми скористалися локальним рівнянням стану (6). Інтегрування цього виразу згідно ф. (10) дає три внески до повної ентропії

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

що відповідають доданкам у прямокутних дужках ф. (36).

Другий і третій знаходимо за допомогою умови нормування (11):

$$S_{P+\xi} = N k_B \left[ \ln \frac{\Omega L}{N} - \ln \frac{T_{21}}{\ln T_{2/1}} + \xi_S^{(D)} \right]. \quad (37)$$

Для внеску  $S_T$  маємо:

$$S_T \equiv \Omega k_B d_1 \int_0^L dz n(z) \ln T(z) = \Omega d_1 P \int_0^L dz \frac{\ln T(z)}{T(z)}, \quad (38)$$

де було підставлено ф. (6), а  $T(z)$  задається явною залежністю (4). Інтегруючи за новою змінною  $T = T_1 + T_{21}z/L$ , отримуємо результат

$$S_T = \Omega d_1 P \frac{L}{T_{21}} \times \frac{1}{2} \left[ (\ln T_2)^2 - (\ln T_1)^2 \right],$$

з якого слідує:

$$S_T = N k_B \frac{1}{2} d_1 \ln(T_1 T_2). \quad (39)$$

Повна ентропія визначається сумою фф. (37) та (39):

$$S = N k_B \left[ \ln \frac{\Omega L}{N} + \frac{1}{2} (\frac{1}{2}D + 1) \ln(T_1 T_2) - \ln \frac{T_{21}}{\ln T_{2/1}} + \xi_S^{(D)} \right] \quad (40)$$

і, як тиск (12) та внутрішня енергія (13), є симетричною функцією температур  $T_1$  і  $T_2$ .

Розклавши другий і третій логарифми біля  $T_{\text{ам}}$  за відносним відхиленням  $\delta \equiv \frac{1}{2}T_{21}/T_{\text{ам}}$ ,

$$\ln \frac{T_{21}}{\ln T_{2/1}} = \ln T_{\text{ам}} - \frac{1}{3} \delta^2 - \frac{13}{90} \delta^4 - \frac{251}{3^4 \cdot 5 \cdot 7} \delta^6 - \dots,$$

$$\ln(T_1 T_2) = 2 \ln T_{\text{ам}} - \delta^2 - \frac{1}{2} \delta^4 - \frac{1}{3} \delta^6 - \dots,$$

отримуємо розклад для комбінації логарифмів у ф. (40):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (\frac{D}{2} + 1) \ln(T_1 T_2) - \ln T_{\text{ам}} = \\ & = \frac{D}{2} \ln T_{\text{ам}} - (\frac{D}{4} + \frac{1}{6}) \delta^2 - (\frac{D}{8} + \frac{19}{180}) \delta^4 - (\frac{D}{12} + \frac{443}{2 \cdot 3^4 \cdot 5 \cdot 7}) \delta^6 - \dots \end{aligned}$$

При  $D = 3$  числа біля  $\delta^2$  і  $\delta^4$  збігаються з тими, які отримано за допомогою розкладів за градієнтами в середній точці [36, 38].

Покажімо, що вираз (40) узгоджується з другим началом термодинаміки. Якщо ми усунемо термостати, ізолювавши систему, то

вона почне релаксувати до рівноваги. При цьому внутрішня енергія залишається постійною:  $E = \text{const}$ . У рівновазі вона дорівнює  $E = \frac{D}{2} N k_B T_{\text{fin}}$ , де  $T_{\text{fin}}$  — температура, яку ми приписуємо кінцевому рівноважному стану. Підставивши її у вираз для рівноважної ентропії [43], знаходимо:

$$S_{\text{fin}} = N k_B \left[ \ln(\Omega L / N) + \frac{D}{2} \ln T_{\text{fin}} + \xi_S^{(D)} \right], \quad (41)$$

де  $T_{\text{fin}} = T_{\text{eff}}$ , ф. (14). Результат для різниці  $\Delta S \equiv S - S_{\text{fin}}$  має вигляд:

$$\Delta S = N k_B \left( \frac{D}{2} + 1 \right) \ln \frac{\sqrt{T_1 T_2} \ln T_2 / T_1}{T_{21}}. \quad (42)$$

Якщо позначити  $\phi \equiv T_2 / T_1 > 0$ , дріб під логарифмом набуває вигляду:  $\sigma(\phi) \equiv \sqrt{\phi} \ln \phi / [\phi - 1]$ . Він залишається незмінним при заміні  $\phi \rightarrow 1/\phi$ . З графіка (Рис. 6) видно, що  $\sigma(\phi) \leq 1$ , а рівність досягається при  $\phi = 1$ , тобто, при  $T_1 = T_2$ . Цю поведінку  $\sigma(\phi)$  для значень  $\phi$  близьких до 1 можна виявити ще за допомогою розкладу в ряд, ввівши  $x$  таке, що  $\phi = 1 + x$ :

$$\sigma(1+x) = 1 - \frac{1}{24}x^2 + \frac{1}{24}x^3 - \frac{71}{3 \cdot 5 \cdot 2^7}x^4 + \dots$$

Тому з ф. (42) слідує, що  $\Delta S \leq 0$ , тобто, знайдена ентропія (40) задовольняє друге начало термодинаміки для нерівноважних процесів [40].

