

Содержание

Предисловие редактора перевода	9
Из предисловия автора	13
Принятые обозначения	15
Глава I. Введение	19
§ 1. Теории необратимых процессов	19
§ 2. Теория Онзагера	23
§ 3. Неравновесные термодинамические функции	27
Глава II. Соотношения взаимности Онзагера	31
§ 4*. Метод исследования	31
§ 5*. Теория флуктуаций	31
§ 6*. Микроскопическая обратимость	33
§ 7*. Затухание флуктуаций	35
§ 8*. Соотношения Онзагера	37
Глава III. Однокомпонентные системы	38
§ 9. Термомолекулярная разность давлений и й эффект	38
§ 10. Два способа выбора потоков и сил	46
§ 11*. Третий способ выбора потоков и сил	48
§ 12*. Приведение матриц феноменологических коэффициентов к диагональной форме	51
§ 13*. Смещение нуля отсчета энергии	52
§ 14*. Перенос тепла в газе Кнудсена	54
Глава IV. Теплопроводность, электропроводность и явление релаксации	57
§ 15. Введение	57
§ 16. Перенос тепла от одной системы к другой	58
§ 17. Одномерный тепловой поток	59
§ 18*. Трехмерный тепловой поток	61
§ 19*. Теплопроводность во внешнем магнитном поле	67
§ 20*. Электропроводность	68
§ 21*. Электропроводность во внешнем магнитном поле	72
§ 22 . Явление релаксации	73

Глава V. Непрерывные системы без химических реакций	75
§ 23. Введение	75
§ 24. Основные уравнения	76
§ 25. Баланс энтропии и феноменологические уравнения	79
§ 26. Энергия переноса	81
§ 27. Стационарное состояние. Эффект термомолекулярного давления и термоэффузионный эффект	82
§ 28. Стационарное состояние первого и второго порядка. Тепломеханический эффект	85
§ 29*. Линейные преобразования потоков и сил	88
Глава VI. Непрерывные системы с химическими реакциями	96
§ 30*. Введение	96
§ 31*. Основные уравнения	97
§ 32*. Баланс энтропии и феноменологические уравнения	99
§ 33*. Стационарные состояния	103
§ 34*. Стационарное состояние первого порядка	104
§ 35*. Стационарное состояние второго порядка и энергия переноса	107
§ 36*. Эффект термомолекулярного давления	110
§ 37*. Термоэффузионный эффект	112
§ 38*. Химический эффект	113
§ 39*. Тепломеханический эффект и теплота переноса	113
§ 40*. Энергопроводность и теплопроводность в стационарном состоянии первого порядка	115
§ 41*. Жидкий гелий II	117
Глава VII. Прерывные системы. (Обычная диффузия, термодиффузия, вязкость, обычный и термодиффузионный потенциалы)	121
§ 42. Введение	121
§ 43. Основные уравнения	122
§ 44. Баланс энтропии	125
§ 45. Феноменологические уравнения	129
§ 46. Обычная диффузия	130
§ 47. Механическое равновесие	135
§ 48*. Обычная диффузия, и гравитационная	138
§ 49. Термодиффузия (эффект Соре)	141
§ 50. Эффект Дюфора	149

§ 51. Вязкость	152
§ 52*. Линейные преобразования потоков и сил	155
§ 53. Линейные преобразования в связи с явлениями	159
§ 54*. Стационарное состояние систем с	
§ 55*. Нестационарное состояние систем с электрическими зарядами (термодиффузия, обычный и термодиффузионный потенциалы)	168
Глава VIII. Термоэлектричество	174
§ 56. Введение	174
§ 57. Прямой метод	175
§ 58. Анализ прямого метода	178
§ 59*. Метод, использующий энергию переноса	181
§ 60*. Метод, использующий энтропию переноса	187
§ 61. Термомагнитные и гальваномангнитные эффекты	194
Глава IX. Химия	198
§ 62. Введение	198
§ 63. Химические реакции в закрытых системах	198
§ 64*. Анализ принципа детального баланса	205
§ 65. Химические реакции в открытых системах	207
§ 66*. Скорость и протекание химических реакций	210
§ 67. Электрохимия	217
§ 68. Электрокинетический эффект	222
§ 69. Химические реакции и явление релаксации	227
Глава X. Стационарные состояния	234
§ 70. Два описания	234
§ 71. Состояния минимального возникновения энтропии	235
§ 72. Распространение принципа ле Шателье	237
§ 73. Стационарные состояния различного порядка	239
§ 74*. Стационарное состояние нулевого порядка	240
§ 75. Стационарное состояние первого и о порядка	241
§ 76*. Примеры применения принципа ле Шателье к стационарным состояниям о порядка	245
§ 77*. Применение к биологии	246
Глава XI. Дальнейшее обсуждение принципов	248
§ 78 . Соотношения Онзагера для преобразованных потоков и сил	248
§ 79*. Влияние четных и нечетных параметров на соотношения Онзагера	253

§ 80*. Обобщение теоремы Онзагера	258
§ 81*. Неравновесные термодинамические функции	261
§ 82*. Другие теории необратимых процессов	265
Библиография	270
Литература к отдельным главам	276
Предметный указатель	277

Предметный указатель

Баланс энтропии 99, 261	- молекулярная и гравитационная, связь 139
Вектор осевой 67	- - связь коэффициентов 138
- Холла 68, 72	δ -функция трехмерная Хевисайда-Дирака 64, 65
Возникновение энтропии 46, 59, 88, 94, 101, 103, 126, 127, 152, 156, 163, 179	Жидкость капельная 119
- - в единицу времени 8	Закон линейный 9, 10, 61
- - в четырехполоснике 257	- Ома 220
- - внутреннее 208	- сохранения массы 77, 227
- - зависимость от времени 243	- - энергии 76, 77, 227, 228, 282
- - минимальное 86, 107, 238	- Фурье 59, 61
Время релаксации 74	Затухание флюктуаций 35, 256
Второй закон термодинамики 78	Количество переноса 47, 53, 89, 94, 108, 157, 170
Газ идеальный 43, 45, 54, 84, 233	Концентрации равновесные 203
- - смеси 133, 149	Коэффициент гравитационной диффузии 140, 141
- Кнудсена 43, 54, 119	- градиента концентрации 133
Гелий II, теплопроводность 119, 120	- диффузии 133, 134
- - жидкий 86, 117	- - молекулярной 140, 141
- - как двухкомпонентная система 117	- Дюфора 24
- - состояние стационарное 118	- Нернста 196
- - термомолекулярное давление 118	- Соре 145, 146
- - фонтанный эффект 38, 44, 118	- теплопроводности 147, 148
Гипотеза Онзагера 35	- термодиффузии 24
Градиент концентрации 171, 172	- термомолекулярного эффекта 43
- электрического потенциала 169—172	- химический 111
Давление гидростатическое 52	- химического сродства 129
- термомолекулярное 92, 110, 115, 117	- Эттингсхаузена 196
- электроосмотическое 224, 226	Кристалл 62, 66
Движение броуновское, результаты Пригожина 263	- - термостатическое равновесие 62
Дивергенция, поток энтропии 126	Кристаллы анизотропные 129
Диффузия 23	- - термоэлектрический эффект 175
	Матрица коэффициента теплопроводности 57

- L_{λ} симметричность 66
- сопротивления 69
- - удельного 68
- феноменологических коэффициентов 51
- Мембрана пористая 85
- Мера термодиффузии 148
- Металлы, термоэлектрические свойства 175
- - явления 244
- Модель Энского и Чэпмена 262
- Наложение теплопроводности и электропроводности 194
- Обратимость микроскопическая 33—35, 57, 254—256
- - влияние лоренцовой силы 35
- Организм живой, как открытая система 247
- - необратимые процессы 247
- - понижение энтропии 247
- Отношение масс, отвлеченная величина 200
- Параметры сопряженные 159
- термостатические 168
- четные и нечетные 253
- - влияние на соотношение Онзагера 253
- - первой группы 253
- Первый закон термодинамики 50
- Перенос массы 53
- тепла 54, 58
- - нормальный 116
- энергии 73, 113
- Поле температурное неоднородное 166
- Полнота химической реакции 212
- Порядок флуктуаций нормальный 255
- Потенциал движущийся 224, 226
- термодиффузионный 168, 173
- химический 98, 160
- - для идеальных газов 246
- - средний удельный 125
- электрический 166
- Поток вещества 94
- диффузии 147
- массы 48
- тепла 48
- - скалярный 227
- тепловой 67, 114, 115
- - между двумя системами 58
- - одномерный 59
- - приведенный 157
- - трехмерный 61
- термодинамический 161
- энергии 47, 60, 74, 84
- энтропии 48, 58, 90, 163
- - суммарный 127
- Потоки и силы зависимые 252
- - независимые 252
- сопряженные 155
- Превращения анизотропные 245
- Преобразования линейные потоков и сил 88
- потоков и сил 156—158
- Принцип детального баланса 205, 206, 207
- ле Шателье 237, 246
- - примеры использования 245
- Процесс изотермический 42, 47
- Процессы необратимые 12, 13, 42
- - теории 19
- - термодинамика 23
- обратимые 240
- прерывные, термодиффузия 141
- Псевдотермостатика 266, 267
- Равновесие диффузионное 133
- механическое двух нереагирующих газов 150
- термостатическое 241
- химическое 111—117
- - мгновенное 111, 113
- - нормальное 116
- Разность давлений термомолекулярная 38
- концентрации 107

- термомолекулярного давления 43, 154
- Разряд газовый, химические реакции 232
- Рассеяние минимальное 238
- Реакция изоаффинная 210, 246
- мономолекулярная тройная 202, 203, 205
- Реакция химическая, средств 245
- Релаксация 73, 227
 - акустическая 73
- Сила термомолекулярная 177
 - термоэлектрическая 178
- Символ Кронекера 152
- Симметричность феноменологических уравнений 259
- Система адиабатически изолированная 31
 - закрытая, возникновение энтропии 201
 - - закон сохранения энергии 199, 200
 - - изменение средства 210
 - - одиночная реакция 211
 - - закон сохранения массы 211
 - - одновременное протекание нескольких реакций 214
 - - скорость реакции 199
 - - уравнение Гиббса 200
 - - закона сохранения масс 199
 - - химические реакции 198
 - - изолированная 245
 - - неоднородная непрерывная, уравнение Гиббса 127
 - - непрерывная 82
 - - второй закон термодинамики 98
 - - закон сохранения массы 97
 - - уравнение энергии 98
 - - нестационарная 168
 - - однокомпонентная 38, 43, 83
 - - открытая 207
 - - закон сохранения энергии 207, 214
 - - одиночная химическая реакция 216
- - одновременное протекание нескольких реакций 217, 259, 260
- - уравнение Гиббса 207
- - закона сохранения массы 207
- - химические реакции 198
- - прерывная 125, 162, 209, 260
- - баланс энтропии 125, 162, 163, 260
- - возникновение энтропии 132, 137, 142
- - второй закон термодинамики 124
- - вязкость 152
- - диффузия 121
- - гравитационная 138
- - двух компонентов 132
- - изотермическая 130
- - молекулярная 138
- - обычная 130, 133, 138
- - закон сохранения 122, 123
- - механическое равновесие 135
- - равновесие диффузное 134
- - соотношения Онзагера 135
- Система прерывная, теплопроводность 121
 - - уравнение силы 124
 - - энергии 124
 - - стационарная 83, 103
 - - стационарное состояние 42
 - - о электрическом зарядом 166
- Скорость химической реакции 98, 129
- Смесь бинарная 150
 - - газовая двух компонентов 85
- Смещение нуля отсчета энергии 93, 94
 - - энтропии 52
- Соотношение Бриджмена 197
 - - взаимности Онзагера 9, 25, 26, 37, 40, 43, 45, 66, 68, 81, 86, 102, 105, 129, 159
 - - вывод 256
 - - Калпена 264
 - - для преобразованных потоков и сил 248

- - инвариантность 205, 250
- - неопределенность числа 63
- Томсона 187
- Соппротивление гидродинамическое 226
- Состояние изотермическое 52
- стационарное 61, 166, 234
- - возникновение энтропии, минимальное значение 235
- - второго порядка 85, 107, 113, 114, 239, 241—245
- - нулевого порядка 239—241
- - первого порядка 85, 104, 239, 241, 245
- - уравнения 106
- - рода, теплопроводность 115
- - энергопроводность 115
- - порядок 239, 240
- - применения к биологическим явлениям 246
- Сродство химическое 98, 126, 163, 200, 201
- Температура осмотическая 85
- Тензор проводимости 68
- сопротивления висмута 72
- теплопроводности 67
- удельного сопротивления 71
- Теорема Кюри 100, 101, 129, 152, 230
- Онзагера 24—26
- - обобщение 258
- Пригожина 182, 235
- Теории необратимых процессов 265
- псевдотермостатические 265
- Теория Онзагера 23, 31—36
- стационарного состояния 86
- флюктуаций 31
- Теплопроводность 74, 179, 189
- анизотропных кристаллов 57
- - во внешнем магнитном поле 67
- - в системе 45
- нормальная 119
- Теплота Джоуля 179
- Теплота Пельтье 177, 178, 180, 186, 187, 190, 193
- переноса 51, 53, 54, 92, 114, 144, 159, 170, 183
- Томсона 178, 180, 187, 190, 193
- Термодиффузия 11, 23, 84, 85, 166—168, 243, 245, 266
- Термоосмос 39
- Термопара 174, 175, 181
- Термоэлектричество 174
- баланс энтропии 181
- возникновение энтропии 183
- закон сохранения энергии 190, 191
- количество переноса 174
- соотношение Томсона 178, 180
- стационарное состояние 189
- термодинамическая теория 174
- энергия переноса 181, 183
- энтропия переноса 187
- Термоэлемент 176
- Ток движущийся 225, 226
- Уравнение баланса энтропии 58, 76, 79
- балансное 60
- Гиббса 28, 29, 228
- Гиббса-Дюгема 136
- Уравнения термодинамические 161
- Фактор термодиффузии 145
- Флюктуации 253
- затухание 35, 256
- четных и нечетных параметров 254
- Функции термодинамические неравновесные 27—30, 261
- Функция корреляционная 33
- Гиббса удельная 41, 125
- Реле 154
- Электропроводность 86
- в кристаллах 68
- в отсутствии магнитного поля 69
- во внешнем магнитном поле 72
- изотермическая 188
- Энергии переноса, соотношения 110
- Энергия диффузии кинетическая 263, 264
- молекул средняя 55

- переноса 46, 52, 53, 55, 81, 82, 85—88, 107—110
- - связь с теплотой переноса 83
- рассеяния 236
- удельная парциальная 160
- химического переноса 231, 233
- Энергопроводность 115
- Энтальпия удельная 116
- Энтропия, изменение 58, 126
- переноса 48, 90, 156
- связь с биологическими системами 247
- системы в состоянии возбуждения 239
- удельная парциальная электронов 185
- Эффект гальваномагнитный 194, 197
- Дюфора 141, 149
- - в жидкостях 151
- Зеебека 177
- Кнудсена 45, 243, 244
- Нериета 195
- Пельтье 177, 178, 185, 193
- разделения 146, 184
- релаксации 73, 74
- - скалярность 74
- Соре 141, 154
- тепловой 113

- тепломеханический 85, 88, 113, 114, 117, 245
- термодиффузионный 82, 85, 112
- термомагнитный 194, 197
- термомеханический 38, 39, 42, 43, 50
- термомолекулярного давления 82
- термомолекулярный 84
- термоэлектрический гомогенный 184, 185
- Эффект фонтанный 38, 39, 44, 118
- химический 113
- электрокинетический 222, 225
- - закон сохранения массы и заряда 222
- - энергии 222
- - уравнение баланса энтропии 224
- Гиббса 222
- электроосмотический 224, 226
- Эттингсхаузена 196
- Явления гальваномагнитные 175
- переноса в химии 202
- - влияние химических реакций 198
- термомагнитные 175
- электрические 159
- электрохимические, законы сохранения заряда 218
- - масс 217
- - уравнений Гиббса 219

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Классическая термодинамика является мощным средством исследования обратимых процессов. Могущество термодинамического метода состоит в том, что он позволяет получить основные закономерности квазистатических процессов, не вскрывая их молекулярного механизма. Вполне естественно возникает идея о необходимости создания аналогичного метода для исследования необратимых процессов, которые для современной техники представляют большой интерес.

В результате работ главным образом бельгийских и голландских физиков (Онзагер, де Донде, Пригожин, Дефай, де Гроот) в настоящее время такой метод исследования создан и получил свое окончательное оформление под названием термодинамики необратимых процессов. Хотя этот метод не достиг той полноты и строгости, которые свойственны классическому термодинамическому методу, он с успехом применяется для исследования явлений переноса, химической кинетики и некоторых других физико-химических процессов.

В основе метода термодинамики необратимых процессов лежат два принципа: линейный закон и соотношение взаимности Онзагера. Согласно линейному закону скорость v приближения системы к состоянию равновесия пропорциональна термодинамической движущей силе X , которая может быть выражена через градиент потенциала (удельный поток электричества пропорционален градиенту потенциала или напряженности поля, диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации и т. д.). Линейный закон является обобщением эмпирических закономерностей, установленных для системы, состояние которой приближается к состоянию равновесия. Следовательно, линейный закон является экспериментальным законом и не имеет строгой теоретической основы. Однако, необходимо

отметить, что линейный закон можно вывести из статистической теории флуктуаций, если состояние системы близко к состоянию равновесия.

При наличии действия нескольких движущих сил X_j скорость v_i приближения системы к состоянию равновесия согласно линейному закону может быть представлена в виде следующей суммы:

$$v_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (I)$$

Диагональные члены характеризуют прямой эффект, соответствующий основной действующей силе, а перекрестные члены—влияние налагающих явлений. Отдельные применения соотношения (I) были известны давно, но общая формулировка линейного закона (I) была впервые дана в термодинамике необратимых процессов. Термодинамическая движущая сила определяется из основного соотношения термодинамики необратимых процессов: произведение скорости возрастания энтропии \dot{S} на абсолютную температуру равно сумме произведений движущих сил на скорость приближения системы к состоянию равновесия

$$\dot{S} = \frac{1}{T} \sum_i X_i v_i. \quad (II)$$

Воспользовавшись соотношением (I), получаем:

$$\dot{S} = \frac{1}{T} \sum_{i,j} L_{ij} X_i X_j. \quad (III)$$

Поскольку $\dot{S} > 0$, сумма в соотношении (III) является существенно положительной величиной.

Вторым принципом термодинамики необратимых процессов является соотношение взаимности

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad (IV)$$

из которого следует, что перекрестные кинетические коэффициенты L равны. Это соотношение было доказано Онзагером с помощью самых общих положений статистической механики. Принцип взаимности есть отображение микроскопической обратимости, т. е. в условиях равновесия любой молекулярный процесс и процесс, обратный данному, протекают в среднем с одинаковой скоростью.

На этих основаниях была разработана формальная теория скорости необратимых процессов, которая успешно

применяется к явлениям переноса и химической кинетики. При этом основным уравнением переноса является дифференциальное уравнение движения энтропии, которое в отличие от дифференциального уравнения движения энергии Умова имеет дополнительный член, выражающий положительный источник энтропии (возрастание энтропии в необратимых процессах).

Законы классической термодинамики могут быть обоснованы при помощи методов статистической механики, поэтому некоторые исследователи склонны считать классическую термодинамику частью статистической механики. Молекулярно-кинетическая теория тепла дает не только наглядное физическое толкование основных соотношений термодинамики, но является некоторым дополнением к выводам и результатам классической термодинамики. Успешное сочетание этих методов позволяет более глубоко и детально изучать ряд физических и физико-химических явлений. Аналогичную роль играет электрокинетическая теория тепла по отношению к термодинамике необратимых процессов.

Основное соотношение (II) для выбора движущих сил непосредственно вытекает из принципа возрастания молекулярной электрокинетической энергии за счет уменьшения молекулярной электропотенциальной энергии в неравновесных процессах (в состоянии равновесия выполняется закон равномерного распределения энергии). По электрокинетической теории вещества любой процесс переноса может быть количественно описан с помощью молекулярного обмена электромагнитной энергией. При этом изменение молекулярной э.д.с. индукции, которое может быть принято в качестве потенциала переноса, пропорционально скорости возрастания энтропии (термодинамическая температура пропорциональна статистически усредненной молекулярной э.д.с.). Таким образом, взаимосвязь между отдельными видами переноса непосредственно вытекает из молекулярного механизма обмена.

Несколько иное направление в развитии термодинамики необратимых процессов, которое тоже тесным образом связано с электрокинетической теорией тепла, было дано в работах А. И. Вейника. Вместо энтропии А. И. Вейник предлагает иную термическую координату состоя-

ния—термический заряд E , который однозначно связан с температурой системы через термемкость ее κ ($dE = \kappa dT$). Теплообмен рассматривается как процесс распространения в температурном поле термического заряда, величина которого в условиях стационарной нестатической теплопроводности сохраняется неизменной. Распространение заряда сопровождается совершением термической работы против молекулярных сил. В отличие от энтропии термический заряд обладает способностью возрастать и уменьшаться за счет других форм движения материи. Использование идеи о существовании термического заряда позволяет изучать методами классической термодинамики нестатические процессы тепло- и массообмена.

Быстрое развитие термодинамики необратимых процессов не является случайным; оно вызвано насущной необходимостью решения ряда важных задач новой техники. Предлагаемая вниманию читателей монография де Гроота является второй переводной книгой по термодинамике необратимых процессов*).

В отличие от книги Денбига в настоящей монографии дано полное и систематическое изложение основных положений термодинамики необратимых процессов и ее приложений к физике и химии (гл. III—IX). При этом наиболее общие вопросы теории рассматриваются в конце книги (гл. X—XI). В достаточной мере освещена математическая сторона теории, чего нет в книге Денбига.

После подробного ознакомления с монографией де Гроота читатель сможет разобраться во всех работах по термодинамике необратимых процессов как в области ее теории, так и приложений. Эта книга представляет интерес не только для физиков и химиков, но и для более широкого круга читателей. Благодаря подробному и систематическому изложению она доступна для инженерно-техническим работникам, которые могут с успехом применить эти методы исследования для решения важнейших задач современной техники.

*) См. К. Денбиг, Термодинамика стационарных необратимых процессов, ИЛ, 1954.

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА

За последние десять лет макроскопическая теория необратимых процессов превратилась в законченную теорию. Она базируется на двух основаниях, которые были установлены раньше, чем была сформулирована сама теория. Во-первых, введение неравновесных термодинамических функций дало возможность установить понятия потока энтропии и возникновения энтропии, а затем на основании этих понятий составить уравнение баланса энтропии. Во-вторых, термодинамика необратимых процессов базируется на соотношениях взаимности Онзагера, т. е. на макроскопических равенствах, которые являются следствием микроскопической обратимости.

Эти два основания оправдывают название теории как «термодинамики необратимых процессов». Пришло время дать ее описание, так как в настоящее время этот раздел физики и химии в полной мере выкристаллизовался.

Первые две главы предлагаемой монографии дают представление о различных трактовках необратимых процессов и основные положения их термодинамической теории. В следующих семи главах исследуется большое количество примеров, включающих наиболее важные приложения физики и химии. В двух последних главах исследуются несколько более широкие вопросы с более общей точки зрения по сравнению с предшествующей частью книги.

Распределение материала по отдельным главам является в известной степени произвольным, потому что многие из разбираемых примеров представляют собой сложные процессы, которые могут быть отнесены к разным группам явлений. Разделение материала по главам

определялось главным образом по важности исследуемых приложений с точки зрения физики. При изложении материала были приняты меры к тому, чтобы по возможности сделать каждую из глав независимой от других. Это обстоятельство дает то преимущество, что каждая глава может читаться самостоятельно, а также и то, что общая методика исследования может быть освоена по различным главам.

Читателям предоставляется возможность проработать книгу в трех различных концентрсах. Для общего знакомства с термодинамикой необратимых процессов вместе с двумя простыми примерами рекомендуется проработать в первом концентре §§ 2, 9 и 57. Второй концентр предназначен для тех, кого не интересует статистическое обоснование теории и кто принимает теорему Онзагера как постулат (так же, как это делается с основными законами термодинамики). Они могут пропустить разделы, касающиеся статистической теории, и параграфы более специального характера, которые отмечены звездочками. Третий концентр включает весь текст монографии.

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A — химическое средство
 A_j — химическое средство реакции j
 B — магнитное поле (индуктивность)
 c_k — концентрация компонента k (в долях массы)
 d_e — внешнее изменение какой-либо величины
 d_i — внутреннее изменение какой-либо величины
 D'_{12} — коэффициент термодиффузии
 D_{12} — коэффициент гравитационной диффузии, отнесенной к долям массы
 D_{12}^n — коэффициент гравитационной диффузии, отнесенный к долям моля
 D_{12}^m — коэффициент молекулярной диффузии, отнесенный к долям массы
 D_{12}^{mn} — коэффициент молекулярной диффузии, отнесенный к долям моля
 e — суммарный удельный электрический заряд
 e_k — удельный электрический заряд компонента k
 e_k — электрический заряд компонента k , отнесенный к граммолекуле
 E — электрическое поле
 F_k — внешняя сила, отнесенная к единице массы компонента k
 \bar{F}_k — неэлектрическая внешняя сила, отнесенная к единице массы компонента k
 g — удельная функция Гиббса
 h — удельная энтальпия
 h_k — парциальная удельная энтальпия компонента k
 H — суммарная энтальпия
 I — сила электрического тока
 I_k — слагаемая силы электрического тока от компонента k
 J_i — потоки в необратимых процессах
 J_c — скорость одиночной химической реакции в единицах массы за единицу времени
 J_j — скорость химической реакции j в единицах массы за единицу времени
 J_k — поток массы компонента k в единицах массы за единицу времени
 J_M — поток массы в единицах массы за единицу времени

- J'_M — преобразованный поток массы
 J_q — тепловой поток за единицу времени
 J_s, J_S — поток энтропии за единицу времени
 J_u, J_U — поток энергии за единицу времени
 J'_U — преобразованный поток энергии
 J_I — скорость химической реакции в резервуаре I в единицах массы за единицу времени
 J_c — скорость одиночной химической реакции в единицах массы за единицу времени в единице объема
 J_k — поток массы компонента k относительно центра тяжести в единицах массы через единицу сечения в единицу времени
 J_q — тепловой поток через единицу сечения в единицу времени
 \bar{J}_q — тепловой поток, включающий поток электрической энергии
 J_s — поток энтропии через единицу сечения в единицу времени
 J_u — поток энергии через единицу сечения в единицу времени
 k — постоянная Больцмана
 k_T — термодиффузионное отношение
 L_{ik} — феноменологический коэффициент
 L'_{ik} — преобразованный феноменологический коэффициент
 L — тензор суммарной теплопроводности
 L^s — единичный тензор теплопроводности
 M_k — масса компонента k (или молекулярный вес компонента k)
 M — молекулярный вес
 n_k — доля молей компонента k
 P — давление
 P_{ik} — тензор вязкостного давления
 dq — теплота, сообщенная единице массы
 dQ — вся сообщенная теплота
 Q^* — теплота переноса
 Q_k^* — теплота переноса компонентом k (величина Q_k^* в гл. V и VII аналогична, но не равна той, которая так же обозначена в других главах монографии)
 Q_k^{**} — приведенная теплота переноса компонентом k (величина Q_k^{**} в гл. V и VII аналогична, но не равна той, которая так же обозначена в других главах монографии)
 r — суммарный удельный тензор сопротивления
 r_s — единичный удельный тензор сопротивления
 R — газовая постоянная
 s — удельная энтропия
 s_T — коэффициент Сорэ
 s_k — парциальная удельная энтропия компонента k
 s_p — энтропия единицы объема
 S — суммарная энтропия
 S^* — энтропия переноса
 S_k^* — энтропия переноса компонента k

- t — время
- i_k — доля потока электричества, перенесенного компонентом k
- T — температура
- u — удельная энергия без учета кинетической энергии движения центра тяжести и электрической энергии
- \tilde{u} — удельная энергия, включающая электрическую энергию
- u_k — парциальная удельная энергия компонента k
- \tilde{u}_k — парциальная удельная энергия компонента k , включающая электрическую энергию
- u_{tot} — суммарная удельная энергия, включающая кинетическую энергию движения центра тяжести
- u_v — энергия единицы объема
- U — суммарная энергия
- U^* — энергия переноса
- U_c^* — энергия химического превращения
- U_k^* — энергия переноса компонента k
- v — удельный объем
- v_k — парциальный удельный объем компонента k
- v — скорость центра тяжести массы
- v_k — скорость компонента k
- V — полный объем
- x_k — доли массы компонента k
- X_i — силы в необратимых процессах
- X_k — сила, сопряженная с потоком J_k
- X_M — сила, сопряженная с потоком J'_M
- X'_M — сила, сопряженная с потоком J_M
- X_u — сила, сопряженная с потоком J_u
- X_U — сила, сопряженная с потоком J'_U
- X_U — сила, сопряженная с потоком J'_U
- X_k — сила, сопряженная с потоком J_k
- \tilde{X}_k — сила, сопряженная с потоком \tilde{J}_k
- X_u — сила, сопряженная с потоком J_u или с потоком J_q
- (z) — верхний значок, показывающий значение величины, отсчитываемой от смещенного нуля отсчета
- α — термодиффузионный фактор
- α_i — отклонение значения параметра состояния от его значения при равновесии
- ϵ — коэффициент Эттинггаузена
- η — коэффициент вязкости
- κ — коэффициент электропроводности
- λ — коэффициент теплопроводности
- μ — химический потенциал единицы массы (удельная функция Гиббса)
- μ_k — химический потенциал единицы массы компонента k (парциальная удельная функция Гиббса)
- $\tilde{\mu}_k$ — химический потенциал, отнесенный к единице массы компонента k и включающий электрическую энергию
- μ_k — химический потенциал, отнесенный к молю компонента k
- γ — коэффициент Нерста

- ν_k — величина, пропорциональная стехиометрическому коэффициенту компонента k , деленному на молекулярный вес компонента M_k
 $\bar{\nu}_k$ — стехиометрический коэффициент компонента k
 ν_{kj} — величина, пропорциональная стехиометрическому коэффициенту компонента k в уравнении химической реакции j , деленному на молекулярный вес M_k
 ξ — степень полноты химической реакции
 ξ_j — степень полноты химической реакции j
 $d\xi_j = \frac{J_c/M}{dt}$ — величина, характеризующая скорость развития химической реакции
 $d\xi_j = \frac{J_j/M}{dt}$ — величина, характеризующая скорость распространения химической реакции j
 π_{ih} — тензор, включающий тензор вязкостного давления и тензор гидростатического давления
 Π — теплота Пельтье
 ρ — плотность в единицах массы на единицу объема
 ρ_k — плотность компонента k
 σ — возникновение энтропии в единице объема за единицу времени
 σ_A — теплота Томсона в металле A
 τ — тензор электропроводности
 φ — электрический потенциал

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Теории необратимых процессов

Название предлагаемой монографии может показаться странным прежде всего потому, что обычная термодинамика исследует почти исключительно состояния равновесия и переход из одного состояния в другое, т. е. обратимые процессы. В большинстве книг по термодинамике говорится только о направлении необратимых процессов. Для обычной термодинамики поэтому более подходящим является название термостатика. Некоторые авторы пользуются этим названием. В данной монографии также употребляется это название. Что касается термина «термодинамика», то он применяется в соответствии с его смыслом. Во всяком случае, обычная термостатика не занимается теорией неравновесных процессов.

Существует большое количество феноменологических законов, описывающих необратимые процессы в форме пропорциональностей, как, например, закон Фурье о пропорциональности теплового потока градиенту температуры, закон Фика о пропорциональности потока компонента смеси градиенту концентрации, закон Ома о пропорциональности электрического тока градиенту потенциала, закон Ньютона о пропорциональности силы внутреннего трения градиенту скорости, закон о пропорциональности скорости химической реакции градиенту химического потенциала.

Когда два или больше таких явления протекают одновременно, они налагаются друг на друга и вызывают появление нового эффекта. Таким эффектом оказываются, например, термоэлектричество, возникающее от наложения теплопроводности и электропроводности,

эффект Пельтье (поглощение или выделение тепла спаями металлов при прохождении по цепи электрического тока) и термоэлектродвижущая сила, возникающая, когда спай поддерживаются при разной температуре. Другим хорошо известным примером наложения являются диффузия и теплопроводность, вызывающие появление термодиффузии, называемой эффектом Сорс (градиент температуры вызывает появление градиента концентрации, особенно в конденсированной фазе), и его противоположный эффект—эффект Дюфора (градиент концентрации вызывает появление градиента температуры). Диффузионный потенциал представляет собой пример наложения диффузии и электропроводности. К этому же классу явлений относятся теплопроводность в одном направлении анизотропного кристалла, возникающая благодаря температурному градиенту в другом направлении, и обратный эффект, при котором оба направления меняются. Существует много других явлений такого же порядка. Некоторые из них описаны в этой монографии.

Эффект наложения математически описывается путем прибавления некоторых членов к феноменологическим законам, упомянутым выше. Например, для термодиффузии к правой части закона Фика прибавляется член, пропорциональный градиенту температуры. Следовательно, новый закон выражает, что поток массы возникает и под действием градиента концентрации (обычная диффузия) и под действием градиента температуры (термодиффузия). Аналогичное явление—эффект Дюфора—описывается прибавлением члена, пропорционального градиенту концентрации, в закон Фурье. Тогда получаем, что тепловой поток возникает под действием градиента температуры (обычная теплопроводность) и под действием градиента концентрации (эффект Дюфора). Такие же приемы применяются для математического описания других эффектов наложения. Все эти выражения, кроме установления пропорциональности, определяют также соответствующие феноменологические коэффициенты теплопроводности, обычной диффузии и термодиффузии, коэффициент Дюфора, электропроводности, вязкости и пр. Перечисленные явления описываются такими соотношениями, которые действительно оказываются феноменоло-

гическими в том смысле, что они являются экспериментально проверенными законами, но не частью всеобъемлющей теории необратимых процессов. Здесь отсутствует общая точка зрения, и нет связи между двумя и более налагающимися необратимыми процессами.

Те же самые физические и химические явления рассматриваются в статистической механике и в кинетической теории. Эти теории основываются на уравнениях движения частиц, как, например, уравнение Больцмана. Различные явления движения, как теплопроводность, электропроводность, термоэлектричество и пр., исследованы таким путем. Со многих точек зрения статистическая или кинетическая теории в принципе являются наиболее удобными для физика. Они дают полное представление механизма явлений и обеспечивают возможность количественного определения коэффициентов, входящих в феноменологические соотношения. Однако они базируются на известных моделях молекул и применяются для определенных классов необратимых процессов. Поэтому эти теории, несмотря на то, что дают глубокое физическое описание явлений, не обеспечили разработку макроскопической теории необратимых процессов.

Другой метод изучения необратимых процессов основан на так называемой псевдотермостатической теории, где применяются законы обычной термостатики к части необратимого процесса, как будто она является обратимой, в то время как другая часть процесса считается необратимой и не принимается во внимание. Классическим примером применения такого метода является исследование Томсоном термоэлектричества. Томсон рассматривал теплопроводность и электропроводность как необратимые процессы и применил второй закон термодинамики к другой части процесса, которая относится к категории обратимых — теплотам Томсона и Пельтье. Томсон отдавал себе отчет в недостатках такого подхода и подчеркивал тот факт, что деление на обратимую и необратимую части процесса является гипотетическим, и, следовательно, результаты такого способа рассмотрения явлений требуют экспериментальной проверки. Замечательно то, что выведенные им соотношения были полностью подтверждены опытами по термоэлектричеству.

Несмотря на большое число попыток, не удалось прийти к подтверждению гипотезы Томсона, исходя из общих положений. Наиболее совершенная попытка была сделана Больцманом. Он предположил, что положительное значение приращения энтропии обязательно гребует неравенства феноменологических коэффициентов. Больцман показал, что его строгие теоретические исследования не могут дать научного обоснования гипотезы Томсона. Теории, аналогичные теории Томсона, были разработаны Истменом и Вагнером для термодиффузии и Гельмгольцем для термодиффузионного потенциала. Дальнейшие исследования показали, что иногда трудно разбить необратимый процесс на обратимую и необратимую части. Так, например, сомнительно, что в теории диффузионного потенциала диффузия должна квалифицироваться как необратимое явление и поэтому выпадать из рассмотрения, в то время как в теории термодиффузии поток вещества как раз представляет собой обратимую часть. Имея в виду, что оба явления—термодиффузия и диффузионный потенциал—могут проходить одновременно, такое деление представляется достаточно произвольным. Успешность применения псевдотермостатической теории в большой степени зависит от удачной разбивки процесса на обратимую и необратимую части.

Другим недостатком псевдотермостатических теорий является то, что они не составляют законченной теории необратимых процессов и могут быть применены лишь к ограниченному числу сложных явлений, возникающих от наложения разных необратимых эффектов.

Строгая макроскопическая термодинамика необратимых процессов может быть построена на базе теории, опубликованной в 1931 г. Онзагером и затем усовершенствованной Казимиром. Изложение теоремы Онзагера дается в следующем параграфе. Эта теорема основывается на некоторых общих положениях статистической механики. Вывод этой теоремы приводится в главе II, а дальнейший ее анализ—в главе XI.

Можно рассматривать теорему Онзагера как новый принцип термодинамики и принять ее за аксиому, как это делается с основными законами термодинамики. При таком условии можно пропустить главу II и непо-

средственно перейти к приложениям, описанным в главах III—X.

Несмотря на то, что в работе Онзагера упоминаются многие из наиболее важных приложений, большинство из них было окончательно разработано лишь незадолго до начала второй мировой войны. Применение теории Онзагера к изучению различных физических и химических явлений привело к ряду важных выводов. Часть из них была раньше получена методами псевдотермостатики. Теория Онзагера также показывает, почему недостаточно строго обоснованная псевдотермостатика в ряде случаев дает правильные результаты.

§ 2. Теория Онзагера

В предыдущем параграфе было показано, что необратимое явление может возникнуть по ряду причин. Этими причинами могут быть температурный градиент, градиент концентрации, градиент потенциала, химическое сродство и пр. В термодинамике необратимых процессов все они носят название сил и обозначаются через X_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Это название может ввести в заблуждение, так как эти силы ничего общего не имеют с силами в ньютоновском понимании этого термина. Название «сродство» (affinity), применяемое некоторыми авторами, более предпочтительно для этого понятия. Мы видели, что силы вызывают известные необратимые явления, как, например, поток тепла, диффузионный поток, электрический ток и химические реакции. Все они называются потоками (fluxes) и обозначаются через J_i ($i = 1, 2, \dots, n$).

В наиболее общем случае любая сила может вызвать любой поток. Так, градиент концентрации, так же как и градиент температуры, может вызвать поток диффузии (обычная диффузия и термодиффузия). Обе эти силы могут также вызвать тепловой поток (эффект Дюфора и теплопроводность). Это обстоятельство позволяет выразить любое необратимое явление в общем виде следующим феноменологическим соотношением:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (1)$$

Оно устанавливает, что любой поток возникает под действием всех сил. Коэффициенты L_{ik} ($i = 1, 2, \dots, n$) называются феноменологическими коэффициентами. Коэффициенты L_{ii} — это, например, теплопроводность, коэффициент обычной диффузии, электропроводность, коэффициент химического сродства. Коэффициенты L_{ik} при $i \neq k$ связаны с налагающимися явлениями. Примерами являются коэффициент термодиффузии, коэффициент Дюфора и т. д.

Теперь можно сформулировать основное положение, на котором базируется настоящая монография.

Теорема Онзагера устанавливает, что при соответствующем выборе потоков J_i и сил X_i матрица феноменологических коэффициентов должна быть симметричной, т. е.

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n). \quad (2)$$

Эти тождества называются соотношениями Онзагера. Они устанавливают связь между двумя налагающимися явлениями (как, например, термодиффузией и эффектом Дюфора). Эта связь возникает от взаимного наложения одновременно протекающих необратимых процессов (в приведенном примере — теплопроводность и поток диффузии).

Теперь следует установить, что понимается под термином «соответствующий выбор» потоков и сил. Для этой цели представим себе адиабатически изолированную систему. Предположим, что состояние системы характеризуется известными параметрами A_1, A_2, \dots, A_n (как, например, давление, температура, концентрация и т. д.). Обозначим значения этих параметров в состоянии термостатического равновесия через $A_1^0, A_2^0, \dots, A_n^0$. Для удобства будем пользоваться изменениями этих параметров состояния от их значений при равновесии $\alpha_i = A_i - A_i^0$ с соответствующими значками $i = 1, 2, \dots, n$. В состоянии равновесия энтропия имеет максимальное значение, а значения всех переменных параметров α_i равны нулю. Это значит, что для неравновесного состояния изменение энтропии ΔS от ее значения при равновесии можно в первом приближении написать в виде соотношения

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i, k} g_{ik} \alpha_i \alpha_k. \quad (3)$$

Теперь имеется возможность дать определение потокам и силам, которые входят в выражение (1). Эти потоки и силы в онзагеровском понимании представляют собой производные по времени параметров состояния α_i :

$$J_i = \dot{\alpha}_i \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (4)$$

а силами являются следующие функции параметров состояния:

$$X_i = \frac{\partial(\Delta S)}{\partial \alpha_i} = - \sum_{k=1}^n g_{ik} \alpha_k \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (5)$$

В этом заключается смысл теоремы Онзагера.

Большое значение имеет производная энтропии по времени. Ее называют «возникновением энтропии». Она дает величину приращения энтропии в необратимом процессе за единицу времени

$$\Delta \dot{S} = - \sum_{i, k} g_{ik} \dot{\alpha}_i \alpha_k = \sum_i J_i X_i. \quad (6)$$

Этим выражением пользуются для выбора потоков J_i и сил X_i , когда известно ΔS . Потоки J_i и силы X_i с одинаковыми значениями i называются сопряженными параметрами. Следует отметить, что при выборе потоков и сил имеется некоторая свобода потому, что выражение для ΔS может быть различным путем расчленено на сумму сопряженных J_i и X_i . Однако, во всех случаях соотношения Онзагера (2) остаются в силе.

Резюмируя изложенное, можно сказать, что термодинамическая теория необратимых процессов любой сложности состоит в нахождении сопряженных потоков и сил J_i и X_i из уравнения (6) путем определения $\Delta \dot{S}$, а затем использовании уравнения (1) и соотношений взаимности Онзагера (2). Эта теория, несмотря на свою простоту, оказывается справедливой для любого процесса. Поэтому название «Термодинамика необратимых процессов» является вполне оправданным для этой области знаний.

До сих пор мы еще ничего не говорили о доказательстве теоремы Онзагера. Хотя этот параграф предназначен главным образом для того, чтобы сформулировать

основные выводы исследований Онзагера (математическое доказательство этих положений дается во второй главе), мы отметим здесь некоторые особенности этого доказательства. Теорема Онзагера доказывается общими методами статистической механики. Соотношения взаимности Онзагера (2) доказываются путем использования свойств микроскопической обратимости, т. е. симметрии всех уравнений движения отдельных частичек по отношению ко времени, или, другими словами, инвариантности перехода $t \rightarrow -t$. Это справедливо как для классической механики, так и для квантовой. Онзагеровское решение не требует каких-либо деталей, характеризующих данное конкретное движение. Это значит, что результат является общим и справедливым для любого необратимого процесса. Теорема Онзагера, базируясь на микроскопическом состоянии физической системы, дает выводы, справедливые с макроскопической точки зрения. Точно так же обстоит дело со вторым законом термодинамики.

Интересно отметить, что Онзагер разработал свою теорию путем рассмотрения двух специальных случаев: теплопроводности анизотропного кристалла (§ 18) и тройной молекулярной химической реакции (§ 63). Первый является очевидной иллюстрацией соотношений (2), а второй показывает связь соотношений (2) с микроскопической обратимостью.

Когда на систему воздействует внешнее магнитное поле \mathbf{V} , соотношения Онзагера (2) принимают вид

$$L_{ik}(\mathbf{V}) = L_{ki}(-\mathbf{V}) \quad (i, k = 1, 2, \dots, n). \quad (7)$$

Это значит, что коэффициент L_{ik} есть такая же функция \mathbf{V} , как L_{ki} есть функция $-\mathbf{V}$. Это имеет физический смысл даже для случая, когда $i = k$, показывая, что перекрестные элементы матрицы L_{ik} являются также функциями напряженности магнитного поля. Исходным для соотношения (7) является специальная форма выражения лоренцевой силы. Она, будучи векторным произведением скорости частицы и магнитного поля, имеет определенное влияние на микроскопическую обратимость. Это значит, что нужно не только изменить скорость, но также и преодолеть магнитное поле, чтобы все частички вернуть на прежний путь.

Эти вопросы вместе с доказательствами теоремы даны в главе II, а другие детали рассматриваются в главе XI. Но читатель, заинтересованный только приложениями, может принять теорему Онзагера как аксиому и перейти к главам III — XI.

Прежде чем перейти к приложениям теории и отдельным частным случаям, установим в следующем параграфе некоторые положения, касающиеся возникновения энтропии.

§ 3. Неравновесные термодинамические функции

В предыдущем параграфе было показано, что для нахождения сопряженных потоков J_i и сил X_i нужно подсчитать возникновение энтропии $\Delta \dot{S}$, которое получилось в результате процесса. Сейчас не требуется подробно объяснить, как это получится, так как в главах III — X дается несколько примеров. Существует два обычных способа подсчета выражения (6). В первом из них определяется изменение энтропии в адиабатически изолированной системе по равенству (3), после чего находится возникновение энтропии по уравнению (6). Во втором способе из уравнения баланса энтропии для макросистемы находится выражение возникновения энтропии. Исходя из особенностей конкретной задачи, устанавливается, какой из двух методов удобнее использовать в том или другом случае. В обоих вариантах приходится пользоваться законом сохранения массы, энергии, количества движения и вторым законом термодинамики в форме равенства.

Характерно, что эта часть теории необратимых процессов была разработана значительно раньше теории Онзагера. Ценные работы по этому вопросу были опубликованы Дюгемом, Натансоном, Яманом, Лором и де Донде.

Для того чтобы сформулировать важнейшие положения этой теории, можно написать выражение изменения энтропии системы за известный промежуток времени по Карно — Клаузиусу

$$dS = d_e S + d_i S = \frac{dQ}{T} + d_i S, \quad (8)$$

где: $d_e S$ и dQ — соответственно энтропия и тепло, сообщенные системе из окружающей среды, $d_i S$ — энтропия, возникшая внутри системы в результате необратимого процесса за тот же промежуток времени.

Здесь предполагается, что система является закрытой, т. е. имеет место только теплообмен с окружающей средой, а обмен массой отсутствует. Если система обменивается с окружающей средой массой, то такая система называется открытой и $d_e S$ включает дополнительный член, характеризующий получение системой энтропии за счет обмена массой. Внешнее изменение энтропии $d_e S$ может быть положительным, отрицательным, а также иметь значение, равное нулю, в то время как внутреннее изменение энтропии $d_i S$ безусловно всегда положительно. Отметим, что Клаузиус пользовался обозначением dQ' вместо $Td_i S$ и называл эту величину не совсем удачно «некомпенсированным теплом».

С помощью приведенной формулировки основного выражения термодинамики необратимых процессов (8) очень легко показать, какие случаи рассматриваются обычной термодинамикой (термостатикой). Возможен один из следующих двух случаев:

1) $d_i S = 0$, тогда второй закон дает для обратимых процессов:

$$dS = \frac{dQ}{T}; \quad (9)$$

2) $d_i S > 0$. Этот случай приводит к тому, что

$$dS > \frac{dQ}{T}, \quad (10)$$

и относится к необратимым процессам.

