

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

О. І. Герасимов, І. С. Андріанова

**ФІЗИЧНА КІНЕТИКА РАДІОНУКЛІДІВ**  
Конспект лекцій

Одеса 2008

**ББК 22**  
**Г 37**  
**УДК 531.3**

Друкується за рішенням методичної ради Одеського державного екологічного університету (протокол №            від            )

Герасимов О.І., Андріанова І.С. «Фізична кінетика радіонуклідів»

Конспект лекцій спрямований на поліпшення засвоєння студентами матеріалів спеціальної дисципліни “ Фізична кінетика радіонуклідів”.

У конспекті розглянуті основні положення та рівняння нерівноважної термодинаміки та фізичної кінетики, застосування яких є основою розв’язку задач, пов’язаних з розповсюдженням домішок різного походження у навколишньому середовищі. Вибрані питання із достатньою для фахових вимог повнотою формують уявлення про предмет та головні напрямки розвитку цієї дисципліни.

Конспект розроблено для студентів-екологів старших курсів. Він також може бути корисним і для студентів інших спеціальностей природничих напрямків підготовки.

© Герасимов О.І., Андріанова І.С., 2008  
© Одеський державний екологічний  
університет, 2008

## Зміст

|   |    |
|---|----|
| Місце і значення навчальної дисципліни . . . . .                    | 3  |
| Передмова. . . . .  | 3  |
| 1. Термодинаміка необоротних процесів . . . . .                     |    |
| 1.1 Локальна рівновага системи. . . . .                             | 4  |
| 1.2 Лінійний закон. . . . .   | 5  |
| 1.3 Принцип симетрії кінетичних коефіцієнтів . . . . .              | 6  |
| 1.4 Закони збереження. . . . .                                      | 10 |
| 1.5 Рівняння балансу ентропії. . . . .                              | 12 |
| 1.6 Термомеханічні явища. . . . .                                   | 16 |
| 1.7 Другий закон Фіка. Рівняння температуропровідності. . . . .     | 19 |
| 2. Фізична кінетика   |    |
| 2.1. Рівняння Ліувілля та Боголюбова. . . . .                       | 24 |
| 2.2. Метод Чепмена – Енскога. . . . .                               | 28 |
| 2.3. Метод Греда. . . . .   | 29 |
| 2.4. Рівняння Ланжевена, Смолух овського і Фоккера-Планка . . . . . | 29 |
| 3. Міграція радіонуклідів у природному середовищі.                  |    |
| Проблеми моделювання. . . . .                                       | 33 |
| Література . . . . .  | 36 |

# ФІЗИЧНА КІНЕТИКА РАДІОНУКЛІДІВ

## Місце і значення навчальної дисципліни

Курс спрямований на формування навичок використання елементів теорії кінетичних рівнянь при моделюванні процесів міграції радіонуклідів у різних природних середовищах.

Метою цього курсу є ознайомлення з головними кінетичними рівняннями, за допомогою яких можна описувати нерівноважні процеси у неідеальних системах (неідеальний газ, суцільні середовища), та розгляд ряду практичних застосувань цих рівнянь при розв'язуванні задач, пов'язаних з розповсюдженням домішок різного походження, зокрема радіонуклідів, у атмосфері, у водному середовищі та ґрунті.

При вивчанні курсу необхідні знання елементів статистичної фізики, теорії ймовірностей, а також теорії диференціальних рівнянь в обсязі курсу математики вищих технічних навчальних закладів.

При вивченні конспекту слід пам'ятати, що символи, які набрані жирним шрифтом, означають векторні величини.

## Передмова.

Спецкурс з фізичної кінетики радіонуклідів можна поділити на три розділи – нерівноважну термодинаміку, фізичну кінетику та розділ, у якому розглядаються прикладні задачі фізичної кінетики радіонуклідів.

Нерівноважна термодинаміка і фізична кінетика мають спільні основні задачі: проблеми релаксації, поведінки системи у швидкозмінних полях, дослідження стаціонарних нерівноважних процесів, до яких відносяться явища переносу, але користуються різними методами.

Термодинаміка необоротних процесів, якій присвячена перша частина курсу, має в своїй основі ряд положень, що надійно встановлені експериментально і теоретично.

Формальні методи нерівноважної термодинаміки, як будь яка феноменологічна теорія, потребують мікроскопічного обґрунтування. Мікроскопічною теорією процесів в статистичних нерівноважних системах є фізична кінетика, основи якої розглянуті у другій частині курсу.

# 1. Термодинаміка необоротних процесів (Нерівноважна термодинаміка) [1, 2, 3].

## 1.1. Локальна рівновага системи.

Побудова послідовної феноменологічної теорії необоротних процесів потребує припущення про локальну рівновагу, тому слід чітко усвідомити поняття локальної рівноваги термодинамічної системи та вміти математично виразити її критерії.

У термодинамічних рівноважних системах температура  $T$  і хімічний потенціал  $\mu$  постійні уздовж усієї системи:

$$\text{grad } T = 0; \quad \text{grad } \mu = 0.$$

Якщо ці умови порушені, у системі виникають необоротні процеси переносу маси, енергії, імпульсу і так далі.

У нерівноважній термодинаміці приймають, що в у цілому нерівноважній системі окремі невеликі частини є рівноважними (квазірівноважними), але їх термодинамічні параметри повільно змінюються у просторі від точки до точки і протягом часу.

Вважають, що фізично елементарний об'єм  $V$ , з одного боку містить велике число частинок ( $V \gg v_0$ , де  $v_0$  – об'єм на одну частинку), а з другого боку, неоднорідності макроскопічних параметрів  $a_i(\mathbf{r})$  на довжині  $l$  малі у порівнянні з величиною цих параметрів.

$$l \cdot \left| \frac{\partial a_i}{\partial x} \right| \ll a_i$$

тобто виконується нерівність

$$v_0^{1/2} \ll l \ll \left| \frac{1}{a_i} \cdot \frac{\partial a_i}{\partial x} \right|^{-1}$$

Час  $\tau$  зміни термодинамічних параметрів у фізично малих рівноважних частинах системи є набагато більшим за час  $\tau_1$  релаксації в них і набагато меншим часу  $\tau_L$  встановлення рівноваги в усій системі:

$$\tau_1 \ll \tau \ll \tau_L .$$

Основними положеннями та законами, на які спирається термодинаміка необоротних процесів, є:

- лінійний закон,
- принцип симетрії кінетичних коефіцієнтів,
- закони збереження для густини числа частинок, імпульсу, енергії,
- рівняння балансу.

## 1.2. Лінійний закон.

Лінійний закон виконується при малих відхиленнях системи від рівноваги і є узагальненням відомих емпіричних формул, записаних у вигляді таких законів:

а) закону Фіка

$$\mathbf{J}_n = -D \nabla n , \quad (1.2.1)$$

що пов'язує потік частинок і градієнт концентрації;

б) закону Фур'є

$$\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T , \quad (1.2.2)$$

що пов'язує потік тепла й градієнт температури;

в) закону Ома

$$\mathbf{J}_e = -\sigma \nabla \phi , \quad (1.2.3)$$

який пов'язує потік заряду (густину електричного струму) і градієнт потенціалу електричного поля, та інших.

Процеси переносу, в яких градієнт даної властивості викликає потік тієї ж властивості, називають **прямими процесами переносу**. Усі згадані вище процеси переносу є прямі. Якщо градієнт однієї фізичної властивості викликає потік іншої фізичної властивості, то процес переносу називають **непрямим**. Наприклад, при наявності температури може виникнути потік частинок (термодифузія, або ефект Соре).

Величини, які пов'язані з градієнтами різних фізичних величин (концентрації, температури, швидкості, потенціалу електричного поля і т.д.) називають **термодинамічними силами**

$$\mathbf{X}_i \rightarrow \{ \nabla n, \nabla T, \nabla v, \nabla \phi, \dots \}.$$

Відповідні термодинамічним силам **потоки** позначають:

$$\mathbf{X}_i \rightarrow \{ \mathbf{J}_n, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_n, \mathbf{J}_e, \dots \}.$$

*Лінійний закон* термодинаміки необоротних процесів стверджує : *кожний потік уявляє собою лінійну комбінацію термодинамічних сил*, тобто

$$\mathbf{J}_i = \sum_{k=1}^N L_{ik} \mathbf{X}_k \quad (1.2.4)$$

Тут  $N$  – загальна кількість термодинамічних сил в системі;  $L_{ik}$  називають кінетичними коефіцієнтами.

Ще раз підкреслимо, що **лінійний закон виконується тільки при малих термодинамічних силах (градієнтах фізичних властивостей)**. В іншому разі необхідно враховувати старші по  $\mathbf{X}_k$  члени, що значно ускладнює теорію.

В лінійний закон входять величини різної тензорної розмірності – скаляри, вектори, тензори. З вимоги інваріантності системи лінійних рівнянь відносно відповідних ортогональних перетворювань витікає **принцип Кюрі: Лінійний закон для кожного потоку повинен зв'язувати потоки і термодинамічні сили однієї тензорної розмірності**.

### 1.3. Принцип симетрії кінетичних коефіцієнтів.

Кількість феноменологічних параметрів  $L_{ik}$  можна зменшити, якщо врахувати міркування часової та просторової симетрії. В області лінійності необоротних процесів виконується теорема Онзагера (принцип симетрії кінетичних коефіцієнтів): **При певному виборі термодинамічних сил і потоків матриця кінетичних коефіцієнтів є симетричною**, тобто

$$L_{ik} = L_{ki} . \quad (1.3.1)$$

**Примітка.** У випадку руху електричних зарядів в магнітному полі, або в задачах, де зустрічається сила Коріоліса співвідношення взаємності Онзагера виконуються лише при одночасній зміні напрямку магнітної індукції поля  $\mathbf{B}$ , або кутової швидкості  $\boldsymbol{\omega}$ :

$$L_{ik}(\mathbf{B}) = L_{ki}(-\mathbf{B}) ; \quad L_{ik}(\boldsymbol{\omega}) = L_{ki}(-\boldsymbol{\omega}) .$$

Розглянемо основні моменти доказу теореми Онзагера.