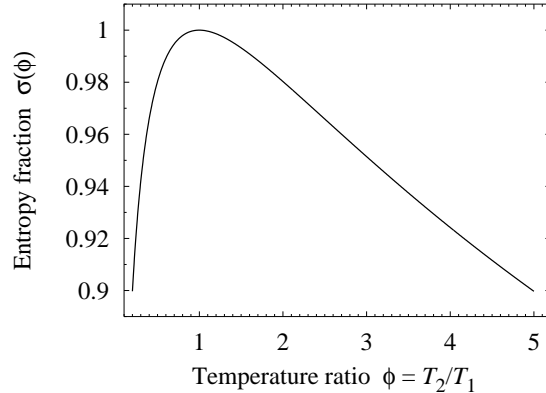


Рис. 6. Функція  $\sigma(\phi) \equiv \sqrt{\phi} \ln \phi / [\phi - 1]$  у залежності від відношення температур  $\phi \equiv T_2 / T_1$ .

Вище ми розглянули ефективну температуру (14), пов'язану з баричним і калоричним рівняннями стану. Можна спробувати записати

і нерівноважну ентропію (40) у рівноважному вигляді [тобто, у формі (41)] через ефективну температуру. Однак, зіставляючи фф. (40) і (41), знаходимо, що ефективна температура, пов'язана з ентропією

$$T_{\text{eff}}^S \equiv \left[ (T_1 T_2)^{\frac{1}{4}(D+2)} \frac{\ln T_2 / T_1}{T_{21}} \right]^{2/D},$$

відрізняється від попередньої  $T_{\text{eff}}$ . Ця відмінність означає, що сама концепція ефективної температури для теплопровідного стаціонарного стану не є самоузгодженою навіть у слабонерівноважному випадку і не може повністю описати всіх його особливостей. Можливо з цієї причини не можна узгодити між собою різні намагання ввести означення температури в нерівноважних умовах [47]. Мабуть, вони більшою мірою продиктовані безпосередніми обставинами оглянутих в [47] систем у конкретних нерівноважних станах, ніж здатністю такого ефективного параметра повноцінно описати нерівноважний стан.

### 3.4. Інтегрування густини вільної енергії

Величину  $F$ , означену як інтегрування (10) локальної густини вільної енергії (9), розраховуємо подібно до ентропії. Три внески  $F = F_T + F_P + F_\xi$  виникають після підстановки у ф. (10) виразу

$$f(z) = -P \left[ d_1 \ln T(z) - \ln(P/k_B) + \xi_F^{(D)} \right], \quad (43)$$

отриманого з фф. (8) та (6). Перший інтегрується безпосередньо:

$$F_T \equiv -\Omega P d_1 \int_0^L dz \ln T(z) = -\Omega P d_1 L \left( \frac{T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1}{T_{21}} - 1 \right).$$

Об'єднавши його з результатами для  $F_P$  та  $F_\xi$ , пошук яких елементарний, отримуємо:

$$F = -N k_B \frac{T_{21}}{\ln T_{2/1}} \left[ \ln \frac{\Omega L}{N} + \left[ \frac{1}{2} D + 1 \right] \left( \frac{T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1}{T_{21}} - 1 \right) - \ln \frac{T_{21}}{\ln T_{2/1}} + \xi_F^{(D)} \right]. \quad (44)$$

Основна мета пошуку цієї величини полягала в тому, що вона могла виявитися термодинамічним потенціалом, даючи повний термодинамічний опис стану подібно до формалізму, розвинутого для

випадку рівноваги. На жаль, це не так. Легко пересвідчитися, що диференціювання за  $\Omega$  чи  $L$  дає відповідно  $-PL$  та  $-P\Omega$ . Тобто, похідні від  $F$  за термодинамічними змінними механічної природи пов'язані зі спряженою величиною — тиском. Однак, величина  $F$  не пов'язана з ентропією (40) за допомогою диференціювань за температурами, і, отже, не є термодинамічним потенціалом в сенсі, аналогічному до рівноважного. Тут ми не називаємо її “вільною енергією” і подали лише з міркувань повноти.

Попри негативний результат, можна зробити висновок, що формальна структура термодинаміки теплопровідного стаціонарного стану в розумінні повного опису за допомогою термодинамічного потенціала як твірної функції для інших термодинамічних величин, напр., тиску та ентропії, інша, ніж у рівновазі. Найпершу відмінність видно відразу — температурних параметрів тут два, а ентропія лише одна. Однак, сам термодинамічний потенціал і його зв'язок з цими змінними ще належить встановити.