В термодинамике необратимых процессов пользуются выражением (8), для того чтобы можно было подсчитать внутреннее изменение энтропии $d_i S$, возникшее в действительном процессе. Некоторые простые примеры такого подсчета приведены в § 16 в связи с теплопроводностью и в § 63 в связи с химическими реакциями. Этот подсчет основывается на двух гипотезах. Одна из них заключается в том, что изменение энтропии всегда положительно, а другая представляет собой уравнение Гиббса

$$T dS = dU + P dV - \sum_i \mu_i dM_i, \quad (11)$$

где U — энергия, V — объем, P — давление, M — масса, μ_i — химический потенциал компонента i системы. Данная зависимость основывается на термостатическом равновесии с окружающей средой, при этом принимается, что энтропия явно зависит только от энергии, объема и концентрации. Так как эти допущения используются в старых теориях, то нет надобности оправдывать возможность их использования здесь. Нужно только сравнить результаты термодинамических расчетов с расчетами, выполненными с помощью кинетической теории. Это было сделано некоторыми авторами и особенно тщательно Пригожиным. Первое допущение с точки зрения статистической теории есть простой результат H -теоремы. Проверку справедливости второго допущения можно сделать, используя теорию однородного газа Чэпмена и Энскога. В этой теории функция распределения скоростей частиц выражается рядом

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)} + \dots, \quad (12)$$

где $f^{(0)}$ — максвелл-больцмановское распределение скоростей, а $f^{(1)}$, $f^{(2)}$, ... — последующие приближения.

Строго говоря, термодинамические функции могут быть точно определены только при термостатическом равновесии, когда $f = f^{(0)}$. Поэтому очевидно, что допустимость использования таких параметров, как энтропия и температура, обуславливается свойством сходимости ряда (12). Это значит, что изменение температуры по длине одного среднего свободного пробега должно быть гораздо меньше, чем само значение температуры; это относится и к другим параметрам состояния. Численное значение энтропии, температуры и т. д. находится так, как будто бы внезапно выделяется небольшой изолированный объем, по своему состоянию сравнимый со всей системой, но включающий достаточное число молекул и способный обеспечить термостатическое равновесие. Эта процедура теряет смысл, если состояние системы далеко от термостатического равновесия. Другими словами, когда ряд (12) недостаточно быстро сходится, макроскопическое описание системы делается невозможным.

Точный смысл и теоретические пределы применения уравнения Гиббса выявлены в расчетах Пригожина,

относящихся к модели Чэпмена и Энскога. Им было установлено, что если пренебречь всеми членами ряда (12), кроме первого, то результат расчета получается совпадающим с результатом термостатического расчета (энтропия не возникает). Использование двух членов ряда (12) дает точно такой же результат, как и термодинамика необратимых процессов, базирующаяся на уравнении (11). Подстановка трех членов ряда (12) приводит к результатам, отличным от результатов и термодинамических и кинетических расчетов. Этими расчетами определяются количественные пределы применения термодинамики необратимых процессов. Они также показывают, что эта теория охватывает более широкую область явлений по сравнению с термостатикой. Детальнее этот вопрос рассматривается в главе XI.

ГЛАВА II

СООТНОШЕНИЯ ВЗАИМНОСТИ ОНЗАГЕРА

§ 4*. Метод исследования

В этом параграфе даются доказательства положений, сформулированных в § 2. Основные соотношения термодинамики необратимых процессов (1.2) по своему существу являются соотношениями макроскопическими. Однако исходными для получения этих выражений были микроскопические, обратимые во времени основные уравнения механики. Главной задачей Онзагера являлось связать с помощью статистической механики микроскопические и макроскопические свойства системы, достаточно долго изолированной, так чтобы она успела придти в состояние термостатического равновесия. При этом оказалось, что для получения уравнений переноса нет необходимости пользоваться какой-либо моделью.

Для получения основного вывода необходимы три основания. Первые два являются следствием обычной статистической механики: теория флуктуаций (§ 5) и микроскопическая обратимость (§ 6). Третье основание — затухание флуктуаций (§ 7) — показывает, что Онзагер вводит новую гипотезу. Последняя была истолкована Кази-миром.

§ 5*. Теория флуктуаций

Как было указано, одним из оснований теории Онзагера является затухание флуктуаций. Рассмотрим адiabатически изолированную систему. Для термодинамического описания состояния такой системы выберем изменение параметров этого состояния от их значений

в состоянии равновесия:

$$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n, \quad (1)$$

где n может быть неопределенно большим. В качестве параметров состояния могут быть выбраны температура, давление, плотность и т. д.

Имея разности значений параметров, можно написать выражение для разности энтропии системы в выбранном состоянии и в состоянии равновесия. При этом пужно учесть, что энтропия системы в состоянии равновесия имеет максимальное значение. Следовательно, интересующая нас разность будет иметь отрицательное значение и может быть написана в виде

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^n g_{ik} \alpha_i \alpha_k, \quad (2)$$

где g_{ik} — определенная положительная величина. Вероятность того, что при любом возможном состоянии системы значения переменных будут лежать в пределах α_1 и $\alpha_1 + d\alpha_1$, α_2 и $\alpha_2 + d\alpha_2$ и т. д., пропорциональна экспоненте отношения $\frac{\Delta S}{k}$, т. е.

$$P d\alpha_1 \dots d\alpha_n = \frac{\exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) d\alpha_1 \dots d\alpha_n}{\int \dots \int \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) d\alpha_1 \dots d\alpha_n}. \quad (3)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, а знаменатель правой части показывает, что интегрирование распространяется на всю поверхность. Введем следующую функцию параметров:

$$X_i = \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_i} = - \sum_{k=1}^n g_{ik} \alpha_k \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (4)$$

Определим из этого выражения

$$\alpha_i = - \sum_{k=1}^n g_{ik}^{-1} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (5)$$

где g_{ik}^{-1} — матрица, взаимная g_{ik} . Для определения значения средней величины

$$\overline{\alpha_i X_j} \equiv \int \dots \int \alpha_i X_j P da_1 \dots da_n \quad (6)$$

используем уравнения (3) и (4). Тогда получим:

$$\overline{\alpha_i X_j} = k \int \dots \int \alpha_i \frac{\partial \ln P}{\partial \alpha_j} P da_1 \dots da_n \quad (7)$$

или

$$\overline{\alpha_i X_j} = k \int \dots \int da_1 \dots da_n \int \alpha_i \frac{dP}{d\alpha_j} d\alpha_j. \quad (8)$$

После интегрирования последнее уравнение принимает вид

$$\overline{\alpha_i X_j} = -k \int \dots \int da_1 \dots da_n \int P \delta_{ij} d\alpha_j \quad (9)$$

или

$$\overline{\alpha_i X_j} = -k \delta_{ij}, \quad (i, j = 1, 2, \dots, n). \quad (10)$$

Здесь δ_{ij} — символ Кронекера. При $i = j$ $\delta_{ij} = 1$, а при $i \neq j$ $\delta_{ij} = 0$.

В силу известной теоремы величина $\overline{\alpha_i X_j}$ может рассматриваться или как среднее для ряда микроскопических систем, или как среднее по времени для простой одиночной системы.

Формула (10) нам понадобится позднее, а теперь из нее при помощи выражений (4) или (5) можно найти другие средние величины

$$\overline{X_i X_j} = - \sum_k g_{ik} \overline{\alpha_k X_j} = k g_{ij}, \quad (11)$$

$$\overline{\alpha_i \alpha_j} = - \sum_k g_{ik}^{-1} \overline{X_k \alpha_j} = k g_{ij}^{-1}. \quad (12)$$

§ 6*. Микроскопическая обратимость

Свойство микроскопической обратимости может быть представлено при помощи «корреляционной функции» в следующем виде:

$$\overline{\alpha_i(t) \alpha_j(t + \tau)} = \overline{\alpha_i(t) \alpha_j(t - \tau)}. \quad (13)$$

Это выражение устанавливает, что в среднем (опять для ряда микроскопических систем или по времени для простой одиночной системы) соотношение между значением α_i в момент t и значением α_j спустя промежуток времени τ — такое же, как соотношение между $\alpha_i(t)$ и значением α_j на промежуток времени τ раньше момента t . Это значит, что если изобразить на графике изменения α_i и α_j по времени, то частота отклонений состояния консервативной системы в ту и другую сторону от равновесия получится одинаковой. Формула (13) также показывает, что при изменении направления времени частота отклонений не изменяется. Эту формулу можно написать и в следующем виде:

$$\overline{\alpha_i(t) \alpha_j(t + \tau)} = \overline{\alpha_i(t + \tau) \alpha_j(t)}. \quad (14)$$

Усреднение, представленное формулой (14), можно осуществить и другим путем, т. е. раньше взять среднее значение параметров для момента t и $t + \tau$, а затем усреднить их вместе с начальными значениями параметров. Эту операцию можно представить следующим выражением:

$$\overline{\overline{\alpha_i(t) \{ \alpha_j(t + \tau) \}}}_{\alpha_i(t), \dots, \alpha_n(t)} = \overline{\overline{\alpha_j(t) \{ \alpha_i(t + \tau) \}}}_{\alpha_i(t), \dots, \alpha_n(t)}. \quad (15)$$

Здесь нижняя черта показывает среднее для ряда микроскопических систем или среднее по времени для простой одиночной системы. Другая черта показывает среднее начальных значений $\alpha_i(t), \dots, \alpha_n(t)$ (включая $\alpha_i(t)$ и $\alpha_j(t)$). Поэтому формулу (15) нужно рассматривать или как среднее для ряда микроскопических систем, соответствующее заданным начальным значениям параметров, или как среднее за известный промежуток времени, т. е. среднее значение параметров α_j за промежуток времени τ . Можно к обеим частям выражения (15) прибавить одинаковую величину, тогда оно примет вид

$$\begin{aligned} \overline{\overline{\alpha_i(t) \{ \alpha_j(t + \tau) - \alpha_j(t) \}}}_{\alpha_i(t), \dots, \alpha_n(t)} = \\ = \overline{\overline{\alpha_j(t) \{ \alpha_i(t + \tau) - \alpha_i(t) \}}}_{\alpha_i(t), \dots, \alpha_n(t)}. \quad (16) \end{aligned}$$

Полученные выражения несколько усложняются при наличии внешнего магнитного поля. При наличии такого

поля появляется лоренцова сила

$$\mathbf{F} = e [\mathbf{v}\mathbf{B}]. \quad (17)$$

В выражении этой силы e и \mathbf{v} — соответственно заряд и скорость частиц. Наличие этой силы оказывает известное влияние на микроскопическую обратимость. Чтобы не изменялась сила \mathbf{F} при изменении направления скоростей частичек, должно быть изменено и направление магнитного поля. Для описания такого случая уравнение (16) должно быть заменено таким, у которого α_j в левой части будет функцией \mathbf{B} , а α_i в правой части — аналогичной функцией $-\mathbf{B}$.

Уравнение (16) оказывается также неприемлемым для случая, когда имеются кориолисовы силы, линейно зависящие от направления \mathbf{v} .

§ 7*. Затухание флуктуаций

Два описанных в §§ 5 и 6 основания теории Онзагера не выходят за пределы обычной статистической механики. Кроме них в качестве третьего основания своей теории Онзагер вводит новую гипотезу. Частично она была расшифрована Казимиром. Эта новая гипотеза заключается в том, что в среднем затухание флуктуаций подчиняется обычным феноменологическим макроскопическим законам. Выражения этих законов дают линейное соотношение между производными по времени параметров α_i (потоки J_i) и самими параметрами. Здесь удобнее пользоваться не самими параметрами, а функциями этих параметров, представленными выражением (4). Потому напомним:

$$J_i \equiv \dot{\sigma}_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (18)$$

Производная параметра по времени, отмеченная в выражении (18) точкой, может быть представлена в виде отношения, и все выражение (18) примет вид

$$\frac{\alpha_i(t+\tau) - \alpha_i(t)}{\tau} = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (19)$$

Здесь интервал времени связывается неравенством

$$\tau_0 \ll \tau \ll \tau_r, \quad (20)$$

где τ_0 — специфический молекулярный период, соответствующий времени между двумя последовательными столкновениями частичек или времени, необходимому для достижения установившегося движения в гидродинамике.

Совершенно ясно, что всякое распространение микроскопической закономерности на макроскопические явления возможно только при соблюдении левой части неравенства (20). Но, кроме того, гипотеза Онзагера требует, чтобы период времени τ был гораздо меньше продолжительности затухания флюктуаций τ_r .

Допущение Онзагера относительно того, что в среднем затухание флюктуаций подчиняется обычным макроскопическим законам, надо рассматривать как новую гипотезу. Хотя этим допущением пользуются в теории броуновского движения, справедливость его нуждается в проверке кинетической теорией. Может оказаться, что в некоторых случаях законы затухания больших отклонений от равновесия отличны от соответствующих законов, справедливых для малых отклонений, т. е. они могут оказаться различными для затухания флюктуаций и макроскопических отклонений от равновесия. Если для таких случаев пользоваться в качестве грубого приближения линейными макроскопическими уравнениями, а в действительности эти соотношения являются псевдолинейными, то коэффициенты этих соотношений L_{ik}^0 окажутся отличными от L_{ik} для малых отклонений от равновесия σ_i (или X_i). Однако, эта гипотеза подтверждается для явлений, подчиняющихся линейным уравнениям переноса, так что одни и те же уравнения (18) и (19) могут быть использованы и для больших и для малых значений α_i . Это также относится к уравнениям переноса Максвелла—Больцмана.

Ценность гипотезы Онзагера заключается в том, что она позволяет вывести общую теорию необратимых процессов, так как при этом не требуется никакой специальной модели. Все выводы делаются из общих уравнений движения частичек.

§ 8*. Соотношения Онзагера

Пользуясь уравнениями (10), (16) и (19), выведенными в трех предыдущих параграфах, можно легко получить соотношения взаимности. Если сопоставить уравнения (19) и (16), то получим:

$$\alpha_i(t) \sum_k L_{jk} X_k = \alpha_j(t) \sum_k L_{ik} X_k. \quad (21)$$

В соответствии с уравнением (10) последнее соотношение приводит к следующему:

$$-k \sum_k L_{jk} \delta_{ik} = -k \sum_k L_{ik} \delta_{jk}. \quad (22)$$

Отсюда получаем соотношения взаимности Онзагера для феноменологических коэффициентов

$$L_{ji} = L_{ij} \quad (i, j = 1, 1, \dots, n). \quad (23)$$

При наличии внешнего магнитного поля уравнение (16) заменяется другим, как это описано в конце § 6, и вместо уравнения (23) получаем:

$$L_{ji}(\mathbf{B}) = L_{ij}(-\mathbf{B}) \quad (i, j = 1, 2, \dots, n). \quad (24)$$

Это выражение показывает, что левая часть уравнения является такой же функцией \mathbf{B} , как правая — функцией $-\mathbf{B}$. Соотношение (24) не является тривиальным даже тогда, когда $i = j$, так как и в этом случае перекрестные элементы являются четными функциями напряженности магнитного поля.

Теперь можно считать доказанными положения, сформулированные в § 2. Для ознакомления с другими деталями доказательств соотношений взаимности Онзагера читателю рекомендуется обратиться к главе XI.

ГЛАВА III

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 9. Термомолекулярная разность давлений и термомеханический эффект

В этом параграфе дается простой пример термодинамической теории двух необратимых процессов в однокомпонентной системе и показывается, как эти два процесса могут быть связаны соотношениями взаимности Онзагера.

Предположим, что система состоит из двух резервуаров, соединенных друг с другом капиллярным отверстием, пористой перегородкой или мембраной. Для простоты будем считать, что оба резервуара сохраняют свои объемы постоянными. В главе V эта теория распространяется на систему, состоящую из нескольких компонентов, а в главе VI рассматривается случай, когда в системе происходят химические реакции. Рассматриваемые в этих главах системы характеризуются также переменным объемом резервуаров.

Взаимодействие теплового потока и потока вещества в системе вызывает появление эффекта наложения, важнейшими особенностями которого являются разность термомолекулярного давления и термомеханический эффект. Первая из них заключается в том, что под действием разности температур в обоих резервуарах возникает поток вещества, создающий разность давлений. Отношение разности давлений к разности температур называется «термомолекулярной разностью давлений». Для узких капилляров и малых отверстий, соединяющих оба резервуара это — хорошо известный эффект. Он также имеет место в жидком гелии II и называется «фонтанным эф-

фектом». В случае, если оба резервуара отделены друг от друга мембраной, этот эффект называется термоосмосом.

Как указывалось, вторым эффектом наложения является термомеханический эффект. Он заключается в том, что если в обоих резервуарах поддерживать небольшую разность давлений и одинаковую температуру, то появится тепловой поток (или поток энергии). В первом приближении этот поток окажется пропорциональным потоку вещества. Коэффициент пропорциональности, соответствующий теплоте, переносимой единицей вещества, называется теплотой (энергией) переноса термомеханического эффекта. Этот эффект имеет место также в жидком гелии II.

Для термодинамического анализа этого эффекта необходимо найти соответствующие потоки и силы, используя соотношение изменения энтропии. При определении изменения энтропии считаем, что система является адиабатически изолированной. Пусть объем системы будет V . В состоянии термостатического равновесия обе части системы, заключенные в разных резервуарах, имеют одинаковый запас энергии U , одинаковую массу M и, следовательно, одинаковую энтропию S . В качестве характеристик состояния системы выгодно выбрать энергию U и массу M , потому что они подчиняются закону сохранения. Изменение энергии и массы в резервуаре I равны ΔU и ΔM , а в резервуаре II, соответственно, $-\Delta U$ и $-\Delta M$, так как вся система адиабатически изолирована. Изменение энтропии всей системы в целом может быть найдено суммированием изменения энтропии в обоих резервуарах ΔS_I и ΔS_{II} . Для этого предварительно разложим изменение энтропии в каждом из резервуаров ΔS_I и ΔS_{II} в ряд Тейлора. Для резервуара I имеем:

$$\Delta S_I = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_M \Delta U + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_U \Delta M + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_M (\Delta U)^2 + \\ + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial M} \Delta U \Delta M + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial M^2} \right)_U (\Delta M)^2. \quad (1)$$

Аналогичное выражение можно получить и для ΔS_{II} с той лишь разницей, что все члены первой степени здесь будут иметь противоположные знаки, так как ΔU и ΔM для второго резервуара имеют знак минус. Изменение энтро-

пии всей системы с массой $2M$ будет равно

$$2\Delta S = \Delta S_I + \Delta S_{II}.$$

Если подставить в эту формулу значения ΔS_I и ΔS_{II} , то получим:

$$\Delta S = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_M (\Delta U)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial M} \Delta U \Delta M + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial M^2} \right)_U (\Delta M)^2. \quad (2)$$

Производная по времени от этого выражения будет:

$$\begin{aligned} \Delta \dot{S} = \Delta \dot{U} \left\{ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_M \Delta U + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial M} \Delta M \right\} + \\ + \Delta \dot{M} \left\{ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial M} \Delta U + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial M^2} \right)_U \Delta M \right\}, \quad (3) \end{aligned}$$

или

$$\Delta \dot{S} = \Delta \dot{U} \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_M + \Delta \dot{M} \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_U = J_U X_U + J_M X_M. \quad (4)$$

Эта формула соответствует формуле (I.6). Она выражает энтропию как сумму произведений потоков (I.4) и соответствующих сил (I.5). Здесь поток энергии

$$J_U \equiv \Delta \dot{U}, \quad (5)$$

а поток массы вещества

$$J_M \equiv \Delta \dot{M}; \quad (6)$$

соответствующие им силы

$$X_U \equiv \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_M, \quad (7)$$

$$X_M \equiv \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_U. \quad (8)$$

Линейные феноменологические соотношения (I.1) представляются в виде:

$$J_M = L_{11} X_M + L_{12} X_U, \quad (9)$$

$$J_U = L_{21} X_M + L_{22} X_U. \quad (10)$$

Для них соблюдаются соотношения взаимности Онзагера

$$L_{12} = L_{21}. \quad (11)$$

Для того чтобы вскрыть физический смысл этих соотношений, нужно выразить в явной форме силы (7) и (8). Это может быть выполнено при помощи следующего выражения:

$$TdS = dU - \mu dM, \quad (12)$$

так как в рассматриваемом случае объем системы остается постоянным. Здесь химический потенциал μ отнесен к единице массы.

Дифференцируя выражение (12) по dU при $M = \text{const}$, получаем:

$$X_U = \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = - \frac{\Delta T}{T^2}, \quad (13)$$

а дифференцируя (12) по dM при $U = \text{const}$, будем иметь:

$$X_M = - \Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) = - \frac{v \Delta P}{T} + \frac{h \Delta T}{T^2}, \quad (14)$$

потому что

$$\Delta \mu = v \Delta P - s \Delta T. \quad (15)$$

Здесь h — удельная энтальпия

$$h = \mu + Ts = u + Pv, \quad (16)$$

s — удельная энтропия, v — удельный объем. (Удельные параметры обозначаются строчными буквами и представляют собой полное значение каждой характеристики, деленной на всю массу тела, как, например, $h = \frac{H}{M}$).

В разбираемом случае однокомпонентной системы удельная функция Гиббса будет:

$$g = \frac{G}{M};$$

она соответствует химическому потенциалу μ .

Если подставить выражения сил (13) и (14) в феноменологические соотношения (9) и (10), получим следующие уравнения:

$$J_M = - \frac{L_{11}v}{T} \Delta P + \frac{L_{11}h - L_{12}}{T^2} \Delta T, \quad (17)$$

$$J_U = - \frac{L_{21}v}{T} \Delta P + \frac{L_{21}h - L_{22}}{T^2} \Delta T. \quad (18)$$

Выяснение физического смысла этих соотношений требует интерпретации коэффициентов. Для этого разберем два частных случая. Исследование этих или аналогичных случаев играет большую роль в термодинамике необратимых процессов.

Первым из них является изотермический процесс, когда $\Delta T = 0$. Тогда из уравнений (18) и (17) получаем:

$$J_U = \frac{L_{21}}{L_{11}} J_M \equiv U^* J_M. \quad (19)$$

Из последнего уравнения видно, что величина, обозначенная через U^* , имеет смысл энергии, перенесенной единицей массы. Иногда ее называют теплотой переноса, но мы предпочитаем называть ее «энергией переноса», а название «теплота переноса» относить к разности

$$Q^* \equiv U^* - h. \quad (20)$$

(Для уяснения физического смысла этой разности читателю рекомендуется обратиться к § 14, а здесь достаточным оказывается только понимание физического смысла U^* . Что касается выражения (20), то его можно пока рассматривать как математическое определение величины Q^* .)

Уравнение (19) описывает термомеханический эффект. Оно дает количество перенесенной энергии при постоянной разности давлений при условии, когда температура везде одинакова: $\Delta T = 0$. Перенесенная энергия пропорциональна перенесенной массе, а коэффициент пропорциональности и есть энергия переноса U^* .

Вторым важным частным случаем является так называемое «стационарное состояние» системы. Оно определяется как состояние, при котором перенос массы отсутствует: $J_M = 0$, но имеет место перенос энергии: $J_U \neq 0$. При таком состоянии система обменивается теплотой с окружающей средой, но параметры состояния системы остаются постоянными, не зависящими от времени. Параметры состояния, в данном случае температура и давление, зависят от граничных условий. (Если они будут одинаковыми по всей поверхности системы, то это состояние будет соответствовать термостатическому равновесию.)

Для стационарного состояния уравнение (17) дает:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{h - \frac{L_{12}}{L_{11}}}{vT}. \quad (21)$$

Это отношение называется «разностью термомолекулярного давления» — отношение перепада давлений к перепаду температур, когда поток массы вещества равен нулю.

Можно связать термомеханический эффект (19) с разностью термомолекулярного давления при помощи соотношений взаимности Онзагера (11). Тогда получим:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{h - U^*}{vT} \quad (22)$$

или, в соответствии с выражением (20),

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = -\frac{Q^*}{vT}. \quad (23)$$

Уравнения (22) и (23) являются универсальными в термодинамике необратимых процессов и справедливы для всякой однокомпонентной системы. С термодинамической точки зрения это есть результат всей теории. Мы ввели энергию переноса U^* и тепло переноса Q^* . Они принадлежат к категории величин, играющих, как мы увидим дальше, важную роль в термодинамике необратимых процессов. Мы их обозначаем буквами со звездочкой и называем количествами переноса. Только в особых случаях они соответствуют обычным термодинамическим функциям. Их числовое значение подсчитывается по кинетическим соотношениям, относящимся к интересующей нас величине.

Вначале рассмотрим идеальный газ. Можно представить себе газ Кнудсена или газ, подчиняющийся закону Бойля. Пусть оба резервуара, в которых заключен газ Кнудсена, соединены капилляром, сечение которого меньше длины свободного пробега молекул. Простой расчет, проведенный на основании кинетической теории (он приводится в § 14), дает для коэффициента термомолекулярного эффекта

$$U^* = \frac{2RT}{M}, \quad (24)$$

где M — молекулярный вес, а R — газовая постоянная. Тогда из (21) получаем:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{1}{2} \frac{R}{Mv}, \quad (25)$$

так как для идеального газа

$$h = \frac{5}{2} \frac{RT}{M}.$$

Из выражения (25) получаем хорошо известное соотношение для идеального газа

$$\frac{P^I}{V^{T^I}} = \frac{P^{II}}{V^{T^{II}}}. \quad (26)$$

В обычном газе, подчиняющемся закону Бойля, когда отверстие, соединяющее оба резервуара, имеет сечение, сравнимое с длиной свободного пробега (см. § 14),

$$U^* = u + Pv = h, \quad (27)$$

и из выражения (22) имеем:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = 0$$

или

$$P^I = P^{II}. \quad (28)$$

Для других случаев трудно дать точную формулу, выражающую величину Q^* , но уравнение (22) остается справедливым и может быть проверено экспериментальным путем.

Другим интересным случаем разности термомолекулярного давления является фонтанный эффект в жидком гелии II. В этой жидкости тоже возникает термомеханический эффект. Если рассматривать жидкий гелий II как однокомпонентную систему, уравнение (22) оказывается тоже справедливым. Это было проверено экспериментальным путем Каницей, Меером и Меллинком. Даже для такой исключительной среды, как гелий II, предположения Онзагера подтверждаются.

Для определения значения U^* или Q^* (20) проведем следующие рассуждения. В соответствии с теорией

двухкомпонентной жидкости Гортера получается:

$$\frac{Q^*}{T} = -x_1 \frac{\partial s}{\partial x_1}, \quad (29)$$

где x_1 — доля так называемых «нормальных» атомов, $1 - x_1$ — доля «конденсированных» атомов. Лондон, принимая, что «конденсированный» гелий характеризуется энтропией, равной нулю, раньше нашел, что в очень узких пределах для него справедлива формула (23), но Q^* определяется соотношением

$$\frac{Q^*}{T} = -s. \quad (30)$$

Как это следует из расчетов Гортера, формула (30) есть частный случай выражения (29), когда s пропорционально x .

Заметим, что Лондон применял псевдотермостатический метод, считая явления, проходящие в жидком гелии II, обратимыми. Дальше будет показано, что формула (23) может быть получена без этого допущения и что она справедлива для любой однородной системы. Гортер, рассматривая жидкий гелий II как двухкомпонентную жидкость, получил еще другие выводы. Эти его выводы также могут быть получены и из термодинамики необратимых процессов (см. гл. VI). Выражение (23) для идеальных газов было выведено Казимиром термодинамическим методом, а Вагнером — псевдотермостатическим.

Формула (23), отнесенная к системе, состоящей из двух частей, отделенных друг от друга мембраной, — случай термоосмоса — была проверена Денбигом и Рауманом. Это явление нельзя смешивать с эффектом Кнудсена. При наличии мембраны значения Q^* , найденные для углекислого газа и водорода, имеют различные знаки.

Интересно рассмотреть теплопроводность в системе от одной ее части к другой. Предположим, что мгновенно создалась разность температур ΔT . Тогда вначале еще не будет разности давлений ΔP , так что уравнение (18) будет иметь вид

$$J_U = \frac{L_{21}h - L_{22}}{T^2} \Delta T. \quad (31)$$

Затем в стационарном состоянии установится известная разность давлений ΔP в соответствии с уравнением (22). Подставляя это ее выражение в формулу (18) и используя уравнения (11) и (19), получим:

$$J_U = \frac{L_{21}U^* - L_{22}}{T^2} \Delta T = \frac{L_{21}^2 - L_{11}L_{22}}{L_{11}T^2} \Delta T. \quad (32)$$

Отсюда видно, что энергия переноса U^* есть отношение двух феноменологических коэффициентов (см. (19)) и оказывает влияние на коэффициент теплопроводности. Очевидно, что при отсутствии термомолекулярной разности давлений, т. е. когда $\Delta P = 0$, коэффициенты выражений (31) и (32), как это следует из формулы (22), имеют одинаковое значение.

§ 10. Два способа выбора потоков и сил

Раньше было выяснено все, что касается изменения энтропии ΔS , но это еще не дает данных для выбора соответствующих потоков и сил, так как можно разбить ΔS различными способами. Действительно, разные авторы используют совершенно различные потоки, а результаты, которые получаются из соотношений взаимности Онзагера, оказываются одними и теми же. Следовательно, если соотношения Онзагера справедливы при любом выборе потоков и сил, то с точки зрения правильности результатов ничего нет такого, что вынудило бы предпочесть один выбор другому. Больше того, в главе XI дается доказательство инвариантности симметрии матриц L_{ik} , т. е. справедливости соотношений Онзагера, и инвариантности $\dot{\Delta S}$ при линейном преобразовании потоков и сил.

В качестве примера исследуем следующий выбор, сделанный Эккартом и Калленом. Выбранные ими потоки связаны с потоками (5) и (6) предыдущего параграфа следующими соотношениями:

$$J'_U = J_U - \mu J_M, \quad (33)$$

$$J'_M = J_M. \quad (34)$$

Напишем выражение для возникновения энтропии в виде

$$\dot{\Delta S} = J'_U X'_U + J'_M X'_M. \quad (35)$$

Подставляя сюда значения потоков из формул (33) и (34) и приравнявая правой части выражения (4), получим новые силы, выраженные через прежние:

$$X'_U = X_U, \quad (36)$$

$$X'_M = X_M + \mu X_U. \quad (37)$$

Пользуясь формулами (13) и (14), можно этим силам придать следующий вид:

$$X'_U = \Delta \left(\frac{1}{T} \right), \quad (38)$$

$$X'_M = - \frac{\Delta \mu}{T}. \quad (39)$$

При этом феноменологические соотношения представляются, как обычно:

$$J'_M = L'_{11} X'_M + L'_{12} X'_U, \quad (40)$$

$$J'_U = L'_{21} X'_M + L'_{22} X'_U. \quad (41)$$

Для изотермического процесса эти соотношения дают:

$$J'_U = \frac{L'_{21}}{L'_{11}} J'_M \equiv TS^* J'_M. \quad (42)$$

Здесь появляется новое количество переноса. В соответствии с формулами (33) и (19) можно написать:

$$TS^* = U^* - \mu. \quad (43)$$

Почему здесь применяется обозначение S^* , будет указано ниже.

Использование уравнений (40) и (41) более удобно, чем феноменологических соотношений в первоначальной форме (9) и (10). В этом исследовании они были введены формально выбором потоков (33) и (34). Можно найти другой путь получения выражения (33). Исследуем снова уравнение (12):

$$T \Delta S = \Delta U - \mu \Delta M. \quad (44)$$

Пусть также ΔU и ΔM показывают изменение энергии и массы, содержащейся в одном из резервуаров. Производная по времени этих величин есть поток энергии и

массы. Так же, как в формулах (5) и (6), можно вместо уравнения (44) написать:

$$TJ_S = J_U - \mu J_M, \quad (45)$$

где

$$J_S \equiv \Delta \dot{S} \quad (46)$$

есть поток энтропии из одного резервуара в другой. Очевидно, J'_U в формуле (33) связано с потоком энтропии выражений (46) и (45) соотношением

$$J'_U = TJ_S. \quad (47)$$

После подстановки этого выражения в (42) получим, что S^* есть энтропия, перенесенная единицей массы ($J_S = S^* J'_M$). Поэтому она может быть названа «энтропией переноса» и соответственно обозначена через S^* .

Каллен называет J'_U потоком тепла. Для пользования этим названием нет оснований, поскольку оно не является общепринятым. Кроме того, неудобно два разных потока называть одним и тем же названием: J_U , который представляет собой поток энергии, и J'_U , рассматриваемый в следующем параграфе. Более рационально дать этим потокам различные названия. Надо надеяться, что в этой части термодинамики и термостатики, так же, как и в других, разноречивой в терминологии постепенно изживется.

§ 11*. Третий способ выбора потоков и сил

Для описания этого способа выбора потоков напишем их выражения

$$J''_U = J_U - hJ_M, \quad (48)$$

$$J''_M = J_M. \quad (49)$$

Когда возникновение энтропии, представленное выражением (4), написано в виде

$$\Delta \dot{S} = J''_U X''_U + J''_M X''_M, \quad (50)$$

то, подставляя сюда значения потоков (48) и (49), получим силы

$$X_U'' = X_U, \quad (51)$$

$$X_M'' = X_M + hX_U. \quad (52)$$

Или, используя выражения (13) и (14), находим выражения для сил

$$X_U'' = \Delta \left(\frac{1}{T} \right), \quad (53)$$

$$\begin{aligned} X_M'' &= -\Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) + h\Delta \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{\Delta\mu}{T} - s \frac{\Delta T}{T} = \\ &= -\frac{(\Delta\mu)_T}{T} = -\frac{v\Delta P}{T}. \end{aligned} \quad (54)$$

Сила (54), будучи независимой от температурного градиента, имеет формальное преимущество по сравнению с (14), которая включает член, содержащий ΔT и h . При новом выборе параметров, как и при смещении точки, соответствующей нулю отсчета энергии, все физические результаты, конечно, остаются без изменения (сравнить с § 13).

Напишем теперь феноменологические законы

$$J_M'' = L_{11}'' X_M'' + L_{12}'' X_U'', \quad (55)$$

$$J_U'' = L_{21}'' X_M'' + L_{22}'' X_U'', \quad (56)$$

или, вводя силы (53) и (54), получим:

$$J_M'' = -L_{11}'' \frac{v\Delta P}{T} - L_{12}'' \frac{\Delta T}{T^2}, \quad (57)$$

$$J_U'' = -L_{21}'' \frac{v\Delta P}{T} - L_{22}'' \frac{\Delta T}{T^2}. \quad (58)$$

Проделаем с уравнениями (57) и (58) ту же операцию, как в § 9 с уравнениями (17) и (18). Для постоянной температуры $\Delta T = 0$ имеем:

$$J_U'' = \frac{L_{21}''}{L_{11}''} J_M'' = Q^* J_M'', \quad (59)$$

так как в соответствии с уравнениями (19), (20) и (48)

$$\frac{L_{21}''}{L_{11}''} = U^* - h = Q^*. \quad (60)$$

Уравнения (59) и (60) описывают термомеханический эффект не как поток энергии J_U (19), а как поток тепла J_U'' , связанный с потоком вещества J_M при определенной разности давлений и постоянной температуре.

В стационарном состоянии $J_M = 0$, и выражение (57) для термомолекулярного эффекта давления дает:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = - \frac{L_{12}''}{L_{11}''} \frac{1}{vT}. \quad (61)$$

Применяя соотношения Онзагера $L_{12}'' = L_{21}''$, придем к тому же результату, что и раньше (см. (23))

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = - \frac{Q^*}{vT}. \quad (62)$$

Новые потоки (48) были введены формально. Так же, как и в предыдущем параграфе, можно исследовать этот вопрос иначе. Предварительно заметим, что поток J_U'' (48) иногда называют потоком тепла. Это объясняется следующим обстоятельством. Первый закон термодинамики можно написать в такой форме:

$$dq = du + P dv. \quad (63)$$

Здесь dq — теплота, сообщенная единице массы, u , v — соответственно, удельная энергия и объем.

Это выражение первого закона может рассматриваться как общее уравнение в термодинамике необратимых процессов не только для открытых систем (у которых имеется обмен массой вещества и теплообмен с окружающей средой), но и для закрытых (т. е. таких, в которых имеется обмен теплотой, а обмен массой исключен), потому что оно включает только удельные количества. Выражение первого закона для произвольной массы вещества будет:

$$dQ = dU + P dV - h dM, \quad (64)$$

где

$$dQ = M dq, \quad dU = M du, \quad dV = M dv;$$

$h = \frac{H}{M}$ — удельная энтальпия.

Для системы, рассматриваемой в § 9, уравнение (64) может быть применено к обоим резервуарам, когда каждый из них характеризуется постоянным объемом:

$$dU^I = -dU^{II} = dQ^I + h^I dM^I = -(dQ^{II} + h^{II} dM^{II}). \quad (65)$$

(Хотя $dU^I = -dU^{II}$ и $dM^I = -dM^{II}$, тем не менее $dQ^I \neq -dQ^{II}$, ибо, как правило, $h^I \neq h^{II}$.) Если вместо dU^I подставить $dQ^I + h^I dM^I$ и отбросить значки ^I, то получим, как и в § 9:

$$\Delta \dot{U} = \Delta \dot{Q} + h \Delta \dot{M}, \quad (66)$$

которое в точности соответствует выражению (48), где $\Delta \dot{Q}$ обозначено через J_U'' (ср. (5) и (6)).

Теплота переноса Q^* (59) и (60) используется и в старой псевдотермостатической теории Вагнера и Истмена. Там она рассматривается как теплота, воспринятая резервуаром I при температуре T и отданная частью в резервуар II при температуре $T + \Delta T$, если в него из резервуара I переходит единица массы при неизменном давлении, и так, чтобы температуры в обоих резервуарах не менялись.

§ 12*. Приведение матриц феноменологических коэффициентов к диагональной форме

Так как матрицы коэффициентов L_{ik} являются симметричными, можно линейным преобразованием потоков и сил придать феноменологическому закону такую форму, в которой все перекрестные коэффициенты обращаются в нуль. Это обстоятельство доказывается в главе XI. Однако, интересно отметить, что в разбираемом здесь примере можно привести матрицы к диагональной форме следующим преобразованием:

$$J_U'' = J_U - U^* J_M, \quad (67)$$

$$J_M'' = J_M, \quad (68)$$

где

$$U^* = \frac{L_{21}}{L_{11}}, \quad \text{а} \quad L_{12} = L_{21}$$

Так же, как и в предыдущих параграфах, находим выражения сил

$$X_U'' = X_U, \quad (69)$$

$$X_M'' = X_M + U^* X_U. \quad (70)$$

Если подставить выражения потоков из первоначальной формы феноменологического закона (9) и (10) в выражения (67) и (68), а также исключить силы при помощи выражений (69) и (70), можно, воспользовавшись формулой $U^* = \frac{L_{21}}{L_{11}}$ и соотношением Онзагера $L_{12} = L_{21}$, получить другое выражение феноменологического закона в виде

$$J_M'' = L_{11}''' X_M'' + L_{12}''' X_U'', \quad (71)$$

$$J_U'' = L_{21}''' X_M'' + L_{22}''' X_U''. \quad (72)$$

Коэффициенты будут иметь значение

$$L_{11}''' = L_{11}, \quad (73)$$

$$L_{12}''' = L_{21}''' = 0, \quad (74)$$

$$L_{22}''' = L_{22} - \frac{L_{12} L_{21}}{L_{11}}, \quad (75)$$

так что перекрестные элементы исчезают. Поэтому при изотермическом состоянии выражение (72) обращается в нуль, и соответственно исчезает энергия переноса $\frac{L_{21}'''}{L_{11}'''}$.

§ 13*. Смещение нуля отсчета энергии

К численному значению энергии можно прибавить произвольную постоянную

$$U^{(z)} = U + C. \quad (76)$$

Поэтому, если $C = cM$, то

$$\left. \begin{aligned} u^{(z)} &= u + c, \\ h^{(z)} &= n + c, \\ \mu^{(z)} &= \mu + c. \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

Исходя из выражений (76) и (77), напишем для энергии переноса

$$J_U^{(z)} = J_U + cJ_M, \quad (78)$$

а для переноса массы получим:

$$J_M^{(z)} = J_M. \quad (79)$$

При этом силы представляются следующими выражениями:

$$X_U^{(z)} = X_U, \quad (80)$$

$$X_M^{(z)} = X_M - cX_U = -\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) - c\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = -\Delta\left(\frac{\mu^{(z)}}{T}\right) \quad (81)$$

Как видно, эти выражения в точности соответствуют первоначальным значениям сил (14). Такая же операция, которая выполнена в § 12 для определения новых значений коэффициентов, приводит к выражениям (71) и (72), но со значками z :

$$L_{11}^{(z)} = L_{11}, \quad (82)$$

$$L_{12}^{(z)} = L_{21}^{(z)} = L_{12} + cL_{11} = L_{21} + cL_{11}, \quad (83)$$

$$L_{22}^{(z)} = L_{22} + c(L_{12} + L_{21}) + c^2L_{11}. \quad (84)$$

Таким образом, устанавливается влияние смещения нуля отсчета энергии на феноменологические коэффициенты. Выражение энергии переноса при этом получает вид

$$U^{*(z)} \equiv \frac{L_{21}^{(z)}}{L_{11}^{(z)}} = \frac{L_{21}}{L_{11}} + c = U^* + c, \quad (85)$$

в то время как теплота переноса (20) остается без изменения, так как (77) и (85) дают:

$$Q^{*(z)} = U^{*(z)} - h^{(z)} = U^* - h = Q^*. \quad (86)$$

Следовательно, остаются без изменения и формулы (22) и (23).

В нижеследующей таблице приведены различные формы выражения потоков, соотношений для изотермического состояния и количеств переноса.

§	Поток	Изотермическое соотношение	Количество переноса
9	J_U	$J_U = U^* J_M$ (19)	U^* (19)
10	$J'_U = J_U - \mu J_M$ (33)	$J'_U = TS^* J_M$ (42)	$TS^* = U^* - \mu$ (43)
11	$J''_U = J_U - h J_M$ (48)	$J''_U = Q^* J_M$ (59)	$Q^* = U^* - h$ (60)
12	$J'''_U = J_U - U^* J_M$ (67)	$J'''_U = 0$	$U^* - U^* = 0$
13	$J^{(z)}_U = J_U + c J_M$ (78)	$J^{(z)}_U = U^{*(z)} J_M$	$U^{*(z)} = U^* + c$ (85)

§ 14*. Перенос тепла в газе Кнудсена

Для определения теплоты переноса в газе Кнудсена представим себе, что идеальный газ заключен в два резервуара, соединенных между собой отверстием, значительно меньшим длины свободного пробега молекул. Это значит, что каждая молекула, попавшая в отверстие, свободно проходит через него.

Пусть направление координатной оси x будет перпендикулярно к плоскости отверстия. Отметим полярный угол θ , отсчитываемый от оси x , и азимутальный угол φ . Молекулы, поступающие в единицу времени к плоскости сечения отверстия A со скоростью v , заключены в объеме

$$v_x A = v A \cos \theta. \quad (87)$$

Число молекул в единице объема, имеющих скорость в пределах $v, v + dv$ и движущихся в телесном угле $d\omega$, будет:

$$nfv^2 dv d\omega = nfv^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (88)$$

где $n = \frac{N}{V}$ — общее число молекул в единице объема,

f — функция Максвелла распределения скоростей молекул:

$$f = \left[\frac{m}{2\pi} \frac{1}{kT} \right]^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{1}{2} m v^2 \frac{1}{kT} \right]. \quad (89)$$

Тогда число молекул, проходящих через единицу сечения отверстия в единицу времени со скоростью в пределах v и $v + dv$, найдется из выражений (87) и (88):

$$z_v dv = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} v_x n f v^2 dv d\omega. \quad (90)$$

При этом интегрирование проводится по половине сферы. В результате интегрирования получаем:

$$z_v dv = \pi n f v^3 dv. \quad (91)$$

Теперь легко найти среднюю энергию молекул, проходящих через отверстие, используя формулы (91) и (89). Она будет равна:

$$\frac{\frac{1}{2} m v^2}{z_v} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 z_v dv}{\int_0^{\infty} z_v dv} = 2kT. \quad (92)$$

Тогда энергия переноса, отнесенная к единице массы, будет:

$$U^* = 2Nk \frac{T}{M} = 2 \frac{RT}{M}. \quad (93)$$

Здесь N — число Авогадро, M — молекулярный вес.

Следовательно, теперь формула (24) доказана. Из уравнения (60) имеем:

$$Q^* = U^* - h = \left(2 - \frac{5}{2} \right) \frac{RT}{M} = -\frac{1}{2} \frac{RT}{M}. \quad (94)$$

Следует учесть, что к U^* и h может быть прибавлена любая произвольная постоянная величина. Во всех случаях за нуль отсчета принимается состояние, соответствующее

ющее $T=0$. При этом Q^* имеет всегда одно и то же значение, как это было показано в § 13.

Если вместо газа Кнудсена будет обычный газ (т. е. отверстие имеет такое большое сечение, что газ движется струей), то U^* включает, кроме удельной энергии u , еще и работу Pv , так что

$$U^* = u + Pv = h \quad (95)$$

и

$$Q^* = U^* - h = 0. \quad (96)$$

Это доказывается соотношением (27). Формулы (95) и (96) справедливы не только для идеального газа, а вообще для всякого тела.

ГЛАВА IV
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
И ЯВЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИИ

§ 15. Введение

Эмпирические законы теплопроводности анизотропных кристаллов были одним из источников, из которых Онзагер вывел свою теорию. Значительно раньше, чем была создана теория микроскопической обратимости, было хорошо известно, что в анизотропном кристалле существует симметрия в матрице коэффициента теплопроводности. Она не могла быть объяснена с кристаллографической точки зрения. Если в уравнение

$$J_{\lambda} = \sum_{\mu} L_{\lambda\mu} X_{\mu} \quad (1)$$

подставить вместо J_{λ} ($\lambda = 1, 2, 3$) проекции теплового потока на три декартовы оси координат, а вместо X_{λ} ($\lambda = 1, 2, 3$)—проекции температурного градиента на те же оси, то получается:

$$L_{\lambda\mu} = L_{\mu\lambda}. \quad (2)$$

Это справедливо даже тогда, когда такая симметрия не является следствием симметричности кристалла. Большие усилия были приложены к тому, чтобы провести опыты с целью выявления каких-либо отклонений от выражения (2). Наиболее тщательными из них являются опыты Соре и Войта. При всех этих опытах соотношение (2) выполнялось совершенно точно.

Причина этого обстоятельства оставалась неясной и не могла быть объяснена ни одной макроскопической теорией, базирующейся на псевдотермостатике, до тех пор,

пока Онзагер в первой своей работе не обратился к свойству микроскопической обратимости. Это свойство приводит к соотношениям взаимности и показывает, что формула (2) является частным случаем этих соотношений взаимности.

Как установил Казимир, при применении соотношений взаимности к трехмерным потокам могут возникнуть некоторые трудности. Его рассуждения приведены в § 18.

Вначале рассмотрим самый простой случай теплового потока между двумя системами (§ 16) и одномерный поток в однородной системе (§ 17). Эти два случая дадут ясное представление о потоке энтропии и возникновении энтропии.