Перш за все пояснимо, при якому виборі сил і потоків вона виконується .

Відомо, що ступень наближення системи до рівноваги характеризує ентропія системи  $S$ , яка у стані рівноваги приймає максимальне значення. Розглянемо ентропію нерівноважного стану системи, вважаючи його досить близьким до рівноважного. Ентропія є функціоналом від середніх значень динамічних змінних  $\langle P_k \rangle$ . Розкладемо ентропію в ряд Тейлора по відхиленням  $\alpha_k$  параметрів  $\langle P_k \rangle$  від їх рівноважних значень  $\langle P_k \rangle_0$ , обмежуючись трьома першими членами ряду завдяки близькості системи до стану рівноваги:

$$S[\langle P_k \rangle] = S[\langle P_k \rangle_0] + \sum_k \frac{\partial S}{\partial \langle P_k \rangle} \Big|_{\langle P_i \rangle_0} \alpha_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{\partial^2 S}{\partial \langle P_k \rangle \partial \langle P_l \rangle} \Big|_{\langle P_i \rangle_0} \alpha_k \alpha_l ,$$

де  $\alpha_k = \langle P_k \rangle - \langle P_k \rangle_0$  .

Похідні обчислюються у стані рівноваги системи, у якому ентропія приймає екстремальне значення. Тому перша похідна від ентропії по параметрам  $\langle P_k \rangle$  дорівнює нулю, і для відхилення ентропії від максимального значення отримуємо таку квадратичну форму:

$$\Delta S = S[\langle P_k \rangle] - S[\langle P_k \rangle_0] = -\frac{1}{2} \sum_{k,l} g_{kl} \alpha_k \alpha_l \quad (1.3.2)$$

при 
$$g_{kl} = g_{lk} = -\frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{\partial^2 S}{\partial \langle P_k \rangle \partial \langle P_l \rangle} \Big|_{\langle P_i \rangle_0} \alpha_k \alpha_l .$$

Потоки  $J_i$  та термодинамічні сили  $X_i$  вибираємо у вигляді:

$$J_i = \frac{\partial \alpha_i}{\partial t}; \quad X_i = \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_i} . \quad (1.3.3)$$

З урахуванням виразу для  $\Delta S$  та симетрії коефіцієнтів  $g_{ik} = g_{ki}$  для термодинамічних сил отримуємо:

$$X_i = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^N g_{il} \alpha_l - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N g_{ki} \alpha_k = -\sum_{l=1}^N g_{il} \alpha_l . \quad (1.3.4)$$

Наведений вибір сил і потоків дозволяє отримати дуже влучний вираз для швидкості виникнення ентропії, або виробництва ентропії  $\sigma = \frac{\partial \Delta S}{\partial t}$  - величини, що відіграє вельми важливу роль у термодинаміці незворотних процесів.



За отриманим для  $\Delta S$  виразом обчислюємо виробництво ентропії:

$$\sigma = \frac{\partial}{\partial t} \left( -\frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} \alpha_i \alpha_k \right) = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} \left( \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} \right) \alpha_k - \frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} \alpha_i \left( \frac{\partial \alpha_k}{\partial t} \right) = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} (g_{ik} + g_{ki}) \left( \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} \right) \alpha_k$$

З урахуванням проведеного вибору сил і потоків

$$\sigma = \sum_i \left( \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} \right) \left( -\sum_k g_{ik} \alpha_k \right) = \sum_i \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i. \quad (1.3.5)$$

Тобто, виробництво ентропії дорівнює сумі доданків, кожний з котрих є добутком деякого потоку на відповідну термодинамічну силу.

На другому етапі доказу теореми Онзагера з парних кореляційних функцій  $G^{(2)}(\tau) = \langle \alpha_i(t) \alpha_k(t+\tau) \rangle$ , де  $\langle \rangle$  означають усереднення по часу або ансамблю, спираючись на принцип мікроскопічної оберненості, згідно якому  $G^{(2)}(\tau) = G^{(2)}(-\tau)$ , можна отримати рівність:

$$\left\langle \alpha_i(t) \frac{\partial \alpha_k(t)}{\partial t} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \alpha_i(t)}{\partial t} \alpha_k(t) \right\rangle, \quad (1.3.6)$$

або, враховуючи  $\mathbf{J}_i = \frac{\partial \alpha_i}{\partial t}$ ,

$$\langle \alpha_i(t) \mathbf{J}_k(t) \rangle = \langle \mathbf{J}_i(t) \alpha_k(t) \rangle. \quad (1.3.7)$$

**Вказівки.** Для отримання виразу (1.3.6) використовуємо властивість кореляційних функцій, що є відображенням принципу мікроскопічної оберненості:

$$G^{(2)}(\tau) = G^{(2)}(-\tau), \quad \text{або} \quad \langle \alpha_i(t) \alpha_k(t+\tau) \rangle = \langle \alpha_i(t) \alpha_k(t-\tau) \rangle.$$

Після заміни змінних  $t-\tau = t'$  у виразі  $G^{(2)}(-\tau)$  та позначення  $t'$  через  $t$  у отриманому виразі, маємо

$$G^{(2)}(-\tau) = \langle \alpha_i(t'+\tau) \alpha_k(t') \rangle = \langle \alpha_i(t+\tau) \alpha_k(t) \rangle.$$

Таким чином,

$$\langle \alpha_i(t) \alpha_k(t+\tau) \rangle = \langle \alpha_i(t+\tau) \alpha_k(t) \rangle.$$

Далі віднімаємо від обох частин останнього виразу  $\langle \alpha_i(t) \alpha_k(t) \rangle$ , ділимо на  $\tau$  та переходимо до границі при  $\tau \rightarrow 0$ . Скориставшись тим, що операції граничного переходу та усереднення є комутативними, отримуємо вираз (1.3.6).

**Завдання 1.1.** За наведеними вказівками провести зазначені операції та отримати співвідношення (1.3.6).

На останньому етапі доказу виражаємо потоки в (1.3.7) за лінійним законом (1.2.4) та обчислюємо середні типу  $\langle \alpha_i \mathbf{X}_k \rangle$ .

Оскільки

$$\mathbf{J}_k = \sum_{l=1}^N L_{kl} \mathbf{X}_l,$$

то (1.8) приймає вигляд:

$$\left\langle \alpha_i \sum_{l=1}^N L_{kl} \mathbf{X}_l \right\rangle = \left\langle \sum_{l=1}^N L_{il} \mathbf{X}_l \alpha_k \right\rangle,$$

або після винесення постійних за знак середніх

$$\sum_{l=1}^N L_{kl} \langle \alpha_i \mathbf{X}_l \rangle = \sum_{l=1}^N L_{il} \langle \mathbf{X}_l \alpha_k \rangle. \quad (1.3.8)$$

Згідно визначенню середнього

$$\langle \alpha_i \mathbf{X}_k \rangle = \int \dots \int \alpha_i \mathbf{X}_k W(\alpha) \prod_{m=1}^N d\alpha_m.$$

Тут  $W$  - ймовірність того, що в момент часу  $t$  відхилення  $\alpha_i$  приймають певні значення.

Виразимо  $\mathbf{X}_k$  через  $W$ , скориставшись формулою Больцмана  $\Delta S(t) = k_B \ln W(t)$ :

$$\mathbf{X}_k = \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_k} = k_B W^{-1} \frac{\partial W}{\partial \alpha_k}.$$

Після підстановки  $\mathbf{X}_k$  у попередній вираз отримуємо:

$$\langle \alpha_i \mathbf{X}_k \rangle = k_B \int \dots \int d\alpha_1 \dots d\alpha_{k-1} d\alpha_{k+1} \dots d\alpha_N \int \alpha_i \frac{\partial W}{\partial \alpha_k} d\alpha_k.$$

Інтегруємо частинами:

$$\int \alpha_i \frac{\partial W}{\partial \alpha_k} d\alpha_k = \alpha_i W \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int W \frac{\partial \alpha_i}{\partial \alpha_k} d\alpha_k.$$

Перший член обертається на нуль на обох границях внаслідок позитивної визначеності форми

$$W = \exp \left[ - \left( \frac{1}{k_B} \right) \sum_{i,k} g_{ik} \alpha_i \alpha_k \right].$$

Параметри  $\alpha_i$  не залежать один від одного, тому  $\frac{\partial \alpha_i}{\partial \alpha_k} = \delta_{ik}$ , де  $\delta_{ik}$  - символ

Кронекера, який дорівнює нулю при  $\alpha_i \neq \alpha_k$ . При  $\alpha_i = \alpha_k$   $\delta_{ik} = 1$ .

Тоді

$$\langle \alpha_i \mathbf{X}_k \rangle = -k_B \delta_{ik} \int \dots \int W d\alpha_1 \dots d\alpha_N = -k_B \delta_{ik}$$

і рівність (1.9) приймає вигляд:

$$\sum_{l=1}^N L_{kl} (-k_B) \delta_{il} = \sum_{l=1}^N L_{il} (k_B) \delta_{lk},$$

звідки

$$L_{ik} = L_{ki}.$$

Таким чином, теорема Онзагера, або принцип симетрії кінетичних коефіцієнтів доведена.

**Завдання 1.2.** Довести, що внаслідок теореми Онзагера з  $N^2$  елементів матриці кінетичних коефіцієнтів незалежними є  $\frac{N(N+1)}{2}$  елементів.