#### 4. Наближення зміщеного лінійного ходу

**Інтерпретації закону Фур'є.** Для слабонерівноважного теплопровідного стану добре встановленим вважається (лінійний) закон Фур'є для густини теплового потоку [1–3, 40]:

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T, \quad (45)$$

де  $\lambda$  — лінійний коефіцієнт теплопровідності. Закон має феноменологічно-експериментальне походження, однак, знайшов підтвердження в рамках, напр., кінетичної теорії [4–6] чи теорії лінійного відгуку [7, 8, 48]. Він є наближенням, оскільки нехтує внесками до  $\mathbf{q}$  від вищих градієнтів температури  $\partial^i T / \partial \mathbf{r}^i \big|_{i \geq 2}$  і від добутків градієнтів.

Є дві різні інтерпретації цього закону. Зокрема, в підході суцільного середовища [1–3] стан системи описується локально за допомогою полів температури, густин числа частинок і внутрішньої енергії, тиску, теплового потоку та ін., які є просторово-змінними функціями. (Залежність від часу тут не важлива.) Тому у ф. (45) входять величини з просторовою залежністю:

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}) = -\lambda(T(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})) \nabla T(\mathbf{r}),$$

де для коефіцієнта теплопровідності вказано його можливу залежність від локальних температури і густини числа частинок. Тут закон Фур'є має *локальний* характер і таке тлумачення ближче до

ідей лінійної необоротної термодинаміки, кінетичної теорії чи нерівноважної статистичної механіки.

Існує ще інтерпретація, ближча до експериментальних обставин. Суть її в тому, що коли в системі створено невелику різницю температур між точками А і В, рознесеними на віддаль  $L$ , то за градієнт температури у ф. (45) приймають величину

$$\nabla T_{BA} = \frac{T_B - T_A}{L} \mathbf{k},$$

де  $\mathbf{k}$  — одиничний вектор з напрямком від точки А до точки В. Тут локальна просторова залежність температури (і густини числа частинок) ніби відходить за задній план з огляду на слабе відхилення від рівноваги. Тому для коефіцієнта  $\lambda$  фіксують залежність від якихось середніх температури і густини числа частинок. Так само і введена величина  $\nabla T_{BA}$  є свого роду *усередненим* градієнтом температури, який встановився у системі. Таке тлумачення використовується ще в оцінках величин для конкретних експериментальних умов.

Іноколи під впливом цієї інтерпретації теплопровідний стаціонарний стан мислиться як стан з *однорідним* градієнтом температури вздовж теплового потоку, що не відповідає дійсності. Тим не менше, наближення першого градієнта часто використовується в описі теплопровідного стаціонарного стану, напр., щодо впливу нерівноважності на процес розсіяння світла [49–54].

**Наближення.** Взагалі, хід температури у теплопровідному стаціонарному стані не є лінійний — числові моделювання виявляють його вгнутий характер [55–58]. При розрахунку термодинамічних величин у §3 ми вважали хід температури лінійним. Це припущення означає, що насправді ми *підмінили* систему з дійсним ходом температури системою з лінійним ходом. З останньою ми обходилися так, ніби вона перебуває у стаціонарному стані. Щоб застосувати отримані у §3 результати, треба зв'язати параметри лінійного ходу з температурами термостатів  $T_1$  і  $T_2$ .

Як видно з Рис. 7, якщо би шукана лінійна залежність проходила через точки  $(0; T_1)$  і  $(L; T_2)$ , то таке наближення було би доволі грубе, оскільки відповідний профіль (лінія 2) розташований далеко від дійсного (лінія 1). Імовірно, ситуація дещо покращиться, коли лінійний профіль вибрати, щоб він дотикався до дійсного (лінія 3). Однак, сама точка дотику невідома і тому ми не можемо отримати параметри “дотичної” лінійної залежності, виходячи з набору  $T_1$  і  $T_2$ .

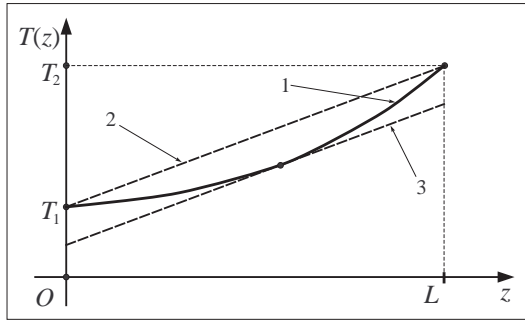


Рис. 7. Лінійні наближення дійсного ходу температури (позн. 1).

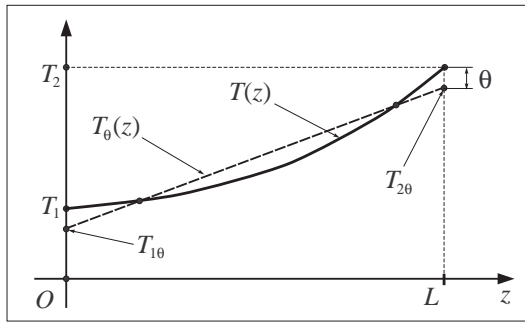


Рис. 8. Дійсний хід температури  $T(z)$  і його лінійне наближення  $T_\theta(z)$ .

