УДК 536.75

Производство энтропии в периодическом необратимом процессе

Морозов Андрей Николаевич amor@bmstu.ru
МГТУ им. Н.Э. Баумана

Проведен расчет производства энтропии для общего случая сильно неравновесных процессов переноса с долговременной памятью. Показано, что при гармоническом изменении термодинамической силы в некоторые моменты времени реализуется режим, при котором производство энтропии принимает отрицательное значение. Это означает, что в эти моменты времени при протекании необратимого термодинамического процесса наблюдается не увеличение, а уменьшение энтропии. Такой эффект должен наблюдаться не только при гармоническом изменении термодинамической силы, но и при других ее временных зависимостях.

Ключевые слова: *производство энтропии, необратимые процессы, термодинамическая сила, термодинамический поток, режим отрицательного производства энтропии*

При расчете производства энтропии в необратимых процессах априори предполагается, что эта величина не может принимать отрицательные значения [1]. Для обычной линейной зависимости термодинамического потока от термодинамической силы это автоматически выполняется. Рассмотрим случай расчета производства энтропии для общего случая, учитывающего протекание сильно неравновесных процессов, которые можно отнести к классу немарковских физических процессов [2].

В [3, 4] предложено проводить описание необратимых процессов переноса в общем случае с помощью выражения для зависимости термодинамического потока $J(t)$ от термодинамической силы $X(t)$ в виде

$$J(t) = \int_{-\infty}^{t} L_0 \left(\delta(t-\tau) + \frac{1}{\sqrt{\nu_\tau (t-\tau)}} \frac{d}{d\tau} \right) X(\tau) d\tau \, , \tag{1}$$

где L_0 — кинетический коэффициент переноса; $\delta(t-\tau)$ — дельта-функция; $\nu_\tau = \frac{1}{\tau_0}$ — интенсивность случайных флуктуаций в локально-неравновесной среде; τ_0 — постоянная времени хаотизации частиц среды.

В формуле (1) первое слагаемое описывает равновесные процессы переноса, а второе — сильно неравновесные процессы с долговременной памятью.

Производство энтропии может быть вычислена по стандартной формуле

$$\sigma(t) = J(t) X(t) \tag{2}$$

и в общем случае принимает вид

$$\sigma(t) = X(t) \int_{-\infty}^{t} L_0 \left(\delta(t-\tau) + \frac{1}{\sqrt{\nu_\tau (t-\tau)}} \frac{d}{d\tau} \right) X(\tau) d\tau \, . \tag{3}$$

Пусть термодинамическая сила изменяется по гармоническому закону

$$X(t) = X_0 sin(\omega t). \tag{4}$$

Тогда формула (3) приобретает вид

$$\sigma(t) = L_0X_0^2 sin^2(\omega t) + L_0X_0^2 \omega sin(\omega t) \int_{-\infty}^{t} \frac{1}{\sqrt{\nu_\tau(t-\tau)}} cos(\omega\tau)d\tau \,. \qquad (5)$$

После вычисления интеграла и проведения несложных преобразований выражение (5) приобретает форму

$$\sigma(t) = L_0X_0^2 \left(sin^2(\omega t) + \sqrt{\frac{\pi\omega}{2\nu_\tau}} \big(sin(\omega t) cos(\omega t) + sin^2(\omega t) \big) \right) \qquad (6)$$

или

$$\sigma(t) = \frac{L_0X_0^2}{2} \left(\big(1 - cos(2\omega t)\big) + \sqrt{\frac{\pi\omega}{2\nu_\tau}} \left(1 + \sqrt{2} sin\left(2\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \right) \right). \qquad (7)$$

Усреднение формулы (7) за период изменения термодинамической силы позволяет рассчитать среднее производство энтропии в рассматриваемом процессе

$$\sigma(t) = \frac{L_0X_0^2}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{\pi\omega}{2\nu_\tau}} \right). \qquad (8)$$

Как следует из выражения (8) добавление в формулу (1) второго слагаемого, описывающего сильно неравновесный процесс, приводит к возрастанию среднего значения производства энтропии, которое можно рассчитать с помощью второго слагаемого в формуле (8).

Анализ выражения (7) показывает, что существуют такие моменты времени, когда производство энтропии становиться отрицательной величиной. Действительно, если первое слагаемое в формуле (7) неотрицательно, то второе может принимать отрицательное значение.