#### 1.4. Закони збереження.

Перш за все звернемо увагу на те, що рівняння балансу будь-якої екстенсивної величини (маси, внутрішньої енергії, імпульсу та ін.) мають однакову структуру. Усяка екстенсивна величина  $V(x,y,z,t)$  макроскопічної системи підкоряється рівнянню балансу:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{J}_{V,п.} + \sigma_V \quad (1.4.1)$$

де  $\mathbf{J}_{V,п.}$  – густина повного потоку величини  $V = \rho \cdot b$  ( $\rho$  – густина речовини,  $b$  – величина  $V$ , віднесена до маси);  $\sigma_V$  – зміна величини  $V$  за рахунок її джерел, віднесених до об'єму і часу.

Коли в рівнянні (1.4.1)  $\sigma_V$  дорівнює нулю, воно перетворюється на закон збереження величини  $V$ :

$$\frac{\partial V}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{J}_{V,п.} \quad (1.4.2)$$

Так закон збереження маси має вид *рівняння неперервності*:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \operatorname{div} \rho \mathbf{v} \quad (1.4.3)$$

де  $\mathbf{v}$  – масова швидкість в даній точці  $(x, y, z)$  в момент часу  $t$ .

**Рівняння балансу енергії** у локальній формі згідно (1.4.2) приймає вид:

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_e \quad (1.4.4)$$

У рівнянні  $e$  – енергія одиниці маси, тоді  $\rho e$  – енергія одиниці об'єму.

Густина повного потоку  $\mathbf{J}_{B, \text{п.}}$ , складається не тільки з конвективного потоку  $B\mathbf{v}$ , який описує перенос величини  $B$  з потоком речовини, але й включає неконвективну частину  $\mathbf{J}_B$  (потік тепла, дифузійний потік, тощо). Тому рівнянню балансу адитивної величини  $B$  (1.4.1) можна надати вид:

$$\frac{\partial(\rho b)}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho b \mathbf{v} + \mathbf{J}_B) + \sigma_B. \quad (1.4.5)$$

Слід усвідомлювати різницю між частинною похідною  $\partial B / \partial t$  – похідною в змінних Ейлера, яка визначає зміну величини  $B$  у заданій нерухомій точці простору, і похідною в змінних Лагранжа  $dB / dt$ , віднесену до рухомої у просторі “частинки” речовини, яку називають повною похідною. Ці похідні пов'язані між собою співвідношенням:

$$\frac{dB}{dt} = \frac{\partial B}{\partial t} + (\mathbf{v}, \nabla) B. \quad (1.4.6)$$

За його допомогою рівняння балансу (1.4.1) величини  $B$  може бути записано у вигляді:

$$\rho \frac{dB}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_B + \sigma_B. \quad (1.4.7)$$

Відповідно, закон збереження маси набуває виду:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} \mathbf{v}, \quad (1.4.8)$$

а рівняння балансу енергії, з урахуванням (1.4.5) і (1.4.6) має вигляд:

$$\rho \frac{de}{dt} = -\operatorname{div} (\mathbf{J}_e - \rho e \mathbf{v}). \quad (1.4.9)$$

Повна енергія одиниці маси  $e = u + v^2/2$  ( $u$  – внутрішня енергія одиниці маси;  $v^2/2$  – кінетична енергія одиниці маси). Звідки

$$\rho \frac{du}{dt} = -\text{div}(\mathbf{J}_e - \rho e \mathbf{v}) - \rho \frac{d(v^2/2)}{dt}.$$

Припустимо, що зовнішні сили і в'язка течія відсутні. Підставою для такого припущення є, по перше, те, що така модель є асимптотично вірною для усталеного руху нев'язкої, (або слабо в'язкої) рідини. По друге, нашою метою є зведення рівнянь балансу до співвідношень термодинаміки, тим самим нехтуючи гідродинамічними ефектами. При згаданих вище припущеннях, використовуючи рівняння руху, рівнянню балансу внутрішньої енергії можна надати виду:

$$\rho \frac{du}{dt} = -\text{div} \mathbf{J}_q - P \text{div} \mathbf{v}, \quad (1.4.10)$$

де  $\mathbf{J}_q = (\mathbf{J}_e - \rho e \mathbf{v})$  - потік тепла;  $P$  - тиск.

### Завдання 1.3.

Записати рівняння неперервності у термінах питомого об'єму  $v_0 = \frac{1}{\rho}$ .

Відповідь:  $\rho \frac{dv_0}{dt} = \text{div} \mathbf{v}$ .

### Завдання 1.4.

Отримати рівняння неперервності відносно концентрації  $k$ -го компоненту  $c_k = \frac{\rho_k}{\rho}$ .

Відповідь:  $\rho \frac{dc_k}{dt} = -\text{div} \mathbf{J}_k$ .

### 1.5. Рівняння балансу ентропії.

Стан фізично елементарного об'єму поблизу точки  $\mathbf{r}$  в момент часу  $t$  описується локальною ентропією ( $s$  – ентропія одиниці маси)

$$s = s[u(\mathbf{r},t), v(\mathbf{r},t), c_1(\mathbf{r},t), \dots, c_n(\mathbf{r},t)],$$

яка визначається рівнянням Гіббса:

$$Tds = du + P dv - \sum_{k=1}^n \mu_k dc_k, \quad (1.5.1)$$

де  $u(\mathbf{r},t)$  – локальна густина внутрішньої енергії;  $v(\mathbf{r}, t)$  – питомий об'єм;  $c_k(\mathbf{r},t)$  – локальні концентрації різних компонентів.

Рівняння (1.5.1), що об'єднує перше та друге начала термодинаміки, є основним рівнянням нерівноважної термодинаміки.

**Рівняння балансу ентропії** в диференціальній формі, згідно (1.4.1), має вид:

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_s + \sigma, \quad (1.5.2)$$

де  $\sigma$  – швидкість виникнення ентропії в одиниці об'єму (виробництво ентропії).

Використовуємо тотожність

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \rho \frac{ds}{dt} - \operatorname{div} \rho s \mathbf{v}$$

і отримуємо іншу форму рівняння балансу ентропії:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} (\mathbf{J}_s - \rho s \mathbf{v}) + \sigma \quad (1.5.3)$$

Оскільки локальна ентропія залежить від термодинамічних параметрів  $a_i(\mathbf{r},t)$ , то при необоротному процесі в адіабатній системі швидкість виникнення ентропії (виробництво ентропії) дорівнює

$$\sigma = \frac{d(\rho s)}{dt} = \sum_i \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \frac{\partial a_i}{\partial t}.$$

Величини  $da_i/dt$ , що визначають швидкість зміни параметрів  $a_i$ , – це термодинамічні потоки, а у вигляді  $\partial(\rho s)/\partial a_i$  можна представити термодинамічні сили  $X_i$ , якщо вважати зростання ентропії при зміні локальних макроскопічних параметрів  $a_i$  причиною необоротності процесів. Тоді вираз для виробництва ентропії набуває виду:

$$\sigma = \sum \mathbf{J}_i X_i. \quad (1.5.4)$$

Таким чином, якщо отримати конкретний вираз для  $\sigma$ , можна виділити в ньому потоки і сили, що, в свою чергу, дозволить скористатися лінійними рівняннями і теоремою Онзагера.

Для визначення явного виду  $\mathbf{J}_s$  і  $\sigma$  слід порівняти формулу (1.5.3) з виразом для  $\rho(ds/dt)$ , отриманим з рівняння Гіббса (1.5.1).

Покажемо, як це зробити.

З рівняння (1.5.1) випливає:

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \left( \rho \frac{du}{dt} + \rho P \frac{dv}{dt} - \sum \rho \mu_k \frac{dc_k}{dt} \right)$$

Із законів збереження енергії і рівняння нерозривності, записаного відносно питомого об'єму та концентрації  $k$ -го компоненту (див. завдання 1.3 та (1.4)) маємо:

$$\rho \frac{du}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_q - P \operatorname{div} \mathbf{v};$$

$$\rho \frac{dv}{dt} = \operatorname{div} \mathbf{u};$$

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_k.$$

Об'єднуємо доданки, до яких входить дивергенція, і вносимо множники  $1/T$  та  $\mu_k$  під знак  $\operatorname{div}$ . Це необхідно зробити, бо в рівнянні балансу ентропії (1.5.3) перед знаком  $\operatorname{div}$  відсутні будь-які множники. Відповідні перетворення дають:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div}[(\mathbf{J}_q - \sum \mu_k \mathbf{J}_k)/T] + \mathbf{J}_q \nabla(1/T) - \sum \mathbf{J}_k \nabla(\mu_k/T). \quad (1.5.5)$$

Із порівняння отриманого виразу (1.5.5) з рівнянням балансу ентропії (1.5.3), дістаємо для потоку ентропії та її виробництва, віднесених до одиниці об'єму, такі вирази:

$$\mathbf{J}_s - \rho s \mathbf{v} = (\mathbf{J}_q - \sum \mu_k \mathbf{J}_k)/T;$$

$$\sigma = -(\mathbf{J}_q - \sum \mu_k \mathbf{J}_k)(\nabla T/T^2) - \sum \mathbf{J}_k \nabla \mu_k/T.$$

Бачимо, що при заданих вище умовах виробництво ентропії має два доданки:

$$\sigma = \mathbf{J}_1 \mathbf{X}_1 + \mathbf{J}_2 \mathbf{X}_2.$$

Перший відповідає за виробництво ентропії внаслідок необоротних дифузійних процесів. Відповідні сили і потік зв'язані з градієнтом хімічного потенціалу (з точністю до множника  $-1/T$ ) і дифузійним потоком  $k$ -го компонента відносно центра мас:

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{J}_k, \quad \mathbf{X}_1 = -\nabla \mu_k / T \quad (k = 1, \dots) \quad (1.5.6)$$

Другий доданок в  $\sigma$  відповідає за внесок в виробництво ентропії від необоротних процесів теплопровідності. Відповідні сили і потік :

$$\mathbf{J}_2 = \mathbf{J}_q - \sum \mu_k \mathbf{J}_k, \quad \mathbf{X}_2 = -\nabla T / T^2, \quad (1.5.7)$$

тобто із потоку теплоти відіймається потік енергії, що переносить дифузійний потік.