Оптимальним, на нашу думку, є такий вибір, коли наближений лінійний хід ніби “перекреслює” дійсний хід у двох точках (Рис. 8), а кут нахилу відповідає “усередненому” градієнту  $(T_2 - T_1)/L$ . Цей вибір узгоджується з “усередненим” законом Фур’є і дає належне значення теплового потоку. При цьому наближений температурний хід зміщений на деяку величину  $\theta$  відносно прямої, що проходить через точки  $(0; T_1)$  і  $(L; T_2)$ . Значення  $\theta$  поки-що не відоме і тому  $\theta$  залишається вільним параметром. Він залежить як від  $T_1$  і  $T_2$ , так і, можливо, від  $L$ . Ввівши позначення  $T_{1\theta} \equiv T_1 - \theta$  і  $T_{2\theta} \equiv T_2 - \theta$ , зміщений температурний хід записуємо явно:

$$T_\theta(z) \equiv T_{1\theta} - \frac{T_{21}}{L}z.$$

Його зміщення відносно значень  $T_1$  і  $T_2$  — це намагання частково компенсувати нехтування нелінійності дійсного ходу температури,

ри, тобто, нехтування вищих градієнтів. Хоча ефективність такого способу залишається під питанням.

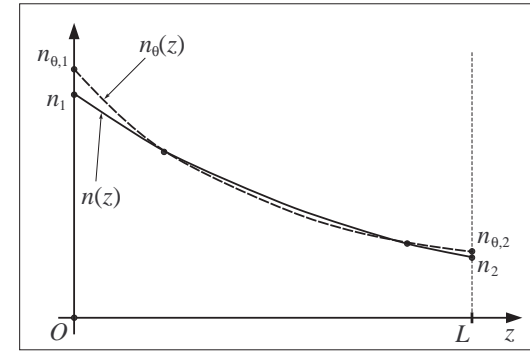


Рис. 9. Схематичний хід локальних густин числа частинок, що походять від незміщеного  $[n(z)]$  і зміщеного  $[n_\theta(z)]$  профілів температури.

На рис. 9 схематично зображено просторову залежність густини числа частинок  $n_\theta(z)$ , що відповідає профілю  $T_\theta(z)$ . Видно, що наближення зміщеного ходу температури зумовлює “перезаселення” приграничних областей (“гарячих” і “холодних”) і “недозаселення” центральної області. Термодинамічні величини зазнаватимуть спотворення від цих неточностей.

**Оцінка для  $\theta$ .** Наведімо примітивну оцінку для величини зміщення  $\theta$ , засновану на геометричних міркуваннях. Розгляньмо, якого значення може набувати зміщений хід  $T_\theta(z)$  у геометрично середній точці системи  $z = \frac{1}{2}L$ . У ній маємо 3 характерні температурні значення: середнє арифметичне  $T_{\text{ам}} \equiv \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ , температуру холоднішого термостата  $T_1$  (беремо, що  $T_{21} > 0$ ) і невідоме значення дійсного ходу  $T_0 \equiv T(\frac{1}{2}L)$ , рис. 10. Тому що дійсний хід вгнутий,  $T_0$  має розташовуватися між двома попередніми:  $T_1 < T_0 < T_{\text{ам}}$ ; отже має бути, що  $\theta < \frac{1}{2}|T_{21}|$ .

Тепер приймімо *припущення* стосовно дійсного ходу  $T(z)$ , вважаючи, що значення  $T_0$  не менше за середнє арифметичне між  $T_1$  і  $T_{\text{ам}}$ . (Це означає, що зростання температури на проміжку  $(0; \frac{1}{2}L)$  становить не менше, як  $\frac{1}{4}T_{21}$ , а на проміжку  $(\frac{1}{2}L; L)$  — не більше, як  $\frac{3}{4}T_{21}$ .) Тоді оцінка підсилюється:  $\theta \leq \frac{1}{4}|T_{21}|$ . Вибравши точку проходження зміщеного ходу температури  $T_\theta(z)$  посередині між  $T_0$  і  $T_{\text{ам}}$ ,

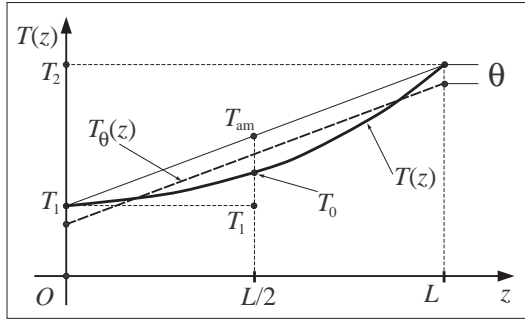


Рис. 10. Лінійний профіль проходить між значеннями  $T_{am}$  і  $T(\frac{1}{2}L)$ .

отримуємо:

$$\theta \approx \frac{1}{8}|T_{21}|.$$

Зрозуміло, що ця оцінка надто спрощена. Однак з неї можна висунути припущення, що правдоподібно, що величина зміщення  $\theta$  менша майже на порядок за величину перепаду температур  $|T_{21}|$ . Очевидно — це наслідок прийнятої оцінки стосовно  $T_0$ .