§ 16. Перенос тепла от одной системы к другой

Для вывода уравнения баланса энтропии (ср. § 3) Пригожин рассматривает два резервуара, находящихся в тепловом контакте. Оба резервуара не изолированы, поэтому, кроме обмена теплотой друг с другом, они обмениваются теплотой и с окружающей средой. Оба резервуара имеют непроницаемые стенки. Следовательно, каждый из них и вся система в целом являются закрытыми, т. е. перенос вещества отсутствует. Можно разбить внешнюю теплоту $d_e Q$, сообщаемую обоим резервуарам, на две части: $d_e Q^I$ — первому резервуару и $d_e Q^{II}$ — второму резервуару. Если резервуар I получает теплоту $d_i Q^I$ за счет переноса из резервуара II, то будем писать $d_i Q^{II} = -d_i Q^I$. Если температура резервуаров I и II, соответственно, $T + \Delta T$ и T , то можно представить изменение энтропии всей системы в следующем виде:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{d_e Q^I}{T + \Delta T} + \frac{d_e Q^{II}}{T} + \frac{d_i Q^I}{T + \Delta T} + \frac{d_i Q^{II}}{T} = \\ &= \left[\frac{d_e Q^I}{T + \Delta T} + \frac{d_e Q^{II}}{T} \right] - d_i Q^{II} \left[\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T} \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь dS разделено на две части, обозначенные $d_e S$ и $d_i S$, соответственно, для внешней и внутренней части,

как в § 3. Внутреннее изменение энтропии за единицу времени будет:

$$\frac{d_i S}{dt} = - \frac{d_i Q^{II}}{dt} \left[\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T} \right] = \frac{d_i Q^{II}}{dt} \frac{\Delta T}{T^2}. \quad (4)$$

В соответствии со вторым законом термодинамики эта часть всегда положительна. Что касается внешней энтропии, то она может быть и положительной и отрицательной в зависимости от того, будет ли система получать или отдавать тепло окружающей среде.

Совершенно ясно, что выражение (3) не есть просто изменение энтропии. Оно еще включает возникновение энтропии, характеризующее необратимые процессы, протекающие внутри системы. Можно написать выражение для

возникновения энтропии как произведение потока $J_u = \frac{d_i Q^{II}}{dt}$ и силы $X_u = \frac{\Delta T}{T^2}$. Положительное значение этого произ-

ведения подтверждается тем, что его члены имеют одинаковые знаки, так как теплота переходит от высокой температуры к низкой. Напишем феноменологический закон, связывая J и X в первом приближении линейным соотношением

$$J_u = L X_u = L \frac{\Delta T}{T^2}. \quad (5)$$

Это — хорошо известный закон Фурье, устанавливающий пропорциональность теплового потока разности температур.

Другая форма выражения возникновения энтропии получается, если подставить выражение (5) в уравнение (4)

$$\frac{d_i S}{dt} = L X_u^2 \geq 0. \quad (6)$$

Это выражение показывает, что L , а потому и коэффициент теплопроводности — существенно положительные величины.

§ 17. Одномерный тепловой поток

В качестве введения к следующим главам здесь еще раз повторяются рассуждения, приведенные в предыдущих параграфах, но касающиеся простой однородной системы. Пусть этой системой будет твердое тело, и

градиент температуры имеет одинаковое значение во всех точках. Предположим, что структура твердого тела такова, что тепловой поток имеет направление температурного градиента, и с математической точки зрения задача сводится к одномерной. Пренебрегая расширением твердого тела, напишем выражения первого и второго законов термодинамики

$$\rho \frac{du}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_u, \quad (7)$$

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt}. \quad (8)$$

Здесь u и s — соответственно, удельная энергия и энтропия, ρ — плотность, а \mathbf{J}_u — тепловой поток.

Так как здесь нет переноса массы, то тепловой поток и поток энергии представляют собой одно и то же (ср. VII (13), (15) и (32)). Для одномерной задачи дивергенция и дифференцирование по координате x — одно и то же. Сопоставляя уравнения (7) и (8), получим следующее выражение для энтропии:

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} &= -\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_u = \\ &= -\operatorname{div} \frac{\mathbf{J}_u}{T} - \mathbf{J}_u \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_s + \sigma(s). \end{aligned} \quad (9)$$

Это выражение имеет форму балансового уравнения. Оно подчеркивает тот факт, что изменение количества, т. е. энтропии, обусловлено отрицательной дивергенцией потока энтропии

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_u}{T}, \quad (10)$$

а для возникновения энтропии имеем:

$$\sigma(s) = -\mathbf{J}_u \frac{\operatorname{grad} T}{T^2}. \quad (11)$$

Это выражение аналогично выражению (4) предыдущего параграфа, но для конечной разности температур, так же, как выражение (9), соответствует выражению (3).

Имея для силы выражение $X_u = -\frac{\text{grad } T}{T^2}$, можно написать возникновение энтропии в виде

$$\sigma = J_u X_u = L X_u^2 \geq 0. \quad (12)$$

Если написать линейный феноменологический закон

$$J_u = L X_u = -L \frac{\text{grad } T}{T^2}, \quad (13)$$

то получим закон Фурье, который обычно пишут в форме

$$J_u = -\lambda \text{grad } T. \quad (14)$$

Здесь подставлено значение коэффициента теплопроводности $\lambda = \frac{L}{T^2}$, который в соответствии с (12) есть всегда положительная величина; так как теплота переходит от высокой температуры к низкой, то σ здесь положительно.

Особый интерес представляет стационарное состояние, когда энтропия остается постоянной. Ясно, что для такого случая первый член выражения (9) превращается в нуль. Одинаковое количество тепла поступает в систему с «горячей стороны» и уходит с «холодной стороны». Так как подача и отнятие тепла имеют место при разных температурах, то в соответствии с выражением (10) больше энтропии уходит, чем приходит. Недостаток энтропии компенсируется возникновением энтропии (11) внутри системы, как это и должно быть.

§ 18*. Трехмерный тепловой поток

Для теплового потока J_u с компонентами J_1, J_2, J_3 , возникающего благодаря температурному градиенту $X_u = -\text{grad } T$ с проекциями X_1, X_2, X_3 , в общем случае анизотропного тела нужно написать:

$$J_\lambda = \sum_{\mu} L_{\lambda\mu} X_\mu. \quad (15)$$

Казимир обратил внимание на то, что в случае трехмерного теплового потока проекции J_λ не являются производными по времени переменных параметров α_λ (I. 4). Следовательно, уравнения (15) не идентичны уравнениям

(I. 1) или (II. 18), как это необходимо для получения соотношений Онзагера, т. е. для того, чтобы заключить о симметричности матриц $L_{\lambda\mu}$. Больше того, \mathbf{J}_u нельзя определить до тех пор, пока дивергенция теплового потока не будет выражена макроскопически. Поэтому подставим в выражение \mathbf{J}_u произвольный член, после чего дивергенция исчезнет. Действительно, значение дивергенции \mathbf{J}_u не изменяется, если к $L_{\lambda\mu}$ прибавить величину $M_{\lambda\mu} = -M_{\mu\lambda}$, характеризующуюся тем, что сумма ее частных производных равна нулю, т. е.

$$\sum_{\lambda=1}^3 \frac{\partial M_{\lambda\mu}}{\partial x_\lambda} = 0.$$

Здесь x_1, x_2, x_3 — декартовы координаты. Это показывает также, что вообще $L_{\lambda\mu}$ не равно $L_{\mu\lambda}$. Поэтому нельзя считать, что достаточно одной достоверной теории, чтобы без каких-либо добавочных данных получить $L_{\lambda\mu} = L_{\mu\lambda}$. Вопрос заключается в том, какие ограничения для коэффициентов $L_{\lambda\mu}$ следуют из соотношений Онзагера для рассматриваемого случая.

Для того чтобы здесь были справедливы соотношения Онзагера, нужно найти действительно сопряженные потоки и силы. При этом следует исходить из соображений, относящихся к возникновению энтропии.

Предположим, что кристалл в состоянии термостатического равновесия имеет температуру T_0 . Если разделить этот кристалл на несколько частей, имеющих объемы V_j и температуры $T_j = T_0 + \Delta T_j$, то для изменения энтропии от ее значения при равновесии, пренебрегая изменением объема, можно написать:

$$\Delta S = \sum_j V_j \int_{T_0}^{T_j} \frac{C}{T} dT, \quad (16)$$

где C — удельная теплоемкость единицы объема. Суммирование распространяется на все части кристалла. Вынося $\frac{1}{T}$ и учитывая, что в малых интервалах темпера-

тур C почти постоянно, из (16) получаем:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{C}{T_0} \sum_j V_j \int_{T_0}^{T_j} dT - \frac{C}{T_0^2} \sum_j V_j \int_{T_0}^{T_j} (T - T_0) dT = \\ &= 0 - \frac{C}{2T_0^2} \sum_j V_j (\Delta T_j)^2 + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

Следовательно, формула для возникновения энтропии может быть написана в виде

$$\Delta \dot{S} = -\frac{C}{T_0^2} \sum_j V_j \Delta T_j \dot{\Delta T}_j. \quad (18)$$

В качестве сопряженных потоков и сил можно выбрать $\dot{\Delta T}_j$ и $-\left(\frac{C}{T_0^2}\right)V_j \Delta T_j$. Тогда поток есть производная по времени от переменных параметров состояния, как это и должно быть. При таких условиях феноменологический закон (I. 1) представляет собой линейное соотношение

$$\dot{\Delta T}_j = -\frac{C}{T_0^2} \sum_l K_{jl} \Delta T_l V_l, \quad (19)$$

а соотношения Онзагера (I. 2) имеют вид

$$K_{jl} = K_{lj}. \quad (20)$$

Переходя к бесконечно малым частичкам кристалла, получим вместо (19) и (20) следующие выражения:

$$\dot{\Delta T}(\mathbf{r}) = -\frac{C}{T_0^2} \int \int \int K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta T(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (21)$$

и

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = K(\mathbf{r}', \mathbf{r}), \quad (22)$$

где \mathbf{r} и \mathbf{r}' не являются векторами, а означают сокращенное обозначение $x_1, x_2, x_3, x'_1, x'_2, x'_3$, а $d\mathbf{r}' = dx'_1, dx'_2, dx'_3$.

В заключение выясним влияние неопределенности числа соотношений Онзагера (22) на коэффициент теплопроводности $L_{\lambda\mu}$ обычного закона Фурье для анизотропных кри-

СТАЛЛОВ:

$$\mathbf{J}_u = \mathbf{L} \mathbf{X}_u \quad \text{или} \quad J_\lambda = \sum_{\mu} L_{\lambda\mu} X_\mu, \quad (23)$$

$$\mathbf{X}_u = -\text{grad } T \quad \text{или} \quad X_\lambda = -\frac{\partial T}{\partial x_\lambda}. \quad (24)$$

Для того чтобы связать (21) и (23), напомним уравнение первого закона термодинамики

$$\Delta \dot{U} = C \Delta \dot{T} = -\text{div } \mathbf{J}_u.$$

Подставляя выражения (23) и (24) и заменяя $\text{grad } T$ его значением из соотношения

$$\text{grad } \Delta T = \text{grad } (T - T_0) = \text{grad } T, \quad (25)$$

получим:

$$C \Delta \dot{T}(\mathbf{r}) = \text{div} \{ \mathbf{L}(\mathbf{r}) \cdot \text{grad } \Delta T \}, \quad (26)$$

где тензор \mathbf{L} есть функция \mathbf{r} . Это уравнение можно легко привести к виду (21), используя трехмерную δ -функцию Хевисайда — Дирака

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(x_1 - x'_1) \delta(x_2 - x'_2) \delta(x_3 - x'_3). \quad (27)$$

Тогда выражение (26) может быть написано в виде

$$C \Delta \dot{T}(\mathbf{r}) = \iiint \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \text{div}' \{ \mathbf{L}(\mathbf{r}') \text{grad}' \Delta T(\mathbf{r}') \} d\mathbf{r}', \quad (28)$$

или, подставляя значение векторов, получим:

$$C \Delta \dot{T}(\mathbf{r}) = \iiint \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_{\lambda, \mu=1}^3 \frac{\partial}{\partial x'_\lambda} \times \\ \times \left\{ L_{\lambda\mu}(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial x'_\mu} \Delta T(\mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r}'. \quad (29)$$

В этом интеграле $\Delta T(\mathbf{r}')$ дифференцировано дважды. Частное интегрирование выражения в скобках дает:

$$C \Delta \dot{T}(\mathbf{r}) = - \iiint \sum_{\lambda, \mu} \left\{ \frac{\partial}{\partial x'_\lambda} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right\} \times \\ \times \left\{ L_{\lambda\mu}(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial x'_\mu} \Delta T(\mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r}', \quad (30)$$

при этом интегрируемая часть исчезает, а $\Delta T(\mathbf{r}')$ должно быть дифференцировано только один раз. Второе частное интегрирование $\Delta T(\mathbf{r}')$ приводит к следующему результату:

$$C \Delta \dot{T}(\mathbf{r}) = \iiint \left[\sum_{\lambda, \mu} \frac{\partial}{\partial x'_\mu} \left\{ L_{\lambda\mu}(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial x'_\lambda} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right\} \right] \Delta T(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (31)$$

где $\Delta T(\mathbf{r}')$ больше не дифференцируется. Это уравнение имеет требуемую форму (21), а соотношения Онзагера принимают вид

$$\sum_{\lambda, \mu} \frac{\partial}{\partial x'_\mu} \left\{ L_{\lambda\mu}(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial x'_\lambda} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right\} = \sum_{\lambda, \mu} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \left\{ L_{\lambda\mu}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_\lambda} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right\}, \quad (32)$$

потому что δ -функция является явной функцией его аргумента. Решение можно получить прямо из выражения (32), используя свойство δ -функции (см. примечание в конце параграфа). Однако, можно получить решение несколько проще, без использования δ -функции. Для этого умножим (32) на произвольную функцию $f(\mathbf{r}')$ и проинтегрируем по $d\mathbf{r}'$. Если подставить вместо первого члена (32) его значение из (31), (30) и (29), а потом значение δ -функции, которое использовалось в (28), подставить с обратным знаком в оба члена (32), то получим:

$$\sum_{\lambda, \mu} \frac{\partial}{\partial x_\lambda} \left(L_{\lambda\mu} \frac{\partial f}{\partial x_\mu} \right) = \sum_{\lambda, \mu} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \left(L_{\lambda\mu} \frac{\partial f}{\partial x_\lambda} \right). \quad (33)$$

Так как вторые производные $f(\mathbf{r})$ сокращаются, то из этого выражения получаем:

$$\sum_{\lambda, \mu} \frac{\partial f}{\partial x_\mu} \frac{\partial L_{\lambda\mu}}{\partial x_\lambda} = \sum_{\lambda, \mu} \frac{\partial f}{\partial x_\mu} \frac{\partial L_{\mu\lambda}}{\partial x_\lambda}. \quad (34)$$

Учитывая, что f произвольно, из выражения (34) можно сделать следующий вывод:

$$\sum_{\lambda} \frac{\partial L_{\lambda\mu}}{\partial x_\lambda} = \sum_{\lambda} \frac{\partial L_{\mu\lambda}}{\partial x_\lambda}. \quad (35)$$

Как было указано в начале параграфа, соотношения Онзагера приводят к этой формуле, а не прямо к симметричности матрицы $L_{\lambda\mu}$. Формула (35) показывает, что несимметричная часть матрицы $L_{\lambda\mu}$ не увеличивает дивергенции теплового потока и поэтому может не учитываться. Это также означает, что можно эту несимметричность принять равной нулю и просто писать:

$$L_{\lambda\mu} = L_{\mu\lambda}. \quad (36)$$

Это соотношение можно также получить из уравнения (35), если сделать обычно принимаемое допущение, что в вакууме $L_{\lambda\mu} = 0$, а также то, что этот коэффициент не зависит от состояния вещества.

Теперь возьмем плоскую поверхность кристалла и расположим координатные оси в этой плоскости. Тогда, очевидно, выражение (35) превратится в

$$\frac{\partial (L_{\lambda\mu} - L_{\mu\lambda})}{\partial z} = 0,$$

и для исследуемого случая получим:

$$L_{\lambda\mu} = L_{\mu\lambda} = 0.$$

Таким образом, мы опять приходим к экспериментально подтверждающемуся соотношению (36). Однако, уравнение Онзагера (35) еще не совсем достаточно для вывода соотношения (36).

Примечание. Соотношение (35) может быть также выведено из (32) применением δ -функции. Для того, чтобы установить зависимость $L_{\lambda\mu}$ от \mathbf{r}' в первом члене формулы (32), прибавляем какое-либо значение некоторой функции $g(y)$

$$g(y) \frac{\partial}{\partial y} \delta(y) = g(0) \frac{\partial}{\partial y} \delta(y) - \frac{\partial g}{\partial y}(0) \delta(y). \quad (37)$$

Тогда формула (32) примет вид

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda, \mu} \frac{\partial}{\partial x'_\mu} \left[L_{\lambda\mu}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x'_\lambda} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \left\{ \frac{\partial}{\partial x_\lambda} L_{\lambda\mu}(\mathbf{r}) \right\} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right] = \\ = \sum_{\lambda, \mu} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \left\{ L_{\lambda\mu}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_\lambda} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right\}. \quad (38) \end{aligned}$$

Так как вторые производные сокращаются, то получаем:

$$\sum_{\lambda, \mu} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_\lambda} L_{\lambda\mu}(\mathbf{r}) \right\} \frac{\partial}{\partial x_\mu} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \\ = \sum_{\lambda, \mu} \frac{\partial}{\partial x_\lambda} L_{\mu\lambda}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_\mu} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (39)$$

Это выражение непосредственно приводит к соотношению (35).

§ 19*. Теплопроводность во внешнем магнитном поле

Когда действует внешнее магнитное поле, соотношение (36) изменяется, и вместо него появляется (I.7) или (II.24):

$$L_{ik}(\mathbf{B}) = L_{ki}(-\mathbf{B}). \quad (40)$$

Обычно принято разбивать тензор L_{ik} на симметричную и несимметричную части L_{ik}^s и L_{ik}^a :

$$L_{ik} = \frac{1}{2} [L_{ik} + L_{ki}] + \frac{1}{2} [L_{ik} - L_{ki}] = L_{ik}^s + L_{ik}^a. \quad (41)$$

Тогда оказывается, что L_{ik}^s есть четная функция поля \mathbf{B} , а L_{ik}^a — нечетная функция поля \mathbf{B} :

$$L_{ik}^s(\mathbf{B}) = L_{ik}^s(-\mathbf{B}), \quad (42)$$

$$L_{ik}^a(\mathbf{B}) = -L_{ik}^a(-\mathbf{B}). \quad (43)$$

Соотношения (42) и (43) легко выводятся из (41), если подставить значения L_{ik}^s и L_{ik}^a . Несимметричный тензор может быть представлен как осевой вектор с компонентами

$$L_i^a = -L_{23}^a = L_{32}^a \text{ и т. д.} \quad (44)$$

Тогда выражение теплового потока представится в виде

$$J_i = \sum_{\mathbf{k}} L_{ik} X_k = \sum_{\mathbf{k}} L_{ik}^s X_k + [L^a \mathbf{X}_u]_i \quad (45)$$

или тот же поток в векторном выражении

$$\mathbf{J}_u = L^s \mathbf{X}_u + [L^a \mathbf{X}_u]. \quad (46)$$

Симметричный тензор L^s обычно называется «тензором теплопроводности», а осевой вектор L^a — вектором

Риги-Ледюка. Последний аналогичен вектору Холла в электропроводности.

Соотношение Онзагера (40) или его другие формы (42) и (43) являются интересным обобщением выражения (39), но они не получили экспериментального подтверждения.

§ 20*. Электропроводность

Для электропроводности в кристаллах тензор проводимости σ_{ik} определяется соотношением между компонентами напряженности электрического поля и компонентами силы электрического тока \mathbf{I} . Напряженность электрического поля $\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi$, где φ — электрический потенциал:

$$\mathbf{I} = g\mathbf{E} \quad \text{или} \quad I_i = \sum_k g_{ik} E_k. \quad (47)$$

Это можно также написать в виде

$$\mathbf{E} = r\mathbf{I} \quad \text{или} \quad E_i = \sum_k r_{ik} I_k, \quad (48)$$

где r — матрица удельного сопротивления, которая соответствует матрице g .

Выясним, приводят ли соотношения Онзагера к равенству тензоров проводимости и сопротивления, т. е. к следующим равенствам:

$$g_{ik} = g_{ki}, \quad (49)$$

$$r_{ik} = r_{ki}. \quad (50)$$

Казимир исследовал этот вопрос методом, отличным от того, который описан в § 4. Он рассмотрел электрическую цепь, состоящую из четырех проводников (рис. 1).

Предположим, что ток J_x входит с одной стороны и выходит с противоположной и также J_y входит и выходит с разных сторон. Если к этой цепи присоединить два конденсатора большой емкости, как это показано на рис. 1, то можно написать:

$$J_x = C\dot{\varphi}_x \quad \text{и} \quad J_y = C\dot{\varphi}_y. \quad (51)$$

Здесь φ_x и φ_y — разность потенциалов на зажимах цепи в направлении x и y . Это значит, что скорость возникно-

вения энтропии пропорциональна сумме

$$\dot{\varphi}_x \dot{\varphi}_x + \dot{\varphi}_y \dot{\varphi}_y, \quad (52)$$

и следовательно, можно рассматривать $\dot{\varphi}_x$ (или \dot{J}_x) и φ_x как сопряженные параметры, точно так же, как $\dot{\varphi}_y$ (или

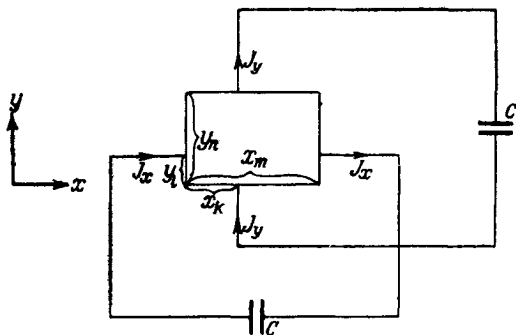


Рис. 1. Электрическая четырехпроводниковая цепь.

J_y) и φ_y . Тогда линейные феноменологические соотношения можно написать в виде

$$J_x = L_{xx}\dot{\varphi}_x + L_{xy}\dot{\varphi}_y, \quad (53)$$

$$J_y = L_{yx}\dot{\varphi}_x + L_{yy}\dot{\varphi}_y. \quad (54)$$

Для случая, когда отсутствует внешнее магнитное поле, эти соотношения примут вид

$$L_{xy} = L_{yx}. \quad (55)$$

Для последующего удобнее выражать разность потенциалов как функцию токов:

$$\varphi_x = R_{xx}J_x + R_{xy}J_y, \quad (56)$$

$$\varphi_y = R_{yx}J_x + R_{yy}J_y, \quad (57)$$

где матрица сопротивления R_{ik} является взаимной матрице L_{ik} , и соотношение Онзагера принимает вид

$$R_{xy} = R_{yx}. \quad (58)$$

Это соотношение еще не дает требуемой симметрии тензора (49) или (50), но мы к ней подойдем путем приложения (58) ко всем возможным случаям рассматриваемого явления. Для этого, прежде всего, найдем связь между выражениями (56) и (57), с одной стороны, и выражением (48), с другой:

$$\varphi_x = \int_0^{x_m} E dx = \int_0^{x_m} (r_{xx}I_x + r_{xy}I_y)_{y=y_1} dx, \quad (59)$$

$$J_y = \int_0^{x_m} I_y dx, \quad (60)$$

где x_m и y_n — длина и ширина рассматриваемого четырехугольника, сечение проводников которого одинаково. Из выражений (59) и (60) имеем:

$$\varphi_x = r_{xy}J_y = r_{xx} \int_0^{x_m} (I_x)_{y=y_1} dx. \quad (61)$$

В частном случае, когда $J_x = 0$, уравнения (56) и (61) дают:

$$R_{xy} = r_{xy} + r_{xx}J_y^{-1} \int_0^{x_m} (I_x)_{y=y_1}^{J_x=0} dx. \quad (62)$$

Напишем выражения для φ_y и R_{yx} в таком же виде, как выражения (61) и (62), и применим соотношения Онзагера, тогда получим:

$$r_{xy} + r_{xx}J_y^{-1} \int_0^{x_m} (I_x)_{y=y_1}^{J_x=0} dx = r_{yx} + r_{yy}J_x^{-1} \int_0^{x_m} (I_y)_{x=x_k}^{J_y=0} dy. \quad (63)$$

Можно применить это уравнение для различных конфигураций цепи, так как x_k и y_l (точки присоединения к цепи) произвольны. Выберем такую цепь, для которой

$$x_k = kx_1, \quad \text{где } k = 1, 2, \dots, m, \quad (64)$$

$$y_l = ly_1, \quad \text{где } l = 1, 2, \dots, n. \quad (65)$$

Тогда сумма всех mn уравнений, аналогичных (63), будет:

$$\begin{aligned} mnr_{xy} + r_{xx}J_y^{-1} \sum_{k,l} \int_0^{x_m} (I_x)_{y=y_l}^{J_x=0} = \\ = mnr_{yx} + r_{yy}J_x^{-1} \sum_{k,l} \int_0^{y_n} (I_y)_{x=x_k}^{J_y=0} dy. \end{aligned} \quad (66)$$

При суммировании по l левой части уравнения нужно учесть, что распределение тока не зависит от l , так как мы допустили, что $J_x=0$ и J_y входит и выходит в точках с координатой x_h , независимой от l . Переходя к пределу, получим:

$$\sum_{k=1}^n I_x \sim \int_0^{y_n} I_x dy = J_x. \quad (67)$$

Но это равно нулю, ибо $J_x=0$. Точно так же исчезает второй член правой части, и выражение (66) дает требуемый результат:

$$r_{xy} = r_{yx}. \quad (68)$$

В проведенных рассуждениях было принято, что тензор удельного сопротивления r_{ik} — один и тот же для всех проводников и что он равен нулю для вакуума. Это послужило причиной того, что соотношение (50) следует непосредственно из формулы

$$\sum_i \frac{\partial r_{ik}}{\partial x_i} = \sum_i \frac{\partial r_{ki}}{\partial x_i}, \quad (69)$$

а не из первого соотношения, и выражение (50) оказалось аналогичным выражению (35) § 18.

В заключение отметим, что метод, аналогичный тому, который применен в этом параграфе, может быть использован для подсчета теплопроводности. При этом можно взять выражение (36) вместо (35), так как было принято, что $L_{ik}=0$. И, наоборот, метод, примененный в § 18, может быть использован для электрической цепи, но здесь прибавляются новые трудности, так как дивергенция тока равна скорости изменения силы сопротивления, а

сам ток зависит от электрического поля, которое является вообще сложной функцией этой силы. Метод Казимира обходит эти трудности, и поэтому им предпочитают пользоваться при исследовании электропроводности.

§ 21*. Электропроводность во внешнем магнитном поле

Результаты применения соотношений Онзагера для системы, на которую действует внешнее магнитное поле \mathbf{B} , оказываются аналогичными тому, что было установлено в § 5:

$$r_{ik}(\mathbf{B}) = r_{ki}(-\mathbf{B}). \quad (70)$$

Это можно сформулировать так, что симметричная часть тензора удельного сопротивления

$$r_{ik}^s \equiv \frac{1}{2}(r_{ik} + r_{ki})$$

есть четная функция \mathbf{B} , а несимметричная его часть

$$r_{ik}^a \equiv \frac{1}{2}(r_{ik} - r_{ki})$$

— нечетная функция \mathbf{B} .

Если вместо тензора r_{ik}^a подставить вектор Халла \mathbf{r}^a , пользуясь соотношением

$$r_1^a = -r_{23}^a \quad \text{и т. д.},$$

то уравнение (48) может быть переписано в виде

$$\mathbf{E} = \mathbf{r}^s \mathbf{I} + [\mathbf{r}^a \mathbf{I}] \quad (71)$$

или

$$E_i = \sum_k r_{ik}^s I_k + [\mathbf{r}^a \mathbf{I}]_i. \quad (72)$$

Казимир и Герритсен экспериментально исследовали тензор сопротивления висмута. Этот материал удобен для проверки справедливости соотношения (70), потому что сама симметричность кристалла не приводит к (70). Они нашли, что компоненты симметричного тензора сопротивления были четными функциями напряженности поля, а компоненты вектора Халла были нечетными функциями. Таким образом, соотношение (70) было полностью подтверждено опытом.

§ 22. Явление релаксации

С макроскопической точки зрения явления релаксации в физической системе часто описываются как перенос энергии между двумя подсистемами, имеющими разность температур. Эти подсистемы заполняют одно и то же пространство, и поэтому в любой точке системы существуют две температуры, не равные друг другу, и вся система не находится в состоянии термостатического равновесия. Так, например, в феноменологической теории парамагнитной релаксации этими подсистемами являются спин-система и кристаллическая решетка. В теории акустической релаксации вся система разделяется на внутреннюю, или вибрирующую, систему и на внешнюю, или трансляционную, систему. В газовом разряднике подсистемами являются ионы и электроны. Во всех случаях подсистемы характеризуются различными температурами. Принимая объем постоянным, можно написать выражение для изменения энтропии в виде

$$dS = \frac{dU'}{T'} + \frac{dU''}{T''}, \quad (73)$$

где U' и U'' — энергия, T' и T'' — температуры подсистем. Если взять термически изолированную систему, то будем иметь:

$$dU = dU' + dU'' = 0, \quad (74)$$

а из выражения (73) находим возникновение энтропии:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dU'}{dt} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right) = \frac{dU'}{dt} \frac{T'' - T'}{T^2}. \quad (75)$$

Рассматривая

$$\frac{dU'}{dt} = - \frac{dU''}{dt}$$

как поток, видим, что сила пропорциональна разности температур подсистем $T'' - T'$. Возникновение энтропии, будучи положительной величиной, показывает, что поток направлен от высокой температуры к низкой. Феноменологическое соотношение представляет поток пропорциональным силе

$$\frac{dU'}{dt} = L \frac{T'' - T'}{T^2}, \quad (76)$$

В теориях явлений релаксации это обычно пишут в следующей форме:

$$\frac{dT'}{dt} = -T'. \quad (77)$$

Она получается из выражения (76), когда подставляют

$$dU' = C'dT',$$

где C' — удельная теплоемкость отдельно взятой подсистемы, а вместо коэффициента $\frac{C'T^2}{L}$ подставлено τ . Его называют временем релаксации. Уравнение (77) можно также написать в виде

$$\frac{d\Delta T'}{dt} = \frac{1}{\tau} (\Delta T'' - \Delta T'); \quad (78)$$

здесь Δ показывает отклонение от температуры равновесия.

С феноменологической точки зрения эффекты релаксации, как мы видели, являются простыми случаями потока энергии. Однако, существует большое отличие этого эффекта от тех, которые разбирались в §§ 17—21. В то время как там потоки и силы были векторами, как, например, тепловой поток и градиент температуры, здесь оба они являются величинами скалярными, как, например, скаляр переноса энергии и скаляр разности температур. Эта разница между теплопроводностью и эффектом релаксации приводит к необходимости их отдельного рассмотрения. Скалярность эффекта релаксации приводит также к тому, что соотношения Онзагера при наличии внешнего магнитного поля **B**

$$L(\mathbf{B}) = L(-\mathbf{B}) \quad (79)$$

выполняются по причине симметричности α , следовательно, не дают новых результатов в разбираемом здесь простом случае. Однако, когда несколько эффектов релаксации проходят одновременно или когда они сопровождаются другими эффектами, соотношения Онзагера, конечно, соблюдаются и могут быть использованы для исследования таких явлений.

ГЛАВА V

НЕПРЕРЫВНЫЕ СИСТЕМЫ БЕЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 23. Введение

В этой и последующих главах снова, как в главе III, рассматриваются системы, заключенные в двух резервуарах, соединенных мембраной или капилляром. Однако, в главе III рассматривалась однородная система, а система, рассматриваемая здесь, представляет собой смесь n компонентов, между которыми химические реакции исключены. Системы, между компонентами которых происходят химические реакции, рассматриваются в следующей главе.

Примем, что вся система представляет собой закрытую систему, т. е. обмена веществом с окружающей средой нет, а имеется только обмен теплотой и работой. Подсистемы I и II, заключенные в разных резервуарах, являются, однако, открытыми, так как вещество может переходить из одного резервуара в другой.

Всю систему мы называем непрерывной, так как не будем считать, что физические свойства являются непрерывными функциями координат пространства, как в непрерывных системах, которые будут рассматриваться в главе VII. Здесь будем считать, что в каждом из резервуаров везде все свойства одинаковы. При этом допускается различие в свойствах подсистем, заключенных в разных резервуарах. Изменение значений параметров происходит почти непрерывно в мембране или в капилляре. Таким образом, может быть разница температур ΔT между резервуарами II и I, разница концентраций Δc_k компонента k и разница давлений ΔP . Даже в случае механического

равновесия и при отсутствии внешних сил может быть разница давлений, обусловленная влиянием мембраны или капилляра. Простые физические явления, разбираемые в настоящей главе, могут служить хорошими иллюстрациями теории стационарного состояния. По этой причине в данной главе применяются оба метода, которые используются в настоящей монографии для описания стационарного состояния. Первый метод, которым мы пользовались в главе III, описывается в § 27 и также применяется в главах VII—IX. Второй метод показан в § 28. Он также используется в главе VI. Это — общая теория стационарных состояний различного порядка. Здесь показывается, что частные случаи стационарного состояния первого порядка могут рассматриваться первым методом. В главе X даются более общие особенности этих двух методов исследования стационарных состояний, и связь между ними изучается более детально, чем в этой главе, где придается особое значение их приложению к конкретным случаям.

§ 24. Основные уравнения

Для того чтобы составить уравнение баланса энтропии, нужно пользоваться законом сохранения массы и энергии, а также уравнением второго закона термодинамики. Для открытых систем это делается методом Пригожина. Здесь мы представляем закон сохранения энергии в несколько необычной форме.

а. Закон сохранения массы. Так как химических реакций между компонентами системы $k=1, 2, \dots, n$ нет, и вся система является закрытой, то постоянство массы может быть написано в виде

$$dM_k^I + dM_k^{II} = 0 \quad (k=1, 2, \dots, n). \quad (1)$$

Здесь I и II указывают на подсистемы, заключенные в разных резервуарах.

б. Закон сохранения энергии. Изменение энергии dU^I может быть расчленено на внешнюю часть $d_e U^I$, которой резервуар I обменивается с окружающей средой, и $d_i U^I$ — энергией, которой он обменивается с резервуаром II. То же самое относится и к изменению энергии

резервуара II. Поэтому можно написать:

$$dU^I = d_e U^I + d_i U^I, \quad dU^{II} = d_e U^{II} + d_i U^{II} \quad (2)$$

Закон сохранения энергии напишем в форме

$$d_i U^I + d_i U^{II} = 0. \quad (3)$$

Для дальнейшего такая форма уравнения закона сохранения энергии наиболее удобна. После будут даны некоторые замечания по поводу других форм уравнения закона сохранения энергии. Для закрытых, так же как и для открытых, систем можно использовать уравнение этого закона и в форме, которая включает только удельные количества

$$dq = du + P dv. \quad (4)$$

Здесь dq — теплота, воспринятая единицей массы, u и v — соответственно, удельная энергия и объем. Подставляя соответствующие количества для всей массы M , т. е. все воспринятое тепло $dQ = M dq$, всю энергию $U = Mu$ и весь объем $V = Mv$, получим вместо уравнения (4):

$$dQ = dU + P dV - h dM, \quad (5)$$

где $h = \frac{H}{M} = u + Pv$ — удельная энтальпия.

Можно отнести закон сохранения энергии по отдельности к каждому резервуару, рассматривая их как отдельные открытые системы, и для всей системы в целом, считая ее закрытой,

$$dQ^I = dU^I + P^I dV^I - h^I dM^I, \quad (6)$$

$$dQ^{II} = dU^{II} + P^{II} dV^{II} - h^{II} dM^{II}, \quad (7)$$

$$dQ = dU + P^I dV^I + P^{II} dV^{II}, \quad (8)$$

где общая энергия всей системы

$$U = U^I + U^{II}. \quad (9)$$

Так же, как была разделена энергия U , можно разделить и теплоту, полученную резервуарами. Тогда будем иметь:

$$dQ^I = d_e Q^I + d_i Q^I, \quad dQ^{II} = d_e Q^{II} + d_i Q^{II}. \quad (10)$$

Теплота и энергия, полученные всей системой, представляются в виде

$$dQ = d_e Q^I + d_e Q^{II}, \quad (11)$$

$$dU = d_e U^I + d_e U^{II}. \quad (12)$$

Из соотношений (2) и (6) — (12) можно сделать много важных выводов. Прежде всего, из (8), (11) и (12) имеем:

$$d_e Q^I + d_e Q^{II} = d_e U^I + P^I dV^I + d_e U^{II} + P^{II} dV^{II}. \quad (13)$$

Учитывая, что объемы резервуаров I и II независимы, из уравнения (13) найдем:

$$d_e Q^I = d_e U^I + P^I dV^I, \quad (14)$$

и точно так же для резервуара II. Второй вывод получим из выражения (6) подстановкой в него выражения (14):

$$d_i Q = d_i U^I - h^I dM^I. \quad (15)$$

Затем, подстановка выражений (2) и (12) в выражение (9) показывает, что уравнения (3) и (9), выражающие закон сохранения энергии, эквивалентны. Другая формула может быть получена подстановкой (15) в (3). Это — уравнение Пригожина:

$$(d_i Q^I + h^I dM^I) + (d_i Q^{II} + h^{II} dM^{II}) = 0. \quad (16)$$

Наконец, формула (15) или (16) показывает наличие неравенства

$$d_i Q^I + d_i Q^{II} \neq 0, \quad (17)$$

и поэтому

$$dQ^I + dQ^{II} \neq dQ. \quad (18)$$

Последний вывод можно сделать, сопоставляя формулы (10), (11) и (17).

в. Второй закон термодинамики. Чтобы получить уравнение второго закона термодинамики, справедливое как для закрытых, так и для открытых систем, воспользуемся уравнением Гиббса

$$T ds = du + P dv - \sum_{k=1}^n \mu_k dc_k, \quad (19)$$

включающим температуру T , давление P , удельную энтропию, энергию и объем s , u и v , химический потенциал (парциальную удельную функцию Гиббса) μ_k и концентрацию c_k компонентов смеси ($k=1, 2, \dots, n$).

Для всей массы системы эти параметры будут иметь значения: энтропия $S = Ms$, энергия $U = Mu$, объем $V = Mv$, масса $M_k = Mc_k$.

Тогда уравнение (19) можно переписать в виде

$$T dS = dU + P dV - \sum_{k=1}^n \mu_k dM_k. \quad (20)$$

Если отнести это выражение к резервуару I, то будем иметь:

$$T^I dS^I = dU^I + P^I dV^I - \sum_{k=1}^n \mu_k^I dM_k^I \quad (21)$$

и точно так же к резервуару II.

Для изменения энтропии всей системы имеем:

$$dS = dS^I + dS^{II} = \frac{d_e U^I + P^I dV^I}{T^I} + \frac{d_e U^{II} + P^{II} dV^{II}}{T^{II}} + \frac{d_i U^I}{T^I} + \frac{d_i U^{II}}{T^{II}} - \sum_{k=1}^n \mu_k^I \frac{dM_k^I}{T^I} - \sum_{k=1}^n \mu_k^{II} \frac{dM_k^{II}}{T^{II}}. \quad (22)$$

Здесь использовано расчленение, представленное формулой (2).

§ 25. Баланс энтропии и феноменологические уравнения

В предыдущем параграфе были получены основные уравнения (1), (3) и (22). Уравнение баланса энтропии получается подстановкой уравнений (1) и (3) в уравнение (22):

$$dS = \frac{d_e U^I + P^I dV^I}{T^I} + \frac{d_e U^{II} + P^{II} dV^{II}}{T^{II}} + \frac{\Delta T}{T^2} d_i U^I + \sum_{k=1}^n \Delta \frac{\mu_k}{T} dM_k^I, \quad (23)$$

где Δ представляет собой разницу между соответствующим значением параметра, характеризующего состояние подсистемы в резервуаре II, и значением этого параметра в подсистеме резервуара I. Это выражение изменения энтропии может быть расчленено на две части. Одна часть дает энтропию, полученную из окружающей среды:

$$d_e S = \frac{d_e U^I + P^I dV^I}{T^I} + \frac{d_e U^{II} + P^{II} dV^{II}}{T^{II}} = \frac{d_e Q^I}{T^I} + \frac{d_e Q^{II}}{T^{II}}, \quad (24)$$

в соответствии с формулой (14). Другая часть дает повышение энтропии, являющееся результатом необратимых процессов, протекающих внутри самой системы:

$$d_i S = \frac{\Delta T}{T^2} d_i U^I + \sum_{k=1}^n \Delta \frac{\mu_k}{T} dM_k^I. \quad (25)$$

Теперь напишем выражение возникновения энтропии в единицу времени

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} = J_u X_u + \sum_{k=1}^n J_k X_k. \quad (26)$$

Поток энергии J_u и поток вещества J_k определяются по формулам

$$J_u = -\frac{d_i U^I}{dt} = \frac{d_i U^{II}}{dt}, \quad (27)$$

$$J_k = -\frac{dM_k^I}{dt} = \frac{dM_k^{II}}{dt}, \quad (28)$$

а соответствующие им силы находятся из выражений

$$X_u = \Delta \frac{1}{T} = -\frac{\Delta T}{T^2}, \quad (29)$$

$$X_k = -\Delta \frac{\mu_k}{T} = -\frac{\Delta \mu_k}{T} + \frac{\mu_k \Delta T}{T^2}. \quad (30)$$

Возникновение энтропии представлено в формуле (26) как сумма произведений потоков и сил. Феноменологи-

ческие законы дают линейную зависимость между этими потоками и силами

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k + L_{iu} X_u, \quad (31)$$

$$J_u = \sum_{k=1}^n L_{uk} X_k + L_{uu} X_u. \quad (32)$$

При этом оказываются справедливыми соотношения Онзагера

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad L_{ku} = L_{uk}. \quad (33)$$

Подстановка выражений (31) и (32) в уравнение (26) дает:

$$\sigma = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k + \sum_k (L_{ku} + L_{uk}) X_k X_u + L_{uu} X_u^2. \quad (34)$$

Это значит, что возникновение энтропии есть квадратичная функция $n+1$ независимых сил X_k ($k=1, 2, \dots, n$) и X_u .

§ 26. Энергия переноса

Введем величину U_k^* , определяемую выражением

$$L_{iu} = \sum_{k=1}^n L_{ik} U_k^* \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (35)$$

Тогда формулу (31) можно переписать в виде

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} (X_k + U_k^* X_u) \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (36)$$

Из этой формулы, используя (32), можно получить:

$$\begin{aligned} J_u - \sum_i U_i^* J_i &= \\ &= \sum_k (L_{uk} - \sum_i L_{ik} U_i^*) X_k + (L_{uu} - \sum_{i,k} L_{ik} U_i^* U_k^*) X_u. \end{aligned} \quad (37)$$

Если подставить соотношения Онзагера (33) в уравнение (35), то первый член правой части выражения (37)

исчезает, и оно получает вид

$$J_u = \sum_{i=1}^n U_i^* J_i + (L_{uu} - \sum_{i,k=1}^n L_{ik} U_i^* U_k^*) X_u. \quad (38)$$

Это дает физическую интерпретацию величины U_i^* как энергии переноса единичным потоком $J_i = 1$ компонента i при постоянной температуре ($\Delta T = 0$ или $X_u = 0$). Поэтому величина U_i^* носит название «энергии переноса». Мы подчеркиваем тот факт, что это физическое толкование получилось в результате применения соотношений Онзагера. Выражения (36) могут быть представлены через силы (29) и (30) в форме

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \left\{ -\frac{\Delta \mu_k}{T} - \frac{U_k^* - \mu_k}{T^2} \Delta T \right\}, \quad (39)$$

а функция $\Delta \mu_k$ может быть выражена через ΔP , Δc_i и ΔT в виде следующего термодинамического соотношения:

$$\Delta \mu_k = v_k \Delta P + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_i} \Delta c_i - s_k \Delta T, \quad (40)$$

где c_1, c_2, \dots, c_{n-1} — так называемые концентрации (ср. (44)). Тогда формулу (39) можно представить в виде

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \left\{ -v_k \frac{\Delta P}{T} - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_i} \frac{\Delta c_i}{T} - \frac{U_k^* - h_k}{T^2} \Delta T \right\}. \quad (41)$$

Здесь $h_k = \mu_k + T s_k$ — парциальная удельная энтальпия компонента k .

§ 27. Стационарное состояние.

Эффект термомолекулярного давления и термоэффузионный эффект

В этом параграфе, как и в главах III, VII, VIII и IX, исследуются такие состояния системы, в которых отсутствуют потоки вещества, но может быть поток энергии. При таких условиях из выражения (36) для непрерывной системы получаем:

$$X_k + U_k^* X_u = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (42)$$

и, соответственно, из выражения (41) имеем:

$$v_k \Delta P + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_i} \Delta c_i + (U_k^* - h_k) \frac{\Delta T}{T} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (43)$$

(ср. с гл. VII, где рассматривается другой случай).

Из этих уравнений можно определить разность давлений ΔP и разность концентраций Δc_i ($i = 1, 2, \dots, n$), как функцию ΔT . Соотношение

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1 \quad \text{или} \quad \sum_{i=1}^n \Delta c_i = 0 \quad (44)$$

даст разность концентраций Δc_n .

В главе III было показано, как применяется описанная теория к однокомпонентной системе. Здесь выведем формулы для смеси двух не реагирующих друг с другом компонентов. Для этого подставим в феноменологические уравнения (31) и (32) значения сил из выражений (29) и (30). Тогда эти уравнения примут вид

$$J_1 = -L_{11} \Delta \frac{\mu_1}{T} - L_{12} \Delta \frac{\mu_2}{T} - L_{1u} \frac{\Delta T}{T^2}, \quad (45)$$

$$J_2 = -L_{21} \Delta \frac{\mu_1}{T} - L_{22} \Delta \frac{\mu_2}{T} - L_{2u} \frac{\Delta T}{T^2}, \quad (46)$$

$$J_u = -L_{u1} \Delta \frac{\mu_1}{T} - L_{u2} \Delta \frac{\mu_2}{T} - L_{uu} \frac{\Delta T}{T^2}. \quad (47)$$

В стационарном состоянии $J_i = 0$ ($i = 1, 2$). Из выражений (42), (29) и (30) получаем:

$$\Delta \mu_1 + (U_1^* - \mu_1) \frac{\Delta T}{T} = 0, \quad (48)$$

$$\Delta \mu_2 + (U_2^* - \mu_2) \frac{\Delta T}{T} = 0. \quad (49)$$

II, соответственно, из выражения (43) получаем:

$$v_1 \Delta P + \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \Delta c_1 + (U_1^* - h_1) \frac{\Delta T}{T} = 0, \quad (50)$$

$$v_2 \Delta P + \frac{\partial \mu_2}{\partial c_1} \Delta c_1 + (U_2^* - h_2) \frac{\Delta T}{T} = 0. \quad (51)$$

Из формулы (35) можно получить выражение для переноса энергии. Для рассматриваемой бинарной смеси имеем:

$$U_1^* = \frac{L_{1u}L_{22} - L_{2u}L_{12}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}, \quad (52)$$

$$U_2^* = \frac{L_{2u}L_{11} - L_{1u}L_{21}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}. \quad (53)$$

Из уравнения Гиббса — Дюгема получаем: 30

$$c_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T, P} + c_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_1} \right)_{T, P} = 0. \quad (54)$$

Формулы (50) и (51) приводят к выражению для термомолекулярного эффекта

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = - \frac{\sum_{k=1}^2 c_k (U_k^* - h_k)}{vT}. \quad (55)$$

Для эффекта разделения, который называется термоэффузией, имеем:

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta T} = c_2 \frac{v_1 (U_2^* - h_2) - c_2 (U_1^* - h_1)}{\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} vT}; \quad (56)$$

здесь $v = c_1 v_1 + c_2 v_2$ — удельный объем смеси.

Как видно, оба эффекта выражены через энергию переноса U_k^* . Аналогичные выражения будут получены в следующих параграфах.