В загальному випадку внесок в виробництво ентропії можуть також давати інші необоротні процеси - в'язка течія або хімічні реакції.

Наприклад, при урахуванні процесів в'язкої течії у вираз для виробництва ентропії увійде третій доданок, у якому і сила, що пов'язана з градієнтом швидкості, і потік (тензор в'язких напружень) є тензорами другого рангу:

$$\mathbf{J}_3 = \Pi ; \quad \mathbf{X}_3 = -\nabla \mathbf{v} / T.$$

Розглянуті загальні положення термодинаміки необоротних процесів можна прикласти для опису термомеханічних явищ, термоелектричних явищ і т. і.

Надамо методичну **схему** вирішення задач такого типу.

При вирішенні конкретної задачі необхідно:

1. З'ясувати, градієнти яких термодинамічних параметрів мають місце в системі, і чи є вони малими.
2. На цій підставі уявити виниклі потоки. З'ясувати умови, при яких вони будуть інтегралами руху.
3. На підставі лінійного закону термодинаміки необоротних процесів записати рівняння для потоків.
4. Виразити в рівняннях термодинамічні сили і потоки у формі, яка узгоджується з виразом для виробництва ентропії  $\sigma$ . Якщо канонічна форма для  $\mathbf{J}_i$  та  $\mathbf{X}_i$  невідома, треба знайти необхідні вирази аналогічно тому, як це зроблено у наведеному прикладі.



5. Згідно з теоремою Онзагера порівняти кінетичні коефіцієнти  $L_{ik}$  і  $L_{ki}$ , що являються недиагональними членами матриці коефіцієнтів, тим самим зменшуючи кількість незалежних коефіцієнтів.
6. Порівнюючи отримані для потоків вирази з відомими експериментальними рівняннями переносу (законами Фіка, Фур'є та іншими), можна отримати співвідношення, які пов'язують коефіцієнти переносу ( коефіцієнти дифузії, тепло- та температуропровідності та ін.) з кінетичними коефіцієнтами.

### 1.6. Термомеханічні явища.

Покажемо, як за загальними положеннями термодинаміки необоротних процесів можна описати, наприклад, термомеханічні явища.

Розглянемо однокомпонентну двохфазну систему з постійним по всьому об'єму тиску та різними температурами та хімічними потенціалами двох фаз:

$$P = \text{const}; \quad T_1 \neq T_2; \quad \mu_1 \neq \mu_2 .$$

В цьому разі в системі виникають потоки часток  $\mathbf{J}_n$  і тепла  $\mathbf{J}_q$ . При малих градієнтах температури і хімічного потенціалу, спираючись на лінійний закон термодинаміки, ці потоки можна виразити так:

$$\mathbf{J}_n = -\alpha \nabla \mu - \beta \nabla T; \quad (1.6.1)$$

$$\mathbf{J}_q = -\delta \nabla \mu - \gamma \nabla T. \quad (1.6.2)$$

Другий член правої частини рівняння (1.6.1) описує процес виникнення потоку часток при наявності градієнта температури, який має назву ефекту Соре. Відповідно, коефіцієнт  $\beta$  – коефіцієнт Соре. Зворотний процес виникнення потоку тепла при наявності градієнту концентрації зветься ефектом Дюфура. Цей ефект описується першим членом рівняння (1.6.2), а коефіцієнт пропорційності  $\delta$  носить назву коефіцієнта Дюфура. Ефект Соре і ефект Дюфура відносяться до непрямих (перехресних) процесів переносу.

Скористувавшись вибором сил і потоків, зробленим у попередньому розділі (див. формули (1.5.6) і (1.5.7), маємо:

$$\mathbf{J}_n = \alpha T \left( -\frac{\nabla \mu}{T} \right) + \beta T^2 \left( -\frac{\nabla T}{T^2} \right); \quad (1.6.1a)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q - \mu \mathbf{J}_n &= \delta T \left( -\frac{\nabla \mu}{T} \right) + \gamma T^2 \left( -\frac{\nabla T}{T^2} \right) - \mu \alpha T \left( -\frac{\nabla \mu}{T} \right) - \mu \beta T^2 \left( -\frac{\nabla T}{T^2} \right) = \\ &= (\delta - \alpha \mu) T \left( -\frac{\nabla \mu}{T} \right) + (\gamma - \mu \beta) T^2 \left( -\frac{\nabla T}{T^2} \right). \end{aligned} \quad (1.6.2a)$$

Перезначимо коефіцієнти пропорційності в останньому рівнянні

$$\delta_1 = \delta - \alpha \mu ; \quad \gamma_1 = \gamma - \mu \beta .$$

Тоді воно набуває виду:

$$\mathbf{J}_p - \mu \mathbf{J}_n = \delta_1 T \left( -\frac{\nabla \mu}{T} \right) + \gamma_1 T^2 \left( -\frac{\nabla T}{T^2} \right) . \quad (1.6.2б)$$

На основі теореми Онагера, згідно якої матриця кінетичних коефіцієнтів є симетричною, маємо  $\delta_1 T = \beta T^2$ , тобто

$$\beta T = \delta_1 = \delta - \alpha \mu .$$

Це співвідношення підтверджено експериментально в дослідах Клаузіуса і Вальдмана, які вимірили окремо коефіцієнти Сорє і Дюфура.

Введемо замість трьох незалежних кінетичних коефіцієнтів  $\alpha$ ,  $\gamma$  і  $\beta$  три інших величини – емпіричні коефіцієнти переносу – коефіцієнти дифузії  $D$ , теплопровідності  $\kappa$  і термодифузійне відношення  $k_T$ .

В законі Фіка (1.2.1) коефіцієнт дифузії є коефіцієнтом пропорційності між потоком часток  $\mathbf{J}_n$  і градієнтом їх густини (концентрації)  $\nabla \rho$ . Тому перейдемо від незалежних змінних  $T$  і  $\mu$  до незалежних змінних  $T$  і  $\rho$ . Тоді

$$\nabla \mu = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_\rho \nabla T + \left( \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T \nabla \rho ,$$

і, відповідно, лінійний закон для потоку часток приймає вигляд:

$$\mathbf{J}_n = -\alpha \left( \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T \nabla \rho - \left( \beta + \alpha \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_\rho \right) \nabla T . \quad (1.6.3)$$

Порівняння (1.6.3) з законом Фіка (1.2.1) дає зв'язок між коефіцієнтом дифузії та кінетичним коефіцієнтом  $\alpha$ :

$$D = \alpha \left( \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T . \quad (1.6.4)$$

З урахуванням (1.6.4) для потоку часток  $\mathbf{J}_n$  отримуємо:

$$\mathbf{J}_n = -D \left[ \nabla \rho + \frac{\beta + \alpha \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_\rho}{D} \nabla T \right]$$

Коефіцієнт при  $\frac{\nabla T}{T}$ , який дорівнює  $k_T = \left[ \frac{\beta + \alpha \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_\rho}{D} \right] \cdot T$  називають

термодифузійним відношенням. Введення  $k_T$  дозволяє виразу для потоку часток надати вигляду:

$$\mathbf{J}_n = -D \left[ \nabla \rho + \left( \frac{k_T}{T} \right) \nabla T \right]. \quad (1.6.5)$$

Знайдемо також зв'язок між кінетичними коефіцієнтами і коефіцієнтом теплопровідності  $\kappa$ . Для цього термодинамічну силу, пов'язану з градієнтом хімпотенціалу  $\mathbf{X}_1 = -\nabla \mu_k / T$ , виражаємо з лінійного закону (1.6.1a) для  $\mathbf{J}_n$ :

$$-\frac{\nabla \mu}{T} = \frac{\left[ \mathbf{J}_n - \beta T^2 \left( -\frac{\nabla T}{T^2} \right) \right]}{\alpha T}.$$

Підстановка цієї термодинамічної сили у вираз для потоку тепла  $\mathbf{J}_p$  з (1.6.2б) дозволяє після ряду перетворень дістати для  $\mathbf{J}_p$ :

$$\mathbf{J}_p = \left( \frac{\delta_1}{\alpha} + \mu \right) \mathbf{J}_n - \kappa \nabla T, \quad (1.6.6)$$

де  $\kappa = \gamma_1 - \frac{\delta_1 \beta}{\alpha}$  - коефіцієнт теплопровідності, що впливає із порівняння (1.6.6) з рівнянням Фур'є (1.2.2).

Рівняння (1.6.5) і (1.6.6), які є основними рівняннями для потоків часток і тепла при термомеханічних явищах, містять чотири невідомих величини – потоки часток  $\mathbf{J}_n$  і тепла  $\mathbf{J}_p$ , концентрацію  $\rho(r,t)$  і температуру  $T(r,t)$ , а також три параметри -  $D, k_T$  і  $\kappa$ . Таким чином, систему рівнянь необхідно доповнити ще двома рівняннями, а саме – 1) рівнянням нерозривності

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div}(\rho \mathbf{v}),$$

де  $\rho \mathbf{v} = \mathbf{J}_n$  - потік часток.

Тобто,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_n . \quad (1.6.7)$$

2) рівнянням балансу ентропії

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{-\operatorname{div} \mathbf{J}_q + \mu \operatorname{div} \mathbf{J}_n}{T}$$

(див. рівняння (1.5.5) у відсутності в'язкої течії).