**Застосування.** Використаймо наближення зміщеного ходу температури у знайдених раніше виразах для тиску (12) і внутрішньої енергії (13). У них на місце  $T_1$  і  $T_2$  потрібно підставити  $T_{1\theta}$  і  $T_{2\theta}$ . Для тиску в цьому наближенні, позначеному через  $P_\theta$ , отримуємо:

$$P_\theta = \bar{n}k_B \frac{T_{21}}{\ln \frac{T_2 - \theta}{T_1 - \theta}}. \quad (46)$$

де  $\bar{n} \equiv N/(\Omega L)$ . Відшукаймо перші поправки за  $\theta$ . Записавши дріб у вигляді

$$\frac{T_{21}}{\ln T_{2/1}} \frac{1}{1 + \frac{1}{\ln T_{2/1}} \left[ \ln \left(1 - \frac{\theta}{T_2}\right) - \ln \left(1 - \frac{\theta}{T_1}\right) \right]},$$

можемо розкласти його за малими величинами  $\frac{\theta}{T_i}$ . Для перших двох порядків одержуємо:

$$P_\theta = \bar{n}k_B T_{eff} \left[ 1 - \frac{T_{21}}{\ln T_{2/1}} \frac{\theta}{T_1 T_2} - \left( \frac{1}{2} \frac{T_2^2 - T_1^2}{\ln T_{2/1}} - \frac{T_{21}^2}{\ln^2 T_{2/1}} \right) \frac{\theta^2}{T_1^2 T_2^2} + \dots \right], \quad (47)$$

де поправки покликані врахувати нелінійність дійсного ходу  $T(z)$ . Аналогічну формулу для внутрішньої енергії перепишемо так:

$$E_\theta = \frac{1}{2} DN k_B T_{eff} \left[ 1 - T_{eff} \frac{\theta}{T_1 T_2} - T_{eff} (T_{am} - T_{eff}) \frac{\theta^2}{T_1^2 T_2^2} + \dots \right], \quad (48)$$

де коефіцієнти біля  $\theta$  і  $\theta^2$  виражено через  $T_{eff}$ , ф. (14).

Знаки поправок вказують на те, що зміщення лінійного ходу температури в бік дійсного ходу понижує значення тиску і внутрішньої енергії. Перша поправка має порядок  $\theta/T_i$ ; її можна наблизити виразом  $-\frac{1}{2} \frac{T_1 + T_2}{T_1 T_2} \theta$ . Щодо другої поправки: оскільки  $T_{am} - T_{eff} \approx \frac{1}{12} T_{21}^2 / T_{am}$  згідно ф. (16) і, крім того,  $\theta < \frac{1}{2} |T_{21}|$  строго, то вона виявляється надзвичайно малою, бо має оцінку зверху як  $\sim \frac{1}{48} T_{21}^4$  (див. штриховані лінії на рис. 11).

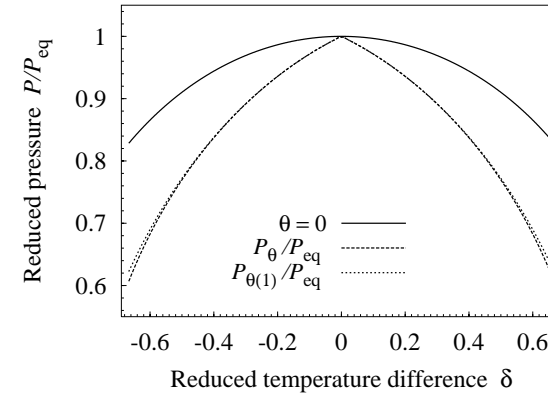


Рис. 11. Залежність приведенного тиску від відносного відхилення  $\delta$  для випадків без зміщення (суцільна лінія) і в наближенні зміщеного ходу при  $\theta = \frac{1}{8}|T_{21}|$  (штриховані лінії): довгий штрих — ф. (46), короткий штрих — коли у розкладі (47) враховано лише лінійну за  $\theta$  поправку.

Повніше вплив величини зміщення на значення тиску зображено на рис. 12. Як бачимо, врахування зміщення у ф. (46) для тиску і припущення пропорційності  $\theta \sim |T_{21}|$  порушують його аналітичні властивості — функція  $P_\theta$  має злам у точці рівноваги  $\delta = 0$ . При зменшенні коефіцієнта пропорційності  $\theta^*$  у співвідношенні  $\theta = \theta^* |T_{21}|$  злам послаблюється (Рис. 12). Тим не менше, наявність зламу вказує на те, що введене наближення доволі грубе, і може розглядатися лише як оціночне, а  $\theta$  — як параметр підгонки. З математичного погляду це легко зрозуміти — ми спочатку отримали результат (12)

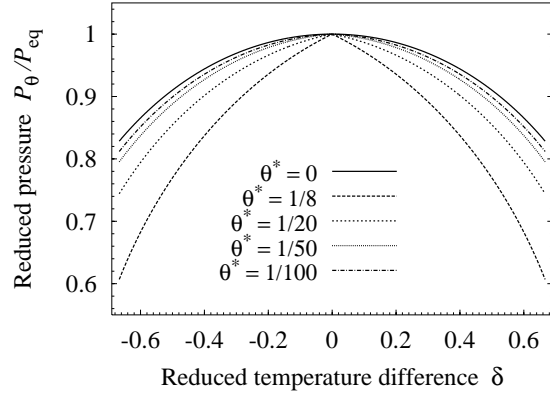


Рис. 12. Залежність приведенного тиску (46) від відносного відхилення  $\delta$  для різних значень зміщення лінійного ходу  $\theta = \theta^*|T_{21}|$ .