Из формулы (6) следует, что моменты времени, когда производство энтропии становится отрицательной величиной, можно определить с помощью неравенства

$$sin(\omega t) \left(\left(1 + \sqrt{\frac{\pi\omega}{2\nu_\tau}} \right) sin(\omega t) + \sqrt{\frac{\pi\omega}{2\nu_\tau}} cos(\omega t) \right) < 0. \qquad (9)$$

Это неравенство может быть выполнено при условии

$$-\frac{\sqrt{\pi\omega}}{\sqrt{\pi\omega} + \sqrt{2\nu_\tau}} < tg(\omega t) < 0 \,. \qquad (10)$$

При малых значениях частоты изменения термодинамической силы, т. е. в случае: $\pi\omega << 2\nu_\tau$, отрицательная величина производства энтропии будет наблюдаться при выполнении условия

$$\pi n - \frac{\sqrt{\pi\omega}}{\sqrt{\pi\omega} + \sqrt{2\nu_\tau}} < \omega t < \pi n \,, \qquad (11)$$

где n — любое целое число.

На рисунке приведены результаты моделирования функции (7) при $L_0 = X_0 = 1$ и различных значениях частоты ω: $\omega = 0{,}01\frac{2\nu_\tau}{\pi}; \frac{2\nu_\tau}{\pi}; 100\frac{2\nu_\tau}{\pi}$. Хорошо видно, что при значениях ωt, немного меньших величин πn, то есть при $\omega t < \pi n, n = 1{,}2$, наблюдаются отрицательные значения производства энтропии.

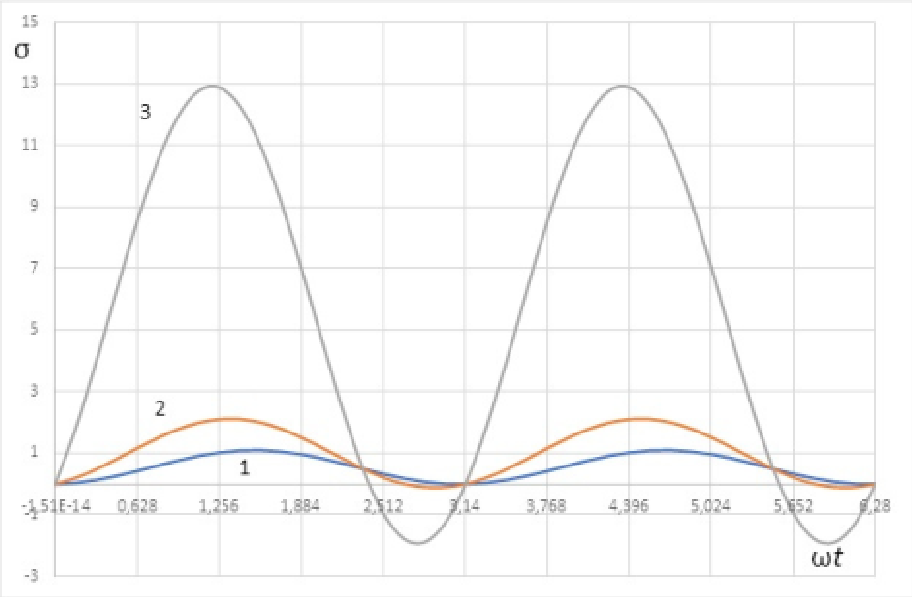

Рис. Графики функций производства энтропии при разных значениях частоты

$$1\text{-}\omega = 0{,}01\frac{2\nu_\tau}{\pi};\ 2 — \omega = \frac{2\nu_\tau}{\pi};\ 3\text{-}\omega = 100\frac{2\nu_\tau}{\pi}$$

Таким образом, проведенное описание позволяет сделать заключение, что при использовании обобщенной зависимости (1) для связи термодинамического потока и термодинамической силы возможно возникновение режима отрицательного производства энтропии. Иначе говоря, в эти моменты времени при протекании необратимого процесса наблюдается не увеличение, а уменьшение энтропии. Такой эффект должен наблюдаться не только при гармоническом изменении термодинамической силы, но и при других её временных зависимостях.

Литература

[1] Базаров И.П. Термодинамика. Москва, Высшая школа, 1991, 376 с.

[2] Морозов А.Н., Скрипкин А.В. Немарковские физические процессы. Москва, ФИЗМАТЛИТ, 2018, 288 с.

[3] Морозов А.Н. Фликкер-шум в локально-неравновесной среде. Письма в ЖЭТФ, 2018, т. 107, вып. 12, с. 823-824.

[4] Морозов А.Н. Кинетическое описание неравновесных процессов переноса. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки, 2021, № 5 (98), с. 60–72.
DOI: https://doi.org/10.18698/1812-3368-2021 -5-60-72