Якщо представити ентропію як функцію тиску і температури, то в стаціонарних по часу ізобаричних умовах маємо

$$\frac{ds}{dt} = \frac{c_p}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$

і рівняння балансу ентропії набуває вигляду:

$$\rho c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_q + \mu \operatorname{div} \mathbf{J}_n . \quad (1.6.8)$$

Таким чином, рівняння (1.6.5) – (1.6.8) утворюють повну система рівнянь для термомеханічних явищ, яка має вид:

$$\mathbf{J}_n = -D \left[ \nabla \rho + \left( \frac{k_T}{T} \right) \nabla T \right]; \quad (1.6.5)$$

$$\mathbf{J}_p = \left( \frac{\delta_l}{\alpha} + \mu \right) \mathbf{J}_n - \kappa \nabla T; \quad (1.6.6)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_n; \quad (1.6.7)$$

$$\rho c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_q + \mu \operatorname{div} \mathbf{J}_n . \quad (1.6.8)$$

## 1.7. Другий закон Фіка. Рівняння температуропровідності.

Розглянемо рівняння, що впливають із отриманої у попередньому розділі системи, у двох окремих випадках.

1. Система є не тільки ізобаричною, але і ізотермічною. Тоді з рівняння (1.6.5), яке набуває виду

$$\mathbf{J}_n = -D \nabla \rho ,$$

разом з рівнянням (1.6.7) отримуємо:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(-D\nabla\rho) = 0.$$

У разі незалежності коефіцієнту дифузії від просторової змінної ( $D = \text{const}$ ;  $\nabla D = 0$ ) отримуємо рівняння дифузії, яке носить назву другого закону Фіка:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D\Delta\rho. \quad (1.7.1)$$

Це рівняння описує специфічний випадок дифузійного процесу, коли у системі діє тільки одна термодинамічна сила, обумовлена градієнтом густини числа часток (концентрації).

2. Другий випадок пов'язаний з відсутністю у системі потоку часток ( $\mathbf{J}_n = 0$ ). У цьому випадку з рівнянь (1.6.6) і (1.6.8) маємо:

$$\mathbf{J}_p = -\kappa\nabla T;$$

$$\rho c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_q = -\operatorname{div}(\kappa\nabla T) = \kappa\Delta T + \nabla T \nabla \kappa.$$

Звідки

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi\Delta T + \frac{1}{c_p\rho} \nabla \kappa \nabla T.$$

Тут  $\chi = \frac{\kappa}{\rho c_p}$  - коефіцієнт температуропровідності.

При  $\kappa = \text{const}$  ( $\nabla \kappa = 0$ ) останнє рівняння перетворюється на добре відоме рівняння теплопровідності

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi\Delta T. \quad (1.7.2)$$

### Завдання 1.5.

Розглянути нерівномірно нагрітий провідник, по якому тече постійний струм. Виявити прямі і непрямі процеси переносу, що виникають у провіднику. Записати лінійні закони для потоків тепла та заряду. По аналогії з попереднім випадком визначити термодинамічні сили та потоки і отримати співвідношення між кінетичними коефіцієнтами на основі теореми Онзагера.

Відповідь.  $\mathbf{J}_e = -\delta \nabla \varphi - \eta \nabla T$ ;  $\mathbf{J}_p = -v \nabla \varphi - \gamma \nabla T$ .

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{J}_e; \quad \mathbf{X}_1 = -\frac{\nabla \varphi}{T};$$

$$\mathbf{J}_2 = \mathbf{J}_p - \varphi \mathbf{J}_e; \quad \mathbf{X}_2 = -\frac{\nabla T}{T^2}.$$

$$v_1 = v - \varphi \delta; \quad v_2 = \eta T.$$

### 1.8. Нелінійна термодинаміка. Універсальний критерій еволюції Гленсдорфа – Пригожина.

В сильно нерівноважних системах порушується лінійний характер зв'язку між термодинамічними потоками і силами, а також не виконується співвідношення взаємності Онзагера, внаслідок чого в загальному випадку розглянутий вище підхід до опису процесів стає неможливим.

Термодинаміка таких систем, яка отримала назву нелінійної термодинаміки, розвинута роботами І. Пригожина, П. Гленсдорфа та рядом інших авторів. Вона приводить до висновку про можливість спонтанного виникнення упорядкованих структур у різних сильно нерівноважних відкритих системах, тобто їх самоорганізації. Деякі з прикладів таких процесів відомі досить давно: утворення комірок Бенара в нерівномірно нагрітому шарі рідини, виникнення турбулентності, вихорів і т. ін.

Загальним для всіх явищ виникнення упорядкованих структур при необоротних процесах у сильно нерівноважних системах є кооперативний рух великих груп молекул, який виникає при втраті системою стійкості внаслідок флуктуацій. Це дало підставу для назви таких процесів та науки про них - "сінергетика" (по грецьки "sinergeia" - сумісна, кооперативна дія).

Розглянемо поняття стаціонарного стану, яке виграє важливу роль у термодинаміці відкритих систем.

Повну зміну ентропії відкритої системи можна представити як суму двох доданків:

$$ds = ds_i + ds_e. \quad (1.8.1)$$

Де  $ds_i$  - зміна ентропії за рахунок процесів у самій системі. Якщо вони оборотні,  $ds_i = 0$ ; при необоротних процесах  $ds_i > 0$ .

$ds_e$  - зміна ентропії внаслідок взаємодії відкритої системи з оточенням.

Знак  $ds_e$  залежить від напрямку потоку ентропії, пов'язаного з потоками часток, тепла та іншими процесами переносу через поверхню, що оточує виділений об'єм досліджуваної системи.

**Стаціонарним** називають такий стан, при якому ентропія всієї відкритої системи зберігається, і повна зміна ентропії  $ds$  дорівнюватиме нулю.

З (1.8.1) випливає, що в стаціонарному стані  $ds_e = -ds_i$ , тобто вся ентропія, що виробляється у системі внаслідок дисипативних процесів повністю віддається оточенню ( $ds_e < 0$ ).

І. Пригожиним було показано, що в стаціонарному стані системи виконується **теорема про мінімум виробництва ентропії (теорема Пригожина)**.

Розглянемо засновки, на яких базується теорема.

З урахуванням формули (1.5.4) й лінійного закону (1.2.4) для виробництва ентропії отримуємо:

$$\sigma = \sum L_{ik} X_i X_k.$$

Обмежуємося випадком двох сил і потоків. Тоді, з урахуванням принципу симетрії кінетичних коефіцієнтів, маємо

$$\sigma = L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2.$$

Знайдемо похідні  $\sigma$  по термодинамічним силам  $X_1$  та  $X_2$ :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_1} = 2L_{11} X_1 + 2L_{12} X_2 = 2J_1 ;$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_2} = 2L_{21} X_1 + 2L_{22} X_2 = 2J_2 .$$

Якщо у стаціонарному стані відкритої системи потоки  $J_1=0$ ;  $J_2=0$ , то  $\sigma$  приймає екстремальне, а саме мінімальне (бо  $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial X_1^2} = 2L_{11} > 0$ ;

$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial X_2^2} = 2L_{22} > 0$ ), значення.

Таким чином, виробництво ентропії в системі, що знаходиться в стаціонарному стані, приймає мінімальне з усіх можливих значення.

Це надає кількісний критерій визначення напрямку еволюції системи: по зменшенню  $\sigma$  у відкритій системі, в якій відбуваються необоротні процеси поблизу термодинамічної рівноваги, можна передбачити її перехід у стаціонарний стан. Тобто критерієм є виконання нерівності

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{d^2s}{dt^2} < 0.$$

Узагальненням принципу мінімального виробництва ентропії на нелінійні процеси є універсальний критерій Гленсдорфа - Пригожина.

Повне виробництво ентропії в системі з урахуванням виразів дорівнює

$$P = \int \sigma dv = \int \sum \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i.$$

Швидкість зміни виробництва ентропії має два доданки:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \int \sum_i \mathbf{J}_i \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{X}_i) dV + \int \sum_i \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{J}_i) \mathbf{X}_i = \frac{\partial_x P}{\partial t} + \frac{\partial_J P}{\partial t}$$

Перший з них обумовлений зміною термодинамічних сил, другий – зміною потоків.

В області лінійних процесів  $\partial P / \partial t \leq 0$ , що відповідає принципу про мінімальне виробництво ентропії.

У нелінійній області ця нерівність не є загальною. Але, як показали Гленсдорф і Пригожин, нерівність загального характеру виконується для величини  $\partial_x P / \partial t$ , яка визначає швидкість зміни виробництва ентропії за рахунок змінювання термодинамічних сил:

$$\frac{\partial_x P}{\partial t} \leq 0.$$

Згідно цієї нерівності, яку називають універсальним критерієм Гленсдорфа – Пригожина, в будь-якій нерівноважній системі з фіксованими граничними умовами процеси йдуть так, що швидкість зміни виробництва ентропії внаслідок зміни термодинамічних сил зменшується.

Нерівність не залежить від припущень відносно характеру зв'язку між потоками і силами в умовах локальної рівноваги, тому є універсальною.



## 2. Фізична кінетика. [2,3,4]

### 2.1. Рівняння Ліувілля та Боголюбова.

Кінетичний метод вивчення нерівноважних процесів використовує опис стану системи за допомогою функцій розподілу, розвинений у статистичній фізиці. Для полегшення вивчення цього розділу, слід мати попередні уявлення про рівноважні функції розподілу, про які йдеться в загальному курсі фізики, а також про фазовий простір, поняття якого використовується при визначенні функцій розподілу.

Функції розподілу у нерівноважному стані не співпадають з рівноважними і, в загальному випадку, залежать від часу. Крім того, нерівноважні функції розподілу можуть залежати від координат навіть у відсутності зовнішніх полів на відміну від рівноважних, які в цьому разі є однорідними у просторі.