для тиску, а потім його “зіпсували”, штучно ввівши зміщення й отримавши ф. (46). Ми не наводимо виразів для стисливостей і теплоємностей, бо залежність  $\theta$  від  $T_1$ ,  $T_2$  і  $L$  не відома.

Отримаємо подібний вираз для ентропії з поправками від  $\theta$ . Підстановка  $T_{1\theta}$  і  $T_{2\theta}$  у ф. (40) замість  $T_1$  і  $T_2$  дає:

$$S_\theta = Nk_B \left[ \ln \frac{\Omega L}{N} + \frac{1}{2} \left( \frac{D}{2} + 1 \right) \ln (T_{1\theta} T_{2\theta}) - \ln \frac{T_{21}}{\ln T_{2\theta/1\theta}} + \xi_S^{(D)} \right]. \quad (49)$$

Розклавши до другого порядку за  $\theta$

$$\ln (T_{1\theta} T_{2\theta}) = \ln (T_1 T_2) - \frac{T_1 + T_2}{T_1 T_2} \theta - \frac{1}{2} \frac{T_1^2 + T_2^2}{T_1^2 T_2^2} \theta^2 + \dots,$$

$$\ln T_{2\theta/1\theta} = \ln T_{2/1} + \frac{T_{21}}{T_1 T_2} \theta + \frac{1}{2} \frac{T_2^2 - T_1^2}{T_1^2 T_2^2} \theta^2 + \dots,$$

$$\ln \frac{T_{21}}{\ln T_{2\theta/1\theta}} = \ln T_{\text{eff}} - T_{\text{eff}} \frac{\theta}{T_1 T_2} + \frac{1}{2} \left[ T_{\text{eff}}^2 - \frac{T_2^2 - T_1^2}{\ln T_{2/1}} \right] \frac{\theta^2}{T_1^2 T_2^2} + \dots,$$

знаходимо:

$$S_\theta = Nk_B \left[ \ln \frac{\Omega L}{N} + \frac{1}{2} \left( \frac{D}{2} + 1 \right) \ln (T_1 T_2) - \ln \frac{T_{21}}{\ln T_{2/1}} + \xi_S^{(D)} - \right. \\ \left. - \left( \left[ \frac{D}{2} + 1 \right] T_{\text{am}} - T_{\text{eff}} \right) \frac{\theta}{T_1 T_2} - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \left( \left[ \frac{D}{2} + 1 \right] \frac{T_1^2 + T_2^2}{2} - T_{\text{eff}} [2T_{\text{am}} - T_{\text{eff}}] \right) \frac{\theta^2}{T_1^2 T_2^2} - \dots \right], \quad (50)$$

де у другому й третьому рядках записано шукані поправки.

## 5. Підсумки

Для газу низької густини у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані розглянуто одне з найпростіших наближень, коли локальна температура змінюється лінійно вздовж теплового потоку. В цілому воно узгоджується із законом теплопровідності Фур'є. Аналітичні вирази для тиску, внутрішньої енергії, ентропії, стисливостей і теплоємностей, отримані в підході суцільного середовища, якісно описують відхилення стану від рівноваги. Вони задають характерну поведінку знайдених термодинамічних величин і дають приклад типових нерівноважних стаціонарних термодинамічних результатів.

Із загального погляду отримані вирази мають термодинамічний характер, оскільки виражаються через глобальні макроскопічні параметри газу, не містячи при цьому дисипативних характеристик (таких як коефіцієнт теплопровідності, час релаксації і подібних). Позитивною рисою є те, що знайдена ентропія узгоджується з П-м началом термодинаміки для нерівноважних процесів.

Результати зіставлено з передбаченнями підходу гідродинамічних флуктуацій (у варіанті нерівноважної теорії зв'язаних мод) і показано, що зниження тиску від самої нерівноважної стаціонарності співмірне з флуктуаційним внеском у тиск, навіть коли відстань між термостатами, зменшуючись від макроскопічних розмірів, досягає  $10^{-7}$  м. Надіємося, що це може допомогти у виявленні цього тонкого флуктуаційного ефекту.

Нелінійність дійсного ходу температури враховано ефективно за допомогою зміщення модельного лінійного ходу вниз відносно дійсних температур термостатів. Величина зміщення відіграє при цьому роль вільного параметра. З огляду на прийняте наближення лінійного ходу температури зрозуміло, що отримані результати мають якісний, оціночний характер. Однак, ми сподіваємося, що вони можуть відігравати роль тестового інструмента для реалістичніших і детальніших наближень чи підходів.

## Подяки

Автор вдячний д.ф.-м.н. І.В. Пилоку за цінні зауваження і к.ф.-м.н. Т.М. Верхоляку за корисні обговорення окремих аспектів роботи і за повідомлення про праці, що стосуються флуктуаційного тиску.