Для смеси двух идеальных газов с мембраной или капилляром, отделяющим два резервуара, в которых заключена смесь, имеем:

$$U_k^* = \frac{2RT}{M_k}, \quad h_k = \frac{5}{2} \frac{RT}{M_k} \quad \text{и} \quad v_k = \frac{RT}{M_k P}, \quad (57)$$

где R — газовая постоянная, а M_k — молекулярный вес компонента k . Тогда формулы (55) и (56) дают:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{P}{2T} \quad \text{или} \quad P \sim \sqrt{T}, \quad (58)$$

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta T} = 0. \quad (59)$$

Однако, для широкого отверстия $U_h^* = h_h$ (см. гл. III), и оба эффекта (55) и (56) не имеют места.

Рассмотрим газовую смесь двух компонентов, причем компонент 2 не может проходить из одного резервуара в другой. Тогда поток (46) исчезает, и стационарное состояние описывается выражением $J_1 = 0$ или одним выражением (50). В это одно выражение включены оба эффекта. Представим себе, что оба резервуара, в которых заключена смесь, отделены друг от друга подвижной мембраной. Тогда давление в обоих резервуарах будет одинаковым $\Delta P = 0$ и выражение (50) даст разность температур ΔT , соответствующую распределению компонентов Δc_1 . Этот эффект называется термоосмосом, а разность ΔT — осмотической температурой.

Теперь представим себе, что мембрана зафиксирована, но считаем, что компонент 2 через нее пройти не может. Делаем так, чтобы было $\Delta T = 0$. Тогда выражение (50) даст разность осмотического давления, соответствующую разности концентрации Δc_1 . Этот эффект является обычным обратимым явлением, поэтому возникновение энтропии σ равно нулю. Следовательно, выражение, описывающее это явление, не будет включать энергию переноса U_1^* , типичную для необратимого явления.

В заключение этого параграфа установим разницу между термоэффузией и термодиффузией, которая описывается в главе VII. Оба эффекта представляют собой разделение смеси на компоненты, возникающие от разности температур. Но наличие пористой мембраны в первом эффекте исключает конвекционные токи, которые могут быть в термодиффузии. С математической точки зрения это соответствует случаю бинарной смеси с независимыми потоками J_1 и J_2 для эффекта термоэффузии, а условие $J_1 + J_2 = 0$ соответствует потоку вещества в случае термодиффузионного эффекта.

§ 28. Стационарное состояние первого и второго порядка. Тепломеханический эффект

В этом параграфе анализируется стационарное состояние с более общей точки зрения, чем это было в предыдущих параграфах. Можно было применить этот метод во

всей главе, но мы предпочли, как это указано во вступлении к § 23, дать примеры применения обоих методов исследования стационарного состояния. Пример, разбираемый в этом параграфе, может служить введением к главе VI, а также к общим рассуждениям, приведенным в главе X.

Исходным для общей теории стационарного состояния является выражение возникновения энтропии σ . В общем виде это выражение представляет собой квадратичную функцию некоторых параметров, как это представлено в формуле (34), которая дает σ как функцию сил X_k и X_u . Некоторые из этих параметров могут оставаться постоянными. Функция σ течением времени будет приближаться к минимуму, когда частные производные σ по переменным параметрам исчезают. Такое состояние минимального возникновения энтропии называется стационарным состоянием первого, второго и т. д. порядка в соответствии с тем, сколько параметров остаются постоянными. Более подробно об этом будет сказано в главе X.

Таким образом, нужно отметить, что стационарное состояние, рассмотренное в предыдущих параграфах этой главы, является стационарным состоянием первого порядка. Определим значение параметра X_u (29), т. е. разность температур между резервуарами. Условие минимального возникновения энтропии можно написать в виде

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (60)$$

Сопоставляя это с выражением (34), будем иметь:

$$\sum_{k=1}^n (L_{ik} + L_{ki}) X_k + (L_{iu} + L_{ui}) X_u = 0 \quad (61)$$

$$(i = 1, 2, \dots, n).$$

Если теперь применить соотношения Онзагера, то получим:

$$2 \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k + L_{iu} X_u = 0. \quad (62)$$

В соответствии с выражением (31) это может быть, когда

$$J_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Как видно, использование соотношений Онзагера позволило доказать, что рассмотренное в § 27 состояние представляет собой стационарное состояние первого порядка. Это доказательство принадлежит Пригожину.

В качестве примера стационарного состояния второго порядка разберем случай, когда разность давлений ΔP постоянна, а разность температур ΔT равна нулю. Пусть анализируемая система также представляет собой бинарную смесь. Тогда σ может рассматриваться как квадратичная функция независимых параметров ΔP , ΔT и Δc_1 . Для стационарного состояния, при котором ΔP и ΔT постоянны ($= 0$), имеем:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Delta c_1} = 0. \quad (63)$$

Подставим сюда значение σ из (34), но выраженное через ΔP , ΔT и Δc_1 с помощью формул (29), (30) и (40). Тогда выражение (63) получит вид

$$2L_{11}c_2\Delta\mu_1 + (L_{12} + L_{21})(c_2\Delta\mu_2 - c_1\Delta\mu_1) - 2L_{22}c_1\Delta\mu_2 = 0. \quad (64)$$

Из этого выражения получаем:

$$\frac{\Delta\mu_1}{\Delta\mu_2} = \frac{2L_{22}c_1 - (L_{12} + L_{21})c_2}{2L_{11}c_2 - (L_{12} + L_{21})c_1}. \quad (65)$$

Для состояния, при котором $\Delta T = 0$, феноменологические уравнения (45), (46) и (47) принимают вид

$$J_1 = -L_{11} \frac{\Delta\mu_1}{T} - L_{12} \frac{\Delta\mu_2}{T}, \quad (66)$$

$$J_2 = -L_{21} \frac{\Delta\mu_1}{T} - L_{22} \frac{\Delta\mu_2}{T}, \quad (67)$$

$$J_u = -L_{u1} \frac{\Delta\mu_1}{T} - L_{u2} \frac{\Delta\mu_2}{T}. \quad (68)$$

Теперь можно определить энергию переноса U^* как энергию, перенесенную единицей массы смеси в стационарном состоянии второго порядка при постоянном ΔP и $\Delta T = 0$, по формуле

$$J_u = U^* (J_1 + J_2). \quad (69)$$

После подстановки значений потоков из (68), (66) и (67), а также использования отношения (65) получаем:

$$U^* = \{c_1 [2L_{u1} L_{22} - L_{u2} (L_{12} + L_{21})] + c_2 [2L_{u2} L_{11} - L_{u1} (L_{12} + L_{21})]\} : \{2L_{11} L_{22} - (L_{12} + L_{21}) (L_{12} c_1 + L_{21} c_2) + (L_{12} - L_{21}) (L_{11} c_2 - L_{22} c_1)\}^{-1}. \quad (70)$$

Из уравнения (68) можно было бы также определить U_1^* и U_2^* для случая, когда $X_u = 0$ ($\Delta T = 0$), но, используя соотношения Онзагера, получаем результаты, которые дают формулы (52) и (53). Из выражений (70), (52) и (53) видно, что если применить соотношения Онзагера, то получается:

$$U^* = c_1 U_1^* + c_2 U_2^*. \quad (71)$$

Это выражение энергии переноса U^* , найденное для стационарного состояния второго порядка, характеризуется важным свойством аддитивности с другими энергиями переноса U_h^* . Из формулы (55) можно написать:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = - \frac{(U^* - h)}{vT}, \quad (72)$$

где $h = c_1 h_1 + c_2 h_2$ — средняя удельная энтальпия смеси. Эта формула связывает в более явной форме, чем формула (55), термомолекулярный эффект $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ с переносимой энергией U^* , которая определяется как энергия переноса, при постоянном ΔP и при $\Delta T = 0$. Отношение (72) можно назвать тепломеханическим эффектом. В следующих параграфах будет показано, что $U^* - h$ есть тепло, перенесенное единицей массы смеси, когда ΔP постоянно, а $\Delta T = 0$.

§ 29*. Линейные преобразования потоков и сил

Возникновение энтропии σ может быть написано в виде различных сумм произведений потоков и сил. Здесь будут приведены четыре способа, выведенных из теории, базирующейся на выборе одного из выражений (27)—(30). Имеются и другие способы такого подсчета, но они менее удобны для случаев, рассматриваемых в этой главе (см. гл. III—VII).

Напишем выражения потоков (27) и (28)

$$J'_u = J_u - \sum_{k=1}^n \mu_k J_k, \quad (73)$$

$$J'_k = J_k. \quad (74)$$

Чтобы получить ту же величину σ , что и (26), следует в качестве сил взять:

$$X'_u = X_u, \quad (75)$$

$$X'_k = X_k + \mu_k X_u. \quad (76)$$

Тогда феноменологические соотношения примут вид

$$J_i = \sum_{k=1}^n L'_{ik} X'_k + L_{iu} X_u, \quad (77)$$

$$J'_u = \sum_{k=1}^n L_{uk} X'_k + L_{uu} X_u. \quad (78)$$

Таким же путем, как это было сделано с формулами (35) — (38), можно найти количества переноса TS_k^* в следующем виде:

$$L'_{iu} = \sum_{k=1}^n L'_{ik} TS_k^*, \quad (79)$$

и для постоянной температуры ($X_u = 0$)

$$J'_u = \sum_{k=1}^n TS_k^* J_k. \quad (80)$$

Чтобы получить связь между количествами переноса TS_k^* и U_k^* , сравниваем формулы (80) и (38) для $X_u = 0$ с формулой (73). При этом имеем:

$$TS_k^* = U_k^* - \mu_k. \quad (81)$$

Здесь обязательно должен быть поставлен знак *, так как можно показать, что количество S_k^* есть энтропия, перенесенная единицей массы в стационарном состоянии второго порядка при постоянном ΔP и ΔT , равном нулю. С этой целью разобьем энергию на внешнюю ее часть (14) (обмен с окружающей средой) и внутреннюю часть (15)

(обмен с резервуаром II). Такое же разделение можно сделать и с энтропией. Раньше уже было использовано уравнение (24) для внешней части

$$T^I d_e S^I = d_e U^I + P^I dV^I. \quad (82)$$

Вычитание этого выражения из выражения (21) дает внутреннюю часть

$$T^I d_i S^I = d_i U^I - \sum_{k=1}^n \mu_k^I dM_k^I. \quad (83)$$

Если взять поток энтропии из одного резервуара в другой

$$J_s = - \frac{d_i S^I}{dt} \quad (84)$$

и использовать выражения (27) и (28), то формула (83) примет вид

$$TJ_s = J_u - \sum_{k=1}^n \mu_k J_k, \quad (85)$$

где знак I у μ_k опущен. Из этого выражения и выражений (70) и (80) получаем:

$$J'_u = TJ_s = \sum_{k=1}^n TS_k^* J_k. \quad (86)$$

Таким образом, мы доказали, что S_k^* есть действительно «энтропия переноса», как это утверждалось выше.

Здесь были выведены три важные формулы. Они связывают теплоту и энтропию.

Из выражений (5) и (20) имеем:

$$T dS = dQ + \sum_{k=1}^n (h - \mu_k) dM_k. \quad (87)$$

Для внешней части тепла, переданного резервуару I, из формул (14) и (82) имеем:

$$T^I d_e S^I = d_e Q^I, \quad (88)$$

а для внутренней части формулы (15) и (83) дают:

$$T^I d_i S^I = d_i Q^I + \sum_{k=1}^n (h^I - \mu_k^I) dM_k^I. \quad (89)$$

Преобразование потоков и сил вторым способом может быть достигнуто введением потоков J_h и потоков

$$J_q = J_u - h \sum_{k=1}^n J_k, \quad (90)$$

или потоков

$$J_u = (u + Pv) \sum_{k=1}^n J_k + J_q. \quad (90a)$$

Тогда в формуле для возникновения энтропии σ используем силы

$$X_h'' = X_h + hX_u \quad (91)$$

и силы X_u . При этом феноменологические соотношения получают вид

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik}'' X_k'' + L_{iu}'' X_u, \quad (92)$$

$$J_q = \sum_{k=1}^n L_{uk}'' X_k'' + L_{uu}'' X_u. \quad (93)$$

Так же, как и при выводе формул (35) — (38), здесь мы приходим к необходимости введения количества перепоса Q_k^* , определяемого соотношением

$$L_{iu}'' = \sum_{k=1}^n L_{ik}'' Q_k^* \quad (94)$$

и постоянной температурой ($X_u = 0$).

Таким образом, получаем:

$$J_q = \sum_{k=1}^n Q_k^* J_k. \quad (95)$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (38) для $X_u = 0$ и с уравнением (90), получаем следующее выражение:

$$Q_k^* = U_k^* - h. \quad (96)$$

Если написать выражение

$$J_q = Q^* \sum_{k=1}^n J_k \quad (97)$$

и сравнить его с выражением (90), то получается:

$$Q^* = U^* - h. \quad (98)$$

Q^* и Q_k^* представляют интерес как теплоты переноса, т. е. первая из них есть теплота, перенесенная единицей массы смеси, а вторая — единицей массы компонента k в стационарном состоянии второго порядка, при постоянном ΔP и при $\Delta T = 0$. Это вытекает непосредственно из выражений (95) и (97), когда было принято, что J_q есть поток тепла. Это также видно из уравнения (15), если подставить значение потока тепла

$$J_q = - \frac{d_i Q^I}{dt}, \quad (99)$$

а также использовать формулы (27) и (28). При этом получается соотношение (90). Из уравнений (96), (98) и (71) получаем:

$$Q^* = \sum_{k=1}^n c_k Q_k^*. \quad (100)$$

С помощью формулы (98) выражение для эффекта термомолекулярного давления представляется в виде

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = - \frac{Q^*}{vT}. \quad (101)$$

Это выражение дает связь термомолекулярного давления с тепломеханическим эффектом, т. е. с теплотой, перенесенной единицей массы смеси при постоянных ΔP и $\Delta T (= 0)$. В главе VI это уравнение будет рассмотрено с другой точки зрения с учетом тепла, полученного из окружающей среды.

Третий путь преобразования потоков и сил выясним, вводя поток

$$J_u''' = J_u - \sum_{k=1}^n h_k J_k \quad (102)$$

и поток J_k . При этом в качестве сил возьмем

$$X_k''' = X_k + h_k X_u \quad (103)$$

и X_u . В явной форме сила (103) может быть найдена из выражений (29), (30) и (40)

$$X_k''' = -\frac{\Delta\mu_k}{T} - s_k \frac{\Delta T}{T} = -\frac{(\Delta\mu_k)_T}{T}, \quad (104)$$

где s_k — парциальная удельная энтропия компонента k . Преимущество выражения силы (103) по сравнению с выражением (30) заключается в том, что первое не включает произвольной постоянной, как второе, в которой играет роль удельная энтропия. Как и раньше, можно написать феноменологические соотношения в виде

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik}''' X_k''' + L_{iu}''' X_u, \quad (105)$$

$$J_u''' = \sum_{k=1}^n L_{uk}''' X_k''' + L_{uu}''' X_u. \quad (106)$$

Феноменологические коэффициенты и потоки связаны с теплотой переноса соотношениями

$$L_{iu}''' = \sum_{k=1}^n L_{ik}''' Q_k^{**}, \quad (107)$$

$$J_u''' = \sum_{k=1}^n Q_k^{**} J_k. \quad (108)$$

Связь энергии переноса с теплотой переноса определяется соотношением

$$Q_k^{**} = U_k^* - h_k. \quad (109)$$

Теплота переноса Q_k^{**} иногда используется с таким же индексом, как в формулах (55) и (56).

Четвертым и последним путем преобразования потоков и сил является смещение нуля отсчета энергии. Поток энергии при этом изменится и будет:

$$J_u^{(z)} = J_u + \sum_k \epsilon_k J_k. \quad (110)$$

Здесь приняты следующие обозначения:

$$u_k^{(z)} = u_k + \epsilon_k; \quad h_k^{(z)} = h_k + \epsilon_k; \quad \mu_k^{(z)} = \mu_k + \epsilon_k. \quad (111)$$

Выражение потока вещества останется без изменения:

$$J_k^{(z)} = J_k. \quad (112)$$

Для получения того же выражения возникновения энтропии σ силы должны быть:

$$X_u^{(z)} = X_u, \quad (113)$$

$$X_k^{(z)} = X_k - \varepsilon_k X_u. \quad (114)$$

Новые феноменологические соотношения можно написать в виде

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik}^{(z)} X_k^{(z)} + L_{iu}^{(z)} X_u, \quad (115)$$

$$J_u = \sum_{k=1}^n L_{uk}^{(z)} X_k^{(z)} + L_{uu}^{(z)} X_u. \quad (116)$$

Новые количества переноса связываются соотношениями (ср. (35) и (38))

$$L_{iu}^{(z)} = \sum_{k=1}^n L_{ik}^{(z)} U_k^{*(z)}, \quad (117)$$

$$J_u^{(z)} = \sum_{k=1}^n U_k^{*(z)} J_k \quad (\text{если } X_u^{(z)} = 0). \quad (118)$$

Так же, как и раньше, U_k^* находится из выражений (38), (110) и (118):

$$U_k^{*(z)} = U_k + \varepsilon_k. \quad (119)$$

Используя соотношение $\varepsilon = \sum_h \varepsilon_h c_h$, из выражения $U^* = \sum_k c_k U_k^*$ (ср. (71)) получаем:

$$U^{*(z)} = U^* + \varepsilon. \quad (120)$$

Затем из формулы (96) находим, что

$$Q_k^{*(z)} = U_k^{*(z)} - h^{(z)} = U_k^* - h + (\varepsilon_k - \varepsilon) = Q_k^* + (\varepsilon_k - \varepsilon). \quad (121)$$

Таким образом, от смещения нуля отсчета энергии выражения для переноса энергии и тепла изменяются, чего нельзя сказать о выражении для суммарного коли-

чества $Q^* = U^* - h^*$, так как после смещения нуля отсчета энергии в соответствии с формулами (110) и (120) имеем:

$$Q^{*(z)} = U^{*(z)} - h^{(z)} = (U^* + \epsilon) - (h + \epsilon) = U^* - h = Q^*. \quad (122)$$

Количества Q_k^{**} третьего варианта линейных преобразований потоков и сил также не изменяются при смещении нуля отсчета энергии. В самом деле,

$$Q_k^{**(z)} = U_k^{*(z)} - h_k^{(z)} = (U_k^* + \epsilon_k) - (h_k + \epsilon_k) = Q_k^{**}. \quad (123)$$

Значения величин Q^* и Q_k^{**} не изменяются при смещении нуля отсчета энергии потому, что в выражении термомолекулярного давления (55) и термоэффузионного эффекта (56) они характеризуют определенные физические величины.

ГЛАВА VI
НЕПРЕРЫВНЫЕ СИСТЕМЫ
С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ

§ 30*. Введение

В этой главе теория необратимых процессов прилагается к смесям компонентов, между которыми возможны химические реакции.

Смесь, как и в примерах предыдущей главы, заполняет два резервуара, соединенные мембраной или капилляром. Когда оба резервуара поддерживаются при разных температурах T и $T + \Delta T$, возникает разность давлений ΔP (термомолекулярная разность давлений), разница концентраций Δc_k (термодиффузия); кроме того, силы химического сродства A^I и A^{II} могут быть неодинаковыми. Теория этих процессов включает исследование стационарных состояний таких систем и определение количеств переноса. Здесь имеют место также термомеханический эффект и теплопроводность. Они возникают в результате химических реакций.

Удобным объектом исследования таких систем является жидкий гелий II. Он представляет собой смесь «нормальных» атомов 1 и «переохлажденных» атомов 2, способных переходить друг в друга по схеме $1 \rightleftharpoons 2$. Наиболее важной особенностью такой системы является то, что во всех случаях химического равновесия формула Гортера для разности термомолекулярного давления и термомеханического эффекта оказывается справедливой, хотя нормальные атомы не могут проходить через достаточно узкий капилляр. Эти формулы подтверждаются термодинамикой необратимых процессов.

Выводы, сделанные в предыдущих главах, остаются в силе для систем, разбираемых в этой главе в предельном случае, когда эффект химических реакций приближается к нулю.

§ 31*. Основные уравнения

Здесь даются основные уравнения, применимые к исследуемым системам, в которых могут одновременно иметь место теплопроводность, диффузия и химическая реакция.

а. Закон сохранения массы. Вся система, заключенная в обоих резервуарах, рассматривается как закрытая, т. е. без обмена массой с окружающей средой. Однако, подсистемы, заключенные в резервуарах I и II, являются открытыми, так как могут обмениваться веществом друг с другом. Удобно разбить дифференциал массы, заключенной в обоих резервуарах, на две части: d_e — перенос массы из одного резервуара в другой и d_i — массу, возникающую в результате химических реакций. Тогда для резервуара I имеем:

$$dM_k^I = d_e M_k^I + d_i M_k^I \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

и соответственно для резервуара II. Закон сохранения массы может быть написан в следующей форме:

$$d_e M_k^I + d_e M_k^{II} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (2)$$

Для химических реакций имеем:

$$\sum_{k=1}^n d_i M_k^I = 0; \quad (3)$$

точно так же и для резервуара II. Это уравнение может быть написано и в следующей форме:

$$\sum_{k=1}^n \nu_k = 0. \quad (4)$$

Если обозначить:

$$M^I = \sum_k M_k^I,$$

то

$$d_i M_k^I = \nu_k J_I dt = \nu_k M^I d\xi^I. \quad (5)$$

Здесь величины ν_k распределены между массами компонентов k пропорционально стехиометрическим числам в химических формулах реакций. Величина ν_k считается положительной для веществ правой части формулы химической реакции и отрицательной для стоящих с левой стороны.

Величина J_I называется скоростью химической реакции (масса в единицу времени) и определяется выражением (5). Дифференциал $d\xi^I$ определяется из соотношения

$$M^I d\xi^I = J_I dt.$$

(Для выяснения значения и смысла величины $d\xi^I$ см. § 66.)

б. Уравнение энергии. Изменение энергии может быть разбито на внешнюю и внутреннюю части, как в формулах (V.2) и (V.3), и определяется на основании закона сохранения энергии.

в. Второй закон термодинамики. Уравнение Гиббса (V.21), написанное для резервуара I с учетом (1) и (5), имеет вид

$$T^I dS^I = dU^I + P^I dV^I - \sum_{k=1}^n \mu_k^I d_e M_k^I - M^I \sum_{k=1}^n \mu_k^I \nu_k d\xi^I, \quad (6)$$

где T^I — температура, S^I — энтропия, U^I — энергия, P^I — давление, V^I — объем и μ_k^I — химический потенциал (парциальная функция Гиббса) компонента k в резервуаре I.

Де Донде ввел величину

$$A^I \equiv - \sum_{k=1}^n \mu_k^I \nu_k. \quad (7)$$

Мы будем называть ее химическим сродством. Подставляя эту величину в выражение (6), получим:

$$T^I dS^I = dU^I + P^I dV^I - \sum_{k=1}^n \mu_k^I d_e M_k^I + M^I A^I d\xi^I. \quad (8)$$

То же самое, но с другим значком, можно написать для резервуара II.

Для изменения энтропии всей системы имеем:

$$dS = dS^I + dS^{II} = \frac{d_e U^I + P^I dV^I}{T^I} + \frac{d_e U^{II} + P^{II} dV^{II}}{T^{II}} + \frac{d_i U^I}{T^I} + \frac{d_i U^{II}}{T^{II}} - \frac{\sum_{k=1}^n \mu_k^I d_e M_k^I}{T^I} - \frac{\sum_{k=1}^n \mu_k^{II} d_e M_k^{II}}{T^{II}} + \frac{M^I A^I d\xi^I}{T^I} + \frac{M^{II} A^{II} d\xi^{II}}{T^{II}}. \quad (9)$$

Здесь изменение энтропии разбито на два слагаемых — внешнее и внутреннее, как в выражении (V.2).

§ 32*. Баланс энтропии и феноменологические уравнения

Из трех основных уравнений (2), (V.3) и (9) получаем уравнение баланса энтропии в виде

$$dS = \frac{d_e U^I + P^I dV^I}{T^I} + \frac{d_e U^{II} + P^{II} dV^{II}}{T^{II}} + \frac{\Delta T}{T^2} d_i U^I + \sum_{k=1}^n \Delta \frac{\mu_k}{T} d_e M_k^I + \frac{A^I}{T^I} M^I d\xi^I + \frac{A^{II}}{T^{II}} M^{II} d\xi^{II}. \quad (10)$$

Здесь Δ показывает разность значения параметра подсистемы I и значения соответствующего параметра подсистемы II. Изменение энтропии, выраженное уравнением (10), может быть разделено на две части: $d_e S$ и $d_i S$. Первая часть — энтропия, полученная из окружающей среды (V.24), а вторая часть — энтропия, возникающая в результате необратимых процессов, которые проходят внутри системы:

$$d_i S = \frac{\Delta T}{T^2} d_i U^I + \sum_{k=1}^n \Delta \frac{\mu_k}{T} d_e M_k^I + \frac{A^I}{T^I} M^I d\xi^I + \frac{A^{II}}{T^{II}} M^{II} d\xi^{II}. \quad (11)$$

Используя выражение (5), определяем поток энергии J_u и поток J_k компонента k ($k=1, 2, \dots, n$):

$$J_u = - \frac{d_i U^I}{dt} = \frac{d_i U^{II}}{dt}, \quad (12)$$

$$J_k = - \frac{d_e M_k^I}{dt} = \frac{d_e M_k^{II}}{dt} \quad (k=1, 2, \dots, n), \quad (13)$$

$$J_I = \frac{1}{v_k} \frac{d_i M_k^I}{dt}, \quad (14)$$

$$J_{II} = \frac{1}{v_k} \frac{d_i M_k^{II}}{dt}. \quad (15)$$

Потоки J_u и J_k считаются положительными, если они направлены от резервуара I к резервуару II, а потоки J_I и J_{II} положительны, когда реакция проходит слева направо в уравнении реакции. После подстановки выражений (12)–(15) в уравнение (11) находим возникновение энтропии в единицу времени

$$\sigma \equiv \frac{d_i S}{dt} = -J_u \frac{\Delta T}{T^2} - \sum_{k=1}^n J_k \Delta \frac{\mu_k}{T} + J_I \frac{A^I}{T^I} + J_{II} \frac{A^{II}}{T^{II}}. \quad (16)$$

Возникновение энтропии здесь выражено в виде суммы произведений потоков J_u , J_k , J_I и J_{II} и соответствующих сил $-\frac{\Delta T}{T^2}$, $-\Delta \frac{\mu_k}{T}$, $\frac{A^I}{T^I}$ и $\frac{A^{II}}{T^{II}}$. Все они появились в результате энергопроводности, диффузии и химических реакций.

Мы не будем выписывать феноменологические уравнения, т. е. выражения потоков как функций сил. Обратим внимание лишь на то, что нельзя подставлять величины различного тензорного характера в их соотношения друг с другом. Это правило, которое называется теоремой Кюри (также Генрио), запрещает сочетать векторные потоки J_u и J_k со скалярными силами A^I и A^{II} точно так же, как скалярные потоки J_I и J_{II} с векторными силами $-\frac{\Delta T}{T^2}$ и $-\Delta \frac{\mu_k}{T}$. С математической точки зрения разбираемый случай относится к одномерному потоку, и поэтому векторы,

имея только один компонент, не противоречат физическому смыслу теоремы Кюри.

Обратимся к следующим соотношениям феноменологических законов:

$$J_i = - \sum_{k=1}^n L_{ik} \Delta \frac{\mu_k}{T} - L_{iu} \frac{\Delta T}{T^2}, \quad (17)$$

$$J_u = - \sum_{k=1}^n L_{uk} \Delta \frac{\mu_k}{T} - L_{uu} \frac{\Delta T}{T^2}, \quad (18)$$

$$J_I = L_c \frac{M^I A^I}{T^I}, \quad (19)$$

$$J_{II} = L_c \frac{M^{II} A^{II}}{T^{II}}. \quad (20)$$

В двух последних выражениях мы опустили члены, содержащие $\frac{A^{II}}{T^{II}}$ и $\frac{A^I}{T^I}$. Если между реакциями, проходящими в резервуаре I, и реакциями, проходящими в резервуаре II, нет взаимодействия, то не может быть наложения этих реакций. Мы также подставили одинаковый коэффициент L_c в оба уравнения, так как между реакциями в обоих резервуарах никакой разницы нет.

Коэффициенты выражений (17) и (18) связаны соотношениями Онзагера

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad L_{uk} = L_{ku} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n). \quad (21)$$

Если выражения (17) – (20) подставить в уравнение (16), то будем иметь:

$$\begin{aligned} \sigma = & \sum_{i, k=1}^n L_{ik} \Delta \frac{\mu_i}{T} \Delta \frac{\mu_k}{T} + \sum_{k=1}^n (L_{ku} + L_{uk}) \Delta \frac{\mu_k}{T} \frac{\Delta T}{T^2} + \\ & + L_{uu} \left(\frac{\Delta T}{T^2} \right)^2 + L_c \left[M^I \left(\frac{A^I}{T^I} \right)^2 + M^{II} \left(\frac{A^{II}}{T^{II}} \right)^2 \right]. \quad (22) \end{aligned}$$

Это значит, что возникновение энтропии есть квадратичная функция сил $\Delta \frac{\mu_k}{T}$, $\frac{\Delta T}{T^2}$, $\frac{A^I}{T^I}$ и $\frac{A^{II}}{T^{II}}$. Теперь рассмотрим

простой пример мономолекулярной реакции между двумя изомерами 1 и 2 какого-либо вещества. Для простоты возьмем случай, когда подсистемы имеют одинаковую массу $M^I = M^{II}$. Ранее было показано, что

$$L_{cc} = M^I L_c = M^{II} L_c.$$

Для уравнения реакции



с учетом обозначений, принятых в выражениях (3), (4), (5), (7), (14) и (15), имеем:

$$\nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 1, \quad A^I = \mu_1^I - \mu_2^I, \quad A^{II} = \mu_1^{II} - \mu_2^{II}, \quad (24)$$

$$J_I = - \frac{d_i M_1^I}{dt} = \frac{d_i M_2^I}{dt}, \quad (25)$$

$$J_{II} = - \frac{d_i M_1^{II}}{dt} = \frac{d_i M_2^{II}}{dt}, \quad (26)$$

а феноменологические уравнения (17) — (20) дают:

$$J_1 = -L_{11} \Delta \left(\frac{\mu_1}{T} \right) - L_{12} \Delta \left(\frac{\mu_2}{T} \right) - L_{1u} \frac{\Delta T}{T^2}, \quad (27)$$

$$J_2 = -L_{21} \Delta \left(\frac{\mu_1}{T} \right) - L_{22} \Delta \left(\frac{\mu_2}{T} \right) - L_{2u} \frac{\Delta T}{T^2}, \quad (28)$$

$$J_u = -L_{u1} \Delta \left(\frac{\mu_1}{T} \right) - L_{u2} \Delta \left(\frac{\mu_2}{T} \right) - L_{uu} \frac{\Delta T}{T^2}, \quad (29)$$

$$J_I = L_{cc} \frac{A^I}{T^I}, \quad (30)$$

$$J_{II} = L_{cc} \frac{A^{II}}{T^{II}}. \quad (31)$$

Соотношения Онзагера для этих коэффициентов имеют вид:

$$L_{12} = L_{21}, \quad L_{1u} = L_{u1} \quad \text{и} \quad L_{2u} = L_{u2}. \quad (32)$$

Таким образом, имеем семь независимых феноменологических коэффициентов выражений (27) — (31).

Возникновение энтропии описывается следующим выражением:

$$\begin{aligned} \sigma \equiv \frac{d_i S}{dt} &= -J_u \frac{\Delta T}{T^2} - J_1 \Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right) - J_2 \Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right) + J_I \frac{A^I}{T^I} + J_{II} \frac{A^{II}}{T^{II}} = \\ &= L_{11} \left[\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right) \right]^2 + L_{22} \left[\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right) \right]^2 + \\ &+ (L_{12} + L_{21}) \Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right) \Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right) + (L_{1u} + L_{u1}) \Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right) \frac{\Delta T}{T^2} + \\ &+ (L_{2u} + L_{u2}) \Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right) \frac{\Delta T}{T^2} + L_{uu} \left[\frac{\Delta T}{T^2} \right]^2 + L_{cc} \left[\left(\frac{A^I}{T^I}\right)^2 + \left(\frac{A^{II}}{T^{II}}\right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

В этой формуле возникновение энтропии представлено как квадратичная функция пяти сил: $\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right)$, $\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right)$, $\frac{\Delta T}{T^2}$, $\frac{A^I}{T^I}$ и $\frac{A^{II}}{T^{II}}$. В соответствии с выражением (24) только четыре из этих параметров являются независимыми, так что, когда известны какие-либо четыре из этих параметров, пятый определится.

§ 33*. Стационарные состояния

Для исследования так называемого стационарного состояния здесь требуются более общие методы, чем примененные в главах III, V (§ 27), VII, VIII и IX. По существу, применяемый здесь метод аналогичен тому, которым мы пользовались в § 28 главы V. Некоторые общие соображения, касающиеся этих методов, будут более детально изложены в главе X.

Возникновение энтропии σ может быть написано в виде квадратичной функции ряда параметров состояния. В общем виде их можно обозначить через y_1, y_2, \dots, y_n . Формула (33) является примером такой функции. В этом примере имеем $n=4$, т. е. те четыре независимых параметра, которые упоминались в конце предыдущего параграфа, или четыре независимые функции этих параметров.

Теперь предположим, что в результате внешнего воздействия значения некоторых из этих параметров будут оставаться постоянными, например y_1, \dots, y_k , где k

получает значение $0, 1, \dots, n$. Функция σ всегда положительна и стремится с течением времени к минимуму. Он достигается, когда частные производные $\frac{\partial \sigma}{\partial y_i}$ с $i=k+1, \dots, n$ делаются равными нулю. Это состояние минимального возникновения энтропии является стационарным, потому что, когда это состояние достигнуто, все параметры y_i ($i=1, \dots, n$) будут постоянными во времени (см. гл. X).

Могут быть состояния равновесия различного порядка в зависимости от числа k переменных параметров y_i , поддерживающихся постоянными в течение процесса приближения к стационарному состоянию. Это различие порядка стационарного состояния очень удобно в качестве характеристики физического процесса. Так, стационарное состояние нулевого порядка — это такое состояние, когда все параметры не поддерживаются постоянными, т. е. состояние термостатического равновесия.

§ 34*. Стационарное состояние первого порядка

Большой интерес представляет рассмотрение стационарного состояния первого порядка, когда $\Delta T = \text{const}$. В этом случае имеем для частных производных следующие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial \Delta \left(\frac{\mu_1}{T} \right)} &= 0, \\ \frac{\partial \sigma}{\partial \Delta \left(\frac{\mu_2}{T} \right)} &= 0, \\ \frac{\partial \sigma}{\partial \frac{A^I}{T^I}} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Используя отношения, которые получаются из определения свойств сродства (24)

$$\frac{A^{II}}{T^{II}} = \frac{A^I}{T^I} + \Delta \left(\frac{\mu_1}{T} \right) - \Delta \left(\frac{\mu_2}{T} \right), \quad (35)$$

получим уравнения (34) в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} 2L_{11}\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right) + (L_{12} + L_{21})\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right) + \\ + (L_{1u} + L_{u1})\frac{\Delta T}{T^2} + 2L_{cc}\frac{A^{\text{II}}}{T^{\text{II}}} = 0, \\ 2L_{22}\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right) + (L_{12} + L_{21})\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right) + \\ + (L_{2u} + L_{u2})\frac{\Delta T}{T^2} - 2L_{cc}\frac{A^{\text{II}}}{T^{\text{II}}} = 0, \\ 2L_{cc}\frac{A^{\text{I}}}{T^{\text{I}}} + 2L_{cc}\frac{A^{\text{II}}}{T^{\text{II}}} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Из последних уравнений можно сделать два очень важных вывода относительно стационарного состояния первого порядка.

а. Применяя соотношения Онзагера (32) к уравнениям (36), будем иметь из выражений (1), (12), (13), (25), (26) и (27) — (31):

$$\left. \begin{aligned} J_1 - J_{\text{II}} &= \frac{dM_1^{\text{II}}}{dt} = 0, \\ J_2 + J_{\text{II}} &= \frac{dM_2^{\text{II}}}{dt} = 0, \\ J_{\text{I}} + J_{\text{II}} &= -\frac{d_e M_1}{dt} = \frac{d_e M_2}{dt} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Если перегруппировать члены уравнений (37), получим:

$$J_1 + J_{\text{I}} = -\frac{dM_1^{\text{I}}}{dt} = 0, \quad J_2 - J_1 = -\frac{dM_2^{\text{I}}}{dt} = 0, \quad (38)$$

$$J_1 = -J_2 = -J_{\text{I}} = J_{\text{II}}. \quad (39)$$

Эти формулы показывают, что по капилляру в противоположных направлениях перемещается одинаковое количество компонентов 1 и 2, а также, что в обоих резервуарах масса каждого из входящих и выходящих компонентов компенсируется происходящими там реакциями. Общий итог химических реакций в обоих резервуарах равен нулю.

б. Уравнения (36) являются линейными однородными уравнениями с переменными $\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right)$, $\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right)$, $\frac{A^I}{T^I}$ и ΔT . Можно придать этим уравнениям другую форму. Для этого представим силу в виде

$$\Delta\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = -h_k \frac{\Delta T}{T^2} + v_k \frac{\Delta P}{T} + \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_1}\right)_{P, T} \frac{\Delta c_1}{T} \quad (k=1, 2), \quad (40)$$

где h_k и v_k — соответственно, удельная энтальпия и объем компонента k . Кроме того, используем еще уравнение Гиббса — Дюгема

$$c_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}\right)_{P, T} + c_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_1}\right)_{P, T} = 0. \quad (41)$$

Тогда уравнения (36) для стационарного состояния первого порядка с постоянным значением ΔT будут линейными и однородными, со следующими переменными:

$$\Delta P, \Delta c_1, \frac{A^I}{T^I} \text{ и } \Delta T.$$

Так как ΔT имеет постоянное значение, можно выразить остальные три переменные через ΔT . После некоторых преобразований получаем:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{h + c_1 L_1 + c_2 L_2}{vT}. \quad (42)$$

В этом уравнении коэффициенты имеют следующее значение:

$$L_1 \equiv \frac{L_{12}^S L_{2u}^S - L_{22} L_{1u}^S - \frac{1}{2} L_{cc} (L_{1u}^S + L_{2u}^S)}{L_{11} L_{12} - L_{12}^S L_{12}^S + \frac{1}{2} L_{cc} (L_{11} + L_{22}) + L_{cc} L_{12}^S}, \quad (43)$$

$$L_2 \equiv \frac{L_{12}^S L_{1u}^S - L_{11} L_{2u}^S - \frac{1}{2} L_{cc} (L_{1u}^S + L_{2u}^S)}{L_{11} L_{22} - L_{12}^S L_{12}^S + \frac{1}{2} L_{cc} (L_{11} + L_{22}) + L_{cc} L_{12}^S}, \quad (44)$$

где

$$L_{12}^S = \frac{1}{2} (L_{12} + L_{21}), \quad L_{1u}^S = \frac{1}{2} (L_{1u} + L_{u1}),$$

$$L_{2u}^S = \frac{1}{2} (L_{2u} + L_{u2}).$$

а средняя удельная энтальпия и объем выражаются формулами

$$h = c_1 h_1 + c_2 h_2 = c_1 (h_1 - h_2) + h_2, \quad (45)$$

$$v = c_1 \bar{v}_1 + c_2 v_2 = c_1 (v_1 - v_2) + v_2. \quad (46)$$

Теперь найдем выражение разности концентраций, отнесенной к разности температур. Оно будет:

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta T} = c_2 \frac{v_2 (L_1 + h_1) - v_1 (L_2 + h_2)}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{P, T} v T}. \quad (47)$$

Наконец, определим величину химической силы, приходящейся на единицу температуры:

$$\begin{aligned} \frac{A^I}{\Delta T T^I} &= - \frac{A^{II}}{\Delta T T^{II}} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta \left(\frac{A}{T} \right)}{\Delta T} = \frac{L_2 - L_1}{2 T^2} = \\ &= \frac{1}{2 T^2} \frac{L_{12}^S (L_{1u}^S - L_{2u}^S) - L_{11} L_{2u}^S + L_{22} L_{1u}^S}{L_{11} L_{22} - L_{12}^S L_{12}^S + \frac{1}{2} L_{cc} (L_{11} + L_{22}) + L_{cc} L_{12}^S}. \end{aligned} \quad (48)$$

Здесь еще не показана симметрия в соотношении коэффициентов L_1 и L_2 уравнений (42), (47) и (48). Это будет сделано в §§ 36, 37 и 38 после исследования стационарного состояния второго порядка при постоянных значениях ΔP и ΔT .

§ 35*. Стационарное состояние второго порядка и энергия переноса

Рассмотрим стационарное состояние второго порядка, в котором ΔP и ΔT остаются постоянными, причем $\Delta T = 0$. В этом случае имеем только два независимых переменных параметра: Δc_1 и A^I .

Для состояния с минимальным возникновением энтропии из выражения (33) получаем:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Delta c_1} = - \frac{2}{c_1 T^2} \frac{\partial \mu_2}{\partial c_1} \left[L_{11} c_2 \Delta \mu_1 + \frac{1}{2} (L_{12} + L_{21}) + \right. \\ \left. + (c_2 \Delta \mu_2 - c_1 \Delta \mu_1) - L_{22} c_1 \Delta \mu_2 + L_{cc} A^{II} \right] = 0, \quad (49)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial A^I} = \frac{2 L_{cc}}{T^2} (A^I + A^{II}) = 0. \quad (50)$$

Здесь отброшены все члены с более высоким порядком Δc_1 и ΔP . Для упрощения операций с этими уравнениями можно воспользоваться связью между параметрами $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$ из выражений (35), (49) и (50). Тогда получим:

$$\frac{\Delta\mu_1}{\Delta\mu_2} = \frac{L_{22}c_1 - \frac{1}{2}(L_{12} + L_{21})c_2 + \frac{1}{2}L_{cc}}{L_{11}c_2 - \frac{1}{2}(L_{12} + L_{21})c_1 + \frac{1}{2}L_{cc}}. \quad (51)$$

С помощью феноменологических уравнений (27)–(31) и соотношений Онзагера (32) уравнения (49) и (50) могут быть приведены к следующему виду:

$$c_2 J_1 - c_1 J_2 - J_{II} = 0, \quad (52)$$

$$J_I + J_{II} = 0. \quad (53)$$

Если воспользоваться уравнениями (13), (25) и (26), последние уравнения могут быть написаны в еще более простой форме ($c_1^I = \frac{M_1^I}{M_1^I + M_2^I}$ и т. д.)

$$\frac{dc_1^I}{dt} = 0, \quad \frac{dc_{II}^I}{dt} = 0. \quad (54)$$

Формулы (53) и (54) показывают, что при этих условиях состав системы в обоих резервуарах постоянен, и общий итог химической реакции равен нулю.

Можно ввести так называемое «количество переноса» даже в такой системе, как анализируемая, в которой происходят химические реакции. «Энергия переноса» U^* представляет собой энергию, перенесенную единицей массы смеси в стационарном состоянии второго порядка при постоянном ΔP и постоянном $\Delta T (= 0)$.

Энергия переноса U_k^* ($k = 1, 2$) — это энергия, которая переносится единицей массы компонента k при $\Delta T = 0$. При этом, однако, состояние может не быть стационарным, так что $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$ могут изменяться независимо друг от друга, и соотношение (51) может не соблюдаться.

Как было установлено,

$$J_u \equiv U^*(J_1 + J_2), \quad (55)$$

$$J_u \equiv U_1^* J_1 + U_2^* J_2. \quad (56)$$

Из выражений (27), (28) и (29) при $\Delta T = 0$ имеем:

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -L_{11} \frac{\Delta \mu_1}{T} - L_{12} \frac{\Delta \mu_2}{T}, \\ J_2 &= -L_{21} \frac{\Delta \mu_1}{T} - L_{22} \frac{\Delta \mu_2}{T}, \\ J_u &= -L_{u1} \frac{\Delta \mu_1}{T} - L_{u2} \frac{\Delta \mu_2}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

Подставляя эти уравнения в выражение (55) и используя соотношение (51), находим энергию переноса

$$\begin{aligned} U^* &= - \left\{ L_{12}^S (c_1 L_{u2} + c_2 L_{u1}) - \frac{1}{2} (c_1 L_{22} L_{u1} + c_2 L_{11} L_{u2}) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{4} L_{cc} (c_1 + c_2) (L_{u1} + L_{u2}) \right\} \times \\ &\times \left\{ L_{11} L_{22} + \frac{1}{2} L_{cc} (L_{11} + L_{22} + 2L_{12}^S) - \right. \\ &\quad \left. - L_{12}^S (c_1 L_{12} + c_2 L_{21}) - L_{12}^A (c_1 L_{22} - c_2 L_{11}) \right\}^{-1}, \quad (58) \end{aligned}$$

где

$$L_{12}^S = \frac{1}{2} (L_{12} + L_{21}), \quad L_{12}^A = \frac{1}{2} (L_{12} - L_{21}).$$

Если подставить значения потоков из выражений (57) в соотношение (56) и отождествить коэффициенты величин $\Delta \mu_1$ и $\Delta \mu_2$, которые изменяются независимо друг от друга в соответствии со значением U_1^* и U_2^* , будем иметь:

$$L_{uk} = L_{ik} U_1^* + L_{2k} U_2^* \quad (k = 1, 2). \quad (59)$$

Эти соотношения дают для энергий переноса U_k^* :

$$U_1^* = \frac{L_{u1} L_{22} - L_{u2} L_{21}}{L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21}}, \quad (60)$$

$$U_2^* = \frac{L_{u2} L_{11} - L_{u1} L_{12}}{L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21}}. \quad (61)$$

Уравнения (58), (60) и (61) дают искомую энергию переноса U_k^* , выраженную через феноменологические коэффициенты и доли компонентов c_1 и c_2 в смеси.

Следует подчеркнуть одну особенность соотношения энергий переноса. Ее можно установить из выражений (55) и (56):

$$U^* = \frac{J_1}{J_1 + J_2} U_1^* + \frac{J_2}{J_1 + J_2} U_2^*. \quad (62)$$

Вообще говоря,

$$\frac{J_1}{J_1 + J_2} \neq c_1 \quad \text{и} \quad \frac{J_2}{J_1 + J_2} \neq c_2, \quad (63)$$

так как из выражений (52) и (53) имеем:

$$c_1 = \frac{J_1 + J_{\text{I}}}{J_1 + J_2} \quad \text{и} \quad c_2 = \frac{J_2 - J_{\text{I}}}{J_1 + J_2}. \quad (64)$$

Таким образом, можно сделать вывод, что только в том состоянии, при котором скорость химической реакции $J_{\text{I}} (= -J_{\text{II}})$ приближается к нулю, дроби выражения (62) соответствуют относительному содержанию c_1 и c_2 компонентов в резервуарах.

До сих пор мы еще не использовали соотношений Онзагера. Это мы сделаем, когда полностью выяснится их физический смысл. Между прочим, следует отметить, что использование соотношений Онзагера $L_{12} = L_{21}$ значительно упрощает уравнение (58).

§ 36*. Эффект термомолекулярного давления

Уравнения (42), (43) и (44) дают эффект термомолекулярного давления в стационарном состоянии первого порядка при постоянном ΔT . Они включают произведения феноменологических коэффициентов. На этой стадии исследования можно ввести соотношения Онзагера (32). Как всегда в теории необратимых процессов, они помогут выяснить физический смысл комбинаций коэффициентов, который до сих пор не был вскрыт.