Головні **задачі фізичної кінетики** – по-перше, знаходження рівнянь, що визначають зміну функцій розподілу у просторі і часі; по-друге, визначення зв'язків між функціями розподілу та макроскопічними величинами (потокми). Слід звернути увагу на те, що при  $t \rightarrow \infty$  нерівноважні функції розподілу повинні переходити у рівноважні, якщо нерівноважний стан не підтримується зовні.

Основним рівнянням класичних систем багатьох частинок є динамічне **рівняння Ліувілля** для фазової густини  $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)$  (тут  $\mathbf{r}$  і  $\mathbf{p}$  – вектори, що визначають координати та імпульс частинки):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\},$$

в якому права частина – дужки Пуассона

$$\{H, \rho\} = \sum_{1 \leq i \leq N} \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}_i} \right).$$

$H$  – функція Гамільтона системи  $N$  однакових класичних частинок в об'ємі  $V$ , яка дорівнює сумі індивідуальних енергій частинок  $H_1$  і взаємних потенціалів пар  $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ :

$$H = \sum_{1 \leq i \leq N} H_1(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|);$$

$$H_1(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \frac{p_i^2}{2m} + u_0(\mathbf{r}_i).$$

Обмеженість об'єму  $V$  системи враховується додаванням до зовнішнього поля  $u_0(\mathbf{r}_i)$  потенціальної енергії  $u_V(\mathbf{r}_i)$ , яка постійна в об'ємі  $V$  і різко зростає до нескінченності при наближенні  $\mathbf{r}_i$  до граничної поверхні.

Вирішення рівняння Ліувілля - складна задача. Але воно дозволяє отримати більш прості рівняння та їх рішення введенням функцій розподілу для однієї, двох та інших комплексів частинок  $F_S(x_1, \dots, x_s, t)$ , які є симетричними функціями змінних  $x_1, \dots, x_s$  ( $x_i \equiv \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ ). Вони нормовані так, що вираз

$$\frac{1}{V^s} F_S(x_1, \dots, x_s, t) dx_1 \dots dx_s$$

дає ймовірність знаходження в момент часу  $t$  динамічних станів даної групи з  $s$  частинок в нескінченно малих об'ємах  $dx_1 \dots dx_s$  біля точок  $x_1, \dots, x_s$ . Звідки

$$F_S(x_1, \dots, x_s) = V^s \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega} \rho(x_1, \dots, x_s, t) dx_{s+1} \dots dx_N .$$

Тут  $\Omega$  – фазовий простір однієї частинки, що є простором точок  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , для яких  $\mathbf{r}$  знаходиться всередині об'єму  $V$ , а  $\mathbf{p}$  – довільне.

Метод дослідження властивостей молекулярних систем за допомогою функцій розподілу комплексів частинок був розвинений Боголюбовим. Тому система лінійних інтегродиференціальних рівнянь для часових функцій розподілу  $F_s(t)$ , отриманих ним на підставі рівняння Ліувілля, має назву **ланцюжка рівнянь Боголюбова**. Рівняння системи “зачіплюються”, бо рівняння для функції  $F_s(t)$  містить з правого боку функцію  $F_{s+1}$ .

У термодинамічному наближенні, коли вважають, що  $N \rightarrow \infty$ , гранична поверхня знаходиться на нескінченності, об'єм  $V$  нескінченно збільшується, а густина кількості частинок на одиницю об'єму  $n = N/V = 1/v$  залишається постійною, рівняння ланцюжка мають вигляд:

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = \{H_s, F_s\} + \sum_{1 \leq i \leq s} \{u_i(\mathbf{r}_i), F_s\} + \frac{1}{V} \int_{\Omega} \left\{ \sum_{1 \leq i \leq s} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{s+1}|), F_{s+1} \right\} d\mathbf{r}_{s+1} d\mathbf{p}_{s+1} ,$$

де  $\Omega$  вже є нескінченним простором точок  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ .

Цю нескінченну систему інтегродиференціальних рівнянь можна розв'язати лише шляхом наближень. Якщо взаємодія між молекулами

слабка, то члени, що визначають вплив інших молекул на даний комплекс, можна вважати малими і обчислювати їх методом теорії збурень. Інша можливість полягає в “замкненні” ланцюжка за рахунок вираження, наприклад,  $F_3$  через  $F_1$  та  $F_2$ .

Метод розв’язання ланцюжка рівнянь для нерівноважних функцій розподілу розвинений Боголюбовим на основі ідеї про **ієрархію часів релаксації**, згідно якої багаточасткова фізична система має декілька чітко відокремлених часів релаксації, а її наближення до рівноваги відбувається в декілька етапів. При цьому в процесі еволюції через відносно великі проміжки часу скорчується кількість параметрів, необхідних для опису стану системи. Така ідея дозволяє з єдиної точки зору побачити взаємозв’язок різних методів опису нерівноважних процесів, а також стану рівноваги.

Зокрема, в будь-якому реальному газі можна виділити три характерних масштаби часу, які пов’язані з трьома характерними лінійними розмірами – поперечним розміром молекули  $a_0$ , середнім вільним пробігом  $\langle \lambda \rangle$  та лінійним розміром посудини  $L$ , а також з середньою швидкістю молекул  $\langle v \rangle$ :

- час зіткнення  $\tau_{\text{зітк.}} \approx a_0 / \langle v \rangle$ ;
- час вільного пробігу  $\tau_{\text{в.п.}} \approx \langle \lambda \rangle / \langle v \rangle$ ;
- час встановлення рівноваги  $\tau_{\text{рівн.}} \approx L / \langle v \rangle$ .

Для часів  $t < \tau_{\text{зітк.}}$  необхідне знання  $N$  – часткової функції розподілу, тобто еволюцію стану системи описує рівняння Ліувілля. Це, так звана, **стохастична стадія** нерівноважного процесу.

Для не дуже малих часів  $\tau_{\text{зітк.}} < t < \tau_{\text{в.п.}}$  не має необхідності знати всю багаточасткову функцію розподілу, що дає можливість першого скорочення точного статистичного опису, при якому залежність від часу функції розподілу всіх частинок визначається тільки через одночасткову функцію розподілу. Відбувається, так звана “синхронізація” функції розподілу, або перехід до **кінетичної стадії** нерівноважного процесу. При цьому одночасткова функція розподілу у ряді випадків задовольняє кінетичному рівнянню Больцмана.

Для часів  $t > \tau_{\text{в.п.}}$  має місце друге скорочення статистичного опису і перехід до, так званої, **гідродинамічної стадії** нерівноважного процесу, яка не потребує точного знання повної одночасткової функції. Достатньо знати декілька її перших моментів по швидкості, які задовольняють стандартним рівнянням гідродинаміки – рівнянню нерозривності, рівнянню Нав’є – Стокса і рівнянню балансу енергії.

Існують і інші, розширені гідродинамічні описи, які використовують більшу кількість моментів (наприклад, у методі Греда).

Нарешті, для часів  $t > t_{\text{рівн.}}$  стає можливим рівноважний опис на базі рівноважної термодинаміки і статистичної фізики.

Таким чином, при вирішенні тієї, чи іншої задачі фізичної кінетики за допомогою кінетичного рівняння слід чітко усвідомити, яку стадію еволюції нерівноважної системи необхідно описати і в якому наближенні вирішується рівняння.

Розглянемо деякі схеми вирішення ланцюжка рівнянь Боголюбова на прикладі **кінетичного рівняння Больцмана**. Це рівняння може бути отримано з першого рівняння ланцюжка Боголюбова. Воно було виведено Больцманом для дослідження властивостей розрідженого нерівноважного газу, атоми якого взаємодіють як пружні кулі. Але його значення виходить далеко за границі фізичної кінетики розрідженого газу, бо воно запроваджується для дослідження кінетичних явищ у фізиці плазми, нейтронів, астрофізиці.

Рівняння Больцмана – це дуже складне нелінійне інтегродиференційне рівняння, наближене вирішення якого можливе лише у деяких випадках.

На відміну від Боголюбова, Больцман використовував одночастинкову функцію розподілу в змінних  $\mathbf{r}$  та  $\mathbf{v}$  –  $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ , яка визначає густину (концентрацію) числа частинок в фазовому об'ємі ( $x \div x+\Delta x$ ;  $y \div y+\Delta y$ ;  $z \div z+\Delta z$ ;  $v_x \div v_x+\Delta v_x$ ;  $v_y \div v_y+\Delta v_y$ ;  $v_z \div v_z+\Delta v_z$ ) в момент часу  $t$ . Рівнянню Больцмана можна надати виду:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = -(\mathbf{v}, \nabla_{\mathbf{r}})f_1 - \frac{1}{m}(\mathbf{F}_{\text{зовн.}}, \nabla_{\mathbf{v}})f_1 + I,$$

де  $\partial f_1/\partial t$  – швидкість зміни концентрації частинок в фазовому об'ємі. Перший та другий члени правої частини рівняння визначають зміну концентрації, яка відбувається відповідно за рахунок інерційного руху атомів та внаслідок дії на атоми зовнішньої сили. Третій член, так званий інтеграл зіткнень  $I$ , який описує зміну  $f_1$  внаслідок взаємодії (зіткнень) атомів газу один з одним, може бути представлений у вигляді:  $I = b - a$ , де  $b$  та  $a$  описують відповідно збільшення та зменшення концентрації частинок в виділеному фазовому об'ємі за рахунок парних зіткнень і містять під знаком інтеграла функцію розподілу  $f_1$ .

Рівняння Больцмана за допомогою відповідного інтегродиференціального оператора, який позначають як  $B(f_1)$ , можна записати у виді:

$$B(f_1) = 0.$$

Найбільш поширеними методами вирішення цього газокінетичного рівняння є методи Чепмена – Енскога та Греда.

