

НЕРАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ — в термодинамике состояние системы, выведенной из состояния равновесия термодинамического, в статистич. физике — из состояния равновесия статистического; одно из основных понятий термодинамики неравновесных процессов и статистич. теории неравновесных процессов (кинетики физической).

В системе, находящейся в Н. с., происходят необратимые процессы переноса (теплопроводность, диффузия и т. д.), к-рые стремятся вернуть систему в состояние термодинамич. (или статистич.) равновесия, если нет препятствующих этому факторов: отвода (или подвода) энергии и вещества из системы. В противном случае возможно стремление системы не к равновесному состоянию, а к стационарному Н. с., когда производство энтропии в системе компенсируется её отводом из системы. Н. с., время существования к-рых очень велико, наз. метастабильными состояниями.

В термодинамике Н. с. определяется зависящими от времени и пространств. координат термодинамич. параметрами [температурой $T(x,t)$, хим. потенциалами $\mu_i(x,t)$ компонент, гидродинамич. скоростью $v(x,t)$], соответствующими состоянию квазиравновесия в малых объёмах системы. Для этих величин термодинамика неравновесных процессов позволяет получить ур-ния, определяющие перенос вещества, энергии, импульса, т. е. ур-ния диффузии, теплопроводности и ур-ния Навье — Стокса для вязкого течения жидкости.

В статистич. теории в общем случае сред, состоящих из взаимодействующих частиц, Н. с. определяется зависящей от времени ф-цией распределения всех частиц по координатам и импульсам или соответствующим статистич. оператором. Однако такое определение Н. с. имеет слишком общий характер, обычно достаточно описывать Н. с. менее детально, на основе огульного или т. н. сокращённого описания. Напр., для газа малой плотности достаточно знать одночастичную ф-цию распределения по координатам и импульсам любой из частиц, удовлетворяющую кинетическому уравнению Больцмана и полностью определяющую ср. значения плотностей энергий, импульса и числа частиц и их потоки. Для состояний, близких к равновесному, можно получить решение кинетич. ур-ния, зависящее от $T(x,t)$, $\mu_i(x,t)$, $v(x,t)$ и их градиентов и позволяющее вывести ур-ния переноса для газа. Однако ф-ция распределения по энергиям для частиц газа в стационарном Н. с. может сильно отличаться от равновесного распределения Максвелла. Напр., для электронов в полупроводниках в сильном электрич. поле, сообщаемом электронам большую энергию, теряет смысл даже понятие температур электронов, а ф-ция распределения отличается от максвелловской и сильно зависит от приложенного поля.

В общем случае для состояний, близких к равновесному, можно найти реакцию системы на возмущение, вызванное внеш. приложенным полем (механич. возмущение), к-рая определяется запаздывающими Грина функциями в статистической физике. Если Н. с. обусловлено внутр. неоднородностями в системе, напр. неоднородностями температур, хим. потенциала, гидродинамич. скорости (термич. возмущения), то можно найти поправки к равновесной ф-ции распределения, зависящие от времени лишь через $T(x,t)$, $\mu_i(x,t)$, $v(x,t)$ и их градиенты. Это позволяет получить систему ур-ний переноса с кинетич. коэф., определяемыми Грина — Кубо формулами через временные корреляц. ф-ции потоков.

Д. Н. Зубарев.

НЕРАВНОВЕСНОЕ ТЕЧЕНИЕ — течение гомогенной или гетерогенной смеси, в к-рой происходят неравновесные физ.-хим. процессы. К числу наиб. часто встречающихся неравновесных процессов относятся неравновесное возбуждение внутр. степеней свободы молекул, неравновесное протекание реакций диссоциации, рекомбинации и ионизации, неравновесная конденсация или испарение, неравновесное движение и теплообмен жидких или твёрдых частиц в газе и т. д. Н. т. имеет место,

когда время физ.-хим. процесса сравнимо с характерным газодинамич. временем.

Н. т. наблюдается при обтекании тел, течении в струях и соплах, особенно при околозвуковых и сверхзвуковых скоростях. Напр., хим. реакции в соплах реактивных двигателей протекают неравновесно, поскольку характерное время реакций сравнимо с временем прохождения объёма газа через сопло.

Предельными случаями Н. т. являются равновесное и замороженное. В равновесном течении характерное время физ.-хим. процесса много меньше характерного газодинамич. времени, т. е. принимается, что физ.-хим. процессы происходят мгновенно. В замороженном течении, наоборот, время протекания физ.-хим. процесса много больше характерного газодинамич. времени, т. е. за характерное время перемещения объёма среды химической реакции или физического превращения не успевают совершиться.

При равновесном течении термодинамич. и газодинамич. параметры определяются с привлечением соотношений термодинамики равновесных процессов. Так, концентрации реагирующих компонент в таких течениях определяются из закона действующих масс, энергия колебат. степеней свободы вычисляется по ф-ле Эйнштейна, парциальные давления конденсирующихся компонент — по Клапейрона — Клаузиуса уравнению, а скорости и темп-ра частиц, присутствующих в газе, принимаются равными скорости и темп-ре газа.

В замороженном течении сохраняются неизменными молярные доли хим. компонент, энергия колебат. степеней свободы, скорости и темп-ры частиц, а процессы конденсации и кристаллизации не происходят.

Н. т. является неизоэнтропическим, в отличие от изоэнтропических равновесного и замороженного течений. Отмеченные выше неравновесные процессы проявляются при высокоскоростных и высокотемпературных течениях газа в соплах реактивных двигателей и аэродинамич. труб, соплах газодинамич. и хим. лазеров, соплах МГД-генераторов, в двигателях внутр. сгорания. Газодинамич. и термодинамич. параметры при Н. т., как правило, являются промежуточными между параметрами равновесного и замороженного течения. Характерный пример Н. т. — течение в соплах при неравновесном протекании хим. реакций. В этом случае из-за того, что хим. энергия в Н. т. выделяется не полностью и частично не передаётся в активные степени свободы и энергию поступат. движения молекул, темп-ра, скорость, давление и поток импульса в Н. т. меньше, чем в равновесном (но больше, чем в замороженном). Наиб. отличие наблюдается в темп-ре и давлении (иногда на десятки процентов), значительно меньше в скорости и потоке импульса. Плотность смеси слабо зависит от характера протекания процесса. Аналогичное поведение параметров наблюдается и при протекании др. неравновесных процессов в соплах.

Для матем. описания Н. т. используется система дифференц. ур-ний газовой динамики, к-рая дополняется т. н. релаксационными (кинетическими) ур-ниями, описывающими исследуемый неравновесный процесс. Так, для описания течений с неравновесными хим. реакциями используются ур-ния хим. кинетики с соответствующей системой реакций и констант скоростей реакций; для течений с колебат. релаксацией — ур-ния для нахождения энергии разл. возбуждённых колебат. мод с соответствующими временными релаксациями; для течений с неравновесной конденсацией — ур-ния нуклеации и ур-ния роста зародышей (ф-лы Максвелла или Кнудсена); для двухфазных течений с жидкими или твёрдыми частицами — ур-ния движения и теплообмена частиц с соответствующими коэф. сопротивления и теплообмена.

Лит.: Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник, т. 1—10, М., 1971; Пирумов У. Г., Росляков Г. С., Течения газа в соплах, М., 1978.

У. Г. Пирумов.
НЕРАВНОВЕСНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ — переходы многочастичных систем, находящихся вдали от