Из выражений (32), (43), (44) и (58) имеем:

$$c_1 L_1 + c_2 L_2 = -U^*. \quad (65)$$

Теперь можно выразить термомолекулярный эффект через энергию переноса U^* :

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{h - U^*}{\nu T}. \quad (66)$$

Это простое уравнение получено путем формального введения энергии переноса. Оно в точности соответствует уравнению (III.62), но энергия переноса (58) здесь включает член, зависящий от «химического коэффициента» L_{cc} . С помощью уравнений (62) и (64) последнее уравнение может быть представлено в виде

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{h - c_1 U_1^* - c_2 U_2^* + \frac{J_I}{J_I + J_2} (U_1^* - U_2^*)}{vT}. \quad (67)$$

Это уравнение справедливо для любого произвольного значения коэффициента L_{cc} . Интересны два частных случая: $L_{cc} = 0$ и $L_{cc} \rightarrow \infty$.

Первый относится к нереагирующим компонентам. Так как $J_I (= -J_{II}) = 0$, то из выражения (67) можно получить:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{h - c_1 U_1^* - c_2 U_2^*}{vT}. \quad (68)$$

Это выражение мы получили в конце предыдущей главы.

Другой предельный случай приводит к бесконечно большой скорости реакции при конечном значении средства. Так как это невозможно, то нужно допустить, что A^I стремится к нулю. Из этого следует, что состояние, при котором $L_{cc} \rightarrow \infty$, представляет собой мгновенное химическое равновесие. Действительно, при $L_{cc} \rightarrow \infty$ из выражения (48) находим, что $A^I = 0$, т. е.

$$\mu_1 = \mu_2.$$

Теперь можно получить выражение

$$\left(\frac{\partial g}{\partial c_1} \right)_{P, T} = 0 = h_1 - h_2 - T(s_1 - s_2) = h_1 - h_2 - T \left(\frac{\partial s}{\partial c_1} \right)_{T, P}, \quad (69)$$

где g — средняя удельная функция Гиббса $c_1 \mu_1 + c_2 \mu_2$, s — средняя удельная энтропия смеси $c_1 s_1 + c_2 s_2$. Здесь было использовано соотношение Гиббса для выражения энтропии так, как это было сделано при выводе выражения (41), но вместо μ_k подставлено s_k .

Уравнения (45), (66) и (69) дают:

$$\frac{v\Delta P}{\Delta T} = c_1 \left(\frac{\partial s}{\partial c_1} \right)_{P, T} + \frac{h_2 - U^*}{T}. \quad (70)$$

Эта формула будет обсуждаться в § 41 для жидкого гелия. Следует обратить внимание на то, что в пределе, когда $L_{cc} \rightarrow \infty$, $A^I \rightarrow 0$. При этом J_1 не будет стремиться к нулю. Это ясно из рассмотрения уравнений (30) и (48).

§ 37*. Термоэффузионный эффект

Уравнение (47) дает разницу содержаний компонента 1 в двух резервуарах в стационарном состоянии первого порядка, когда ΔT постоянно. Вернемся снова к предельным значениям коэффициента: $L_{cc} = 0$ и $L_{cc} \rightarrow \infty$. Для нереагирующих компонентов $L_{cc} = 0$. Применяя соотношения Онзагера (32) к соотношениям (43) и (44), выраженным через энергию переноса (60) и (61), имеем:

$$L_1 = \frac{L_{u2}L_{21} - L_{u1}L_{22}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}} = -U_1^*, \quad (71)$$

$$L_2 = \frac{L_{u1}L_{12} - L_{u2}L_{11}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}} = -U_2^*. \quad (72)$$

Тогда из выражения (47) получаем:

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta T} = \frac{c_2 [v_1(U_2^* - h_2) - v_2(U_1^* - h_1)]}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{P, T} vT}, \quad (73)$$

т. е. ту же самую формулу, что и (V.56) для термоэффузии в нереагирующей системе.

Для мгновенного химического равновесия $L_{cc} \rightarrow \infty$ находим из (43), (44) и (58):

$$L_1 = L_2 = - \frac{L_{1u} + L_{2u}}{L_{11} + L_{12} + L_{21} + L_{22}} = -U^*. \quad (74)$$

Теперь из выражения (47) получаем:

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta T} = \frac{c_2 [h_1 v_2 - h_2 v_1 + (v_1 - v_2) U^*]}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{P, T} vT}. \quad (75)$$

§ 38*. Химический эффект

Химический эффект определяется значением сродства $A^I = \mu_1^I - \mu_2^I$ в стационарном состоянии первого порядка при $\Delta T = \text{const}$. В общем виде он описывается уравнением (48). Для нереагирующих компонентов из выражений (48), (71) и (72) имеем:

$$\frac{A^I}{T^I} \Delta T = \frac{U_1^* - U_2^*}{2T^2}. \quad (76)$$

Для случая, когда $L_{cc} \rightarrow \infty$, уравнения (48) и (74) дают:

$$\frac{A^I}{T^I} \Delta T = 0, \quad (77)$$

как и должно быть при химическом равновесии.

§ 39*. Тепломеханический эффект и теплота переноса

В стационарном состоянии второго порядка при постоянном ΔP и $\Delta T = 0$ перенос энергии из одного резервуара в другой может привести к тепловому эффекту, т. е. в обоих резервуарах может выделиться известное количество тепла. Этот эффект называется тепломеханическим эффектом.

При изотермическом процессе выделение в резервуаре тепла будет компенсировано теплообменом с окружающей средой. Применяя первый закон термодинамики для открытых систем (V.5) к резервуару I, получим:

$$\left. \begin{aligned} dU^I &= dQ^I - P^I dV^I + h^I dM^I, \\ dM^I &= d_e M_1^I + d_e M_2^I. \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

Для рассматриваемого здесь случая состав системы в резервуарах во времени не изменяется, так как температура и давление поддерживаются постоянными. Следовательно, имеет место постоянство удельной энергии u^I и удельного объема смеси v^I в резервуарах. Тогда можно написать:

$$dU^I = u^I dM^I \quad \text{и} \quad dV^I = v^I dM^I. \quad (79)$$

Подставляя последние выражения в уравнение (78), найдем

$$\left. \begin{aligned} (u^I + P^I v^I - h^I) dM^I &= dQ^I, \\ \text{или} \qquad \qquad \qquad dQ^I &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (80)$$

Разобьем dQ^I на внешнюю часть $d_e Q^I$ (из окружающей среды) и внутреннюю $d_i Q^I$ (возникновение в резервуаре). Из выражения (80) имеем:

$$d_e Q^I + d_i Q^I = dQ^I = 0. \quad (81)$$

Тогда на основании формулы (V.15) получаем:

$$d_i Q^I = d_i U^I - h^I dM^I. \quad (82)$$

Используя формулы (12) и (13), находим:

$$\frac{d_e Q^I}{dt} = -\frac{d_i U^I}{dt} + h^I \frac{dM^I}{dt} = J_u - h(J_1 + J_2). \quad (83)$$

Здесь у h отброшен знак.

Введем теперь теплоту переноса Q^* как тепло, переданное резервуару I из окружающей среды в единицу времени, когда единица массы переносится из одного резервуара в другой в стационарном состоянии второго порядка при постоянных ΔP и $\Delta T (= 0)$.

Используя выражения (83) и (55), получим:

$$Q^* = \frac{d_e Q^I}{J_1 + J_2} \quad (84)$$

и

$$Q^* = U^* - h. \quad (85)$$

Уравнения (65) и (85) дают выражение теплоты переноса тепломеханического эффекта как теплового потока, относенного к единице перенесенной массы.

Чтобы показать связь тепломеханического эффекта с экспериментально наблюдаемым тепловым потоком $\frac{d_e Q^I}{dt}$ из окружающей среды, мы с помощью уравнения (84)

ввели величину Q^* . В предыдущем параграфе это было сделано путем использования значения J_q из уравнений (V.97) и (V.98). Как видно из выражения (81), оба определения Q^* аналогичны.

Можно получить более простую форму выражения, если вместо энергии переноса подставить теплоту переноса, т. е. записать уравнение (66) с помощью (85) в форме

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = -\frac{Q^*}{vT}. \tag{86}$$

Последняя формула устанавливает тесную связь между термомолекулярным давлением $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ и теплотой переноса Q^* тепломеханического эффекта.

§ 40*. Энергопроводность и теплопроводность в стационарном состоянии первого порядка

Чтобы изучить влияние химической реакции (23) на теплопроводность и энергопроводность, снова исследуем стационарное состояние первого порядка при постоянном ΔT .

Энергопроводность выражается уравнением (29). Величины $\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right)$ и $\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right)$ могут быть выражены через ΔT и феноменологические коэффициенты. Из формул (35) и (36) находим:

$$\Delta\left(\frac{\mu_1}{T}\right) = L_1 \frac{\Delta T}{T^2}, \tag{87}$$

$$\Delta\left(\frac{\mu_2}{T}\right) = L_2 \frac{\Delta T}{T^2}, \tag{88}$$

где L_1 и L_2 определяются соотношениями (43) и (44).

Подставляя эти соотношения в уравнение (29), получаем:

$$J_u = -(L_{u1}L_1 + L_{u2}L_2 + L_{uu}) \frac{\Delta T}{T^2}. \tag{89}$$

Теперь находим тепловой поток

$$J_q = -\frac{d_i Q^I}{dt}. \tag{90}$$

Здесь $d_i Q^I$ — внутренняя часть dQ^I , определяемая выражением (78). В соответствии с выражениями (82), (12) и (13) это аналогично выражению

$$J_q = J_u - h(J_1 + J_2). \quad (91)$$

В последнем выражении у удельной энтальпии знак опущен так же, как это было сделано в формулах (40) и (83).

Учитывая, что сейчас рассматривается стационарное состояние первого порядка при постоянной разности температур ΔT , и используя формулу (39), т. е. $J_1 + J_2 = 0$, находим, что поток тепла равен потоку энергии (89)

$$J_q = J_u = -(L_{u1}L_1 + L_{u2}L_2 + L_{uu}) \frac{\Delta T}{T^2}. \quad (92)$$

Для $L_{cc} = 0$ это уравнение с учетом уравнений (71) и (72) принимает вид

$$J_q = (L_{u1}U_1^* + L_{u2}U_2^* - L_{uu}) \frac{\Delta T}{T^2}. \quad (93)$$

На основании этого можно переписать выражение (92) для произвольного L_{cc} в следующем виде:

$$J_q = -[L_{u1}(L_1 + U_1^*) + L_{u2}(L_2 + U_2^*)] \frac{\Delta T}{T^2} + \\ + [L_{u1}U_1^* + L_{u2}U_2^* - L_{uu}] \frac{\Delta T}{T^2}. \quad (94)$$

Здесь весь тепловой поток разбит на две части: первая из них обязана своим появлением взаимодействию химической реакции и диффузии, а вторая часть представляет собой нормальный перенос тепла, который имеет место, когда реакции нет.

Разберем также тепловой поток для крайних значений $L_{cc} = 0$ и $L_{cc} \rightarrow \infty$.

Раньше было показано, что первый случай (нереагирующие компоненты) приводит к выражению (93), т. е. к так называемому «нормальному» переносу тепла.

Для мгновенного химического равновесия $L_{cc} \rightarrow \infty$ из выражений (74) и (94) получаем:

$$J_q = [L_{u1}(U^* - U_1^*) + L_{u2}(U^* - U_2^*)] \frac{\Delta T}{T^2} + \\ + [L_{u1}U_1^* + L_{u2}U_2^* - L_{uu}] \frac{\Delta T}{T^2} = [(L_{u1} + L_{u2})U^* - L_{uu}] \frac{\Delta T}{T^2}. \quad (95)$$

§ 41*. Жидкий гелий II

В двухжидкостной теории жидкого гелия II это вещество рассматривается состоящим из двух компонентов — «нормальных» и «конденсированных» или переохлажденных атомов. Эта теория была разработана Гортером. Среди других результатов такого рассмотрения им даны выражения для термомолекулярного давления и тепломеханического эффекта на основе псевдотермостатического метода. В этом параграфе будет показано, что термодинамика необратимых процессов приводит к тем же выводам, которые получил Гортер для гелия II.

Все рассуждения предыдущего параграфа могут быть применены к двухкомпонентной системе жидкого гелия II. Это вещество находится в условиях, описанных при рассмотрении термомолекулярного давления и тепломеханического эффекта.

Допустим, что эта жидкость заключена в два резервуара, соединенных между собой капилляром и поддерживаемых при разных температурах, отличающихся между собой на ΔT градусов. В смеси нормальных (компонент 1) и переохлажденных (компонент 2) атомов происходит «химическая реакция» $1 \rightleftharpoons 2$ превращения одной жидкости в другую.

Если не ставить каких-либо других ограничений, относящихся к жидкому гелию II, то для термомолекулярной разности давлений $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ получим результаты, сформулированные в выражениях (66), (67) или (86) для термомолекулярной разности давлений $\frac{\Delta P}{\Delta T}$, а также (85) и (86) для тепломеханического эффекта Q^* , т. е. переноса тепла при постоянных ΔP и $\Delta T = 0$. Эти уравнения справедливы для смеси обычных «изомеров», способных осуществить реакцию $1 \rightleftharpoons 2$.

В своей первоначальной работе Гортер допустил, что в жидком гелии II «химическое равновесие» между нормальными и переохлажденными атомами наступает мгновенно. В этом случае справедливыми окажутся формулы (70), (75) и (77). Если же принять, что через достаточно узкое отверстие капилляра не могут пройти нормальные атомы, а только атомы переохлажденного гелия, можно

непосредственно получить выражение для энергии переноса. Действительно, при движении вещества в струе энергия переноса равна сумме удельной энергии массы и внешней работы преодоления давления резервуара, в который она поступает. Последняя равна произведению давления на удельный объем, или, другими словами, энергия переноса равна удельной энтальпии переносимой массы. Поэтому для переноса компонента 2 (переохлажденные атомы) имеем:

$$U^* = u_2 + Pv_2 = h_2. \quad (96)$$

Если это подставить в уравнение (70), получим уравнение Гортера для эффекта термомолекулярного давления, который для жидкого гелия II называется фонтанным эффектом:

$$\frac{v \Delta P}{\Delta T} = c_1 \left(\frac{\partial s}{\partial c_1} \right)_{P, T}. \quad (97)$$

В то же время из выражений (86) и (97) имеем для тепломеханического эффекта выражение, также полученное Гортером:

$$Q^* = -Tc_1 \left(\frac{\partial s}{\partial c_1} \right)_{P, T}. \quad (98)$$

Оба вывода Гортера (97) и (98) подтверждаются термодинамикой необратимых процессов.

Таким же путем для термоэффузии из выражений (75) и (96) получаем:

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta T} = \frac{c_2 v_2 (h_1 - h_2)}{\left(\frac{\partial h_1}{\partial c_1} \right)_{P, T} v T} \quad (99)$$

и для химического эффекта (77):

$$A^I = 0, \quad A^{II} = 0. \quad (100)$$

Таким образом, следующие исходные положения являются основанием для получения из общих формул (42), (47) и (48) выражений (97) — (100) для стационарного состояния:

а) мгновенное наступление химического равновесия,
 б) переход через капилляр только переохлажденных атомов,

в) движение вещества струей.

В какой степени можно считать справедливым первое положение, пока еще не ясно. Более важным является выяснение того, насколько допустимы два других положения. Если, например, отверстие настолько широко, что нормальные атомы тоже смогут через него проходить, надо пользоваться более общими формулами (70) и (75). То же самое относится к случаю, если по каким-либо причинам и третье положение оказывается неоправдываемым. В связи с этим укажем, что под движением в струе мы понимаем движение вещества, как целого, или такое положение, когда длина свободного пробега атомов мала по сравнению с диаметром отверстия. Тогда, и только тогда, справедливо уравнение (96), включающее внешнюю работу Pv_2 . Очень вероятно, что это справедливо лишь для капельных жидкостей. В других случаях, как, например, для «газа Кнудсена» (средний свободный пробег сравним с диаметром отверстия), уравнение (96) для U^* окажется несправедливым, но уравнения (70), (75) и (77) остаются, безусловно, в силе.

Эти рассуждения можно рассматривать как дальнейшее развитие теории простой однокомпонентной системы, изложенной в главе III. Они обеспечивают более глубокое понимание причин эффекта термомолекулярного давления в жидком гелии II, без которого окажется недостаточно ясной теория простой однокомпонентной системы.

В заключение нужно сделать несколько замечаний по поводу теплопроводности в гелии II. Если не принять специальных допущений, можно пользоваться уравнением (95). В случае узких капилляров принимаем обычное допущение, что нормальные атомы через них проходить не могут, т. е. $J_1 \equiv 0$. Поэтому $L_{11} = 0$, $L_{12} = 0$ и $L_{1u} = 0$. Имея возможность применять соотношения Онзагера (32), получаем $L_{u1} = 0$. Кроме того, в соответствии с выражением (62) $U^* = U_2^*$. Тогда уравнение (95) принимает вид

$$J_q = (L_{u2}U_2^* - L_{uu}) \frac{\Delta T}{T^2}. \quad (101)$$

Таким образом, теплопроводность не включает части, которая является следствием наложения химической реакции и диффузии.

Другими словами, в этом случае имеет место только нормальная теплопроводность.

Приведенные рассуждения могут объяснить некоторые особенности теплопроводности жидкого гелия II, как, например, различие результатов в случаях отверстий разных сечений. Тот факт, что общий тепловой поток не оказывается пропорциональным кубическому корню из ΔT , не снижает ценности исследования, так как такая зависимость есть следствие нелинейности феноменологических соотношений, которая выходит за пределы рассматриваемой области. Однако, формально можно допустить линейную зависимость для области существенно малых ΔT , но эта область недоступна для эксперимента. Действительно, линейная зависимость ΔT была экспериментально найдена для отверстий с диаметром между 5μ и 15μ для низких T и малых ΔT . То, что эта зависимость не подтверждается для таких же ΔT и T в широких отверстиях и капиллярах, может быть легко объяснено обычным допущением, что средняя скорость атомов нормального компонента в широких отверстиях будет больше, а эта большая скорость и может привести к нелинейности феноменологических соотношений.

ГЛАВА VII

ПРЕРЫВНЫЕ СИСТЕМЫ (ОБЫЧНАЯ ДИФФУЗИЯ, ТЕРМОДИФФУЗИЯ, ВЯЗКОСТЬ, ОБЫЧНЫЙ И ТЕРМОДИФФУЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛЫ)

§ 42. Введение

В предыдущей главе рассматривались системы, состоящие из резервуаров, соединенных капилляром или мембраной. Параметры состояния этих систем имели одинаковое значение во всех точках одного резервуара, но различные в разных резервуарах.

В этой главе исследуются системы, в которых значения параметров состояния зависят не только от времени, но и от координат пространства. Такие системы называются прерывными.

Будем рассматривать системы, компоненты которых могут химически реагировать друг с другом и в которых возможны диффузия, теплопроводность, вязкие потоки и наложение этих явлений. Вначале выводятся общие уравнения, а затем рассматриваются некоторые особенно интересные явления, за исключением химических процессов, которые изучаются в отдельной главе.

Так как основные уравнения выражены через силы, то многие выводы имеют более простой вид, если параметры состояния относятся к единице массы. Поэтому эти единицы и используются в большинстве выводов. Очень легко в случае надобности придать им вид молекулярных выражений или написать их в молях, как это принято в статистической механике и в химии.

§ 43. Основные уравнения

Для того чтобы составить выражение баланса энтропии, необходимо наличие четырех основных уравнений.

а. Закон сохранения массы. Уравнение этого закона для компонента может быть написано в виде

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho_k \mathbf{v}_k + \nu_k J_c, \quad (1)$$

где $\rho_k = \frac{M_k}{V}$ — масса компонента k в единице объема (M_k — общая масса компонента k , V — полный объем), $\frac{\partial}{\partial t}$ — частная производная по времени, \mathbf{v}_k — скорость компонента k , $\nu_k J_c$ — возникновение компонента k за счет химической реакции в единице объема:

$$\nu_k J_c = \frac{1}{V} \frac{d_i M_k}{dt}. \quad (2)$$

Здесь $d_i M_k$ — количество компонента k , принимавшего участие в химической реакции.

Для разбираемых случаев $\sum_k d_i M_k = 0$. Величина ν_k , деленная на молекулярный вес компонента k , пропорциональна стехиометрическому числу этого компонента в уравнении химической реакции. Здесь имеем $\sum_k \nu_k = 0$; J_c — скорость химической реакции, выраженная в единицах массы на единицу объема в единицу времени. Для простоты в этом параграфе рассмотрим одиночную химическую реакцию. В главе IX рассматриваются системы, в которых одновременно проходит несколько реакций.

Уравнение (1) носит характер балансового уравнения. Изменение левой части эквивалентно отрицательной дивергенции потока плюс член, который показывает расход компонента k в реакции. Суммируя все компоненты $k=1, 2, \dots, n$, получим вместо уравнения (1) следующее:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \mathbf{v}, \quad (3)$$

где ρ — суммарная плотность:

$$\rho = \sum_k \rho_k = \frac{\sum_k M_k}{V} = \frac{M}{V} = \frac{1}{v}. \quad (4)$$

Здесь v — удельный объем, а \mathbf{v} — скорость центра тяжести массы:

$$\mathbf{v} = \frac{\sum_k \rho_k \mathbf{v}_k}{\rho}. \quad (5)$$

Уравнение закона сохранения массы может быть представлено и в другом виде, выраженное через полную производную по времени

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad}. \quad (6)$$

Поток компонента k определяется относительно движущегося центра тяжести всей массы

$$\mathbf{J}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}). \quad (7)$$

Из выражений (5) и (7) следует, что

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0. \quad (8)$$

С помощью выражений (5), (6) и (7) уравнение (1) приводится к виду

$$\frac{d\rho_k}{dt} = -\rho_k \text{div } \mathbf{v} - \text{div } \mathbf{J}_k + \nu_k \mathbf{J}_c, \quad (9)$$

или еще проще:

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = -\text{div } \mathbf{J}_k + \nu_k \mathbf{J}_c, \quad (10)$$

где $c_k = \frac{\rho_k}{\rho} = \frac{M_k}{M}$ — концентрация компонента k . Уравнение (3) можно переписать в форме

$$\frac{d\rho}{dt} = -v^{-2} \frac{dv}{dt} = -\rho \text{div } \mathbf{v}. \quad (11)$$

б. Уравнение силы. Оно может быть написано в виде

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\text{grad } P + \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k \rho_k, \quad (12)$$

где P — давление, а \mathbf{F}_k — внешняя сила на единицу массы компонента k . Здесь не учитывались силы вязкости. Они будут введены в § 51 для случая механического равновесия.

в. Уравнение энергии. Для энергии единицы массы без учета внешней кинетической энергии имеем:

$$\frac{\rho d\left(\frac{1}{2}v^2 + u\right)}{dt} = -\text{div}(P\mathbf{v} + \mathbf{J}_q) + \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k \mathbf{v}_k \rho_k, \quad (13)$$

где \mathbf{J}_q — поток тепла; (как видно, он является частью потока энергии. Ср. конец § 44).

г. Второй закон термодинамики. Используем уравнение Гиббса

$$T \frac{dS}{dt} = \frac{dU}{dt} + P \frac{dV}{dt} - \sum_k \mu_k \frac{dM_k}{dt}. \quad (14)$$

Оно выражено через полные производные относительно движущегося центра тяжести (6), суммарную энтропию S , суммарную энергию U и химический потенциал μ_k компонента k . Это уравнение может быть использовано как для закрытых, так и для открытых систем, так как его можно представить только через удельные количества,

т. е. через удельную энтропию $s = \frac{S}{M}$ (M — суммарная

масса), удельную энергию $u = \frac{U}{M}$, удельный объем $v =$

$= \frac{V}{M}$ и концентрацию $c_k = \frac{M_k}{M} = \frac{\rho_k}{\rho}$. Тогда оно принимает

вид

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + P \frac{dv}{dt} - \sum_k \mu_k \frac{dc_k}{dt}. \quad (15)$$

Для доказательства равнозначности уравнений (14) и (15) нужно учесть, что M переменна, а также соотношение Эйлера

$$Ts = u + Pv - \sum_k \mu_k c_k. \quad (16)$$

Средний удельный химический потенциал (удельная функция Гиббса) представляется в виде

$$g = \sum_k \mu_k c_k = \frac{\sum_k \mu_k \rho_k}{\rho} = u - Ts + Pv. \quad (17)$$

Очень важно обратить внимание на то допущение, что уравнение Гиббса справедливо при подстановке полных производных относительно движения центра инерции. Это, конечно, в термодинамическом смысле составляет существенную часть постулата о допустимости применения уравнения Гиббса. Использование уравнения (15) подразумевает, что удельная энтропия s явно не зависит от координат пространства и времени, а зависит только от u , v и c_k ($k=1, 2, \dots, n-1$).

В следующих параграфах будет показано, что этот постулат приводит к важным выводам и не противоречит всей теории. Пределы, в которых теория оказывается справедливой, могут быть определены кинетической теорией. Этот вопрос рассматривается в главе XI. В настоящей главе не рассматриваются вопросы, выходящие за пределы макроскопической теории необратимых процессов.

Таким образом, уравнения (10), (12), (13) и (15) являются основными уравнениями, предназначенными для рассмотрения вопросов, интересующих нас в этой главе.

§ 44. Баланс энтропии

Если уравнение (12), умноженное на v , вычесть из уравнения (13), то исключается кинетическая энергия движения центра инерции и получается выражение для изменения энергии u

$$\rho \frac{du}{dt} = -P \operatorname{div} \mathbf{v} - \operatorname{div} \mathbf{J}_q + \sum_k \mathbf{F}_k \mathbf{J}_k. \quad (18)$$

Здесь было использовано уравнение (7). Подставляя сюда выражение (11), получим:

$$\frac{du}{dt} = -P \frac{dv}{dt} - \rho^{-1} \operatorname{div} \mathbf{J}_q + \rho^{-1} \sum_h \mathbf{F}_k \mathbf{J}_k. \quad (19)$$

Теперь путем подстановки выражений (10) и (19) в (15) легко вывести баланс энтропии

$$\rho T \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_q + \sum_h \mathbf{F}_k \mathbf{J}_k + \sum_h \mu_k \operatorname{div} \mathbf{J}_k - \mathbf{J}_c \sum_h \mu_k \nu_k, \quad (20)$$

или другую форму выражения этого баланса

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} &= -\operatorname{div} \left[\frac{\mathbf{J}_q - \sum_h \mu_k \mathbf{J}_k}{T} \right] + \frac{\mathbf{J}_q \mathbf{X}_u + \sum_h \mathbf{J}_k \mathbf{X}_k + A \mathbf{J}_c}{T} = \\ &= -\operatorname{div} \mathbf{J}_s + \sigma. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь

$$\mathbf{X}_u = -\frac{\operatorname{grad} T}{T}, \quad (22)$$

$$\mathbf{X}_k = \mathbf{F}_k - T \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_k}{T} \right). \quad (23)$$

A называется химическим сродством:

$$A = -\sum_h \mu_k \nu_k. \quad (24)$$

Формула (21) действительно имеет вид балансового уравнения. Изменение энтропии обязано своим происхождением двум обстоятельствам: отрицательному значению дивергенции потока энтропии

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q - \sum_h \mu_k \mathbf{J}_k}{T} \quad (25)$$

и возникновению энтропии

$$\sigma = \frac{\mathbf{J}_q \mathbf{X}_u + \sum_h \mathbf{J}_k \mathbf{X}_k + A \mathbf{J}_c}{T}. \quad (26)$$

Уравнение (26) представляет собой сумму произведений потоков \mathbf{J}_q , \mathbf{J}_k и \mathbf{J}_c на соответствующие силы \mathbf{X}_u , \mathbf{X}_k и A .

Если требуется подставить частные производные по времени вместо полных производных правой части формулы (21), то нужно использовать выражение (6). При этом удобнее пользоваться энтропией, отнесенной к единице объема:

$$s_v = \frac{S}{V} = s\rho,$$

потому что выражения (6) и (11) дают соотношение

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\partial s_v}{\partial t} + \operatorname{div} s_v \mathbf{v}, \quad (27)$$

справедливое для любого удельного количества.

Подстановка выражения (27) в (21), а также использование формул (25) и (26) дают выражение для изменения энтропии в любой определенной точке

$$\frac{ds_v}{dt} = -\operatorname{div} (\mathbf{J}_s + s_v \mathbf{v}) + \sigma. \quad (28)$$

Суммарный поток энтропии представлен теперь состоящим не только из \mathbf{J}_s , но также и из другой части $s_v \mathbf{v}$. Что касается σ , то это — та же самая величина, которая выражена формулой (26).

Возникновение энтропии σ (26) есть результат таких необратимых процессов, как теплопроводность, диффузия и химические реакции. Скорость движения центра инерции не входит в выражение для σ . Поэтому переносное движение системы следует квалифицировать как обратимое явление. Этого следовало ожидать, поскольку движение центра инерции подчиняется уравнению силы (12). Таким образом, теория во всем оказывается последовательной, так как обратимость движения центра инерции соответствует предположению о справедливости уравнения Гиббса для непрерывной неоднородной системы, когда рассматриваются полные производные относительно движения центра инерции (см. формулу (6)).

В заключение этого параграфа сделаем некоторые замечания, касающиеся первого закона термодинамики. Формула (19) написана в качестве уравнения энергии и она удобна для определения изменения энтропии. Однако, можно написать аналогичное уравнение в другой

форме. Она больше соответствует формулам, обычно применяемым в термодинамике. Если написать:

$$-\operatorname{div} \mathbf{J}_q = \rho \frac{dq}{dt}, \quad (29)$$

где dq — тепло, сообщаемое единице массы, то уравнение (19) принимает вид

$$dq = du + P dv - v \left(\sum_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k \right) dt \quad (30)$$

и представляет собой обычную форму уравнения первого закона термодинамики, показывая, что сообщаемая теплота расходуется для повышения энергии системы и для работы (два последних члена формулы правой части). Это уравнение включает только удельные количества и аналогично выражению (15) для второго закона, поэтому им можно пользоваться так же, как и уравнением (15), и для открытых, и для закрытых систем.

Можно написать «частное» уравнение (30) в «общей» форме, выраженной через всю энергию $U = Mu$, общий объем $V = Mv$ и все сообщенное тепло $dQ = M dq$. Тогда, отбрасывая последний член уравнения (30), получаем выражение первого закона для открытой системы (V.5)

при $h = u + Pv = \frac{H}{M}$ (средняя удельная энтальпия). Уравнения (12), (29) и (30) могут быть использованы в качестве исходных для получения выражений (12) и (13).

Обозначим $u_{\text{tot}} = u + \frac{1}{2} v^2$. Относя это к единице объема ($u_{\text{tot}, v}$) так, как это было сделано при выводе выражения (27), можно переписать уравнение (13) в виде

$$\frac{\partial u_{\text{tot}, v}}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_u, \quad (31)$$

и

$$\mathbf{J}_u = (u_{\text{tot}} + Pv) \rho \mathbf{v} + \mathbf{J}_q, \quad (32)$$

аналогично выражению (V.90a). Поэтому ясно, что \mathbf{J}_q прерывной системы аналогично \mathbf{J}_q для непрерывной системы, где, однако, пренебрегается кинетической энергией.

§ 45. Феноменологические уравнения

Из предыдущего ясно, что возникновение энтропии σ можно представить как сумму произведений потоков и сил. По теории Онзагера в первом приближении допускается линейная зависимость между этими потоками и силами. Тогда получаются следующие, так называемые феноменологические уравнения:

$$\mathbf{J}_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \mathbf{X}_k + L_{iu} \mathbf{X}_u, \quad (33)$$

$$\mathbf{J}_q = \sum_{k=1}^n L_{uk} \mathbf{X}_k + L_{uu} \mathbf{X}_u, \quad (34)$$

$$J_c = LA. \quad (35)$$

Мы не считаем, что потоки вещества и энергии, с одной стороны, аналогичны химическому средству, с другой. Кроме того, мы считаем, что скорость химической реакции не зависит от сил \mathbf{X}_k и \mathbf{X}_u . Это справедливо потому, что потоки и силы в выражении (33) — векторы, а соответствующие им величины в выражении (35) — скаляры. Сила известного тензорного характера не может ускорить потока другого тензорного характера (теорема Кюри).

При выводе выражений (33) и (34) предполагалась изотропность системы. Иначе каждый отдельный компонент потока был бы линейной функцией компонента сил. Этот случай относится к анизотропным кристаллам (ср. гл. IV).

Для исследуемого случая соотношения Онзагера имеют вид

$$L_{ik} = L_{ki} \quad \text{и} \quad L_{iu} = L_{ui}. \quad (36)$$

Если бы рассматривалась система с несколькими одновременно протекающими реакциями, можно было бы также получить соотношения Онзагера для коэффициентов химического средства (гл. IX).

Влияние явлений вязкости будет рассматриваться в § 51.

Если подставить выражения (33), (34) и (35) в выражение (26) для возникновения энтропии σ , то получается

однородная квадратичная функция сил. Из второго закона термодинамики ясно, что она существенно положительна. Это дает различные математические результаты в виде

$$\left. \begin{aligned} L_{ii} \geq 0, \quad L_{uu} \geq 0, \quad L \geq 0, \quad L_{ii}L_{kk} - L_{ik}L_{ki} \geq 0, \\ L_{ii}L_{uu} - L_{iu}L_{ui} \geq 0 \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

и т. д. (коэффициенты аналогичны, но не тождественны коэффициентам § 29, случай 2).

§ 46. Обычная диффузия

Здесь рассматривается обычная, т. е. изотермическая, диффузия. Для этого явления имеем из формул (22) и (23):

$$\mathbf{X}_u = 0, \quad (38)$$

$$\mathbf{X}_k = \mathbf{F}_k - (\text{grad } \mu_k)_T, \quad (39)$$

а возникновение энтропии без члена, учитывающего химическую реакцию,

$$\sigma_d = \frac{\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \mathbf{X}_k}{T}, \quad (40)$$

что, в соответствии с выражением (8), может быть переписано в виде

$$\sigma_d = \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k \frac{\mathbf{X}_k - \mathbf{X}_n}{T}. \quad (41)$$

Феноменологические соотношения будут:

$$\mathbf{J}_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \mathbf{X}_k. \quad (42)$$

В качестве следствия соотношения (8) можно получить различные соотношения между n^2 коэффициентами выражения (42). Допустим, что все силы одинаковы, т. е. $\mathbf{X}_1 = \mathbf{X}_2 = \dots = \mathbf{X}_n$. Тогда получится, что $\sigma = 0$ и, следовательно, необратимых процессов не происходит, и потока диффузии нет: $\mathbf{J}_1 = \mathbf{J}_2 = \dots = \mathbf{J}_n = 0$. Как результат по-

следнего имеем:

$$\sum_{k=1}^n L_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (43)$$

Более строгое доказательство справедливости выражения (43) можно сделать, если подставить выражение (42) в выражение (41):

$$T\sigma_d = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k (X_i - X_n), \quad (44)$$

и, принимая $X_i - X_n = 0$ для $i \neq j$, получим:

$$\begin{aligned} T\sigma_d &= (L_{jj} X_j + \sum_{k \neq j} L_{jk} X_n) (X_j - X_n) = \\ &= L_{jj} X_j^2 + \left(\sum_{k \neq j} L_{jk} - L_{jj} \right) X_j X_n - \left(\sum_{k \neq j} L_{jk} \right) X_n^2. \end{aligned} \quad (45)$$

Так как эта величина является существенно положительной, то и детерминант должен быть тоже положительным или равняться нулю. Тогда имеем:

$$-\left(\sum_{k=1}^n L_{jk} \right)^2 \geq 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n), \quad (46)$$

т. е. то же самое, что и выражение (43).

Другой вывод из выражения (8) получается, если в него подставить поток (42). Тогда получится тождество сил X_k и, как следствие,

$$\sum_{i=1}^n L_{ik} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (47)$$

Формулы (43) и (47) образуют $2n$ соотношений. Однако, не все из них оказываются независимыми, потому что из обеих групп (43) и (47) следует, что

$$\sum_{i, k=1}^n L_{ik} = 0.$$

С помощью выражения (43) можно исключить коэффициенты L_{in} ($i = 1, 2, \dots, n$) из выражения (42). Это дает

($n - 1$) независимых соотношений

$$\mathbf{J}_i = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} (\mathbf{X}_k - \mathbf{X}_n) \quad (i = 1, 2, \dots, n-1). \quad (48)$$

Теперь исключим коэффициенты L_{nk} ($k = 1, 2, \dots, n$) из n -го уравнения (42) с помощью выражения (47). Тогда получим:

$$\mathbf{J}_n = - \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i. \quad (49)$$

Это выражение показывает, что потоки не являются независимыми (8). После исключения $(2n - 1)$ коэффициентов L_{in} и L_{ni} остаются $n^2 - (2n - 1) = (n - 1)^2$ коэффициентов выражения (48). На них соотношения (43) и (47) не накладывают никаких ограничений. Это обстоятельство показывает, что (43) и (44) составляют систему из $(2n - 1)$ независимых соотношений. Среди них имеются $\frac{1}{2}(n - 1)(n - 2)$ соотношений Онзагера $L_{ik} = L_{ki}$, так что в конце концов $\frac{1}{2}n(n - 1)$ коэффициентов оказываются независимыми. Например, для $n = 2, 3, 4, 5, 6$ и т. д. компонентов имеем 1, 3, 6, 10, 15 и т. д. независимых коэффициентов и 0, 1, 3, 6, 10 и т. д. соотношений Онзагера.

Наиболее простым примером является диффузия двух компонентов:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= L_{11}\mathbf{X}_1 + L_{12}\mathbf{X}_2, \\ \mathbf{J}_2 &= L_{21}\mathbf{X}_1 + L_{22}\mathbf{X}_2, \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

где соотношения (43) и (47) принимают вид

$$L_{11} + L_{12} = 0, \quad L_{21} + L_{22} = 0, \quad (51)$$

$$L_{11} + L_{21} = 0, \quad L_{12} + L_{22} = 0, \quad (52)$$

так что из выражений (48) и (49) получаем:

$$\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2 = L_{11}(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2) = -L_{12}(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2). \quad (53)$$

Возникновение энтропии определяется формулой

$$\sigma_d = T^{-1}(\mathbf{J}_1\mathbf{X}_1 + \mathbf{J}_2\mathbf{X}_2) = T^{-1}\mathbf{J}_1(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2). \quad (54)$$

Из формулы (53) видно, что для рассматриваемого случая соотношения Онзагера не имеют места. Это объясняется тем, что взаимная диффузия двух компонентов является одиночным явлением и эффекта наложения нет.

Силы в выражении (53) в соответствии с (39) представляются в виде

$$\begin{aligned} X_1 - X_2 &= F_1 - F_2 - \\ &- \left[\frac{\partial (\mu_1 - \mu_2)}{\partial P} \right]_{T, c_1} \text{grad } P - \left[\frac{\partial (\mu_1 - \mu_2)}{\partial c_1} \right]_{T, P} \text{grad } c_1 = \\ &= F_1 - F_2 - (v_1 - v_2) \text{grad } P - c_2^{-1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T, P} \text{grad } c_1. \end{aligned} \quad (55)$$

Здесь было использовано соотношение Гиббса — Дюгема

$$c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 = 0 \quad (56)$$

при постоянных T и P ($c_1 + c_2 = 1$), а v_i есть парциальный удельный объем компонента i .

Тогда уравнение (53) принимает вид

$$\begin{aligned} J_1 &= -J_2 = \\ &= L_{11} \left[F_1 - F_2 - (v_1 - v_2) \text{grad } P - c_2^{-1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T, P} \text{grad } c_1 \right]. \end{aligned} \quad (57)$$

Это — уравнение обычной диффузии. Внешняя сила F_1 может быть электрической силой, силой тяжести и т. д. В последнем случае $F_1 = F_2$, ибо обе они относятся к единице массы. Для диффузионного равновесия $J_1 = 0$, и тогда уравнение (57) дает парциальный градиент c_1 в поле силы тяжести (гравитационное поле), соответствующий градиенту P . Коэффициент градиента концентрации часто пишут как ρD_{12} , а коэффициент диффузии D_{12} связан с L_{11} соотношением

$$D_{12} = \left(\frac{L_{11}}{\rho c_2} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T, P} = - \left(\frac{L_{12}}{\rho c_2} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T, P}. \quad (58)$$

Коэффициент диффузии имеет размерность площади, деленной на время.

Для смеси идеальных газов имеем:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + \frac{RT}{M_i} \ln \left[P \frac{\frac{c_i}{M_i}}{\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2}} \right]. \quad (59)$$

($n - 1$) независимых соотношений

$$\mathbf{J}_i = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} (\mathbf{X}_k - \mathbf{X}_n) \quad (i = 1, 2, \dots, n-1). \quad (48)$$

Теперь исключим коэффициенты L_{nk} ($k = 1, 2, \dots, n$) из n -го уравнения (42) с помощью выражения (47). Тогда получим:

$$\mathbf{J}_n = - \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i. \quad (49)$$

Это выражение показывает, что потоки не являются независимыми (8). После исключения ($2n - 1$) коэффициентов L_{in} и L_{ni} остаются $n^2 - (2n - 1) = (n - 1)^2$ коэффициентов выражения (48). На них соотношения (43) и (47) не накладывают никаких ограничений. Это обстоятельство показывает, что (43) и (44) составляют систему из ($2n - 1$) независимых соотношений. Среди них имеются $\frac{1}{2}(n - 1)(n - 2)$ соотношений Онзагера $L_{ik} = L_{ki}$, так что в конце концов $\frac{1}{2}n(n - 1)$ коэффициентов оказываются независимыми. Например, для $n = 2, 3, 4, 5, 6$ и т. д. компонентов имеем 1, 3, 6, 10, 15 и т. д. независимых коэффициентов и 0, 1, 3, 6, 10 и т. д. соотношений Онзагера.

Наиболее простым примером является диффузия двух компонентов:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= L_{11}\mathbf{X}_1 + L_{12}\mathbf{X}_2, \\ \mathbf{J}_2 &= L_{21}\mathbf{X}_1 + L_{22}\mathbf{X}_2, \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

где соотношения (43) и (47) принимают вид

$$L_{11} + L_{12} = 0, \quad L_{21} + L_{22} = 0, \quad (51)$$

$$L_{11} + L_{21} = 0, \quad L_{12} + L_{22} = 0, \quad (52)$$

так что из выражений (48) и (49) получаем:

$$\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2 = L_{11}(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2) = -L_{12}(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2). \quad (53)$$

Возникновение энтропии определяется формулой

$$\sigma_d = T^{-1}(\mathbf{J}_1\mathbf{X}_1 + \mathbf{J}_2\mathbf{X}_2) = T^{-1}\mathbf{J}_1(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2). \quad (54)$$

Из формулы (53) видно, что для рассматриваемого случая соотношения Онзагера не имеют места. Это объясняется тем, что взаимная диффузия двух компонентов является одиночным явлением и эффекта наложения нет.

Силы в выражении (53) в соответствии с (39) представляются в виде

$$\begin{aligned} X_1 - X_2 &= F_1 - F_2 - \\ &- \left[\frac{\partial (\mu_1 - \mu_2)}{\partial P} \right]_{T, c_1} \text{grad } P - \left[\frac{\partial (\mu_1 - \mu_2)}{\partial c_1} \right]_{T, P} \text{grad } c_1 = \\ &= F_1 - F_2 - (v_1 - v_2) \text{grad } P - c_2^{-1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T, P} \text{grad } c_1. \end{aligned} \quad (55)$$

Здесь было использовано соотношение Гиббса — Дюгема

$$c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 = 0 \quad (56)$$

при постоянных T и P ($c_1 + c_2 = 1$), а v_i есть парциальный удельный объем компонента i .

Тогда уравнение (53) принимает вид

$$\begin{aligned} J_1 &= -J_2 = \\ &= L_{11} \left[F_1 - F_2 - (v_1 - v_2) \text{grad } P - c_2^{-1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T, P} \text{grad } c_1 \right]. \end{aligned} \quad (57)$$

Это — уравнение обычной диффузии. Внешняя сила F_1 может быть электрической силой, силой тяжести и т. д. В последнем случае $F_1 = F_2$, ибо обе они относятся к единице массы. Для диффузионного равновесия $J_1 = 0$, и тогда уравнение (57) дает парциальный градиент c_1 в поле силы тяжести (гравитационное поле), соответствующий градиенту P . Коэффициент градиента концентрации часто пишут как ρD_{12} , а коэффициент диффузии D_{12} связан с L_{11} соотношением

$$D_{12} = \left(\frac{L_{11}}{\rho c_2} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T, P} = - \left(\frac{L_{12}}{\rho c_2} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T, P}. \quad (58)$$

Коэффициент диффузии имеет размерность площади, деленной на время.

Для смеси идеальных газов имеем:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + \frac{RT}{M_i} \ln \left[P \frac{\frac{c_i}{M_i}}{\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2}} \right]. \quad (59)$$

анализ явлений диффузии. Обычно механическое равновесие устанавливается очень быстро по сравнению с термодинамическими процессами, так что это состояние достигается практически в самом начале изучаемого явления.

При механическом равновесии уравнение сил (12) имеет вид

$$0 = -\text{grad } P + \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k \rho_k. \quad (68)$$

Тогда для сил, определяемых уравнением (39), имеем следующую теорему:

$$\sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{X}_i = 0. \quad (69)$$

Эта теорема доказывается очень просто. Подставим выражение (39) в первый член уравнения (69). Тогда получим:

$$\begin{aligned} \sum_i \rho_i \mathbf{X}_i &= \sum_i \rho_i \mathbf{F}_i - \sum_i \rho_i (\text{grad } \mu_i)_T = \\ &= \sum_i \rho_i \mathbf{F}_i - \rho \sum_{i,j} c_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right)_{P,T} \text{grad } c_j - \\ &\quad - \rho \sum_i c_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{c_j,T} \text{grad } P. \end{aligned} \quad (70)$$

В последнем выражении в соответствии с уравнением Гиббса — Дюгема второй член правой части пропадает, а третий член обращается в единицу. В самом деле,

$$\rho \sum_i c_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{c_j,T} = \rho \sum_i c_i v_i = \rho v = 1, \quad (71)$$

где v_i — парциальный удельный объем. Следовательно, правая часть выражения (70) точно равна правой части выражения (68) и поэтому равна нулю. Таким образом, теорема (69) доказана.

Отметим, что эта теорема справедлива только в том случае, когда силы связаны соотношением (39), т. е. для изотермического процесса, а не для общего случая (23). Однако, в § 52 будет показано, что потоки и силы могут

быть преобразованы так, что даже и для неизотермических процессов выражение (39) может быть справедливым.

Как следствие (69) получается другая важная теорема. Она была также выведена Пригожиным. Эта теорема устанавливает, что для механического равновесия возникновение энтропии не зависит от выбора средней скорости \mathbf{v} , который был сделан при определении потока

$$\mathbf{J}_i = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}). \quad (72)$$

До сих пор под \mathbf{v} понималась скорость центра тяжести. Выберем теперь другую произвольную скорость \mathbf{v}^a и определим поток

$$\mathbf{J}_i^a = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^a). \quad (73)$$

Тогда математическое выражение рассматриваемой теоремы представит собой:

$$T\sigma_d = \sum_i \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i = \sum_i \mathbf{J}_i^a \mathbf{X}_i. \quad (74)$$

Доказательство этой теоремы получается, если учесть, что согласно (72) и (73) разница между двумя последними членами выражения (74) равна $(\mathbf{v} - \mathbf{v}^a) \sum_i \rho_i \mathbf{X}_i$. Теорема (69) показывает, что эта разница обращается в нуль.