## 2.2. Метод Чепмена – Енскога.

Шукану функцію розподілу розкладають в ряд по деякому малому параметру  $\varepsilon$  :

$$f = f_0 + \varepsilon f_1 + \varepsilon^2 f_2 + \dots$$

Знаходження цього малого параметру є однією з головних проблем при вирішенні кожної конкретної задачі. Тоді кінетичне рівняння Больцмана

$$B(f) = 0$$

також можна представити у вигляді ряду по ступеням цього малого параметра:

$$B(f) = B^{(0)}(f_0) + \varepsilon B^{(1)}(f_0, f_1) + \varepsilon^2 B^{(2)}(f_0, f_1, f_2) + \dots = 0.$$

Ліва частина рівняння може дорівнювати нулю тільки в разі, коли в кожному порядку по малому параметру  $\varepsilon$  коефіцієнти ряду дорівнюють нулю. Це дозволяє записати систему рівнянь, що зачіплюються, такого виду

$$\begin{aligned} B^{(0)}(f_0) &= 0, \\ B^{(1)}(f_0, f_1) &= 0, \\ &\dots\dots\dots \\ B^{(n)}(f_0, f_1, \dots, f_n) &= 0. \end{aligned}$$

Функцію нульового наближення  $f_0$ , знайдену із першого рівняння, підставляють у друге рівняння і знаходять функцію першого наближення  $f_1$  і так далі. За своїм змістом розглянутий метод є методом послідовних наближень.

За таким методом, наприклад, вирішується кінетичне рівняння Больцмана для розрідженого газу в наближенні Лоренця. Суть наближення Лоренця складається в тому, що функцію розподілу шукають у вигляді суми рівноважної функції розподілу Максвелла і нерівноважної додачі, яку представляють у вигляді скалярного добутку швидкості на невідому функцію  $\chi(|\mathbf{v}|)$ , що залежить тільки від модуля швидкості:

$$f = f_0(|\mathbf{v}|) + \mathbf{v} \cdot \chi(|\mathbf{v}|).$$

Отже, в цьому наближенні роль параметра  $\varepsilon$  відіграє функція  $\chi$ .

**2.3. Метод Греда.** Цей метод призначений для опису системи на гідродинамічній стадії процесу.

Із добутку  $n$  компонентів швидкості утворюють тензор  $n$ -го рангу:

$$V_{i j k}^{(n)} = V_i V_j V_k \dots$$

За допомогою цього тензору утворюють тензор моментів одночасткової функції розподілу, яка задовільняє рівнянню Больцмана:

$$S_{i j k}^{(n)} = \int V_{i j k}^{(n)} f \, dv_x dv_y dv_z.$$

Для  $n = 0, 1, 2$  маємо:

$$S^{(0)} = \int f \, dv_x dv_y dv_z = \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle ;$$

$$S_i^{(1)} = \int v_i f \, dv_x dv_y dv_z = \langle v_i(\mathbf{r}, t) \rangle ;$$

$$S_{ii}^{(2)} = \int v_i^2 f \, dv_x dv_y dv_z = \langle v_i^2(\mathbf{r}, t) \rangle.$$

Зокрема, сума  $\sum S_{ii}$  визначає температуру системи  $T$ :

$$(3/2) kT = m \langle v^2 \rangle / 2 = (m/2) \sum S_{ii}^2.$$

Оскільки  $B(f)=0$ , то для моментів функції розподілу справедливе рівняння:

$$\int V_{i j k}^{(n)} B(f) \, dv_x dv_y dv_z = 0.$$

На відміну від “звичайної” гідродинаміки Гред розглянув наближення з 13 моментів, яке дає систему рівнянь для середньої густини, швидкості, енергії (температури), тензора в’язких напружень та потоку тепла  $J_q$ .

Питання застосування функцій розподілу для обчислення середніх від динамічних функцій та для вираження термодинамічних величин у конкретних випадках обговорені в учбово-методичних вказівках “Фізична кінетика в задачах і прикладах” [3].

## 2.4. Рівняння Ланжевена, Смолух овського і Фоккера-Планка .

Поняття зіткнень молекул, яке використовується в рівнянні Лоренца втрачає свій зміст, коли довжина вільного пробігу молекул не

більша за радіус міжмолекулярної взаємодії, або час вільного пробігу не більший за час взаємодії.

Прикладом фізичної системи, в якій реалізується така ситуація є густий газ. У такій системі є можливим динамічний опис руху однієї частинки в полі, яке утворене іншими частинками та флюктує (рівняння Ланжевена у задачі про випадкові блукання броунівської частинки). Крім динамічного, існує ймовірносний опис руху однієї частинки за допомогою одночасткової функції розподілу у флюктууючому полі інших частинок. Такий метод спирається на використання рівнянь Смолуховського та Фоккера-Планка.

**Рівняння Ланжевена.** Диференціальне рівняння руху броунівської частинки, на яку з боку оточення діє флюктууюча сила, записане на підставі рівняння Ньютона, називають рівнянням Ланжевена. Це рівняння має вид:

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + f(t).$$

Сила у правій частині рівняння складається з стоксової сили тертя  $F_{\text{тер}} = -\gamma v$  ( $v$ —швидкість руху частинки;  $\gamma$  – коефіцієнт тертя, який для сферичної частинки радіуса  $a$  дорівнює  $\gamma = 6\pi a\eta$ ,  $\eta$  – коефіцієнт тертя ) та випадкової флюктууючої сили  $f(t)$ .

Інтегрування цього рівняння дає таке рішення для компоненти швидкості:

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t/m} + \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\gamma(t-t')/m} f(t') dt'$$

де  $m/\gamma = \tau_v$  - час релаксації швидкості.

Слід звернути увагу на те, що це рішення не дає багато інформації про рух броунівської частинки, доки не буде визначений характерний час та масштаб опису руху, а також відповідний до часового масштабу вигляд кореляційної функції випадкової сили  $K_f(t-t')$ . (Докладніше про вибір вигляду кореляційної функції випадкової сили у випадку , коли  $\Delta t \gg \tau_f$  – характерного часу флюктуацій (кореляцій) випадкової сили, а також про визначення у цьому випадку дисперсії і кореляційної функції швидкості див.[3].)

**Рівняння Смолуховського** – інтегральне рівняння для ймовірностей переходу при випадкових процесах марковського типу, яке має вигляд:

$$\omega_2(y_3, t_3|y_1, t_1) = \int dy_2 \omega_2(y_3, t_3|y_2, t_2) \omega_2(y_2, t_2|y_1, t_1) .$$

У наведеному рівнянні  $\omega_2(y_2, t_2|y_1, t_1)$  – ймовірність переходу від значення випадкової величини  $y_1$  в момент часу  $t_1$  до значення  $y_2$  в момент  $t_2$ . Аналогічний зміст мають ймовірності  $\omega_2(y_3, t_3|y_2, t_2)$  та  $\omega_2(y_3, t_3|y_1, t_1)$ .

Нагадаємо, що процес називають марківським, коли ймовірність переходу від значення випадкової величини  $y_{n-1}$  в момент часу  $t_{n-1}$  до значення  $y_n$  в момент  $t_n$  залежить тільки від значення  $y_{n-1}$  в момент переходу і зовсім не залежить від попереднього стану системи. Марківські процеси грають важливу роль в теорії випадкових процесів.

Рівняння Смолуховського має простий фізичний зміст. Ймовірність безперервного процесу (траєкторії частинки) перейти із точки  $y_1$  фазового простору при  $t_1$  в точку  $y_3$  при  $t_3$  ( див. рис.1 )

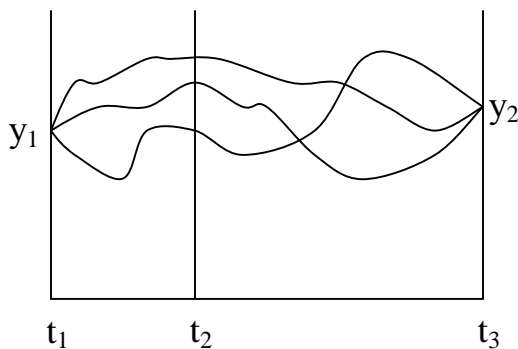


Рис.1.

складається з ймовірностей пройти при  $t_2$  ( $t_1 < t_2 < t_3$ ) через усі можливі точки  $-\infty < y_2 < \infty$ . До того, ймовірність, яку підсумовують, розпадається на добуток умовних ймовірностей, що описують поведінку (траєкторію руху) процесу (частинки) при  $t < t_2$  і при  $t > t_2$ , бо при марківському процесі ці

ймовірності незалежні.

Виведення рівняння Смолуховського основане лише на визначенні ймовірності переходу для марківського процесу та теоремах множення та додавання ймовірностей, тому рівняння має загальний характер і межі його застосування досить великі. Зокрема, воно є основою для введення інтегралів по траєкторіях.

**Рівняння Фоккера – Планка.** Рівняння Фоккера – Планка може бути отримане ( при виконанні певних умов) з рівняння Смолуховського, але, на відміну від останнього, є лінійним диференціальним рівнянням.



Припустимо, що ймовірність переходу  $\omega_2(y_2, t_2 | y_1, t_1)$  не залежить від моменту часу  $t_1$ , в який відбувається перехід, а визначається тільки проміжком  $\tau = t_2 - t_1$ , тобто

$$\omega_2(y_2, t_2 | x_1, t_1) = \omega(y_2 | y_1; \tau).$$

Зазначимо вимоги, яким повинна задовольняти умовна ймовірність переходу:

1) Існує середнє значення першого моменту ймовірності переходу, тобто середня швидкість зміни випадкового процесу ( у теорії випадкових процесів цю швидкість називають коефіцієнтом зносу):

$$A(z) = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \int_{-\infty}^{\infty} (y-z) \omega(y | z; \Delta\tau) dy.$$

2) Існує скінченна границя

$$B(z) = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \int_{-\infty}^{\infty} (y-z)^2 \omega_2(y | z; \Delta\tau) dy > 0,$$

тобто другий момент ймовірності переходу (наприклад, при  $x=v$  значення  $B$  є середньоквадратичним зміщенням швидкості за одиницю часу).