У роботі використано відомості з бази даних ADS NASA.

## А. Обертання степеневого ряду

Ряди  $\mathcal{A} \equiv a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots$  і  $\mathcal{B} \equiv b_0 + b_1x + b_2x^2 + \dots$  взаємнообернені, якщо  $\mathcal{A}\mathcal{B} = \mathcal{B}\mathcal{A} = 1$ . Коли коефіцієнти  $\{a\}$  відомі, то  $\{b\}$  можна виразити через них. Відшукаймо цей зв'язок:

$$\mathcal{A}\mathcal{B} = \sum_{i=0}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} a_i b_k x^{i+k} = \sum_{p=0}^{+\infty} x^p \sum_{k=0}^p a_{p-k} b_k = 1,$$

де після другого '=' внески з однаковим степенем  $x$  згруповано і введено новий індекс  $p = i + k$ . З останньої рівності знаходимо, що  $\sum_{k=0}^p a_{p-k} b_k = \delta_{0p}$  із символом Кронекера справа. Звідси отримуємо рекурентні співвідношення

$$b_p = \frac{\delta_{0p}}{a_0} - \frac{1}{a_0} \sum_{k=0}^{p-1} a_{p-k} b_k.$$

Якщо  $a_0 = 1$ , то також  $b_0 = 1$ , а вираз для  $b_p$  спрощується:

$$b_p \Big|_{p \geq 1} = - \sum_{k=0}^{p-1} a_{p-k} b_k.$$

Кілька перших мають такий вигляд:

$$b_1 = -a_1, \quad b_2 = -a_2 - a_1 b_1, \quad b_3 = -a_3 - a_2 b_1 - a_1 b_2, \quad \dots$$

З них знаходимо явно:

$$b_1 = -a_1, \quad b_2 = -a_2 + a_1^2, \quad b_3 = -a_3 + 2a_2 a_1 - a_1^3, \quad \dots$$

Неважко переконатися, що коефіцієнти  $\{a\}$  виражаються через коефіцієнти  $\{b\}$  згідно тих самих співвідношень.

## Література

1. С. де Гроот, П. Мазур. *Неравновесная термодинамика*. Москва, Мир, 1964.
2. И. Дьярмати. *Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы*. Москва, Мир, 1974.
3. К. П. Гуров. *Феноменологическая термодинамика необратимых процессов (физические основы)*. Москва, Наука, 1978.

4. С. Чепмен, Т. Каулинг. *Математическая теория неоднородных газов*. Москва, Изд. иностр. лит., 1960.
5. В. П. Силин. *Введение в кинетическую теорию газов*. Москва, Наука, 1971.
6. Дж. Ферцигер, Г. Капер. *Математическая теория процессов переноса в газах*. Москва, Мир, 1976.
7. Р. Балеску. *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 2. Москва, Мир, 1978.
8. Д. Н. Зубарев. *Неравновесная статистическая термодинамика*. Москва, Наука, 1971.
9. D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon. Extended irreversible thermodynamics. *Rep. Prog. Phys.*, 51:1105–1179, 1988.
10. D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon. Extended irreversible thermodynamics revisited: 1988–1998. *Rep. Prog. Phys.*, 62:1035–1114, 1999.
11. J. Casas-Vázquez, D. Jou. Nonequilibrium temperature versus local-equilibrium temperature. *Phys. Rev. E*, 49:1040–1048, 1994.
12. R. Domínguez, D. Jou. Thermodynamic pressure in nonequilibrium gases. *Phys. Rev. E*, 51(1):158–163, 1995.
13. J. Camacho, D. Jou. Equations of state of a dilute gas under a heat flux. *Phys. Rev. E*, 52(4):3490–3494, 1995.
14. D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon. *Extended irreversible thermodynamics*. Springer, Berlin, 3rd edn., 2001.
15. R. E. Nettleton. Information theoretic extended entropy for steady heat condition. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 21(20):3939–3949, 1988.
16. R. E. Nettleton. The Gibbs equation from maximum entropy. *J. Chem. Phys.*, 93(11):8247–8253, 1990.
17. R. E. Nettleton. Exact derivation of extended thermodynamics from the Robertson statistical formalism. *J. Chem. Phys.*, 106(24):10311–10317, 1997.
18. 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. arXiv:0202003v5 [cond-mat.stat-mech].
19. H.-D. Kim, H. Hayakawa. Test of information theory on the Boltzmann equation. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 72(10):2473–2476, 2003. arXiv:cond-mat/0203036v5 [cond-mat.stat-mech].
20. H.-D. Kim. Two-dimensional nonlinear nonequilibrium kinetic theory under steady heat conduction. *Phys. Rev. E*, 71(4):041203, 2005. arXiv:cond-mat/0501142v2 [cond-mat.stat-mech].
21. W. Marques, Jr., G. M. Kremer. On Enskog's dense gas theory. II. The linearized Burnett equations for monatomic gases. *Rev. Brasil.*