Заслуживает внимания тот факт, что вследствие (68) для механического равновесия при отсутствии внешних сил давление должно быть одинаковым. В действительности, в большом числе случаев давление практически остается постоянным. Механическое равновесие характеризуется тем, что $\frac{d\mathbf{v}}{dt} = 0$. Для многих случаев диффузии и термодиффузии $\frac{d\mathbf{v}}{dt}$ очень мало, хотя и отличается от нуля. Это является причиной «макроскопического механического» движения. Оно вызывается, например, разностью давлений, возникающей из-за вязкости, когда стационарное состояние еще не достигнуто. Если диффундирующие компоненты имеют разные молекулярные веса, $\frac{d\mathbf{v}}{dt}$ будет отличаться от нуля вследствие изменения скорости диффузии, получающейся от изменения концентрации. Результирующая разность давлений будет, однако,

незаметной. Таким образом, и в этих случаях получается одинаковое давление, если нет внешних сил. Следовательно, для таких нестационарных явлений диффузии может быть использована теорема (69).

§ 48*. Обычная молекулярная и гравитационная диффузия

Предыдущие рассуждения особенно важны, когда диффузия описывается не скоростью центра тяжести, как в § 46, а другими скоростями и когда нужно найти связь между коэффициентами диффузии.

Произвольная средняя скорость может быть написана в виде

$$\mathbf{v}^a = \frac{\sum_i \omega_i \mathbf{v}_i}{\sum_i \omega_i}, \quad (75)$$

где ω_i — весовая функция. Поток компонента i тогда определяется по (73). Сопоставляя (73) и (75), получаем:

$$\sum \frac{\omega_i \mathbf{J}_i^a}{\rho_i} = 0. \quad (76)$$

Первый важный частный случай (75) — такой, когда $\omega_i = \rho_i$, т. е. ω_i равно массе компонента i в единице объема. Дальше это явление мы будем называть «гравитационной диффузией».

Вторым частным случаем является молекулярная диффузия. Это явление характеризуется тем, что $\omega_i = \frac{\rho_i}{M_i}$, т. е. числу молей компонента i в единице объема (M_i — молекулярный вес компонента i). Тогда имеем для средней молекулярной скорости:

$$\mathbf{v}^m = \frac{\sum_i \rho_i \frac{\mathbf{v}_i}{M_i}}{\sum_i \frac{\rho_i}{M_i}}, \quad (77)$$

а поток молекулярной диффузии (73) и соотношение (76) получают вид

$$\mathbf{J}_i^m = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^m), \quad (78)$$

$$\sum_i \frac{\mathbf{J}_i^m}{M_i} = 0. \quad (79)$$

Чтобы найти связь между молекулярной и гравитационной диффузией, упростим общее выражение (53) для гравитационной диффузии двух компонентов с помощью первой теоремы механического равновесия. Для разбираемого случая эта теорема может быть написана в виде

$$\rho_1 \mathbf{X}_1 + \rho_2 \mathbf{X}_2 = 0. \quad (80)$$

Учитывая, что $c_i = \frac{\rho_i}{\rho}$, находим:

$$\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2 = \frac{L_{11} \mathbf{X}_1}{c_2} = -L_{11} \frac{\mathbf{X}_2}{c_1}. \quad (81)$$

Из выражения (8) следует, что $J_1 + J_2 = 0$. Согласно (51) и (52)

$$L_{11} = -L_{12} = -L_{21} = L_{22}. \quad (82)$$

В соответствии с выражениями (6) и (7) также имеем:

$$\mathbf{J}_1 = \frac{\rho_1 \rho_2 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)}{\rho}. \quad (83)$$

Теперь обратимся к уравнениям молекулярной диффузии, учитывая вторую теорему механического равновесия

$$T \sigma_d = \mathbf{J}_1 \mathbf{X}_1 + \mathbf{J}_2 \mathbf{X}_2 = \mathbf{J}_1^m \mathbf{X}_1 + \mathbf{J}_2^m \mathbf{X}_2. \quad (84)$$

Феноменологические уравнения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}_1^m &= L_{11}^m \mathbf{X}_1 + L_{12}^m \mathbf{X}_2, \\ \mathbf{J}_2^m &= L_{21}^m \mathbf{X}_1 + L_{22}^m \mathbf{X}_2. \end{aligned} \right\} \quad (85)$$

Из выражения (79) находим:

$$\frac{\mathbf{J}_1^m}{M_1} + \frac{\mathbf{J}_2^m}{M_2} = 0. \quad (86)$$

Точно так же, как из выражения (86) было выведено (82), получаем, что

$$L_{11}^m M_1^2 = -\frac{L_{12}^m}{M_1 M_2} = -\frac{L_{21}^m}{M_1 M_2} = \frac{L_{22}^m}{M_2^2}. \quad (87)$$

Это дает возможность написать (85) и (86) в виде

$$\frac{J_1^m}{M_1} = -\frac{J_2^m}{M_2} = \frac{L_{11}^m}{M_1^2} (X_1 M_1 - X_2 M_2). \quad (88)$$

Выражение (88) аналогично выражению (53). Из теоремы (80) и из (88) с учетом (87) получаем:

$$\begin{aligned} J_1^m &= L_{11}^m X_1 \frac{\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2}}{\frac{c_2}{M_2}} = -L_{12}^m X_1 \frac{\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2}}{\frac{c_2}{M_1}} = \\ &= -L_{11}^m X_2 \frac{M_2}{M_1} \frac{\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2}}{\frac{c_1}{M_1}} = L_{12}^m X_2 \frac{M_1}{M_2} \frac{\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2}}{\frac{c_1}{M_1}}. \end{aligned} \quad (89)$$

Из выражений (77) и (78) имеем:

$$J_1^m = \frac{\rho_1 \rho_2 (v_1 - v_2)}{M_2 \left[\frac{\rho_1}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2} \right]}. \quad (90)$$

Если приравнять значения разности $v_1 - v_2$ из (83) и (90), подставляя (81) и (89), получится соотношение между «гравитационными» и «молекулярными» феноменологическими коэффициентами

$$L_{12} = L_{12}^m \left[\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2} \right]^2 M_1 M_2. \quad (91)$$

Здесь соотношение написано для коэффициентов с индексом 12, так как при этом оно принимает наиболее симметричную форму. Другие коэффициенты получаются путем использования выражений (82) и (87).

«Коэффициент молекулярной диффузии» D_{12}^m так же связан с L_{12}^m , как «коэффициент гравитационной диффузии» D_{12} с L_{12} . Поэтому из выражения (91) можно получить:

$$D_{12} = D_{12}^m \left[\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2} \right]^2 M_1 M_2. \quad (92)$$

Так же, как в § 46, можно найти любой коэффициент диффузии D_{12}^{mn} как коэффициент $\text{grad } n_1$ вместо коэффициента D_{12}^m при $\text{grad } c_1$. Это ясно из того, что последний член выражения для J_1^m есть

$$-\rho D_{12}^m \text{grad } c_1 = -\rho D_{12}^{mn} \text{grad } n_1. \quad (93)$$

Из этого соотношения и из (64) получается:

$$D_{12}^{mn} = D_{12}^m \left[\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2} \right]^2 M_1 M_2. \quad (94)$$

Таким образом, имеются следующие коэффициенты: коэффициент гравитационной диффузии D_{12} (58) (сумножитель $\text{grad } c_1$), D_{12}^n (64) (сумножитель $\text{grad } n_1$), коэффициент молекулярной диффузии D_{12}^m (93) (сумножитель $\text{grad } c_1$), D_{12}^{mn} (93) (сумножитель $\text{grad } n_1$).

В соответствии с уравнениями (65), (92) и (94) они связаны соотношением

$$\begin{aligned} D_{12}^n \left[\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2} \right]^{-2} M_1 M_2^{-1} &= D_{12} = D_{12}^{mn} = \\ &= D_{12}^m \left[\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2} \right]^2 M_1 M_2. \end{aligned} \quad (95)$$

Нужно тщательно различать эти коэффициенты, так как они равны только тогда, когда равны молекулярные веса.

Пригодным рассматриваются еще другие коэффициенты диффузии, зависящие от выбора скорости v^a (75).

§ 49. Термодиффузия (эффект Соре)

Наложение диффузии и теплопроводности приводит к возникновению двух явлений. Одно из них называется термодиффузией (в конденсированной фазе его обычно называют эффектом Соре), а второе — эффектом Дюфора. Первое из них заключается в том, что в смеси вследствие разности температур возникает градиент концентраций. Второе представляет собой появление разности температур в результате диффузии компонентов. Следовательно, эффект Дюфора есть явление, обратное эффекту Соре, так как здесь температурный градиент есть результат градиента концентрации.

Ниже будет показано, что оба этих эффекта описываются теорией, изложенной в §§ 43, 44 и 45, а также и то, что они подчиняются теории Онзагера.

Вначале разберем общий случай смеси n компонентов в неоднородном температурном поле. Возникновение энтропии определяется следующим выражением, полученным из уравнения (8):

$$T\sigma = \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i + \mathbf{J}_q \mathbf{X}_u = \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i (\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_n) + \mathbf{J}_q \mathbf{X}_u. \quad (96)$$

Феноменологические соотношения представляются формулами (33) и (34). Из тождества (8) можно вывести тем же самым путем, как это было сделано в § 46, что существуют следующие соотношения между феноменологическими коэффициентами:

$$\sum_{k=1}^n L_{ik} = 0, \quad \sum_{k=1}^n L_{uk} = 0, \quad (97)$$

$$\sum_{i=1}^n L_{ik} = 0, \quad \sum_{i=1}^n L_{iu} = 0. \quad (98)$$

С помощью выражения (97) можно исключить коэффициенты L_{in} ($i = 1, 2, \dots, n$) и L_{un} из уравнений (33) и (34). Тогда получится:

$$\mathbf{J}_i = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} (\mathbf{X}_k - \mathbf{X}_n) + L_{iu} \mathbf{X}_u \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (99)$$

$$\mathbf{J}_q = \sum_{k=1}^{n-1} L_{uk} (\mathbf{X}_k - \mathbf{X}_n) + L_{uu} \mathbf{X}_u. \quad (100)$$

Уравнение (99) связывает $n - 1$ независимых потоков. Соотношение (98) может быть использовано для того, чтобы исключить коэффициенты L_{nu} и L_{ni} ($i = 1, 2, \dots, n$) в выражении для \mathbf{J}_n . Они показывают, что этот поток зависит от других, а именно

$$\mathbf{J}_n = - \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i. \quad (101)$$

Из $2n + 2$ соотношений (97) и (98) не все являются независимыми, так как из обеих групп (97) и (98)

следует, что $\sum_{i,k} L_{ik} = 0$. Мы исключили $2n + 1$ коэффициентов L_{in} , L_{ni} , L_{un} и L_{nu} . Следовательно, в выражениях (99) и (100) осталось n^2 коэффициентов. Тот факт, что n^2 коэффициентов могут быть выбраны произвольно с помощью выражений (97) и (98), показывает, что $2n + 1$ этих соотношений являются независимыми. Среди них имеются еще $\frac{1}{2}n(n-1)$ соотношений Онзагера

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad L_{iu} = L_{ui}, \quad (102)$$

так что в конце концов независимыми остаются $\frac{1}{2}(n+1)n$ коэффициентов.

Часто удобнее вводить новые коэффициенты Q_k^* вместо коэффициентов L_{iu} . Они определяются из соотношения

$$L_{iu} = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} Q_k^* \quad (i = 1, 2, \dots, n-1). \quad (103)$$

Тогда выражение (99) принимает форму

$$J_i = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} (X_k - X_n + Q_k^* X_u) \quad (i = 1, 2, \dots, n-1). \quad (104)$$

Можно дать физическую интерпретацию коэффициентам Q_k^* , если использовать соотношения Онзагера (102). Помножим каждое из уравнений (99) на Q_i^* , просуммируем их и вычтем из уравнения (100). Тогда будем иметь:

$$J_q - \sum_{i=1}^{n-1} Q_i^* J_i = \sum_{k=1}^{n-1} (L_{uk} - \sum_{i=1}^{n-1} L_{ik} Q_i^*) (X_k - X_n) + \\ + (L_{uu} - \sum_{i=1}^{n-1} L_{iu} Q_i^*) X_u. \quad (105)$$

Если теперь применить соотношения Онзагера (102) к выражению (103), то найдем, что первый член правой части выражения (105) исчезает и получается:

$$J_q = \sum_{i=1}^{n-1} Q_i^* J_i + (L_{uu} - \sum_{i=1}^{n-1} L_{iu} Q_i^*) X_u. \quad (106)$$

Это выражение показывает физический смысл величины Q_i^* . Очевидно, Q_i^* есть тепло, перенесенное единицей массы компонента i при постоянной температуре ($X_u = 0$). Величина Q_i^* называется «теплотой переноса».

Используя определение сил (22) и (23), найдем, что выражение (104) примет вид

$$\mathbf{J}_i = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \left[\mathbf{F}_k - \mathbf{F}_n - T \operatorname{grad} \left\{ \frac{\mu_k - \mu_n}{T} \right\} - Q_k^* \frac{\operatorname{grad} T}{T} \right]. \quad (107)$$

Так как химический потенциал μ_i есть функция температуры T , давления P и $n-1$ концентраций c_i , имеем:

$$\begin{aligned} \operatorname{grad} \mu_k &= \\ &= -s_k \operatorname{grad} T + v_k \operatorname{grad} P + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_i} \right)_{T, P} \operatorname{grad} c_i, \end{aligned} \quad (108)$$

где s_k и v_k — соответственно парциальная удельная энтропия и удельный объем компонента k . Тогда уравнение (107) принимает вид

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_i &= \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \left[\mathbf{F}_k - \mathbf{F}_n - (v_k - v_n) \operatorname{grad} P - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{j=1}^{n-1} \left\{ \frac{\partial (\mu_k - \mu_n)}{\partial c_j} \operatorname{grad} c_j \right\} - (Q_k^* - h_k + h_n) \left(\frac{\operatorname{grad} T}{T} \right) \right]. \end{aligned} \quad (109)$$

Здесь $h_k = \mu_k + Ts_k$ — парциальная удельная энтальпия компонента k .

Для смеси двух компонентов уравнение (109) дает:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2 &= L_{11} \left[\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2 - (v_1 - v_2) \operatorname{grad} P - c_2^{-1} \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \operatorname{grad} c_1 - \right. \\ &\quad \left. - (Q_1^* - h_1 + h_2) \frac{\operatorname{grad} T}{T} \right]. \end{aligned} \quad (110)$$

Для получения этого выражения было использовано уравнение Гиббса — Дюгема (56).

Выражение (59), выведенное для смеси двух идеальных газов, имеет скорее академический смысл. Мы,

однако, и здесь ограничимся общим уравнением. Раньше было показано, что коэффициент диффузии D_{12} определяется из выражения (58) путем подстановки коэффициента при $\text{grad } c_1$, равного $-\rho D_{12}$:

$$L_{11}c_2^{-1} \frac{\partial u_1}{\partial c_1} = \rho D_{12}. \quad (111)$$

Точно так же коэффициент термодиффузии D'_{12} определяется подстановкой коэффициента при $\text{grad } T$, равного $-\rho D'_{12} c_1 (1 - c_1)$:

$$\frac{L_{11}(Q_1^* - h_1 + h_2)}{T} = \rho D'_{12} c_1 (1 - c_1). \quad (112)$$

Такие же определения можно сделать, используя молярные доли n_i вместо весовых долей c_i . Примеры таких выражений для разных компонентов были приведены раньше (§§ 46, 48). Поэтому здесь нет надобности повторять эти операции.

Три комбинации коэффициентов обычной диффузии и термодиффузии имеют специальные названия: коэффициент Соре s_T , термодиффузионный фактор α , термодиффузионное отношение k_T . Они определяются следующими выражениями:

$$s_T = \frac{D'_{12}}{D_{12}}, \quad \alpha = \frac{D'_{12}T}{D_{12}}, \quad k_T = \frac{D'_{12}Tc_1c_2}{D_{12}}. \quad (113)$$

Когда отсутствуют внешние силы F_i при механическом равновесии, то, как это следует из выражения (68), давление оказывается одинаковым. Тогда в формулах (109) и (110) остаются только члены с $\text{grad } T$ и $\text{grad } c_i$. Уравнение (110) после введения упомянутых выше коэффициентов диффузии (111) и (112) дает:

$$\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2 = -D_{12}\rho \text{grad } c_1 - D'_{12}\rho c_1(1 - c_1) \text{grad } T. \quad (114)$$

Особый интерес представляет применение уравнений (99) и (100) для системы в «стационарном состоянии», которое определяется отсутствием любых диффузионных потоков и наличием только теплового потока:

$$\mathbf{J}_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad \mathbf{J}_q \neq 0. \quad (115)$$

Параметры состояния такие, как концентрация, давление и температура, в этом случае зависят не от

времени, а только от координат пространства. Если значения этих параметров будут одинаковы по всему пространству, то это будет соответствовать состоянию термостатического равновесия, и, в частности, тепловой поток будет равен нулю. Для анализа стационарного состояния удобно пользоваться уравнением (104), включающим «тепло переноса», так как тогда представляется возможность избавиться от независимых потоков J_i и получить:

$$X_k - X_n + Q_k^* X_u = 0. \quad (116)$$

Или для частного случая, когда внешние силы равны нулю и имеет место механическое равновесие, т. е. одинаковое давление (см. (68)), из выражения (109) получим $(n-1)$ уравнений

$$\sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial(\mu_k - \mu_n)}{\partial c_j} \text{grad } c_j + (Q_k^* - h_k + h_n) \frac{\text{grad } T}{T} = 0 \quad (117)$$

$$(k = 1, 2, \dots, n-1).$$

Из них можно получить парциальные градиенты ($\text{grad } c_i$), выраженные через градиенты температуры ($\text{grad } T$).

Более общий случай, при наличии внешних сил, в частности, электрических, будет исследован позднее.

Для двух компонентов уравнение (117) дает:

$$c_2^{-1} \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \text{grad } c_1 + (Q_1^* - h_1 + h_2) \frac{\text{grad } T}{T} = 0, \quad (118)$$

или, после введения коэффициентов обычной диффузии и термодиффузии из уравнений (111) и (112), получаем:

$$D_{12} \text{grad } c_1 + D'_{12} c_1 (1 - c_1) \text{grad } T = 0. \quad (119)$$

Последнее уравнение и уравнение (113) показывают, что для стационарного состояния коэффициент Соре равен:

$$s_T = - \frac{\text{grad } c_1}{\text{grad } T} \frac{1}{c_1 (1 - c_1)}, \quad (120)$$

а также, что все остальные коэффициенты выражения (113) являются мерой эффекта разделения.

Если однородную бинарную смесь поместить в неоднородное температурное поле, то почти мгновенно возникнет градиент температуры, а разделение компонентов в первое

мгновение еще не будет иметь места. Другими словами, для первого мгновения в формуле (114) $\text{grad } c_i = 0$, а $\text{grad } T \neq 0$. Поэтому появится термодиффузионный поток, описываемый последним членом формулы. Он приведет к появлению градиента концентрации. Затем появится поток обычной диффузии, представляемый первым членом правой части выражения (114). Он будет стремиться ослабить эффект разделения компонентов, возникающий от термодиффузионного потока. В конце концов, этот последний уравновесится потоком обычной диффузии, и система придет в состояние, при котором $\mathbf{J}_1 = 0$, т. е. к стационарному состоянию, описываемому уравнениями (119) и (120). Интегрирование уравнения закона сохранения энергии ((1) де Гроот) показывает, что весь процесс от начала до стационарного состояния во всех практических случаях идет приблизительно по экспоненциальному закону

$$-\frac{\text{grad } c_1}{\text{grad } T} \frac{1}{c_1(1-c_1)} = s_T \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right]. \quad (121)$$

Здесь θ — период релаксации, зависящий от a и D_{12} , т. е. $\theta = \theta(a, D_{12})$, где a — расстояние между «холодной» и «горячей» стенками резервуара, в котором заключена смесь. В момент $t=0$ разделения компонентов нет. Для малых значений $t \ll \theta$ правая часть выражения (121) равна

$$\frac{s_T t}{\theta}, \quad (122)$$

а для $t \gg \theta$ оказывается в силе уравнение (120). Из экспериментального графика разделения в функции времени найдем коэффициент обычной диффузии и термодиффузии.

Интересно отметить, что коэффициент теплопроводности является тоже функцией времени. Вернемся опять к тому моменту, когда $\text{grad } c_i = 0$, предполагая снова механическое равновесие ($\mathbf{F}_i = 0$, $\text{grad } P = 0$). Тогда, подставляя (22), (23) и (108) в выражение (100), получим:

$$\mathbf{J}_q = - \left[\sum_{k=1}^{n-1} L_{uk} (T_{s_k} - T_{s_n} + \mu_k - \mu_n) - L_{uu} \right] \mathbf{X}_u, \quad (123)$$

$$\mathbf{J}_q = - \left[L_{uu} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{uk} (h_k - h_n) \right] \frac{\text{grad } T}{T}. \quad (124)$$

Следовательно, коэффициент теплопроводности будет:

$$\lambda_0 = \frac{L_{uu} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{uk}(h_k - h_n)}{T}. \quad (125)$$

В стационарном состоянии $J_i = 0$, тогда уравнения (106) и (23) дают:

$$J_q = - \left(L_{uu} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{uk} Q_k^* \right) \frac{\text{grad } T}{T}, \quad (126)$$

так что коэффициент теплопроводности

$$\lambda_\infty = \frac{L_{uu} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{uk} Q_k^*}{T}. \quad (127)$$

В то время как λ_0 есть теплопроводность системы, однородной во всех отношениях, кроме температуры, λ_∞ есть теплопроводность в конечной стадии, когда устанавливается разность концентраций. Отличие между λ_0 и λ_∞ является мерой термодиффузии (ср. (109)):

$$\lambda_0 - \lambda_\infty = \frac{\sum_{k=1}^{n-1} L_{uk}(Q_k^* - h_k + h_n)}{T}. \quad (128)$$

Если применить это соотношение к бинарной смеси, получим:

$$\lambda_0 - \lambda_\infty = \frac{L_{u1}(Q_1^* - h_1 + h_2)}{T} = \frac{L_{u1} \left(\frac{L_{u1}}{L_{11}} - h_1 + h_2 \right)}{T}. \quad (129)$$

Здесь подставлено значение Q_1^* из формулы (103). Для разбираемого случая она имеет вид

$$L_{u1} = L_{11} Q_1^*. \quad (130)$$

Можно получить важное соотношение, если в выражение (129) подставить значения коэффициентов обычной диффузии и термодиффузии L_{ui} и L_{11} из формул (111), (112).

Оно будет иметь вид

$$\lambda_0 - \lambda_\infty = \left[\frac{D'_{12}}{D_{12}} c_1 T \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} + h_1 - h_2 \right] \rho D'_{12} c_1 c_2. \quad (131)$$

Это соотношение опять показывает, что оба коэффициента будут равны только тогда, когда коэффициенты диффузии равны нулю. Оно также дает соотношение между D'_{12} и D_{12} . Его можно получить, если измерить λ_0 и λ_∞ . Соотношение (131) справедливо для любой смеси. Для смеси идеальных газов имеем:

$$h_i = \text{const} + \frac{5}{2} \frac{RT}{M_i}. \quad (132)$$

Подставляя это значение энтальпии и частную производную $\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}$, полученную дифференцированием уравнения (59), в уравнение (131), найдем:

$$\lambda_0 - \lambda_\infty = \left[\frac{D'_{12} RT^2}{D_{12}} \left(\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2} \right) M_1 M_2 + \right. \\ \left. + \frac{5}{2} RT (M_1^{-1} - M_2^{-1}) \right] \rho D'_{12} c_1 c_2. \quad (133)$$

Заменим в этом выражении D_{12} его значением из формулы (65), а произведение $RT\rho$ — значением из уравнения идеальных газов

$$P = RT\rho \left[\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2} \right]. \quad (134)$$

Тогда из уравнения (133) получим:

$$\lambda_0 - \lambda_\infty = \left\{ D'_{12} \frac{TP}{D_{12}^n} + \frac{5}{2} RT\rho [M_1^{-1} - M_2^{-1}] \right\} D'_{12} c_1 c_2. \quad (135)$$

Последнее уравнение дает связь между λ_0 , λ_∞ , D'_{12} и D_{12}^n .

§ 50. Эффект Дюфора

Явление, обратное термодиффузии, — эффект Дюфора — также подчиняется уравнениям (99) и (100). Существование этого эффекта экспериментально показали Дюфор и независимо от него Клузиус и Вальдман. Он состоит в том, что при перемешивании двух не реагирующих друг

с другим газом с одинаковой температурой возникает температурный градиент. Это показывает уравнение (100). Рассмотрим состояние механического равновесия при отсутствии сил ($F_i = 0$, $\text{grad } P = 0$). Подстановка в уравнение (100) значения сил из (22) и (23), а также значения $\text{grad } \mu_k$ из формулы (108) дает следующее выражение:

$$\mathbf{J}_q = - \sum_{i, k}^{n-1} L_{uk} \frac{\partial (\mu_k - \mu_n)}{\partial c_i} \text{grad } c_i - \left[L_{uu} - \sum_{k=1}^n L_{uk} (h_k - h_n) \right] \frac{\text{grad } T}{T}, \quad (136)$$

т. е. градиент концентрации приводит к появлению потока энергии, который в свою очередь создает разницу температур.

Чтобы проанализировать этот процесс, подставим выражения (109) и (136) в уравнения закона сохранения энергии (1) и закона сохранения массы (13). Их лучше всего написать в частных производных, как это сделано в выражении (27). Энергия есть функция давления и температуры. В конечном счете дело сводится к определению частных производных $\frac{\partial c_i}{\partial t}$ и $\frac{\partial T}{\partial t}$. Это было выполнено для идеальных газов Мейкснером. Вальдман получил их, пользуясь кинетической теорией.

Рассматриваемый эффект также определяется коэффициентами L_{ik} , L_{ui} , L_{iu} и L_{uu} , соотношениями Онзагера (36) и неравенством (37), которые использовались в предыдущем параграфе. Рассмотрим бинарную смесь. Имея уравнение (110), где отсутствуют как силы, так и давления, и используя уравнение (130), получим:

$$\mathbf{J}_1 = - L_{11} c_2^{-1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right) \text{grad } c_1 - [L_{u1} - L_{11} (h_1 - h_2)] \frac{\text{grad } T}{T}, \quad (137)$$

а уравнение (136) принимает вид

$$\mathbf{J}_q = - L_{u1} c_2^{-1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right) \text{grad } c_1 - [L_{uu} - L_{u1} (h_1 - h_2)] \frac{\text{grad } T}{T}. \quad (138)$$

Наличие одного и того же коэффициента L_{u1} во втором члене уравнения (137) (член, учитывающий термодиффузию) и в первом члене уравнения (138) (член, характеризующий эффект Дюфора) обязано соотношению Онзагера $L_{u1} = L_{1u}$. Три коэффициента L_{11} , L_{u1} и L_{uu} могут быть выражены через коэффициент диффузии D_{12} (111), коэффициент термодиффузии D'_{12} (112) и коэффициент теплопроводности λ_0 (125). Ранее было показано, что численное значение термодиффузионного эффекта определяется отношением $\frac{D'_{12}}{D_{12}}$ или отношением $\frac{L_{uu}}{L_{11}}$ потому, что явлением, создающим сопротивление для возникновения температурного градиента, здесь является теплопроводность. Она представлена первым членом уравнения (137). Экспериментально было получено, что смешение водорода и азота с одинаковой температурой приводит к появлению разности температур в несколько градусов. Расчеты показали, что результаты эксперимента согласуются с соотношением Онзагера $L_{u1} = L_{1u}$. В жидкостях эффект Дюфора пока еще не обнаружен. Однако, термодиффузия в жидкостях (эффект Соре) хорошо известна, и ее численное значение — такого же порядка, как и в газах или немного больше. Можно предполагать, что численное значение эффекта Дюфора в жидкостях примерно в 1000 раз меньше, чем в газах, по следующим причинам. Известно, что D_{12} у газов примерно в 10^5 раз больше, чем у жидкостей. Из равенства значений термодиффузионного эффекта в газах и жидкостях можно заключить, что коэффициент термодиффузии у газов тоже примерно в 10^5 раз больше, чем у жидкостей. С другой стороны, у жидкостей λ_0 примерно в 100 раз меньше, чем у газов. Следовательно, эффект Дюфора $\frac{D'_{12}}{\lambda_0}$ у жидкостей должен быть примерно в 1000 раз меньше, чем у газов. Это обстоятельство чрезвычайно затрудняет обнаружение эффекта Дюфора в жидкостях. Другими трудностями являются теплота смешения и длительность процесса нарастания градиента температуры до максимального значения. В соответствии с расчетом, последний имеет значение порядка $\frac{a^2 c_p \rho}{\lambda_0}$,

где a — размер резервуара. Отсюда видно, что если газ и жидкость заключены в резервуары одинаковых размеров, продолжительность процесса в жидкостях будет в 100 раз больше, чем в газах.

Неравенство

$$L_{11}L_{uu} - L_{1u}^2 \geq 0, \quad (139)$$

выраженное через D_{12} , D'_{12} и λ_0 , может быть проверено экспериментально. Для смеси водорода с азотом первый член этого неравенства примерно в 70 раз больше, чем второй.

§ 51. Вязкость

До сих пор при рассмотрении различных явлений мы пренебрегали вязкостью. Для того чтобы ее учесть, нужно вместо $-P$ в уравнение (12) подставить:

$$\pi_{ik} \equiv -P\delta_{ik} + P_{ik} \quad (i, k = 1, 2, 3), \quad (140)$$

где i и k относятся к декартовым координатам. Суммарный тензор (140) состоит из двух частей: гидростатического давления $-P\delta_{ik}$ (δ_{ik} — символ Кронекера; при $i \neq k$ он равен нулю, а при $i = k$ — единице) и тензора вязкостного давления P_{ik} . Тензоры π_{ik} и P_{ik} являются симметричными. Это следует из закона количества движения для замкнутой системы в отсутствие приложенных к ней внешних сил. Применяя формулу (140) к выводам, сделанным в §§ 43, 44, получаем новую форму выражения возникновения энтропии (26)

$$\sigma_\eta = T^{-1} \sum_{i,k=1}^3 P_{ik} \left(\frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right). \quad (141)$$

Это выражение, так же как и другие выражения для возникновения энтропии, имеет вид суммы произведений потоков P_{ik} и сил $\frac{\partial v_k}{\partial x_i}$. Новая сумма (141) не может оказать влияния на вид феноменологических соотношений (33) и (34), так как она имеет тензорный характер и не может увеличить векторные потоки \mathbf{J}_i и \mathbf{J}_q (теорема Кюри). И, наоборот, по этой же причине не будет векторных сил \mathbf{X}_i и \mathbf{X}_u в выражении тензора P_{ik} , предста-

вленного как линейная функция сил. Этими силами являются $\frac{\partial v_k}{\partial x_i}$ или химическое сродство A , умноженное на δ_{ik} , чтобы перевести его в тензор. Однако, средний суммарный тензор (140) должен быть равен отрицательному значению гидростатического давления

$$\frac{1}{3} (\pi_{11} + \pi_{22} + \pi_{33}) = -P \quad (142)$$

даже тогда, когда имеет место химическая реакция. Чтобы это было соблюдено при любом значении A , коэффициент произведения $\delta_{ik}A$ в выражении для P_{ik} должен быть равен единице. Следовательно, P_{ik} является функцией только сил $\frac{\partial v_k}{\partial x_i}$. В соответствии с соотношением Онзагера выражение (35) для скорости химической реакции не зависит от скалярной комбинации сил вязкости $\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3}$. Таким образом, выражения (33), (34) и (35) остаются справедливыми и для случая, когда учитываются силы вязкости. Теперь следует получить выражение P_{ik} в виде функции девяти сил $\frac{\partial v_k}{\partial x_i}$. Оно должно иметь 81 феноменологический коэффициент. Гидродинамика дает возможность для изотропной системы путем использования равенства $P_{ik} = P_{ki}$ уменьшить число этих коэффициентов до двух. Этими двумя коэффициентами могут быть обычная и объемная вязкость. Последнюю мы, как это часто делают, приняли равной нулю, когда написали выражение (142). Или можно написать (ср. (140)):

$$P_{11} + P_{22} + P_{33} = 0. \quad (143)$$

Подставляя хорошо известное из гидродинамики выражение

$$P_{ik} = \eta \left[\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \right) \delta_{ik} \right] \quad (144)$$

в уравнение (141), получаем следующее выражение:

$$\sigma_\eta = \frac{\eta}{T} \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} - \frac{\partial v_2}{\partial x_2} \right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2} - \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{\partial v_3}{\partial x_3} - \frac{\partial v_1}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_2} + \frac{\partial v_2}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_2}{\partial x_3} + \frac{\partial v_3}{\partial x_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_3}{\partial x_1} - \frac{\partial v_1}{\partial x_3} \right)^2 \right]. \quad (145)$$

В двух последних выражениях η представляет собой вязкость.

Выражение (145) дает одно из слагаемых суммарного возникновения энтропии. В соответствии со вторым законом термодинамики оно является всегда положительной величиной. Из этого следует, что коэффициент вязкости всегда неотрицателен. Произведение $T\sigma_\eta$ соответствует энергии, выделенной в потоке жидкости за счет ее вязкости. Это — хорошо известная в гидродинамике функция Рейля.

Сделаем теперь выводы из приведенных в этом параграфе рассуждений. Они имеют большое значение для прерывных и непрерывных систем. В главах III, V и VI рассматривался эффект термомолекулярного давления для систем, содержащихся в двух резервуарах, соединенных между собой капилляром или мембраной. Эти системы рассматривались как непрерывные, при этом мы не интересовались подробно явлениями, протекавшими в самих капиллярах. В настоящей главе, однако, были выведены общие уравнения прерывных систем, позволяющие детально исследовать даже процессы, проходящие внутри капилляров, где, конечно, должна быть учтена вязкость. Из баланса количества движения жидкости в капилляре, соединяющем два резервуара, ясно, что если в самом капилляре отсутствует поток, то разности давлений в резервуарах нет. Кроме того, из выражения для π_{ih} следует, что если скорость центра тяжести жидкости в капилляре $v = 0$ (отдельные компоненты скорости при этом могут иметь величину, отличную от нуля), то не могут появиться тангенциальные силы, действующие на стенки капилляра. Отсюда получается, что в стационарном состоянии первого порядка с постоянным значением ΔT , рассмотренным в главе VI, разница термомолекулярного давления в двух резервуарах, соединенных между собой капилляром, должна быть равна нулю, если состояние системы описывается уравнением, выведенным в этой главе.

Разность термомолекулярного давления может возникнуть только при следующих условиях:

а. Если макроскопические законы неприменимы к явлениям в капиллярах: когда размеры этих капилляров чересчур малы или из-за свойств вещества в резервуарах (как, например, газ Кнудсена).

б. Если макроскопические законы не соответствуют условиям, перечисленным в этом параграфе. Явления в жидком гелии II описаны Гортером, который применяет два уравнения движения для обоих компонентов в отдельности.

§ 52*. Линейные преобразования потоков и сил

В этом параграфе рассматриваются четыре комбинации сопряженных потоков и сил, отличных от выбранных в § 44. В следующем параграфе будут отдельно рассмотрены еще некоторые комбинации, так как они представляют особый интерес.

а. В первом варианте используем поток

$$\mathbf{J}'_q = \mathbf{J}_q - \sum_k \mu_k \mathbf{J}_k = T \mathbf{J}_s. \quad (146)$$

Некоторые явления могут быть изучены проще при использовании \mathbf{J}'_q вместо \mathbf{J}_q (ср. с гл. III). Иногда величину \mathbf{J}'_q называют потоком тепла. Для того чтобы не вносить путаницы, здесь это название не применяется.

Напишем выражение для возникновения энтропии (26) в форме

$$\sigma = \frac{\mathbf{J}'_q \mathbf{X}'_u + \sum_k \mathbf{J}'_k \mathbf{X}'_k + A \mathbf{J}_c}{T}. \quad (147)$$

Принимая для потока вещества

$$\mathbf{J}'_k = \mathbf{J}_k, \quad (148)$$

приравниваем уравнения (26) и (147) и находим выражения новых сил через прежние силы

$$\mathbf{X}'_u = \mathbf{X}_u = - \frac{\text{grad } T}{T}, \quad (149)$$

$$\mathbf{X}'_k = \mathbf{X}_k + \mu_k \mathbf{X}_u = \mathbf{F}_k - \text{grad } \mu_k. \quad (150)$$

Здесь вместо \mathbf{X}_u и \mathbf{X}_k были подставлены их значения из формул (22) и (23).

Приемом, аналогичным тому, которым мы пользовались в § 49, получаем такие же уравнения, как (99) и (100), но со штрихом. А уравнение, соответствующее урав-

нению (103), принимает вид

$$L'_{iu} = \sum_{k=1}^{n-1} L'_{ik} T S_k^* \quad (i = 1, 2, \dots, n-1). \quad (151)$$

Это уравнение дает возможность определить S_k^* .

Вместо выражения (106) для постоянной температуры ($X'_u = 0$) получим:

$$T J_s = J'_q = \sum_{k=1}^{n-1} T S_k^* J_k. \quad (152)$$

Это уравнение показывает, что S_k^* есть «энтропия переноса», т. е. энтропия, перенесенная единицей массы компонента k при постоянной температуре. Если подставить (146) и (106) для однородной температуры, то получим:

$$T S_k^* = Q_k^* - \mu_k. \quad (153)$$

б. Второй вариант выбора потоков и сил состоит в том, что выражениям потоков придают вид

$$J_q'' = J_q - \sum_h h_k J_k, \quad (154)$$

$$J_k'' = J_k. \quad (155)$$

Если написать возникновение энтропии, как (147), но с двумя штрихами, и приравнять (26), получим соответствующие силы

$$X_u'' = X_u = - \frac{\text{grad } T}{T}, \quad (156)$$

$$\begin{aligned} X_k'' = X_k + h_k X_u &= F_k - \text{grad } \mu_k + (\mu_k - h_k) \frac{\text{grad } T}{T} = \\ &= F_k - \text{grad } \mu_k - s_k \text{grad } T = F_k - (\text{grad } \mu_k)_T. \end{aligned} \quad (157)$$

Здесь были использованы также выражения (22) и (23). Этими потоками и силами пользуется Пригожин. Сила (157) имеет преимущества по сравнению с силой (23), которая включает удельную парциальную энтропию с произвольной постоянной. Это преимущество чисто формальное, так как все физические результаты получаются одними и теми же вне зависимости от того или другого выбора параметров. В некоторых приложениях более удобен один выбор, а в других — другой. Использование

потока (154), который Пригожин называет «приведенным тепловым потоком», приводит к выражениям для «количеств переноса» Q_k^{**} , определяемым из соотношений

$$L_{iu}'' = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik}'' Q_k^{**} \quad (i = 1, 2, \dots, n-1). \quad (158)$$

Они входят в следующие выражения:

$$J_q'' = \sum_{k=1}^{n-1} Q_k^{**} J_k \quad (159)$$

и связываются с теплом переноса соотношением

$$Q_k^{**} = Q_k^* - h_k. \quad (160)$$

Когда эти величины используются в теории термодиффузии, парциальная удельная энтропия из уравнений выпадает (см. (109) и следующие формулы).

Другим преимуществом пользования формулой (157) является возможность вывести теоремы механического равновесия § 47 для неизотермических систем. Для доказательства этих теорем была использована сила, выраженная формулой (39). Но это выражение справедливо только для систем с однородной температурой. Такое же доказательство может быть сделано с помощью (157). В результате получается формула, аналогичная (39), а вместо (69) получается:

$$\sum_{i=1}^n \rho_i X_i'' = 0, \quad (161)$$

и, наконец, формула (74) заменяется выражением

$$T \sigma_d = \sum_i J_i X_i'' = \sum_i J_i^q X_i''. \quad (162)$$

Все эти уравнения справедливы также для систем с неоднородной температурой.

в. Третий вариант преобразования потоков и сил получается, если взять в качестве потоков следующие выражения:

$$J_q''' = J_q - \sum_k Q_k^* J_k, \quad (163)$$

$$J_k''' = J_k. \quad (164)$$

Тогда силы будут:

$$\mathbf{X}_k''' = \mathbf{X}_u, \quad (165)$$

$$\mathbf{X}_k''' = \mathbf{X}_k + Q_k^* \mathbf{X}_u. \quad (166)$$

Это преобразование интересно тем, что приводит к упрощению системы феноменологических коэффициентов. Действительно, феноменологические соотношения (33) и (34), представленные через эти потоки и силы, с учетом (103) и соотношений Онзагера (102) имеют следующий вид:

$$\mathbf{J}_i''' = \sum_k L_{ik} \mathbf{X}_k''', \quad (167)$$

$$\mathbf{J}_q''' = (L_{uu} - \sum_{i,k} L_{ik} Q_i^* Q_k^*) \mathbf{X}_u'''. \quad (168)$$

Здесь выпали коэффициенты L_{iu}''' и L_{ui}''' , так как в выражение (167) не входит \mathbf{X}_u''' , а в выражение (168) — \mathbf{X}_k''' .

г. Последний вариант преобразования потоков и сил достигается смещением нуля отсчета энергии.

Напишем выражения

$$u_k^{(z)} = u_k + \varepsilon_k, \quad h_k^{(z)} = h_k + \varepsilon_k, \quad \mu_k^{(z)} = \mu_k + \varepsilon_k. \quad (169)$$

В качестве потоков выберем:

$$\mathbf{J}_q^{(z)} = \mathbf{J}_q + \sum_k \varepsilon_k \mathbf{J}_k, \quad (170)$$

$$\mathbf{J}_h^{(z)} = \mathbf{J}_h. \quad (171)$$

Тогда, используя выражения (22) и (23), получим силы

$$\mathbf{X}_u^{(z)} = \mathbf{X}_u, \quad (172)$$

$$\mathbf{X}_k^{(z)} = \mathbf{X}_k - \varepsilon_k \mathbf{X}_u = \mathbf{F}_k - T \operatorname{grad} \frac{\mu_k^{(z)}}{T}. \quad (173)$$

Разрешая последние четыре уравнения относительно старых потоков и сил и подставляя их значения в выражения (33) и (34), получим феноменологические соотношения для новых потоков и сил

$$\mathbf{J}_i^{(z)} = \sum_k L_{ik} \mathbf{X}_k^{(z)} + (L_{iu} + \sum_k L_{ik} \varepsilon_k) \mathbf{X}_u^{(z)}, \quad (174)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q^{(z)} = & \sum_i (L_{ui} + \sum_k L_{ki} \varepsilon_k) \mathbf{X}_i^{(z)} + [L_{uu} + \sum_i (L_{ui} + L_{iu}) \varepsilon_i + \\ & + \sum_{i,k} L_{ik} \varepsilon_i \varepsilon_k] \mathbf{X}_u^{(z)}. \end{aligned} \quad (175)$$

Как видно, на феноменологические коэффициенты ока-

зывает влияние смещение нуля отсчета энергии. Теплота переноса $Q_k^{*(z)}$ в преобразованной системе определяется соотношением

$$L_{iu}^{(z)} = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik}^{(z)} Q_k^{*(z)}. \quad (176)$$

Таким же путем, как и в предыдущих случаях, находим:

$$Q_k^{*(z)} = Q_k^* + \varepsilon_k. \quad (177)$$

Следовательно, тепло переноса зависит от выбора нуля отсчета энергии. Это не относится к количеству переноса во втором варианте. Это видно из уравнений (160), (169) и (177), если для количеств переноса после изменения нуля отсчета энергии ввести $Q_k^{** (z)}$:

$$Q_k^{** (z)} = Q_k^{*(z)} - h_k^{(z)} = (Q_k^* + \varepsilon_k) - (h_k + \varepsilon_k) = Q_k^* - h_k = Q_k^{**}. \quad (178)$$

Можно было и раньше предполагать, что Q_k^{**} не зависит от выбора нуля отсчета. Оно представляет собой физическую величину в уравнениях термодиффузии ((109) и след.). Здесь получается то же самое, что и в § 29, где Q_k^{**} также не изменялось от изменения нуля отсчета и оставалось равным Q_k^* .

Таким образом, во всех случаях система коэффициентов преобразованных феноменологических соотношений дает симметричные матрицы, когда к ним применяются соотношения Онзагера (102). Другими словами, соотношения Онзагера остаются справедливыми после линейных преобразований потоков и сил, оставляя возникновение энтропии σ инвариантным. Это не удивительно, так как в выводе соотношений Онзагера нет ничего такого, что бы ограничивало выбор сопряженных параметров. В главе XI будет приведено строгое доказательство инвариантности симметрии коэффициентов при линейном преобразовании потоков и сил.

§ 53. Линейные преобразования в связи с электрическими явлениями

Здесь будет рассматриваться смесь компонентов, которые могут переносить электрические заряды. Это значит, что внешняя сила включает дополнительный член

вида

$$-e_k \text{grad } \varphi, \quad (179)$$

где e_k — заряд компонента k на единицу массы, φ — электрический потенциал.

Случаи, включающие электрические явления, в литературе анализируются путем рассмотрения $\mu_k + e_k \varphi$ как «химического потенциала». Из выведенных до сих пор формул для систем с неоднородной температурой, а особенно формул в §§ 43, 44 и 45, видно, что если в них подставить (179), то получатся уравнения, в которых μ_k и $e_k \varphi$ входят не обязательно в виде суммы $\mu_k + e_k \varphi$. Тем не менее, в этом параграфе доказывается, что использование этой комбинации может быть оправдано термодинамикой необратимых процессов. Действительно, дальше будет показано, что простым линейным преобразованием потоков и сил можно получить выражение для потока и возникновения энтропии, а значит, и феноменологические уравнения, которые включают μ_k и $e_k \varphi$ только как сумму $\mu_k + e_k \varphi$. Все эти выражения включают преобразованные потоки и силы. Это также справедливо для основных уравнений, т. е. для уравнений сил, энергии и уравнения второго закона термодинамики (§ 43), когда суммарным зарядом системы пренебрегают. Ниже дается вывод этих положений. Необходимо только решить вопрос о том, при каких условиях оправдывается использование суммы $\mu_k + e_k \varphi$.

Вначале введем парциальную удельную энергию компонента k , включающую электрическую слагающую

$$\tilde{u}_k = u_k + e_k \varphi. \quad (180)$$

Как следствие этого, можно написать:

$$\tilde{u} = u + \varphi \sum_k e_k c_k = u + e \varphi. \quad (181)$$

Здесь $c_k = \frac{\rho k}{\rho}$ — концентрация, $e = \sum_k e_k c_k$ — суммарный заряд единицы массы смеси.

Из выражения (80) имеем химический потенциал, включающий электрическую энергию

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + e_k \varphi. \quad (182)$$

Выражение для внешней силы представляется в виде

$$\mathbf{F}_k = \tilde{\mathbf{F}}_k - e_k \text{grad } \varphi. \quad (183)$$

Здесь она разделена на неэлектрическую часть $\tilde{\mathbf{F}}_k$ и на электрическую $-e_k \text{grad } \varphi$.

Введем новый термодинамический поток

$$\tilde{\mathbf{J}}_q = \mathbf{J}_q + \sum_k e_k \mathbf{J}_k \varphi = \mathbf{J}_q + \mathbf{I} \varphi. \quad (184)$$

Он представляет собой тепловой поток и поток электрической энергии. Суммарная сила электрического тока может быть написана в виде

$$\mathbf{I} = \sum_k e_k \mathbf{J}_k. \quad (185)$$

Так же как и раньше, здесь поток вещества \mathbf{J}_k рассматривается как термодинамический поток.