3) Дорівнює нулю границя :

$$\lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \int_{-\infty}^{\infty} |y-z|^3 \omega_2(y | z; \Delta\tau) dy = 0.$$

Остання умова забезпечує малу ймовірність різких змін випадкового процесу і дозволяє описувати його за допомогою безперервних траєкторій.

За цими умовами з рівняння Смолуховського випливає рівняння

$$\frac{\partial \omega(y|z, \tau)}{\partial \tau} = - \frac{\partial}{\partial y} [A(y)\omega(y|x; \tau)] + (1/2) \frac{\partial^2}{\partial y^2} [B(y)\omega(y|x; \tau)],$$

яке й називається рівнянням Фоккера – Планка, або мономолекулярним кінетичним рівнянням. Воно описує вже не колективний рух системи частинок, як рівняння Смолуховського, а випадкове блукання однієї частинки при усередненому положенні інших частинок і виграє дуже важливу роль у статистичній фізиці і теорії випадкових процесів.

Зверніть увагу на те, що ймовірність однієї події  $W_1(y,t)$  також задовольняє рівнянню Фоккера – Планка. Це дозволяє використати рівняння Фоккера –Планка (поруч з рівнянням Ланжевена) для вирішення задачі про броунівський рух частинки .

Існує тісний зв'язок між рівнянням Фоккера – Планка і рівнянням дифузії (другим законом Фіка) для густини кількості частинок (концентрації):

$$\frac{dp}{dt} = D\Delta p .$$

Якщо вибрати просторову координату частинки як випадкову величину  $u$ , то права частина рівняння дифузії задається останнім членом рівняння Фоккера – Планка. Перший член правої частини рівняння Фоккера – Планка описує систематичне гальмування частинки під дією сил тертя. Тобто, рівняння Фоккера – Планка описує суперпозицію процесів тертя і дифузії у просторі випадкової змінної, якою є координата частинки.

### **3. Міграція радіонуклідів у природному середовищі. Проблеми моделювання. [5,6]**

На першому етапі дослідження міграції радіонуклідів у природному середовищі використовувався емпіричний підхід, який потребує для прогнозування процесів міграції накопичення та обробки великої кількості даних. Більш раціональними і поширеними на сьогодні є методи математичного та фізичного моделювання, які дозволяють за обмежений час розглянути різні варіанти змін в екосистемі з урахуванням дії різноманітних факторів.

Внаслідок широкого діапазону факторів, що впливають на процеси міграції, задача побудови та використання адекватної моделі реальних процесів є дуже складною і , перш за все, пов'язана з визначенням найбільш впливових з них в кожному конкретному випадку.

У повітрі це можуть бути процеси дифузії та конвекції – природної та примусової, тобто пов'язаної з процесами зносу за рахунок течії повітря (у деяких випадках турбулентної); процеси сорбції на частинках пилу та седиментації.

Міграція радіонуклідів у водному середовищі визначається переносом за рахунок течій і турбулентного обміну; сорбцією на частинках взвісі та у донних та у донних відкладеннях; поглинанням, переробкою та переносом гідробіонтами. По існуючим оцінкам вклад живих організмів у міграцію радіоактивних речовин можна порівняти з переносом течіями та сорбцією, якщо жива біомаса у водному середовищі становить або більша за  $0,5 \text{ г/м}^3$ . Отже загальним підходом до математичного опису радіоекологічних процесів у водному середовищі є побудова нелінійних моделей з урахуванням трофічних та конкурентних взаємовідносин проміж різними біологічними видами. Основою для моделювання в них являються рівняння росту популяцій типу рівнянь Лотки і Вольтерра для моделі “хижак-жертва”, в які вводяться члени, що враховують самообмеження в зростанні популяцій і приводять до більшої стійкості системи. Як правило, складні системи диференціальних рівнянь, які описують такі моделі, містять багату кількість коефіцієнтів, що вимагають ідентифікації на основі тривалих спостережень за природними системами.

Наведемо, наприклад, систему рівнянь, що описує циркуляцію радіонукліда у найпростішій моделі замкненого фітоценозу [5]. Припущено, що у фітоценозі, замкненому по хімічним елементам  $M$  і  $Q$  існує одна популяція планктонних водоростей  $M_1$ . Елемент  $M$  (наприклад, азот) лімітує швидкість зростання популяції; елемент  $Q$  (наприклад, фосфор) також необхідний для життєдіяльності водорості, але не є фактором, який лімітує зріст. В водне середовище на протязі короткого проміжку часу попадає та рівномірно розповсюджується з початковою концентрацією  $x_0$  радіоізопоп елементу  $x$  (наприклад,  $^{32}\text{P}$ ), фізико-хімічні властивості якого ідентичні до властивостей стабільного ізопоп.

Рівняння динаміки біомаси популяції  $M_1$  у замкненій системі при дефіциті біогенного елементу  $M$  без урахування насичення по живленню можуть бути записані у вигляді:

$$\begin{aligned} dM_1/dt &= -\epsilon_1 M_1 + \beta M_1 M_0; \\ M_1 + M_0 &= M_\Sigma. \end{aligned}$$

$M_0$  – концентрація елементу  $M$  у воді;  $M_\Sigma$  - його загальна концентрація у системі; вираз  $-\epsilon_1 M_1$  відображує втрату речовини популяцією,  $\epsilon$  – коефіцієнт смертності (втрати біомаси); член  $\beta M_1 M_0$  – потік речовини, що споживають водорості,  $\beta$  – коефіцієнт фотосинтезу.

Рівняння для питомої концентрації радіоізопоп  $y_1$  на одиницю маси водорості:

$$dy_1/dt = -\beta M_0 y_1 + \beta M_0 Q^0 x / (Q_0 + x) - \lambda y_1.$$

У правій частині перший член описує розбавлення концентрації радіоізоотопу внаслідок приросту біомаси водоростей; другий – споживання ізоотопу із води при розростанні гідробіонту,  $Q_1^0 = Q_1(0)$  – початкова концентрація стабільного ізоотопу в гідробіонті,  $Q_0$  – концентрація у воді стабільного ізоотопу ; третій член характеризує радіоактивний розпад,  $\lambda$  – стала розпаду.

Рівняння для концентрації радіоізоотопу  $z_r(t)$  та стабільного ізоотопу  $z_{st}(t)$  на одиниці площі поверхні організму :

$$\begin{aligned} dz_r/dt &= q^s x / (K_{ad} + x + Q_0) - q^d z_r ; \\ dz_{st}/dt &= q^s Q_0 / (K_{ad} + x + Q_0) - q^d z_{st} . \end{aligned}$$

$q^s$  – максимальна швидкість адсорбції даного хімічного елементу;  $q^d$  – питома швидкість десорбції елементу;  $K_{ad}$  – константа напівнасичення адсорбції.

Рівняння для  $x(t)$  та  $Q_0(t)$ , які описують динаміку зміни концентрації у воді ізоотопів елементу Q:

$$\begin{aligned} dx/dt &= M_1 h_1 ( \epsilon_1 y_1 - \beta M_0 x Q_1 / Q_0 ) - q^s S(M_1) x / Q_0 + q^d S(M_1) z_r ; \\ dQ_0/dt &= M_1 h_1 ( \epsilon_1 Q_1 - \beta M_0 Q_0 ) - \beta M_0 Q_0 - q^s S(M_1) + q^d S(M_1) z_{st} . \end{aligned}$$

$S(M_1)$  – загальна площа поверхні популяції гідробіонту;  $h_1$  – коефіцієнт перерахунку на суху масу водорості.

Наведені рівняння утворюють систему, вирішив яку з урахуванням початкових умов, можна визначити динаміку розподілу радіоізоотопу між рівноважною популяцією гідробіонтів і середовищем у замкненій системі.

Розглянута система рівнянь, незважаючи на те, що описує найпростішу ситуацію ( не враховується просторова неоднорідність, течія рідини, наявність більш високих трофічних рівнів у реальних системах і т. і.) містить в собі велику кількість коефіцієнтів, які знаходяться шляхом параметризації для окремих станів системи і можуть породжувати нелінійність.

Моделі міграції радіонуклідів у ґрунтах , як правило, основані на розвиненій хіміками теорії динаміки сорбції речовин, що описує рух речовин у колонці з сорбентом. Головними вкладками в міграцію радіонуклідів в цих моделях вважаються вклади від процесів дифузії, конвективного переносу з урахуванням фільтрації нерозчинних часток і радіоактивного розпаду, хоча відомо, що міграція частинок у сухому середовищі не описується рівнянням дифузії. Більш доцільнішим було б розглядання сухих ґрунтів як гранульованої системи з відповідною зміною кінетичних рівнянь, параметрів і т. і. [6]. Ці питання

заслужують детального дослідження на базі фізичної кінетики і статистичної теорії складових систем.

## ***Література.***

### **Основна**

1. Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. – М.: Из-во МГУ, 1989.
2. Чалый А.В. Неравновесные процессы в физике и биологии. – Киев: Наукова думка, 1997.
3. Герасимов О.І. Фізична кінетика в задачах та прикладах. – Одесса: ОГМІ, 1998.
4. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика – М., Наука, 1972.

### **Додаткова**

5. Крышев И.И., Сазыкина Т.Г. Математическое моделирование миграции радионуклидов в водных экосистемах. – М.: Энергоатомиздат, 1986.
6. Механика гранулированных сред. Теория быстрых движений. – М.: Мир, 1985.
7. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. – М.: Наука, 1979.
8. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика и термодинамика. – М.: Наука, 1981.
9. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. – М.: Прогресс, 1986.