- Fis.*, 21(3):402–417, 1991.
22. H. Ugawa. Extended hydrodynamics from Enskog's equation: The bidimensional case. *Physica A*, 354(1):77–87, 2005.
  23. H. Ugawa, P. Cordero. Extended hydrodynamics from Enskog's equation for a two-dimensional system general formalism. *J. Stat. Phys.*, 127(2):339–358, 2007.
  24. 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].
  25. 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].
  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. S.-i. Sasa. Possible extended forms of thermodynamic entropy. *J. Stat. Mech.: Theory Exper.*, (1):01004, 2014.
  30. Y. Oono, M. Paniconi. Steady state thermodynamics. *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, 130(130):29–44, 1998.
  31. S.-i. Sasa, H. Tasaki. Steady state thermodynamics. *J. Stat. Phys.*, 125(1):126–227, 2006.
  32. T. R. Kirkpatrick, J. M. Ortiz de Zárate, J. V. Sengers. Giant Casimir effect in fluids in nonequilibrium steady states. *Phys. Rev. Lett.*, 110(23):235902, 2013.
  33. T. R. Kirkpatrick, J. M. Ortiz de Zárate, J. V. Sengers. Fluctuation-induced pressures in fluids in thermal nonequilibrium steady states. *Phys. Rev. E*, 89(2):022145, 2014.
  34. T. R. Kirkpatrick, J. M. Ortiz de Zárate, J. V. Sengers. Physical origin of nonequilibrium fluctuation-induced forces in fluids. *Phys. Rev. E*, 93(1):012148, 2016.
  35. J. R. Dorfman, T. R. Kirkpatrick, J. V. Sengers. Generic long-range correlations in molecular fluids. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 45:213–239,

- 1994.
36. 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; ICMP–14–11U).
37. Й. А. Гуменюк. *Вільна енергія газу низької густини у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані*. ІФКС, Львів, 2015. (Препринт / НАН України, Ін-т фізики конденс. систем; ICMP–15–06U).
38. Y. A. Humenyuk. Thermodynamic quantities of a low-density gas in the weakly nonequilibrium heat-conduction steady state. *Ukr. J. Phys.*, 61(5):400–412, 2016.
39. В. Б. Кобилянський. *Статистична фізика*. Київ, Вища школа, 1972.
40. И. П. Базаров. *Термодинамика*. Москва, Высшая школа, 1983.
41. Й. А. Гуменюк. *Термодинамічні величини системи твердих кульок у слабонерівноважному теплопровідному стаціонарному стані*. ІФКС, Львів, 2016. (Препринт / НАН України, Ін-т фізики конденс. систем; ICMP–16–01U).
42. М. М. Клим, П. М. Якібчук. *Молекулярна фізика*. Львів, Львівський нац. ун-т ім. І. Франка, 2003.
43. Р. Балеску. *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 1. Москва, Мир, 1978.
44. П. И. Романовский. *Ряды Фурье. Теория поля. Аналитические и специальные функции. Преобразование Лапласа*. Москва, Наука, 1973.
45. Г. Б. Двайт. *Таблицы интегралов и другие математические формулы*. Москва, Наука, 1983.
46. Р. Кубо. *Термодинамика*. Москва, Мир, 1970.
47. 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.
48. Д. Форстер. *Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции*. Москва, Атомиздат, 1980.
49. I. Procaccia, D. Ronis, I. Oppenheim. Light scattering from non-equilibrium stationary states: the implication of broken time-reversal symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 42(5):287–291, 1979.
50. T. Kirkpatrick, E. G. D. Cohen, J. R. Dorfman. Kinetic theory of light scattering from a fluid not in equilibrium. *Phys. Rev. Lett.*, 42:862–865, 1979.
51. T. Kirkpatrick, E. G. D. Cohen, J. R. Dorfman. Hydrodynamic

- theory of light scattering from a fluid in a nonequilibrium steady state. *Phys. Rev. Lett.*, 44:472–475, 1980.
52. T. R. Kirkpatrick, E. G. D. Cohen. Light scattering in a fluid far from equilibrium. *Phys. Lett. A*, 78:350–353, 1980.
  53. В. Г. Морозов. Динамический структурный фактор жидкости в стационарных неравновесных состояниях. *Теор. мат. физ.*, 66(2):241–252, 1986.
  54. Дж. Кайзер. *Статистическая термодинамика неравновесных процессов*. Мир, Москва, 1990.
  55. G. P. Morriss, T. Chung, C. Angstmann. Thermal contact. *Entropy*, 10(4):786–798, 2008.
  56. G. P. Morriss, D. P. Truant. Dissipation and entropy production in deterministic heat conduction of quasi-one-dimensional systems. *Phys. Rev. E*, 87(6):062144, 2013.
  57. J. J. del Pozo, P. L. Garrido, P. I. Hurtado. Scaling laws and bulk-boundary decoupling in heat flow. *Phys. Rev. E*, 91:032116, 2015. arXiv:1401.3244v2.
  58. J. J. del Pozo, P. L. Garrido, P. I. Hurtado. Probing local equilibrium by nonequilibrium fluids. *Phys. Rev. E*, 92:022117, 2015. arXiv:1407.3113v2.

## 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>