Теперь, как и в предыдущем параграфе, определим соответствующие силы. Чтобы показать физический смысл величин, включающих члены, описывающие электрические явления, повторим операции, сделанные в §§ 43 и 44. Из уравнения сил (12) и соотношения (183) получаем:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\text{grad } P + \sum_k \tilde{\mathbf{F}}_k \rho_k - \rho e \text{grad } \varphi. \quad (186)$$

После введения выражения энергии (180), силы (183) и суммарного потока (184) уравнение энергии (13) принимает вид

$$\rho \frac{d\left(\frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \tilde{u}\right)}{dt} = -\text{div}(P\mathbf{v} + \tilde{\mathbf{J}}_q) + \sum_k \tilde{\mathbf{F}}_k \mathbf{v}_k \rho_k + \rho e \frac{d\varphi}{dt}. \quad (187)$$

Для доказательства эквивалентности выражений (13) и (187) используем уравнения (7), (10) и (6), отнесенные к φ , а также соотношение

$$\sum_k e_k \nu_k = 0, \quad (188)$$

которое выражает постоянство электрического заряда во время химической реакции.

Уравнение второго закона термодинамики (15) после подстановки выражений (181) и (182) принимает вид

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{d\tilde{u}}{dt} + P \frac{dv}{dt} - \sum_k \tilde{\mu}_k \frac{dc_k}{dt} - e \frac{d\varphi}{dt}. \quad (189)$$

Выражение для энергии \tilde{u} получается умножением выражения (186) на \mathbf{v} и вычитанием из выражения (187). С учетом выражения (6) получаем:

$$\rho \frac{d\tilde{u}}{dt} = -P \operatorname{div} \mathbf{v} - \operatorname{div} \tilde{\mathbf{J}}_q + \sum_k \tilde{\mathbf{F}}_k \mathbf{J}_k + \rho e \frac{d\varphi}{dt}. \quad (190)$$

Это уравнение аналогично уравнению (18). Тогда баланс энтропии получается подстановкой выражений (10) и (190) в (189). Используя также соотношение (11), находим:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \left(\frac{\tilde{\mathbf{J}}_q - \sum_k \tilde{\mu}_k \mathbf{J}_k}{T} \right) + \frac{\tilde{\mathbf{J}}_q \mathbf{X}_u + \sum_k \mathbf{J}_k \tilde{\mathbf{X}}_k + \tilde{A} J_c}{T} = -\operatorname{div} \tilde{\mathbf{J}}_s + \tilde{\sigma}, \quad (191)$$

где

$$\tilde{\mathbf{X}}_k = \tilde{\mathbf{F}}_k - T \operatorname{grad} \left(\frac{\tilde{\mu}_k}{T} \right) = \mathbf{X}_k - e_k \varphi \mathbf{X}_u. \quad (192)$$

Для того чтобы получить значение последнего члена этого выражения, нужно использовать формулы (183), (180), (22) и (23).

Химическое средство в соответствии с формулами (182), (188) и (24) представляется в следующем виде:

$$\tilde{A} = - \sum_k \tilde{\mu}_k \nu_k = - \sum_k \mu_k \nu_k - \varphi \sum_k e_k \nu_k = A. \quad (193)$$

Используя формулы (182), (184), (192), (193), (25) и (26), покажем, что величина $\tilde{\mathbf{J}}_s$ и возникновение энтро-

нии $\tilde{\sigma}$ остаются прежними. В самом деле,

$$\tilde{\mathbf{J}}_s = \tilde{\mathbf{J}}_q - \sum_k \tilde{\mu}_k \mathbf{J}_k = \mathbf{J}_q - \sum_k \mu_k \mathbf{J}_k = T \mathbf{J}_s, \quad (194)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma} &= \frac{\tilde{\mathbf{J}}_q \mathbf{X}_u + \sum_k \mathbf{J}_k \tilde{\mathbf{X}}_k + \tilde{A} J_c}{T} = \\ &= \frac{\mathbf{J}_q \mathbf{X}_u + \sum_k \mathbf{J}_k \mathbf{X}_k + A J_c}{T} = \sigma. \end{aligned} \quad (195)$$

Из всех полученных уравнений можно сделать ряд важных выводов.

Прежде всего отметим, что все уравнения, относящиеся к термодинамическим свойствам системы, — уравнения баланса энтропии (191), потока энтропии (194) и возникновения энтропии (195) — показывают, что эти величины являются инвариантными при линейных преобразованиях потоков и сил (184) и (192). В качестве феноменологических уравнений имеем:

$$\mathbf{J}_i = \sum_k \tilde{L}_{ik} \tilde{\mathbf{X}}_k + \tilde{L}_{iu} \mathbf{X}_u, \quad (196)$$

$$\tilde{\mathbf{J}}_q = \sum_k \tilde{L}_{uk} \tilde{\mathbf{X}}_k + \tilde{L}_{uu} \mathbf{X}_u, \quad (197)$$

$$\mathbf{J}_c = LA, \quad (198)$$

а входящие в них коэффициенты равны:

$$\tilde{L}_{ik} = L_{ik}, \quad (199)$$

$$\tilde{L}_{iu} = L_{iu} + \sum_k L_{ik} e_k \varphi, \quad (200)$$

$$\tilde{L}_{ui} = L_{ui} + \sum_k L_{ki} e_k \varphi, \quad (201)$$

$$\tilde{L}_{uu} = L_{uu} + \sum_i (L_{ui} + L_{iu}) e_i \varphi + \sum_{i, k} L_{ik} e_i e_k \varphi^2. \quad (202)$$

Эти коэффициенты находятся, когда новые силы и потоки, полученные из (184) и (192), подставляются

в выражения (33) и (34). В общем, можно сказать, что «термодинамические» уравнения (191), (194), (195), (196) и (197) формально ничем не отличаются от уравнений (21), (25), (26), (33) и (34), но только с новыми количествами (отмечены значками наверху) вместо старых. (Форма уравнения (192) та же, что и (23)).

Нами найдены такие комбинации потоков и сил, из которых можно вывести те же результаты, как и раньше, и все уравнения включают μ_k и $e_k\varphi$ только в виде суммы $\mu_k + e_k\varphi$. Другими словами, мы пришли к заключению, что можно оправдать использование суммы $\mu_k + e_k\varphi$ во всей «термодинамической» части теории, если в качестве потоков принимать \mathbf{J}_k и $\tilde{\mathbf{J}}_q$, определяемые соотношением (184), а силы $\tilde{\mathbf{X}}_k$ — соответствующие выражению (192). Мы подчеркиваем это последнее потому, что термодинамика необратимых процессов не только приводит к требуемым результатам, но в то же время оправдывает использование суммы $\mu_k + e_k\varphi$ и дает возможность установить физические величины, необходимые для построения последовательной и строгой теории.

В этом параграфе до сих пор исследовались термодинамические соотношения при новых комбинациях потоков и сил. Найдем теперь уравнения сил (186), энергии (187) и уравнение второго закона термодинамики (189), выраженные в новых переменных. Оказывается, что эти уравнения не имеют точно такого же вида, как уравнения (12), (13) и (15), выраженные в прежних переменных параметрах. Все три уравнения, выраженные в новых параметрах, содержат дополнительный член, пропорциональный суммарному электрическому заряду единицы массы e , и включают электрический потенциал φ . Практически эти члены имеют очень малое численное значение, так как в соответствии с величиной кулоновых сил между заряженными частицами, когда среда не является абсолютно электропроводной, суммарный заряд оказывается исчезающе малым. Если принять это допущение об электрической нейтральности, то основные уравнения с новыми параметрами остаются такими же, как и при старых параметрах.

Подводя итоги всему сказанному, устанавливаем, что система новых уравнений получается из старой путем

замены величин, входящих в основные уравнения, аналогичными с соответствующими индексами. При этом рассмотренный здесь новый метод, использующий $(\mu_k + e_k \varphi)$, совершенно аналогичен старому в его «термодинамической части», а та его часть, которая относится к основным уравнениям (сил, энергии и энтропии), справедлива только тогда, когда можно пренебречь зарядами ($e = 0$).

Выведенные формулы не представляют собой единственной системы, включающей в свою «термодинамическую» часть сумму $\mu_k + e_k \varphi$. Существуют другие комбинации сил и потоков, в которые тоже входит эта сумма. Это относится к первому примеру предыдущего параграфа, так как он приводит к силе (150). Если в этом выражении выделить электрическую часть из внешней силы, как в уравнении (183), то оно примет вид

$$\mathbf{X}'_k = \tilde{\mathbf{F}}_k - e_k \text{grad } \varphi - \text{grad } \mu_k = \tilde{\mathbf{F}}_k - \text{grad } \tilde{\mu}_k, \quad (203)$$

куда входит величина $\tilde{\mu}_k$.

Можно было бы применить преобразование, описанное в начале настоящего параграфа, и получить такие же комбинации переменных, как только что обсуждавшиеся, т. е. можно было бы выбрать в качестве потоков

$$\tilde{\mathbf{J}}'_q = \mathbf{J}'_q + \sum_k e_k \mathbf{J}_k \varphi \quad (204)$$

и \mathbf{J}_k . Это, однако, приводит к силам \mathbf{X}_u и к силам

$$\tilde{\mathbf{X}}'_k = \mathbf{X}'_k - e_k \varphi \mathbf{X}_u = \tilde{\mathbf{F}}_k - e_k T \text{grad } \left(\frac{\varphi}{T} \right) - \text{grad } \mu_k. \quad (205)$$

Уравнение (205) не может быть представлено только через $\tilde{\mu}_k$. Последний член (205) получен с помощью выражений (203) и (22).

Теперь подведем итоги результатов исследования всех четырех случаев, в которых рассматривалась электрическая часть процессов. Для этого лучше всего выписать выражения сил \mathbf{X}_k , $\tilde{\mathbf{X}}_k$ и \mathbf{X}'_k , $\tilde{\mathbf{X}}'_k$. При этом используется обозначение $\tilde{\mathbf{F}}_k$, введенное в выражении (183) для неэлектрической части внешних сил. Во всех случаях одной из

сил является X_u , а другими

$$(23) \quad X_h = \tilde{F}_h - e_h \text{grad } \varphi - T \text{grad} \left(\frac{\mu_h}{T} \right), \quad (206)$$

$$(192) \quad \tilde{X}_h = \tilde{F}_h - e_h T \text{grad} \left(\frac{\varphi}{T} \right) - T \text{grad} \left(\frac{\mu_h}{T} \right), \quad (207)$$

$$(203) \quad X'_h = \tilde{F}_h - e_h \text{grad } \varphi - \text{grad } \mu_h, \quad (208)$$

$$(205) \quad \tilde{X}'_h = \tilde{F}_h - e_h T \text{grad} \left(\frac{\varphi}{T} \right) - \text{grad } \mu_h. \quad (209)$$

Как видно, только второе и третье уравнения содержат сумму

$$\tilde{\mu}_h = (\mu_h + e_h \varphi).$$

§ 54*. Стационарное состояние систем с электрическим зарядом (термодиффузия и электрический потенциал)

Здесь рассматриваются термодиффузия и электрические явления в смесях при неоднородном температурном поле. В целях облегчения вначале рассматривается стационарное состояние, при котором потоки вещества, а потому и электрические токи отсутствуют.

Предположим, что, кроме электрических, никакие другие силы на систему не действуют

$$F_k = -e_k \text{grad } \varphi, \quad (210)$$

и, кроме того, будем считать, что имеет место механическое равновесие. Тогда уравнение (68) дает:

$$0 = -\text{grad } P - \rho e \text{grad } \varphi, \quad (211)$$

где $e = \sum_{k=1}^n e_k c_k$ — суммарный заряд единицы массы.

Практически кулоновскими силами между заряженными частичками можно пренебречь, и уравнение (211) приводит к тому, что давление должно быть постоянным. Тогда уравнение (109) для стационарного состояния можно написать в виде

$$\sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial (\mu_k - \mu_n)}{\partial c_i} \text{grad } c_i + (U_k^* - h_k + h_n) \frac{\text{grad } T}{T} + (e_k - e_n) \text{grad } \varphi = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n-1). \quad (212)$$

Учитывая электрическую нейтральность

$$e = \sum_{k=1}^n e_k c_k = 0,$$

получаем:

$$\sum_{k=1}^n e_k \text{grad } c_k = 0 \tag{213}$$

и из соотношения $\sum_{k=1}^n c_k = 1$ находим:

$$\sum_{k=1}^n \text{grad } c_k = 0. \tag{214}$$

Формулы (212), (213) и (214) дают $n + 1$ линейных уравнений. Из них можно определить величины

$$\text{grad } c_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad \text{и} \quad \text{grad } \varphi,$$

выраженные через $\text{grad } T$. Другими словами, можно определить термодиффузию и градиент электрического потенциала, соответствующие температурному градиенту смеси в стационарном состоянии.

Рассмотрим теперь раствор электролита с двумя видами ионов с зарядами e_1 и e_2 в единице массы в нейтральном электролите ($e_3 = 0$).

В этом случае уравнения (212), (213) и (214) примут вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\mu_1 - \mu_3)}{\partial c_1} \text{grad } c_1 + \frac{\partial (\mu_1 - \mu_3)}{\partial c_2} \text{grad } c_2 + \\ + (Q_1^* - h_1 + h_3) \frac{\text{grad } T}{T} + e_1 \text{grad } \varphi = 0, \end{aligned} \tag{215}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\mu_2 - \mu_3)}{\partial c_1} \text{grad } c_1 + \frac{\partial (\mu_2 - \mu_3)}{\partial c_2} \text{grad } c_2 + \\ + (Q_2^* - h_2 + h_3) \frac{\text{grad } T}{T} + e_2 \text{grad } \varphi = 0, \end{aligned} \tag{216}$$

$$e_1 \text{grad } c_1 + e_2 \text{grad } c_2 = 0, \tag{217}$$

$$\text{grad } c_1 + \text{grad } c_2 + \text{grad } c_3 = 0. \tag{218}$$

Для упрощения напомним уравнения (215) и (216) в форме

$$a_1 \text{grad } c_1 + b_1 \text{grad } c_2 + q_1 \text{grad } T + e_1 \text{grad } \varphi = 0, \quad (219)$$

$$a_2 \text{grad } c_1 + b_2 \text{grad } c_2 + q_2 \text{grad } T + e_2 \text{grad } \varphi = 0. \quad (220)$$

Из последних четырех уравнений определим термодиффузию

$$\begin{aligned} e_1 \left(\frac{\text{grad } c_1}{\text{grad } T} \right)_{\infty} &= -e_2 \left(\frac{\text{grad } c_2}{\text{grad } T} \right)_{\infty} = \\ &= \frac{\frac{q_2}{e_2} - \frac{q_1}{e_1}}{\frac{a_1}{e_1^2} - \frac{a_2 + b_1}{e_1 e_2} + \frac{b_2}{e_2^2}} \end{aligned} \quad (221)$$

и градиент электрического потенциала

$$\left(\frac{\text{grad } \varphi}{\text{grad } T} \right)_{\infty} = \frac{q_1 \left[\frac{a_2}{e_1} - \frac{b_2}{e_2} \right] - q_2 \left[\frac{a_1}{e_1} - \frac{b_1}{e_2} \right]}{e_1 e_2 \left[\frac{a_1}{e_1^2} - \frac{a_2 + b_1}{e_1 e_2} + \frac{b_2}{e_2^2} \right]}. \quad (222)$$

Здесь знак ∞ написан для того, чтобы подчеркнуть стационарное состояние системы. Эти уравнения дают термодиффузию и градиент электрического потенциала, выраженные через обычные термодинамические величины и теплоты переноса Q_1^* и Q_2^* . Если эти термостатические параметры (химический потенциал, парциальная удельная энтальпия) известны, то измерение термодиффузии и электрического потенциала даст значения Q_1^* и Q_2^* . Знание этих величин очень важно для теории явлений переноса и для изучения строения жидкостей, газов и твердых кристаллов.

§ 55*. Нестационарное состояние систем с электрическими зарядами (термодиффузия, обычный и термодиффузионный потенциалы)

Представим себе смесь, которую помещают в неоднородное температурное поле. В первый момент еще не будет градиента концентрации, но постепенное появление этого градиента будет продолжаться до тех пор, пока не наступит стационарное состояние, описанное в предыдущем параграфе и в § 49. Выясним, как изменяется во времени градиент электрического потенциала.

Обычное допущение, которое делается в теории нестационарного состояния:

$$\mathbf{I} = \sum_{k=1}^n e_k \mathbf{J}_k = 0, \quad (223)$$

предполагает, что суммарный электрический ток может считаться равным нулю. Примем, что имеется n компонентов и что n -ым компонентом является нейтральный растворитель $e_n = 0$. Подстановка выражения (107) в (223) дает:

$$\sum_{i, k=1}^{n-1} e_i L_{ik} \left[T \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_k - \mu_n}{T} \right) + Q_k^* \frac{\operatorname{grad} T}{T} + e_k \operatorname{grad} \varphi \right] = 0. \quad (224)$$

Из этого выражения получаем градиент электрического потенциала

$$\operatorname{grad} \varphi = - \frac{T \sum_{i, k} L_{ik} e_i \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_k - \mu_n}{T} \right)}{\sum_{i, k} L_{ik} e_i e_k} - \frac{\sum_{i, k} L_{ik} e_i Q_k^*}{\sum_{i, k} L_{ik} e_i e_k} \frac{\operatorname{grad} T}{T}. \quad (225)$$

Это выражение содержит известные произведения феноменологических коэффициентов и электрических зарядов. Как будет показано, им можно дать физическое толкование, если воспользоваться соотношениями взаимности Онзагера. Чтобы дать такое толкование, напишем выражение электрического тока \mathbf{I}_k , переносимого компонентом k при постоянной температуре, когда сила \mathbf{X}_k состоит только из электрической части $-e_k \operatorname{grad} \varphi$. Тогда, в соответствии с выражениями (23) и (33), имеем:

$$\mathbf{I}_k = e_k \mathbf{J}_k = e_k \sum_i L_{ki} \mathbf{X}_i = -e_k \sum_i L_{ki} e_i \operatorname{grad} \varphi. \quad (226)$$

Введем «количество переноса» t_k , которое дает долю потока электричества, перенесенного компонентом k , т. е.

$$t_k = \frac{I_k}{\sum_k I_k} = e_k \frac{\sum_i L_{ki} e_i}{\sum_{i,h} L_{ki} e_i e_k}. \quad (227)$$

Если применить здесь соотношения взаимности Онзагера $L_{ik} = L_{ki}$, то увидим, что «количество переноса» имеется в уравнении (225). Его можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \text{grad } \varphi = & - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{t_k}{e_k} T \text{grad} \left(\frac{\mu_k - \mu_n}{T} \right) - \\ & - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{t_k}{e_k} Q_k^* \frac{\text{grad } T}{T}. \end{aligned} \quad (228)$$

Как видно, все члены правой части последнего выражения имеют определенный физический смысл. Обращает на себя внимание тот факт, что тепло переноса Q_k^* , так же как количество переноса t_k , получает физическую интерпретацию с помощью соотношений взаимности Онзагера.

В приведенных рассуждениях было принято, что система находится в состоянии механического равновесия и что можно пренебречь электрическим зарядом. Тогда, в соответствии с выражением (211), давление остается неизменным и получается уравнение (228). Это уравнение вместе с (108) дает следующее выражение:

$$\begin{aligned} \text{grad } \varphi = & \sum_{k=1}^{n-1} \frac{t_k}{e_k} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial (\mu_k - \mu_n)}{\partial c_i} \text{grad } c_i \\ & - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{t_k}{e_k} [Q_k^* - h_k + h_n] \frac{\text{grad } T}{T}. \end{aligned} \quad (229)$$

Оно может быть также получено из уравнений (223) и (109). В этом выражении градиент электрического потенциала состоит из члена, пропорционального градиенту концентрации, и члена, пропорционального температурному

градиенту. Как было указано в начале этого параграфа, когда мы предположили, что в начале опыта смесь не была однородна только по отношению к температуре, для начального момента ($t=0$) можно выражение для $\text{grad } \varphi$ написать в виде

$$(\text{grad } \varphi)_0 = - \sum_k \frac{t_k}{e_k} (Q_k^* - h_k + h_n) \frac{\text{grad } T}{T}. \quad (230)$$

С течением времени в результате термодиффузии появляется градиент концентрации, и первый член правой части выражения (229) начинает давать слагаемое, отличное от нуля. В стационарном состоянии $\text{grad } \varphi$ будет иметь значение, которое можно установить из выражений (212), (213) и (214).

Описанное изменение $\text{grad } \varphi$ может быть проиллюстрировано тем же примером, который рассматривался в предыдущем параграфе, с двумя видами ионов, переносящих заряды e_1 и e_2 на единицу массы в нейтральном растворе ($e_3=0$). В этом случае выражение (229), написанное с теми же обозначениями, которые были введены в (219) и (220), примет вид

$$\begin{aligned} \text{grad } \varphi = - \sum_{k=1}^2 \frac{t_k}{e_k} (a_k \text{grad } c_1 + b_k \text{grad } c_2) - \\ - \sum_{k=1}^2 \frac{t_k}{e_k} q_k \text{grad } T. \end{aligned} \quad (231)$$

Исключая отсюда при помощи (217) $\text{grad } c_2$, получим:

$$\begin{aligned} \text{grad } \varphi = - \sum_{k=1}^2 \frac{t_k}{e_k} \left[\frac{a_k}{e_1} - \frac{b_k}{e_2} \right] e_1 \text{grad } c_1 - \\ - \sum_{k=1}^2 \frac{t_k}{e_k} q_k \text{grad } T. \end{aligned} \quad (232)$$

Для изменения градиента концентрации за время t имеем (121):

$$\text{grad } c_1 = (\text{grad } c_1)_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right]. \quad (233)$$

Здесь $(\text{grad } c_1)_\infty$ представляет собой разделение компонентов в стационарном состоянии, соответствующее выражению (221). Подставляя это выражение и выражение (221) в уравнение (232), получаем окончательный результат, т. е. изменение градиента электрического потенциала во времени:

$$\text{grad } \varphi = -\text{grad } T \times \quad (234)$$

$$\times \sum_{k=1}^2 \left\{ \frac{\frac{t_k}{e_k} \left[\frac{a_k}{e_1} + \frac{b_k}{e_2} \right] \left[\frac{q_2}{e_2} - \frac{q_1}{e_1} \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right]}{\frac{a_1}{e_1^2} - \frac{a_2 + b_1}{e_1 e_2} + \frac{b_2}{e_2^2}} + \frac{t_k}{e_k} q_k \right\}.$$

Для начального момента $t=0$ имеем:

$$(\text{grad } \varphi)_0 = - \sum_{k=1}^2 \frac{t_k}{e_k} q_k \text{grad } T. \quad (235)$$

Расчет показывает, что для стационарного состояния при $t = \infty$ количество переноса из выражения (234) исчезает, и снова получается результат, соответствующий выражению (222) предыдущего параграфа.

Следует отметить некоторые особенности выражений градиента электрического потенциала (229) и (232). Члены, включающие градиент концентрации, представляют собой обычный диффузионный потенциал. Он зависит от количества переноса. Члены с температурным градиентом могут быть названы «термодиффузионным потенциалом». Этот потенциал включает теплоту переноса и количество переноса. Как показывает выражение (234), в первый момент, когда еще отсутствует градиент концентрации, имеет место только термодиффузионный потенциал. Диффузионный потенциал возникает постепенно и прибавляется к термодиффузионному. Эти явления могут быть легко установлены. Грубый расчет показывает, что при температурных градиентах порядка $50 \frac{\text{град}}{\text{см}}$ в растворах электролита влияние термодиффузионного потенциала может быть такого же порядка, как влияние обычного

диффузионного потенциала, т. е. от 1 до $20 \frac{мв}{см}$. Нужно отметить, что диффузионный потенциал всегда измеряется вместе с другими разностями потенциалов. Это, как хорошо известно, составляет трудности такого метода изучения исследуемых здесь явлений.

Другие случаи, как, например, электропроводность твердых тел, могут быть рассмотрены при помощи тех же уравнений. Здесь мы этими простыми приложениями заниматься не будем.

Примечания. а. В этой главе был введен электрический ток I_k , переносимый компонентом k . Этот ток связан с потоком вещества соотношением

$$I_k = e_k J_k. \quad (236)$$

Он имеет ту же размерность, что и сила тока, так как e_k есть заряд единицы массы, а J_k — поток массы через единицу сечения в единицу времени. Общий ток при этом получается:

$$I = \sum_k I_k = \sum_k e_k J_k. \quad (237)$$

Доля электрического тока в возникновении энтропии (26) представляется членом

$$\sigma_e = \frac{\sum_k J_k F_k}{T} = - \sum_k I_k \frac{\text{grad } \varphi}{T} = - I \frac{\text{grad } \varphi}{T}. \quad (238)$$

Как мы уже видели, энергии рассеяния необратимого процесса электропроводности $T\sigma_e$ соответствует джоулеву теплу.

б. Все выводы последних двух параграфов были сделаны с помощью формул, которыми мы пользовались в §§ 42 — 51. Можно, однако, получить такие же результаты, если применить один из методов, описанных в § 52, особенно для случаев с электрическими явлениями, рассмотренных в § 53.

ГЛАВА VIII

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВО

§ 56. Введение

Термоэлектричество всегда являлось объектом рассмотрения различных теорий необратимых явлений. По этой причине, а также потому, что это явление представляет особый интерес, ему посвящена специальная глава, хотя формально его можно было отнести к одной из предшествующих глав.

Первая теория термоэлектричества была дана в 1854 г. Томсоном (Кельвином). Эта теория относится к группе исследований, которые в главе I отнесены к категории псевдотермостатических теорий. В § 58 рассматривается вопрос, почему эта теория приводит к правильным выводам.

Другой псевдотермостатический метод был разработан Вагнером, который рассматривал термоэлектричество, используя количества переноса. Этот метод давал непосредственную связь явлений, рассмотренных в предыдущей главе, но не таким прямым путем, как метод Томсона. Позднее Бор и Элинг в своих кинетических исследованиях специальных моделей нашли, что основой второго соотношения Томсона является микроскопическая обратимость, а его первое соотношение является простым следствием первого закона термодинамики.

В этой главе будет дана термодинамическая теория, основанная на использовании соотношений взаимности Онзагера. Здесь приводятся три известных метода исследования. Первый метод, который мы будем называть прямым методом, с самого начала рассматривает термодинамику как целое (§ 57). Исследование сразу показывает, что

второе соотношение Томсона есть простое соотношение взаимности Онзагера. Этот метод совершенно не зависит от предыдущих глав. Во втором и третьем методе, однако, приходится пользоваться выводами, проведенными в главе VII.

Термоэлектрические свойства металлов рассматриваются как функция количеств переноса, например, теплоты переноса в § 59 и энтропии переноса в § 60. Как это было установлено раньше, если при исследовании применить количество переноса, то окажется, что второе соотношение Томсона определяется соотношениями Онзагера.

Термоэлектрический эффект может быть также исследован в системах, подверженных влиянию внешнего магнитного поля. Такие явления называются термомагнитными и гальваномагнитными. Псевдотермостатическая теория таких явлений была разработана Бриджменом. Каллен применил соотношения Онзагера (1.7) и показал справедливость уравнения Бриджмена. Кроме того, он нашел новую связь различных явлений при наличии магнитного поля.

Во всех перечисленных теориях не принималась во внимание анизотропность физических свойств. Теория термоэлектрического эффекта анизотропных кристаллов может быть построена на базе исследований, приведенных в главах IV и VIII, но пока результаты этих исследований не имеют практического значения.

§ 57. Прямой метод

Предположим, что имеется термopара, сделанная из металлов A и B , спаи которых расположены в резервуарах 1 и 2 при температуре T и, соответственно, $T + \Delta T$ (рис. 2). Пусть разность потенциалов на зажимах конденсатора будет $\Delta\phi$. Предположим, что теплоемкость конденсатора равна нулю. Кроме того, предположим, что в каждой своей точке проводники A и B находятся в контакте с резервуарами тепла большой емкости с такой же температурой, как и проводники в точке контакта. Тогда изменение энтропии всей системы есть просто сумма изменений энтропии резервуаров и конденсатора. Для

каждой из этих частей системы можно применить уравнение Гиббса

$$T dS = dU - \varphi de, \quad (1)$$

где T — температура, S — энтропия, U — энергия, φ — потенциал, а e — заряд каждой из подсистем. Когда известное количество энергии dU переносится из резервуара 1 в резервуар 2, и в конденсатор поступает заряд e , изменение энтропии всей системы будет:

$$dS = dS_1 + dS_2 + dS_3 = -\frac{dU}{T} + \frac{dU}{T + \Delta T} - \Delta\varphi \frac{de}{T}. \quad (2)$$

Здесь принята температура конденсатора T . Можно было бы также принять его температуру, равную $T + \Delta T$ или даже

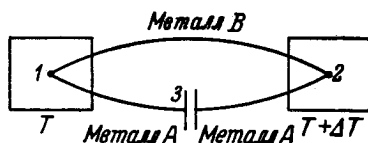


Рис. 2. Термоэлемент.

температуру, отличную и от T и от $T + \Delta T$. Это привело бы только к появлению добавочного члена в уравнении (2), причем порядок этого члена был бы меньше порядка остальных членов выражения.

Уравнение (2) можно переписать в виде

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{dU}{dt} \frac{\Delta T}{T^2} - \frac{de}{dt} \frac{\Delta\varphi}{T}. \quad (3)$$

Это выражение представляет собой сумму произведений потоков и соответствующих сил. Потоками являются энергия и электрический ток

$$J = \frac{dU}{dt} \quad \text{и} \quad I = \frac{de}{dt}, \quad (4)$$

а силами

$$-\frac{\Delta T}{T^2} \quad \text{и} \quad -\frac{\Delta\varphi}{T}. \quad (5)$$

Напишем феноменологические уравнения как линейные соотношения потоков и сил:

$$\left. \begin{aligned} I &= -L_{11} \frac{\Delta\varphi}{T} - L_{12} \frac{\Delta T}{T^2}, \\ J &= -L_{21} \frac{\Delta\varphi}{T} - L_{22} \frac{\Delta T}{T^2}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

При этом коэффициенты связаны соотношением Онзагера

$$L_{12} = L_{21}. \quad (7)$$

Теперь исследуем стационарное состояние при постоянной разности температур и при отсутствии электрического тока ($I=0$). При таких условиях система только обменивается теплотой с окружающей средой. Однако, в системе еще имеется поток энергии. Из уравнений (6) имеем:

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = -\frac{L_{12}}{L_{11}T}. \quad (8)$$

Это — термоэлектрическая сила (эффект Зеебека) термопары, представляющая собой разность потенциалов на единицу разности температур в условиях, когда электрический ток равен нулю ($I=0$).

Другой случай представляет собой состояние с постоянными силами, т. е. с постоянной разностью потенциалов $\Delta\varphi$ и разностью температур $\Delta T=0$. Тогда из выражения (6) имеем:

$$\frac{J}{I} = \frac{L_{21}}{L_{11}} = \Pi. \quad (9)$$

Это — эффект Пельтье, т. е. перенос тепла в металле при изотермическом состоянии, отнесенный к единице электрического тока. Тепло Пельтье Π , записанное в виде $\Pi \equiv \Pi_{AB}$, есть тепло, выделенное при прохождении единицы тока из металла A в металл B . Если подставить выражения (8) и (9) в соотношения Онзагера (7), то получится:

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = -\frac{\Pi}{T}. \quad (10)$$

Эта связь между термомолекулярной силой и теплом Пельтье носит название второго соотношения Томсона.

Как видно, (10) является хорошим примером соотношений взаимности Онзагера.

Первое соотношение Томсона есть простое следствие первого закона термодинамики

$$\Pi - (\Pi + d\Pi) + (\sigma_B - \sigma_A) dT = d\varphi. \quad (11)$$

Оно дает:

$$-d\Pi + (\sigma_B - \sigma_A) dT = d\varphi, \quad (12)$$

где σ_B и σ_A — теплоты Томсона, т. е. $\sigma_A dT$ есть тепло, выделенное, когда единица заряда преодолевает температурный градиент в металле от T до $T + dT$.

Из соотношений Томсона (10) и (12) можно найти связь между эффектом Пельтье и теплотой Томсона исключением φ :

$$\sigma_B - \sigma_A + \frac{\Pi}{T} - \frac{d\Pi}{dT} = 0, \quad (13)$$

а связь между теплотой Томсона и термоэлектрической силой — исключением Π :

$$\sigma_A - \sigma_B = T \frac{d^2\varphi}{dT^2}. \quad (14)$$

Если на систему действует внешнее магнитное поле \mathbf{B} , соотношение Онзагера (7) заменяется выражением (I.7). Тогда вместо второго соотношения Томсона (10) имеем соотношение между термоэлектрической силой и эффектом Пельтье в виде

$$\frac{\Delta\varphi(\mathbf{B})}{\Delta T} = -\frac{\Pi(-\mathbf{B})}{T}. \quad (15)$$

§ 58. Анализ прямого метода

Можно связать три независимых феноменологических коэффициента выражений (6) и (7) с тремя физическими свойствами. Раньше уже было приведено выражение для тепла Пельтье (9). Коэффициент L_{11} связан с электропроводностью κ в изотермическом состоянии при $\Delta T = 0$, потому что выражение (5) дает:

$$I = -\kappa \Delta\varphi, \quad \text{где } \kappa = \frac{L_{11}}{T}. \quad (16)$$

Теплопроводность стационарного состояния λ для случая, когда электрический ток равен нулю ($I=0$), находится из выражений (5) и (6):

$$\left. \begin{aligned} J &= -\lambda \Delta T, \\ \lambda &= \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}T^2}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Формулы (9), (16) и (17) связывают коэффициенты L_{11} , $L_{12} = L_{21}$ и L_{22} с величинами Π , κ и λ .

Напишем выражение для возникновения энтропии, используя формулы (3) и (4):

$$\frac{dS}{dt} = -I \frac{\Delta\varphi}{T} - J \frac{\Delta T}{T^2}. \quad (18)$$

После подстановки сюда выражения (6) получаем:

$$\frac{dS}{dt} = L_{11} \left[\frac{\Delta\varphi}{T} \right]^2 + (L_{12} + L_{21}) \frac{\Delta\varphi \Delta T}{T^3} + L_{22} \left[\frac{\Delta T}{T^2} \right]^2. \quad (19)$$

В соответствии со вторым законом термодинамики это — существенно положительная величина, которая рассматривалась Больцманом в его дискуссии, посвященной исследованиям Томсона. Положительный знак выражения (19) приводит к следующим неравенствам:

$$L_{11} \geq 0, \quad L_{22} \geq 0, \quad L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} \geq 0. \quad (20)$$

Другая важная форма выражения возникновения энтропии получается, если в нее входят электрический ток I и разность температур ΔT . Эти два параметра легче всего наблюдаются при экспериментировании. Из выражений (18) и (6) имеем:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{I^2 + \frac{(L_{12} - L_{21}) I \Delta T}{T^2} + \frac{(L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21})(\Delta T)^2}{T^4}}{L_{11}}. \quad (21)$$

В этом выражении, прежде всего, имеется теплота Джоуля, потом член, который в соответствии с соотношениями Онзагера (7) исчезает, и, наконец, член, обязанный своим происхождением теплопроводности. С обозначениями, принятыми в выражениях (16) и (17), последняя

формула принимает вид

$$\frac{dS}{dt} = \frac{I^2}{\kappa T} + \lambda \left[\frac{\Delta T}{T} \right]^2. \quad (22)$$

Здесь следует сделать несколько замечаний относительно вывода Томсона, которые объясняют, почему этот вывод оказался правильным, хотя он базируется не на строгих основаниях. Томсон разбивает весь термоэлектрический эффект на обратимую и необратимую части. При этом он не учитывает необратимой части и применяет основные законы термодинамики только к обратимой части. Томсон делает удачный выбор этих частей, рассматривая только тепло Томсона и тепло Пельтье, так как квалифицирует их как обратимые явления, а теплопроводностью и электропроводностью пренебрегает, относя их к необратимым явлениям. Обратимое тепло Пельтье и тепло Томсона он делит на соответствующие температуры и сумму указанных частей приравняет нулю:

$$\frac{(\sigma_B - \sigma_A) dT}{T} + \frac{\Pi}{T} - \frac{\Pi + d\Pi}{T + dT} = 0. \quad (23)$$

Это приводит к формуле (13), и результат получается правильным. В самом деле, написать уравнение (23) — это все равно что второй член уравнения (21) для $\frac{dS}{dt}$ приравнять нулю, т. е. применить соотношения Онзагера (7). Действительно, подставляем L_{12} и L_{21} из выражений (8) и (9) во второй член формулы (21), тогда получим:

$$\Pi + \frac{d\varphi}{dT} T = 0. \quad (24)$$

В соответствии с первым соотношением Томсона (12) это значит:

$$T(\sigma_B - \sigma_A) - T^2 \frac{d\left(\frac{\Pi}{T}\right)}{dT} = 0, \quad (25)$$

что соответствует выражению (23). Совершенно ясно, что его вывод справедлив только при отсутствии внешнего магнитного поля, иначе вместо выражения (7) нужно было бы брать выражение (I.7).

В некоторых из последних работ принцип микроскопической обратимости вводится в завуалированной форме,

так как формула (22) или (21) без второго члена в правой части рассматривается как очевидная. Так, например, делают Толмен и Файн при анализе термоэлектрического эффекта.

Другие вопросы, относящиеся к псевдотермостатическим методам исследования и к стационарному состоянию, будут рассмотрены в главе X.

§ 59*. Метод, использующий энергию переноса

Для рассмотрения некоторых физических величин с другой точки зрения в этом и следующем параграфах к термоэлектрическому эффекту будет применен метод, описанный в главе VII. В то время как в предыдущих параграфах термопара рассматривалась как целое, здесь свойства металлов будут изучены более детально с помощью уравнений главы VII, опирающихся на «частные» случаи основных уравнений. Результаты этих приложений будут выражены через количества переноса. Разные авторы (Пригожин, Каллен, де Гроот) принимают различные количества переноса. В этом и следующем параграфах будут даны два аналогичных метода.

Пусть металл состоит из n компонентов, переносящих электрический заряд e_k ($k = 1, 2, \dots, n$) на единицу массы. Будем считать, что химических реакций не происходит. Для баланса энтропии на единицу объема s_v имеем выражение (VII. 28)

$$\frac{ds_v}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_s^0 + \sigma(s). \quad (26)$$

Оно дает местное изменение s_v как отрицательную дивергенцию потока энтропии ((VII. 25) и (VII. 28))

$$\mathbf{J}_s^0 = \mathbf{J}_s + \rho s \mathbf{v} = \frac{\mathbf{J}_q - \sum_{k=1}^n \mu_k \mathbf{J}_k}{T} + \rho s \mathbf{v} \quad (27)$$

и возникновение энтропии $\sigma(s)$, которое представляется выражением (VII. 26)

$$T\sigma(s) = \mathbf{J}_q \mathbf{X}_u + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \mathbf{X}_k, \quad (28)$$

где s и $s_v = \rho s$ — соответственно, энтропия единицы массы и единицы объема смеси, \mathbf{v} — скорость центра тяжести, μ_k — химический потенциал компонента k , \mathbf{J}_q — поток тепла, \mathbf{J}_k — поток компонента k , а соответствующие силы в выражении (28) для возникновения энтропии представлены формулами (VII. 22) и (VII. 23)

$$\mathbf{X}_u = -\frac{\text{grad } T}{T}, \quad (29)$$

$$\mathbf{X}_k = -e_k \text{grad } \varphi - T \text{grad} \left(\frac{\mu_k}{T} \right), \quad (30)$$

где внешняя сила \mathbf{F}_k состоит только из электрической силы $-e_k \text{grad } \varphi$.

Можно развить теорию термоэлектричества, применяя потоки и силы (28), как это было сделано в главе VII для термодиффузии и электрического эффекта. Однако, здесь применяется другой путь. В разбираемом конкретном случае он приводит к более простым выражениям. Применим преобразования (VII. 154) и (VII. 157). Тогда (28) принимает вид

$$T\sigma(s) = \mathbf{J}_q'' \mathbf{X}_u + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \mathbf{X}_k''. \quad (31)$$

К этому выражению можно приложить теорему Пригожина (VII. 162). Она устанавливает, что вместо потоков

$$\mathbf{J}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}), \quad (32)$$

где ρ_k и \mathbf{v}_k — плотность и скорость компонента k , можно использовать другие потоки, определяемые не по отношению к скорости \mathbf{v} , а по отношению к другой произвольной скорости. Здесь мы возьмем \mathbf{v}_n — скорость n -го компонента, считая, что система находится в таком состоянии, что $\mathbf{v}_n = 0$. Тогда потоки получаются:

$$\mathbf{J}_k^0 = \rho_k \mathbf{v}_k = \mathbf{J}_k + \rho_k \mathbf{v} \quad (k = 1, 2, \dots, n-1), \quad (33)$$

$$\mathbf{J}_n^0 = 0, \quad (34)$$

и из теоремы Пригожина имеем:

$$T\sigma(s) = \mathbf{J}_q'' \mathbf{X}_u + \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k^0 \mathbf{X}_k''. \quad (35)$$

Возвращаясь к прежним силам, из выражения (VII. 157) имеем:

$$\mathbf{X}_k = \mathbf{X}_k^* - h_k \mathbf{X}_u. \quad (36)$$

Тогда выражение (35) принимает вид

$$T\sigma(s) = \mathbf{J}_q^0 \mathbf{X}_u + \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k^0 \mathbf{X}_k, \quad (37)$$

где тепловой поток \mathbf{J}_q^0 определяется следующим выражением:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q^0 &= \mathbf{J}_q^* + \sum_k h_k \mathbf{J}_k^0 = \mathbf{J}_q + \sum_k h_k (\mathbf{J}_k^0 - \mathbf{J}_k) = \\ &= \mathbf{J}_q + \sum_k h_k \rho_k \mathbf{v} = \mathbf{J}_q + n\rho \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (38)$$

Оно получается из выражений (VII. 154) и (33).

Формула (37) для возникновения энтропии σ особенно удобна тем, что включает только $n - 1$ потоков вещества \mathbf{J}_k^0 . Они представляют собой полные потоки $\rho_k \mathbf{v}_k$ формулы (33) и полный поток энергии \mathbf{J}_q^0 (38). Выражение (37) мы применяем к металлу, состоящему из двух компонентов ($n = 2$), а именно, из электронов и ионов. Ионы рассматриваются как второй компонент, так что имеется только один поток \mathbf{J}_1^0 компонента 1, т. е. электроны (37). Напишем феноменологический закон

$$\mathbf{J}_1^0 = L_{11} \mathbf{X}_1 + L_{1u} \mathbf{X}_u, \quad (39)$$

$$\mathbf{J}_q^0 = L_{u1} \mathbf{X}_1 + L_{uu} \mathbf{X}_u. \quad (40)$$

Если принять обозначение

$$Q^* = \frac{L_{1u}}{L_{11}}, \quad (41)$$

то соотношение (39) примет вид

$$\mathbf{J}_1^0 = L_{11} (\mathbf{X}_1 + Q^* \mathbf{X}_u). \quad (42)$$

Теплота переноса есть тепло, перенесенное единицей массы компонента k в состоянии, когда температура однородна ($\mathbf{X}_u = 0$)

$$\left(\frac{\mathbf{J}_q^0}{\mathbf{J}_1^0} \right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{u1}}{L_{11}}. \quad (43)$$

Из соотношения Онзагера

$$L_{1u} = L_{u1} \quad (44)$$

видно, что Q^* (41) равно теплоте переноса (43), так что

$$\left(\frac{J_q^0}{J_1^0} \right)_{\Delta T=0} = Q^*. \quad (45)$$

Теперь рассмотрим стационарное состояние с постоянным температурным градиентом при отсутствии электрического потока $J_1^0 = 0$. Из выражения (42) имеем:

$$X_1 + Q^* X_u = 0. \quad (46)$$

Кроме того, условие электрической нейтральности дает:

$$c_1 e_1 + c_2 e_2 = 0. \quad (47)$$

При этом концентрации компонентов связаны между собой соотношением

$$c_1 + c_2 = 1. \quad (48)$$

Из последних двух уравнений видно, что условия электрической нейтральности препятствуют возникновению эффекта разделения,

$$\text{grad } c_1 = 0. \quad (49)$$

Поэтому выражение силы (30) и (VII. 108) упрощается:

$$X_1 = -e_1 \text{grad } \varphi + \frac{h_1}{T} \text{grad } T, \quad (50)$$

где h_1 — парциальная удельная энтальпия электронов.

Если последнее выражение и формулу (29) подставить в формулу (46), получим:

$$\frac{\text{grad } \varphi}{\text{grad } T} = \frac{h_1 - Q^*}{e_1 T}. \quad (51)$$

Это есть градиент потенциала внутри одного куска металла. Его иногда называют «гомогенным термоэлектрическим эффектом».

Для разности потенциалов в цепи, состоящей из проводников двух различных металлов при одной и той же температуре, или так называемого «гетерогенного термоэлектрического эффекта», так же, как и в обычной термо-

статике, исходя из равенства сил X_1 на обеих сторонах соединения, получаем:

$$\mu_{1A} + e_1 \varphi_A = \mu_{1B} + e_1 \varphi_B. \quad (52)$$

Для разности потенциалов имеем выражение

$$\varphi_A - \varphi_B = \frac{\mu_{1B} - \mu_{1A}}{e_1}. \quad (53)$$

Для термопары, описанной в начале § 57 (рис. 2), можно вывести выражение термоэлектрической силы, учитывая, что она складывается из двух гомогенных эффектов (48), соответственно, металлов A и B и гетерогенных эффектов (53) в местах контакта при температурах T и $T + \Delta T$:

$$\Delta \varphi = \frac{d\varphi_B}{dT} \Delta T - \frac{d\varphi_A}{dT} \Delta T + (\varphi_A - \varphi_B)_{T+\Delta T} - (\varphi_A - \varphi_B)_T. \quad (54)$$

После подстановки в это выражение формул (51) и (53) получаем:

$$\begin{aligned} \Delta \varphi &= [(h_{1B} - Q_B^*) - (h_{1A} - Q_A^*)] \frac{\Delta T}{e_1 T} + \frac{\partial (\varphi_A - \varphi_B)}{\partial T} \Delta T = \\ &= [(h_{1B} - Q_B^*) - (h_{1A} - Q_A^*)] \frac{\Delta T}{e_1 T} - \frac{\partial (\mu_{1A} - \mu_{1B})}{\partial T} \frac{\Delta T}{e_1}. \end{aligned} \quad (55)$$

Обозначив парциальную удельную энтропию электронов в металлах A и B через s_{1A} и s_{1B} , получим термоэлектрическую силу термопары, выраженную через теплоту переноса и химический потенциал $\mu_1 = h_1 - T s_1$:

$$e_1 \frac{\Delta \varphi}{\Delta T} = \frac{(Q_A^* - h_{1A}) - (Q_B^* - h_{1B})}{T} + s_{1A} - s_{1B}, \quad (56)$$

$$e_1 \frac{\Delta \varphi}{\Delta T} = \frac{(Q_A^* - \mu_{1A}) - (Q_B^* - \mu_{1B})}{T}. \quad (57)$$

Теперь исследуем второй термоэлектрический эффект — эффект Пельтье. Этот эффект Π_{AB} представляет собой поглощение тепла на единицу электрического тока, движущегося через соединение металлов A и B при изотермических условиях. Пусть имеется тепловой поток J_q^0 и поток электронов J_1^0 от A к B . Для соответствующего потока энтропии имеем выражение (27), куда подста-

вим значения потоков \mathbf{J}_q^0 и \mathbf{J}_1^0 из выражений (38) и (33):

$$\mathbf{J}_s^0 = \frac{\mathbf{J}_q^0 - h\rho v - \sum_{k=1}^n \mu_k (\mathbf{J}_k^0 - \rho_k v)}{T} + \rho s v. \quad (58)$$

Или, учитывая, что $\mu = h - Ts$, получим:

$$\mathbf{J}_s^0 = \frac{\mathbf{J}_q^0 - \sum_{k=1}^n \mu_k \mathbf{J}_k^0}{T}. \quad (59)$$

Вместо верхнего значка предела суммирования n можно подставить $n-1$, так как в соответствии с выражением (34) $\mathbf{J}_n^0 = 0$. Нужно заметить, что соотношение (59) между «полной энергией», тепловым потоком и потоком вещества имеет такой же вид, как формула (VII.25), связывающая соответствующие потоки \mathbf{J}_s , \mathbf{J}_q и \mathbf{J}_k . Для разбираемого случая $n=2$, и с учетом того, что $\mathbf{J}_2^0 = 0$ (34), формула (59) дает:

$$\mathbf{J}_s^0 = \frac{\mathbf{J}_q^0 - \mu_1 \mathbf{J}_1^0}{T}. \quad (60)$$

Используя выражение (45), можно получить величину тока в металле A перед спаем по формуле

$$T\mathbf{J}_{sA}^0 = \mathbf{J}_{qA}^0 - \mu_{1A} \mathbf{J}_1^0 = (Q_A^* - \mu_{1A}) \mathbf{J}_1^0, \quad (61)$$

а после спая величина тока будет

$$T\mathbf{J}_{sB}^0 = \mathbf{J}_{qB}^0 - \mu_{1B} \mathbf{J}_1^0 = (Q_B^* - \mu_{1B}) \mathbf{J}_1^0, \quad (62)$$

с тем же потоком электронов \mathbf{J}_1^0 , который проходит по спаяю.

Разность потоков (62) и (61) выступает в виде тепла в спае, если на поверхности соединения обоих металлов $\sigma = 0$. Если разделить эту разность на $e_1 \mathbf{J}_1^0$, получим теплоту Пельтье, т. е. теплоту, поглощенную на единицу электрического тока:

$$e_1 \Pi_{AB} = (Q_B^* - \mu_{1B}) - (Q_A^* - \mu_{1A}). \quad (63)$$

В этой формуле теплота Пельтье выражена через теплоту переноса и химические потенциалы. Сравнение выражений

(57) и (63) непосредственно приводит ко второму соотношению Томсона

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = -\frac{P_{AB}}{T}. \quad (64)$$

Этот вывод второго соотношения Томсона, как и в § 57, является следствием соотношений Онзагера (44), которые были использованы для толкования Q^* как теплоты переноса.

Теплота Томсона может быть также представлена как функция теплоты переноса и химического потенциала. Из выражения закона сохранения энергии (11) или из формул (14) и (57) можно получить отдельные выражения для теплоты Томсона в металле A и металле B . Так, для металла A имеем:

$$e_1\sigma_A = T \frac{\partial \left[\frac{Q_A^* - \mu_{1A}}{T} \right]}{\partial T} \quad (65)$$

и точно так же для металла B .

Следует отметить, что теплота переноса и химический потенциал в выражениях (57), (63) и (65) включают одну и ту же произвольную постоянную. Ее значение зависит от выбора нуля отсчета энергии. Однако, физический смысл этих величин показывает, что произвольные постоянные обращаются в нуль.

§ 60*. Метод, использующий энтропию переноса

Произведенные выводы были сделаны с помощью теплоты переноса, так как в большинстве примеров, приведенных в данной монографии, использовалось это количество переноса. Однако, представляет интерес введение вместо теплоты переноса энтропии переноса.

Выберем в качестве потоков поток вещества \mathbf{J}_k^0 (33) и поток энтропии \mathbf{J}_s^0 (59). Тогда выражение для возникновения энтропии (37) примет вид

$$T\sigma(s) = \mathbf{J}_s^0 \mathbf{X}_s^0 + \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k^0 \mathbf{X}_k^0. \quad (66)$$

Онó включает следующие силы:

$$\mathbf{X}_s^0 = \mathbf{X}_u T = -\text{grad } T, \quad (67)$$

$$\mathbf{X}_k^0 = \mathbf{X}_k + \mu_k \mathbf{X}_u = -e_k \text{grad } \varphi - \text{grad } \mu_k = -\text{grad } \tilde{\mu}_k. \quad (68)$$

Здесь последние члены получены из выражений (29) и (30), и принято обозначение

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + e_k \varphi. \quad (69)$$

Для двухкомпонентной системы — электронов (компонент 1) и ионов (компонент 2) — имеем феноменологические соотношения между потоками и силами (66)

$$\mathbf{J}_1^0 = L_{11}^0 \mathbf{X}_1^0 + L_{1s}^0 \mathbf{X}_s^0, \quad (70)$$

$$\mathbf{J}_s^0 = L_{s1}^0 \mathbf{X}_1^0 + L_{ss}^0 \mathbf{X}_s^0. \quad (71)$$

Если применить обозначение

$$S^* = \frac{L_{1s}^0}{L_{11}^0}, \quad (72)$$

то формула (70) примет вид

$$\mathbf{J}_1^0 = L_{11}^0 (\mathbf{X}_1^0 + S^* \mathbf{X}_s^0). \quad (73)$$

«Энтропия переноса» представляет собой энтропию, перенесенную единицей потока электронов при изотермическом состоянии ($\mathbf{X}_s^0 = 0$):

$$\left(\frac{\mathbf{J}_s^0}{\mathbf{J}_1^0} \right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{s1}^0}{L_{11}^0}. \quad (74)$$

Соотношения Онзагера

$$L_{1s}^0 = L_{s1}^0 \quad (75)$$

дают возможность приравнять выражения (72) и (74) и получить

$$\left(\frac{\mathbf{J}_s^0}{\mathbf{J}_1^0} \right)_{\Delta T=0} = S^*. \quad (76)$$

Это выражение показывает, что энтропия переноса и есть величина S^* .

Можно также ввести изотермическую электропроводность κ . Для этого напомним выражение электрического тока \mathbf{I}_1^0 при $\mathbf{X}_s^0 = 0$

$$\mathbf{I}_1^0 = e_1 \mathbf{J}_1^0 = -\kappa \text{grad } \varphi. \quad (77)$$

Вместе с выражениями (70) и (68) оно дает:

$$\alpha = e_1^2 L_{11}^0. \quad (78)$$

Теплопроводность λ при отсутствии электронного потока ($\mathbf{J}_1^0 = 0$) определяется соотношением

$$T \mathbf{J}_s^0 = -\lambda \text{grad } T. \quad (79)$$

Это выражение вместе с выражениями (70), (71) и (67) определяет теплопроводность

$$\lambda = T \frac{L_{11}^0 L_{ss}^0 - L_{1s}^0 L_{s1}^0}{L_{11}^0}. \quad (80)$$

Уравнения (72), (78) и (80) дают три физические величины S^* , α и λ , выраженные через коэффициенты L_{11}^0 , $L_{1s}^0 = L_{s1}^0$ и L_{ss}^0 .

Можно выразить S^* через теплоту переноса Q^* и химический потенциал электронов μ_1 , подставляя выражения (76) и (45) в (60):

$$S^* = \frac{Q^* - \mu_1}{T}. \quad (81)$$

Эта величина не зависит от выбора нуля отсчета энергии, и ее можно было бы подставить в уравнения предыдущего параграфа, но мы здесь предпочитаем сделать независимый вывод.

Для стационарного состояния, когда поток электронов отсутствует ($\mathbf{J}_1^0 = 0$), из выражений (73), (67) и (68) получаем:

$$\frac{\text{grad } \tilde{\mu}_1}{\text{grad } T} = -S^*. \quad (82)$$

Последнее уравнение не дает непосредственно гомогенный термоэлектрический эффект, как выражение (51), но оно может быть применено для определения термоэлектрической силы термопары, описанной в § 57. Действительно, суммарную величину $\Delta \tilde{\mu}_1$ легко получить как разность между выражениями (82) для металла A и металла B , так как $\tilde{\mu}_1$ (69) постоянно для всей цепи. Тогда имеем:

$$\Delta \tilde{\mu}_1 = (S_A^* - S_B^*) \Delta T. \quad (83)$$

Так как на обеих сторонах пластин конденсатора температура одинакова, то там нет разности химического

потенциала μ_1 , и из выражения (69) получаем:

$$\Delta \tilde{\mu}_1 = e_1 \Delta \varphi. \quad (84)$$

Последние две формулы дают термоэлектрическую силу, выраженную через энтропию переноса:

$$e_1 \frac{\Delta \varphi}{\Delta T} = S_A^* - S_B^*. \quad (85)$$

Теплота Пельтье находится из рассмотрения потока энтропии в спаяе металлов. Если в металле A перед спаем имеется поток энтропии \mathbf{J}_{sA}^0 , а в металле B после спая — \mathbf{J}_{sB}^0 , и поток электронов в цепи \mathbf{J}_1^0 , то поглощаемое тепло определится выражением

$$T(\mathbf{J}_{sB}^0 - \mathbf{J}_{sA}^0) = T(S_B^* - S_A^*)\mathbf{J}_1^0. \quad (86)$$

Оно получается из выражений (76) и (86). Теплота Пельтье Π_{AB} есть тепло, воспринимаемое единицей электрического тока $\mathbf{I}_1^0 = e_1 \mathbf{J}_1^0$, движущегося через спай в направлении от A к B при изотермическом состоянии. Как следствие, из выражения (86) имеем:

$$e_1 \Pi_{AB} = T(S_B^* - S_A^*). \quad (87)$$

Сопоставление уравнений (83) и (87) приводит ко второму соотношению Томсона

$$\frac{\Delta \varphi}{\Delta T} = - \frac{\Pi_{AB}}{T}. \quad (88)$$

Из выражений (14) и (85) можно получить теплоту Томсона по отдельности для каждого из металлов. Так, для металла A имеем:

$$e_1 \sigma_A = T \frac{\partial S_A^*}{\partial T} \quad (89)$$

и точно так же для металла B . Теплота Томсона и его первое соотношение были получены из закона сохранения энергии (11) путем его приложения к термопаре, которая рассматривалась как целое.

Продолжим приведенные рассуждения, используя «частные» величины и полученные уравнения. Закон сохранения энергии в «частной» форме может быть написан

в виде (VII.18):

$$\rho \frac{du}{dt} = -P \operatorname{div} \mathbf{v} + \sum_k \mathbf{F}_k \mathbf{J}_k - \operatorname{div} \mathbf{J}_q, \quad (90)$$

где u — энергия единицы массы, ρ — плотность, P — давление, \mathbf{v} — скорость центра тяжести, $\mathbf{F}_k = -e_k \operatorname{grad} \varphi$ — внешняя (здесь электрическая) сила, \mathbf{J}_k — поток компонента k , $\mathbf{I}_k = e_k \mathbf{J}_k$ — слагающая общего электрического тока от компонента k , \mathbf{J}_q — поток тепла.

Для местного изменения энергии единицы объема $u_v = \rho u$ имеем, как и для энтропии (VII.27):

$$\frac{\partial u_v}{\partial t} = \rho \frac{du}{dt} - \operatorname{div} \rho u \mathbf{v}. \quad (91)$$

Из выражений (90) и (91) получаем:

$$\frac{\partial u_v}{\partial t} = \mathbf{v} \operatorname{grad} P + \sum_k \mathbf{F}_k \mathbf{J}_k - \operatorname{div} [\mathbf{J}_q + \rho u \mathbf{v} + P \mathbf{v}]. \quad (92)$$

Этому уравнению можно придать вид балансового уравнения

$$\frac{\partial u_v}{\partial t} = \sigma(u) - \operatorname{div} \mathbf{J}_q^0, \quad (93)$$

где

$$\sigma(u) = \mathbf{v} \operatorname{grad} P + \sum_k \mathbf{F}_k \mathbf{J}_k \quad (94)$$

или

$$\sigma(u) = \mathbf{v} \operatorname{grad} P - (\mathbf{I} \operatorname{grad} \varphi). \quad (95)$$

Два последних уравнения представляют собой возникновение энергии, когда общий электрический ток составляет $\mathbf{I} = \sum_k \mathbf{I}_k$. Кроме того, уравнение (95) показывает, что общий тепловой поток, представленный формулами (38) и (59) (ср. (VII.32)), можно выразить в виде

$$\mathbf{J}_q^0 = \mathbf{J}_q + \rho u \mathbf{v} + P \mathbf{v} = \mathbf{J}_q + \rho h \mathbf{v}. \quad (96)$$

Определим теперь изменение энергии металла по формуле (93), используя выражения (95) и (96). В соответствии с (VII. 211) первый член выражения для возникно-

вения энергии равен нулю, а по (33) и (34) второй член дает:

$$\begin{aligned} \sigma(u) &= - \sum_{k=1}^2 e_k \mathbf{J}_k \operatorname{grad} \varphi = - \sum_{k=1}^2 e_k (\mathbf{J}_k^0 - \rho_k \mathbf{v}) \operatorname{grad} \varphi = \\ &= - \mathbf{I}_1^0 \operatorname{grad} \varphi, \end{aligned} \quad (97)$$

где суммарный заряд $e = \sum_{k=1}^2 c_k e_k$ исчезает, а через \mathbf{I}_1^0 обозначено $e_1 \mathbf{J}_1^0$.

Подставим во второй член правой части выражения (93) значение \mathbf{J}_q^0 из формулы (60). Тогда, используя выражение (97), получим:

$$\frac{\partial u_v}{\partial t} = - \mathbf{I}_1^0 \operatorname{grad} \varphi - \operatorname{div} (T \mathbf{J}_s^0) - \mathbf{J}_1^0 \operatorname{grad} \mu_1 - \mu_1 \operatorname{div} \mathbf{J}_1^0. \quad (98)$$

Очень выгодно представить это выражение через поток электронов \mathbf{J}_1^0 (или электрический ток $\mathbf{I}_1^0 = e_1 \mathbf{J}_1^0$) и температурный градиент $\mathbf{X}_s^0 = - \operatorname{grad} T$, так как они могут быть легче всего наблюдаемы при экспериментировании. С этой целью из предыдущего уравнения путем использования выражений (67) – (71) получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_v}{\partial t} &= - \mathbf{I}_1^0 \operatorname{grad} \varphi - \operatorname{div} \left[T \frac{L_{s1}^0}{L_{11}^0} \mathbf{J}_1^0 + T \frac{L_{11}^0 L_{ss}^0 - L_{1s}^0 L_{s1}^0}{L_{11}^0} \mathbf{X}_s^0 \right] + \\ &+ \mathbf{I}_1^0 \operatorname{grad} \varphi + \frac{(\mathbf{J}_1^0)^2}{L_{11}^0} - \frac{L_{1s}^0}{L_{11}^0} \mathbf{J}_1^0 \mathbf{X}_s^0 - \mu_1 \operatorname{div} \mathbf{J}_1^0 \end{aligned} \quad (99)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_v}{\partial t} &= \operatorname{div} \left[T \frac{L_{11}^0 L_{ss}^0 - L_{1s}^0 L_{s1}^0}{L_{11}^0} \operatorname{grad} T \right] + \frac{(\mathbf{I}_1^0)^2}{L_{11}^0 e_1^2} - \\ &- \left[\operatorname{grad} \left(\frac{L_{s1}^0}{L_{11}^0} \right) \right]_T T \mathbf{J}_1^0 - T \frac{\partial \left(\frac{L_{s1}^0}{L_{11}^0} \right)}{\partial T} \mathbf{J}_1^0 \operatorname{grad} T + \\ &+ \frac{L_{1s}^0 - L_{s1}^0}{L_{11}^0} \mathbf{J}_1^0 \operatorname{grad} T - \left[\mu_1 + T \frac{L_{s1}^0}{L_{11}^0} \right] \operatorname{div} \mathbf{J}_1^0. \end{aligned} \quad (100)$$

Это выражение может быть значительно упрощено и приведено к форме (101) следующими преобразованиями. Первый член правой части уравнения (100) определяется теплопроводностью. Он содержит коэффициент теплопроводности (80). С другой стороны, этот член обращается в

нуль, если проводники поместить в термостаты с той же температурой, которая была бы в каждой точке этих проводников, если бы через них проходила только теплота, а электрического тока не было бы ($\mathbf{I}_1 = e_1 \mathbf{J}_1 = 0$). Действительно, когда электрический ток равен нулю, все остальные члены правой части уравнения (100) исчезают. При стационарном состоянии исчезает первый член, и, как следствие, член, характеризующий поток тепла, также обращается в нуль. Если же электрический ток движется по проводнику, но распределение температур остается таким, как описано, член, характеризующий поток тепла, тоже равняется нулю, так как феноменологические коэффициенты зависят только от температуры.

Второй член правой части уравнения (100) есть Джоулево тепло, и он упрощается, если в него подставить значение электропроводности из выражения (78).

Третий член обращается в нуль для однородного металла, так как феноменологические коэффициенты зависят только от температуры. Но когда функция претерпевает разрыв, т. е. в месте соединения двух различных металлов, градиент становится разностью значений аргумента. Она представляет собой в соответствии с выражениями (72) и (75) энтропию переноса. Следовательно, этот член дает теплоту Пельтье. Для спая она имеет значение, определяемое выражением (87). Однако, выражение этого члена показывает, что вне зависимости от того, какая имеется неоднородность, даже если отсутствует простая прерывность, обязательно возникает теплота Пельтье. Ее можно назвать непрерывным эффектом Пельтье.

Четвертый член дает теплоту Томсона. Он включает коэффициент Томсона σ , формулы (89) при подстановке в нее выражений (72) и (75). Если представить себе однородный металл в условиях, когда температура распределяется так, как это было описано при анализе первого члена уравнения (100), то остаются только второй и четвертый члены. Дальше будет показано, что пятый и шестой члены всегда равны нулю, т. е. получается такое состояние, при котором возникает только теплота Джоуля и теплота Томсона.

Пятый член обращается в нуль в соответствии с соотношением Онзагера (75). Шестой член пропадает, так как

из условия электрической нейтральности вытекает, что дивергенция электрического тока $\mathbf{I}_1^0 = e_1 \mathbf{J}_1^0$ равна нулю.

Учитывая все изложенное, можно получить очень простой вид уравнения (100)

$$\frac{\partial u_v}{\partial t} = \operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} T) + \frac{(\mathbf{I}_1^0)^2}{\chi} - \sigma_t \mathbf{I}_1^0 \operatorname{grad} T - (\operatorname{grad} S^*)_T \cdot T \frac{\mathbf{I}_1^0}{e_1}. \quad (101)$$

Можно также дать местное значение энтропии (26), выраженной через электрический ток \mathbf{I}_1^0 и температурный градиент. С помощью выражений (66) — (80) и (89) получаем:

$$-\operatorname{div} \mathbf{J}_s^0 = \frac{\operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} T)}{T} - \frac{\sigma_t \mathbf{I}_1^0 \operatorname{grad} T}{T} - (\operatorname{grad} S^*)_T \frac{\mathbf{I}_1^0}{e_1} - \lambda \frac{(\operatorname{grad} T)^2}{T^2} \quad (102)$$

и

$$\sigma(s) = \frac{(\mathbf{I}_1^0)^2}{\chi T} + \lambda \frac{(\operatorname{grad} T)^2}{T^2}. \quad (103)$$

Относительно этого выражения можно сказать то же самое, что было сказано по поводу аналогичного выражения в § 58.

§ 61. Термомагнитные и гальваномагнитные эффекты

Число различных явлений, возникающих от наложения теплопроводности и электропроводности, увеличивается, если на систему действует внешнее магнитное поле. Теория этих термомагнитных и гальваномагнитных явлений, базирующаяся на соотношениях Онзагера, была дана Калленом. При наличии внешнего магнитного поля \mathbf{B} , действующего на систему, соотношения Онзагера принимают вместо (I.2) вид (I.7). Каллен принимал, что металл является изотропной средой. Он направил векторы потоков и сил параллельно координатной плоскости $X - Y$, а \mathbf{B} — параллельно оси Z . Выражение (66) для возникновения энтропии в этом случае остается в силе, но теперь нельзя писать феноменологические уравнения как линей-

ные соотношения векторов потоков и сил, а нужно по отдельности подставлять их компоненты. Напишем выражение (66) для металла ($n=2$) с компонентом 1 (электроны) и компонентом 2 (ионы):

$$T\sigma(s) = \mathbf{J}_s^0 \mathbf{X}_s^0 + \mathbf{J}_1^0 \mathbf{X}_1^0 = J_s^x X_s^x + J_s^y X_s^y + J_1^x X_1^x + J_1^y X_1^y, \quad (104)$$

где компоненты сил согласно выражениям (67) и (68) будут:

$$X_s^x = -\frac{\partial T}{\partial x}, \quad X_s^y = -\frac{\partial T}{\partial y}, \quad (105)$$

$$X_1^x = -\frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial x}, \quad X_1^y = -\frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial y}. \quad (106)$$

Тогда феноменологические уравнения получают вид

$$J_1^x = L_{11} X_1^x + L_{12} X_s^x + L_{13} X_1^y + L_{14} X_s^y, \quad (107)$$

$$J_s^x = L_{21} X_1^x + L_{22} X_s^x + L_{23} X_1^y + L_{24} X_s^y, \quad (108)$$

$$J_1^y = L_{31} X_1^x + L_{32} X_s^x + L_{33} X_1^y + L_{34} X_s^y, \quad (109)$$

$$J_s^y = L_{41} X_1^x + L_{42} X_s^x + L_{43} X_1^y + L_{44} X_s^y. \quad (110)$$

Изотропность системы требует, чтобы матрица коэффициентов

$$\begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & L_{14} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & L_{24} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} & L_{34} \\ L_{41} & L_{42} & L_{43} & L_{44} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & L_{14} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & L_{24} \\ -L_{13} & -L_{14} & L_{11} & L_{12} \\ -L_{23} & -L_{24} & L_{21} & L_{22} \end{vmatrix}, \quad (111)$$

где L_{11} , L_{12} , L_{21} и L_{22} — четные функции магнитного поля, а L_{13} , L_{14} , L_{23} и L_{24} — нечетные функции магнитного поля.

Здесь пока еще не были применены соотношения Онзагера.

Рассмотрим гальваномагнитный и термомагнитный эффекты на отдельных примерах (рис. 3). Эффект Нернста представляет собой возникновение градиента электрического потенциала благодаря температурному градиенту в магнитном поле. Его направление перпендикулярно к направлению температурного градиента и градиента магнитного

поля. Этот эффект пропорционален напряженности магнитного поля \mathbf{B} . Коэффициент Нернста поэтому определяется следующим выражением:

$$\frac{X_s^y}{e_1} = -\nu B X_s^x, \quad (112)$$

когда $J_1^x = 0$, $J_1^y = 0$ и $X_s^y = 0$. Из выражений (107) — (111) получаем:

$$\nu = \frac{L_{12}L_{13} - L_{11}L_{14}}{(L_{11}^2 + L_{13}^2) e_1 B}. \quad (113)$$

Эффект Эттингсхаузена представляет собой возникновение температурного градиента за счет электрического тока $e_1 J_1^x$ в магнитном поле по направлению, перпендикулярному к направлениям векторов \mathbf{B} и \mathbf{J}^x . Этот эффект пропорционален напряженности магнитного поля, а также коэффициенту Эттингсхаузена, т. е. он определяется выражением

$$X_s^y = -\varepsilon B e_1 J_1^x, \quad (114)$$

когда $J_1^y = 0$, $J_s^y = 0$ и $X_s^x = 0$. Подстановка выражений (107) — (111) дает:

$$\varepsilon = \frac{L_{21}L_{13} - L_{11}L_{23}}{\begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ -L_{13} & -L_{14} & L_{11} \end{vmatrix}} \frac{1}{e_1 B}. \quad (115)$$

Наконец, определяем теплопроводность λ из выражения

$$T J_s^x = \lambda X_s^x, \quad (116)$$

когда $J_1^x = 0$, $J_1^y = 0$ и $X_s^y = 0$.

Выражения (107) — (111) дают:

$$\lambda = \frac{\begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ -L_{13} & -L_{14} & L_{11} \end{vmatrix}}{L_{11}^2 + L_{13}^2} T. \quad (117)$$

Обратим внимание на то, что выражение (80) есть частный случай последней формулы.

Калленом исследовалось еще несколько других эффектов. Здесь были даны только три эффекта, чтобы показать применение соотношений взаимности Онзагера. Из выражений (I.7), (111) и непосредственно из вытекающих следствий влияния магнитного поля приходим

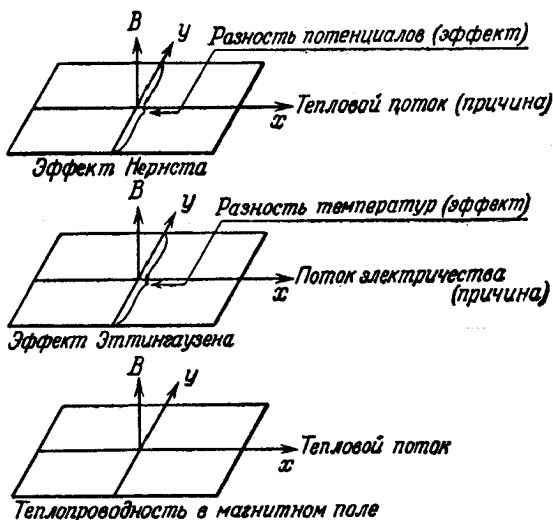


Рис. 3. Термомагнитный и гальваномагнитный эффекты.

к выводу, что соотношения взаимности Онзагера для этого случая имеют вид

$$L_{12} = L_{21} \quad \text{и} \quad L_{23} = L_{14}. \quad (118)$$

Если эти соотношения применить к выражениям (113), (115) и (117), получим следующую связь между тремя рассмотренными явлениями:

$$T\nu = \epsilon\lambda. \quad (119)$$

Эта формула известна как соотношение Бриджмена.

ГЛАВА IX

ХИМИЯ

§ 62. Введение

Между химическими и физическими явлениями резкого отличия нет. Это обстоятельство, а также и то, что здесь рассматриваются эффекты наложения и тех и других явлений, делают название данной главы достаточно произвольным. Некоторые из вопросов, рассмотренных в предыдущих параграфах, иногда относят к области физической химии. Вся глава VI была посвящена изучению влияния химических реакций на явления переноса.

Здесь будут рассматриваться явления, больше связанные с химией, как, например, химические реакции в открытых и закрытых системах с различным характером возникновения энтропии, независимо от того, как это было сделано в главах VI и VII (§§ 63, 64, 65 и 66), электрохимия (§ 67), электрокинетические эффекты (§ 68) и химические реакции с налагающимися явлениями (скалярный поток тепла) (§ 69).

§ 63. Химические реакции в закрытых системах

Представим себе резервуар, который может обмениваться с окружающей средой энергией и работой, но не веществом. Предположим также, что давление, температура и концентрация одинаковы во всей системе. Усложнения, возникающие оттого, что эти параметры не имеют одинакового значения, были выяснены в главах VI и VII. Для того чтобы найти возникновение энтропии, воспользуемся тремя основными уравнениями, данными Пригожиным.

а. Уравнение закона сохранения массы. Сделаем прежде всего замечания, касающиеся химических реакций. Допустим, что имеется n веществ k ($k=1, 2, \dots, n$), между которыми могут иметь место r химических реакций j ($j=1, 2, \dots, r$). Для изменения массы M_k компонента k можно написать:

$$dM_k = \sum_{j=1}^r d_j M_k = \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j dt = M \sum_{j=1}^r \nu_{kj} d\xi_j$$

$$(k=1, 2, \dots, n), \quad (1)$$

где ν_{kj} , деленное на молекулярный вес компонента k , пропорционально стехиометрическому коэффициенту, с которым k входит в уравнение химической реакции j . Величины ν_{kj} считаются положительными, когда компонент k —во втором члене уравнения реакции, и отрицательными—когда в первом; $d_j M_k$ —изменение массы компонента k , получившееся в результате реакции j .

Уравнение (1) включает величины J_j , определяемые соотношением

$$J_j = \frac{1}{\nu_{kj}} \frac{d_j M_k}{dt} \quad (j=1, 2, \dots, r). \quad (2)$$

Эта величина называется скоростью реакции j . Кроме того, в этом уравнении имеются дифференциалы $d\xi_j$, определяемые соотношением

$$M d\xi_j = J_j dt.$$

Полная масса $M = \sum_{k=1}^n M_k$.

Закон сохранения массы можно выразить в виде

$$\sum_{k=1}^n \nu_{kj} = 0 \quad (j=1, 2, \dots, r). \quad (3)$$

Как следствие (1), имеем:

$$\sum_{k=1}^n dM_k = 0. \quad (4)$$

б. Закон сохранения энергии. Для закрытой системы уравнение первого закона термодинамики пред-

ставляется в виде

$$dQ = dU + P dV, \quad (5)$$

где dQ — сообщенное тепло, U — суммарная энергия, P — давление, V — полный объем.

в. Уравнение Гиббса. Уравнение энтропии есть уравнение Гиббса

$$T dS = dU + P dV - \sum_{h=1}^n \mu_h dM_h, \quad (6)$$

где T — температура, S — энтропия и μ_h — химический потенциал компонента k . Подставляя в выражение (6) значение dM_k из (1), получим:

$$T dS = dU + P dV - M \sum_{h=1}^n \sum_{j=1}^r \mu_h \nu_{hj} d\xi_j. \quad (7)$$

Напишем выражение химического средства реакции j в виде

$$A_j \equiv - \sum_{k=1}^n \mu_k \nu_{kj}. \quad (8)$$

Эта очень важная величина A_j была введена де Донде; μ_k измеряется в единицах энергии на единицу массы, а ν_{kj} — отвлеченная величина отношения масс. Многие химики, однако, применяют граммолекулы вместо единиц массы. Их величины $\bar{\mu}_k$ и $\bar{\nu}_{kj}$ связаны с нашими следующими соотношениями:

$$\bar{\mu}_k = \mu_k M_k, \quad \bar{\nu}_{kj} = \frac{\nu_{kj}}{M_k}, \quad (9)$$

где M_k — молекулярный вес компонента k (масса граммолекулы). Величины $\bar{\nu}_{kj}$ пропорциональны стехиометрическим коэффициентам. Средство представляется тем же выражением:

$$A_j = - \sum_{k=1}^n \bar{\mu}_k \bar{\nu}_{kj}. \quad (10)$$

Подставляя выражение средства из (8) в (7), получаем:

$$T dS = dU + P dV + M \sum_{j=1}^r A_j d\xi_j. \quad (11)$$

Можно разбить изменение энтропии на две части, внешнюю и внутреннюю:

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (12)$$

Первая часть представляет собой энтропию, сообщаемую системе из окружающей среды. Ее можно получить, используя выражение

$$d_e S = \frac{dU + P dV}{T} = \frac{dQ}{T} \geq 0. \quad (13)$$

Эта часть может быть и положительной и отрицательной.

Вторая часть есть возникновение энтропии в результате необратимых химических реакций

$$d_i S = \frac{M \sum_{j=1}^r A_j d\xi_j}{T} \geq 0. \quad (14)$$

В соответствии со вторым законом термодинамики она всегда положительна. Однако отдельные члены последнего выражения могут иметь различные знаки.

Возникновение энтропии в единицу времени с учетом выражения (2) может быть написано в виде

$$\sigma \equiv \frac{d_i S}{dt} = \frac{\sum_{j=1}^r A_j J_j}{T} \geq 0. \quad (15)$$

Если не учитывать температуру T , то это выражение представляет собой сумму произведений скоростей химических реакций J_j и «сил» химического сродства A_j , как это было получено в главах VI и VII. Еще раз подчеркиваем, что отдельные слагаемые $A_j J_j$ не обязательно должны быть положительными.

Напишем в первом приближении феноменологические уравнения в виде линейной зависимости между скоростью реакций и сродством

$$J_j = \sum_{m=1}^r L_{jm} A_m \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (16)$$

и соотношения Онзагера

$$L_{jm} = L_{mj} \quad (17)$$

Следует заметить, что, в то время как линейные соотношения, применяемые в теории Онзагера, являются хорошим приближением к явлениям переноса, в химии уравнение (16) справедливо лишь для достаточно узкой области реакций. Во многих случаях химических реакций, доступных наблюдению, обнаруживаются значительные отклонения от линейных соотношений. Тем не менее, существует близкая к равновесию область, где уравнение (16) оказывается удовлетворительным приближением. Химическая кинетика показывает, что соотношение (16) оказывается справедливым, когда сродство мало по сравнению с величиной произведения RT .

Подставляя соотношение (16) в (15), получаем квадратичную функцию, которая является существенно положительной. Это можно записать в виде

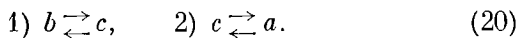
$$L_{jj} \geq 0, \quad L_{jj}^2 - L_{jm}L_{mj} \geq 0 \quad \text{и т. д.} \quad (18)$$

Для стационарного состояния имеем:

$$J_j = 0 \quad \text{и} \quad A_j = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r). \quad (19)$$

При одиночной реакции ($r = 1$) отклонение от равновесия $A_1 > 0$ соответствует скорости реакции $J_1 > 0$, так как в выражении (18) мы имели $L_{11} > 0$. Сродство и скорость реакции всегда имеют одинаковые знаки.

Рассмотрим следующий пример двух мономолекулярных реакций между тремя веществами a , b и c :



Из выражения (8) имеем для сродства:

$$A_1 = \mu_b - \mu_c, \quad A_2 = \mu_c - \mu_a, \quad (21)$$

а феноменологические соотношения дают:

$$J_1 = L_{11}A_1 + L_{12}A_2, \quad (22)$$

$$J_2 = L_{21}A_1 + L_{22}A_2. \quad (23)$$

В обычных кинетических расчетах реакции (20) рассматриваются как независимые, или, другими словами, принимают, что

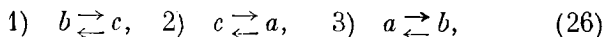
$$L_{12} = L_{21} = 0, \quad (24)$$

чем и подтверждаются соотношения Онзагера.

Для стационарного состояния имеем:

$$J_1 = 0, \quad J_2 = 0 \quad \text{или} \quad A_1 = 0, \quad A_2 = 0. \quad (25)$$

Более интересным является случай, когда возможны три реакции:



т. е. тройная мономолекулярная реакция. Тогда имеем три скорости реакции и три средства (они не независимы):

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \mu_b - \mu_c, & A_2 &= \mu_c - \mu_a, \\ A_3 &= \mu_a - \mu_b = -A_1 - A_2. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Из выражения (15) для возникновения энтропии получаем:

$$T\sigma = J_1 A_1 + J_2 A_2 + J_3 A_3 = (J_1 - J_3) A_1 + (J_2 - J_3) A_2. \quad (28)$$

Отсюда заключаем, что феноменологические соотношения с учетом выражений (1) и (2) для первых членов дают:

$$-\frac{dM_b}{dt} = J_1 - J_3 = L_{11} A_1 + L_{12} A_2, \quad (29)$$

$$\frac{dM_a}{dt} = J_2 - J_3 = L_{21} A_1 + L_{22} A_2. \quad (30)$$

Состояние равновесия, при котором $\sigma = 0$, описывается формулами

$$J_1 - J_3 = 0, \quad J_2 - J_3 = 0 \quad (31)$$

или

$$A_1 = 0, \quad A_2 = 0, \quad (32)$$

т. е. средство равно нулю. Равновесные концентрации c_a^0 , c_b^0 и c_c^0 можно получить из выражений (32) и (27), а также из соотношения

$$c_a^0 + c_b^0 + c_c^0 = 1. \quad (33)$$

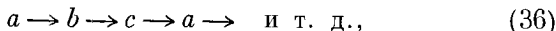
Скорости реакций не обязательно должны равняться нулю. Выражение (31) показывает только наличие равенства между ними

$$J_1 = J_2 = J_3. \quad (34)$$

Из выражений (29), (30) и (31), с учетом постоянства массы, имеем:

$$\frac{dM_a}{dt} = 0, \quad \frac{dM_b}{dt} = 0, \quad \frac{dM_c}{dt} = 0. \quad (35)$$

Таким образом, уравнения (34) и (35) показывают, что не исключается возможность цикличности реакций



и в результате количество каждого из веществ может оставаться постоянным. Мы вернемся к этому вопросу в следующем параграфе.

Для идеальных газов из (27) имеем:

$$\mu_a = RT \ln \frac{c_a}{c_a^0} + \mu_a^0. \quad (37)$$

Поэтому для них можно легко написать выражение сродства. Принимая во внимание, что при равновесном состоянии концентрации имеют значения c_a^0 и т. д., получаем:

$$A_1 = RT \ln \frac{c_b}{c_b^0} - \ln \frac{c_c}{c_c^0}, \quad (38)$$

или для состояния, близкого к равновесию, приближенно:

$$A_1 = RT \left(\frac{\Delta c_b}{c_b^0} - \frac{\Delta c_c}{c_c^0} \right). \quad (39)$$

Здесь $\Delta c_b = c_b - c_b^0$ и т. д.

Все проведенные здесь расчеты были сделаны с учетом независимости потоков и сил, которая вытекает из последнего члена выражения (28). Однако, можно было воспользоваться потоками и силами второго члена выражения (28). Тогда феноменологическое уравнение можно написать в следующем виде:

$$J_i = \sum_{k=1}^3 L'_{ik} A_k \quad (i = 1, 2, 3). \quad (40)$$

Из последнего выражения в соответствии с выражением (27) следует, что

$$J_1 - J_3 = (L'_{11} - L'_{13} - L'_{31} + L'_{33}) A_1 + (L'_{12} - L'_{13} - L'_{32} + L'_{33}) A_2, \quad (41)$$

$$J_2 - J_3 = (L'_{21} - L'_{31} - L'_{23} + L'_{33}) A_1 + \\ + (L'_{22} - L'_{23} - L'_{32} + L'_{33}) A_2. \quad (42)$$

Эти выражения вместе с выражениями (29) и (30) дают связь между старыми и новыми коэффициентами. Они показывают инвариантность соотношений Онзагера для рассматриваемых здесь преобразований потоков и сил. Это является частным случаем общей теоремы, которая доказывается в главе XI.

§ 64*. Анализ принципа детального баланса

Соотношения взаимности Онзагера выведены на основании принципа микроскопической обратимости. Это же свойство микроскопической обратимости приводит к так называемому «принципу детального баланса». Он устанавливает, что в состоянии термостатического равновесия системы каждая химическая реакция является самоуравновешенной:

$$J_j = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r). \quad (43)$$

Действительно, в соответствии с микроскопической обратимостью в состоянии термостатического равновесия изменение направления оси времени приводит к тому, что скорости также меняют свое направление, и состояние статического равновесия сохраняется. Другими словами, например, столкновения молекул, которые меняют свои скорости от $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ к $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$, случаются так же часто, как и столкновения, приводящие к обратному результату, т. е. к изменению скоростей от $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ к $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$. Значит, одинаково часто происходят реакции справа налево и слева направо.

Так как и соотношения Онзагера и принцип детального баланса вытекают из микроскопической обратимости, представляет интерес более подробно рассмотреть их связь друг с другом. Возьмем в качестве примера тройную мономолекулярную реакцию (26) с идеальными газами. В соответствии с законом действующих масс, которым пользуется химическая кинетика, имеем:

$$J_1 = k_{bc} M_b - k_{cb} M_c. \quad (44)$$

Эта формула показывает, что число реакций $b \rightarrow c$ и $c \rightarrow b$, соответственно, пропорционально массам M_b и M_c . Принцип детального баланса выражается формулой (43) или следующими тремя условиями:

$$k_{bc}M_b^0 - k_{cb}M_c^0 = 0, \quad (45)$$

где M_b^0 и M_c^0 -- величины равновесных масс. Если выражение (45) вычесть из (44), то получим:

$$J_1 = k_{bc} \Delta M_b - k_{cb} \Delta M_c, \quad (46)$$

где $\Delta M_b = M_b - M_b^0$ и т. д. Используя принцип детального баланса, можно выражению (46) придать другой вид

$$J_1 = k_{bc} M_b^0 \left(\frac{\Delta M_b}{M_b^0} - \frac{\Delta M_c}{M_c^0} \right). \quad (47)$$

Учитывая, что масса пропорциональна концентрации, а также обозначения, принятые в формуле (39), получим:

$$J_1 = \frac{k_{bc} M_b^0}{RT} A_1. \quad (48)$$

Из последних трех уравнений имеем:

$$J_1 - J_3 = \frac{k_{bc}M_b^0 - k_{ab}M_a^0}{RT} A_1 - \frac{k_{ab}M_a^0}{RT} A_2, \quad (49)$$

$$J_2 - J_3 = -\frac{k_{ab}M_a^0}{RT} A_1 + \frac{k_{ca}M_c^0 - k_{ab}M_a^0}{RT} A_2. \quad (50)$$

Уравнения (49) и (50), будучи сравнимы с уравнениями (29) и (30), показывают, что для разбираемого случая

$$L_{12} = L_{21}. \quad (51)$$

Точно так же сравнение уравнений (48) и (40) дает:

$$L'_{ih} = L'_{hi} (= 0). \quad (52)$$

Как видно, химическая кинетика в применении к идеальным газам и принцип детального баланса приводят к выводам, подтверждающим соотношения Онзагера. Однако обратное неправильно, т. е. соотношения Онзагера не обязательно включают необходимость детального баланса. Для специального случая газовой кинетики детальный баланс дает больше, чем соотношения Онзагера.

Тем не менее, часто невозможно сделать кинетическое описание механизма химической реакции. Тогда принцип детального баланса не может быть применен, в то время как соотношения Онзагера дают ясное представление о процессе и всегда могут быть использованы.

§ 65. Химические реакции в открытых системах

Теория, описанная в § 63, может быть обобщена и на открытые системы.

а. Уравнение закона сохранения массы. Можно разбить изменение массы компонента k на часть, полученную извне, и внутреннюю часть, возникшую в результате реакции:

$$dM_k = d_e M_k + d_i M_k \quad (k=1, 2, \dots, n). \quad (53)$$

Для внутренней части имеем, как в уравнении (1),

$$d_i M_k = \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j dt = M \sum_{j=1}^r \nu_{kj} d\xi_j. \quad (54)$$

Закон сохранения массы описывается формулой (3) и формулой

$$\sum_{k=1}^n d_i M_k = 0. \quad (55)$$

б. Закон сохранения энергии. Для открытых систем имеем:

$$dQ = dU + P dV - h dM, \quad (56)$$

где h — средняя удельная энтальпия системы, M — суммарная масса системы.

в. Уравнение Гиббса. Для открытых систем уравнение Гиббса (6) с уравнениями (53), (54) и (8) дает:

$$T dS = dU + P dV - \sum_{k=1}^n \mu_k d_e M_k + M \sum_{j=1}^r A_j d\xi_j. \quad (57)$$

Это уравнение показывает, что dS может быть разбито на две части:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (58)$$

где

$$d_e S = \frac{dU + P dV - \sum_{k=1}^n \nu_k d_e M_k}{T}. \quad (59)$$

Если использовать выражения (56) и (55), то формулу (59) можно переписать в следующем виде:

$$d_e S = \frac{dQ + \sum_{k=1}^n (h - \nu_k) d_e M_k}{T}. \quad (60)$$

Здесь энтропия, полученная системой извне, выражена через теплоту и массу. Выражение внутреннего возникновения энтропии имеет такой же вид, как (14) и (15).

До сих пор были выведены уравнения, выраженные через общие количества, отнесенные ко всей системе. Можно написать эти уравнения для удельных величин и разбить их на внешнюю и внутреннюю части:

$$ds = d_e s + d_i s, \quad (61)$$

$$T d_e s = du + P dv - \sum_{k=1}^n \nu_k d_e c_k, \quad (62)$$

$$T d_i s = \frac{1}{\rho} \sum_{j=1}^r A_j J_j dt. \quad (63)$$

В этих выражениях s , u и v —соответственно, удельная энтропия, энергия и объем, т. е. соответствующие суммарные величины, деленные на общую массу M . Величина J_j —скорость реакции в единицах массы на единицу объема в единицу времени, т. е.

$$J_j = \frac{J_j}{V} \quad (j = 1, 2, \dots, r). \quad (64)$$

J_j имеет ту же размерность, что и J_c . С ней мы встречались в §§ 43, 44. Концентрация c_k определяется формулой

$$c_k = \frac{\rho_k}{\rho} = \frac{M_k}{M} \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (65)$$

Можно разбить dc_k аналогично (53):

$$dc_k = d_e c_k + d_i c_k \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (66)$$

где $d_e c_k$ и $d_i c_k$ определяются из выражений

$$d_e M_k = c_k dM + M d_e c_k \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (67)$$

$$d_i M_k = M d_i c_k \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (68)$$

так что

$$dM_k = c_k dM + M dc_k \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (69)$$

как это и должно быть. Из выражений (54), (64) и (68) получаем формулу для $d_i c_k$

$$\rho \frac{d_i c_k}{dt} = \sum_j \nu_{kj} J_j \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (70)$$

При выводе всех этих формул было принято, что система является однородной. Однако можно легко дать описание непрерывной системы, которая рассматривалась в главе VII с тем лишь исключением, что в исследуемой теперь системе может происходить r связанных реакций. Вместо формулы (VII. 1) в качестве исходной теперь имеем:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho_k \mathbf{v}_k + \sum_j \nu_{ki} J_j, \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (71)$$

где J_j —скорость j -й реакции. Из этой формулы заключаем, что вместо формулы (VII. 10) теперь должно быть:

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_k + \sum_j \nu_{kj} J_j \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (72)$$

Если разбить dc_k в соответствии с формулами (66), (67) и (68), то получится:

$$\rho \frac{d_e c_k}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_k \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (73)$$

$$\rho \frac{d_i c_k}{dt} = \sum_j \nu_{kj} J_j \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (74)$$

Уравнения (VII. 12), (VII. 13) и (VII. 14) не изменяются. В уравнениях для возникновения энтропии (VII. 21) и (VII. 26) мы должны вместо AJ_c подставить:

$$\sum_{j=1}^r A_j J_j, \quad (75)$$

где

$$A_j = - \sum_{k=1}^n \nu_k \nu_j \quad (j = 1, 2, \dots, r). \quad (76)$$

Таким образом, все основные уравнения главы VII обобщены на случай связанных реакций.

В заключение этого параграфа укажем на явление, которого не может быть в закрытой системе. Рассмотрим сначала изменение во времени сродства A_j при постоянных давлении и температуре

$$\frac{dA_j}{dt} = \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{\partial A_j}{\partial c_k} \right)_{T,P} \frac{dc_k}{dt}, \quad (77)$$

или, подставляя сюда выражения (66) и (70), получим:

$$\frac{dA_j}{dt} = \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{\partial A_j}{\partial c_k} \right)_{T,P} \frac{dc_k}{dt} + \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{l=1}^r \nu_{kl} \left(\frac{\partial A_j}{\partial c_k} \right) J_l. \quad (78)$$

Отсюда видно, что A_j меняется по двум причинам: первой из них является получение вещества извне, а второй — химическая реакция. Если сообщение вещества таково, что первый член выражения (78) в точности балансируется вторым членом этой формулы, то можно поддерживать сродство A_j постоянным. Тогда получается «изоаффинная реакция». Такая реакция может быть только в открытой системе. Обращение в нуль левой части уравнения (78) требует, чтобы скорости реакций J_l были равны нулю, так как в закрытых системах первый член уравнения (78) всегда равен нулю (ср. (67)).

Изоаффинные реакции представляют собой пример явления, где одна из сил остается постоянной. С течением времени система будет стремиться к стационарному состоянию, когда все скорости реакций, кроме J_j , будут приближаться к нулю. Такие системы будут рассматриваться с общей точки зрения в следующей главе.

§ 66*. Скорость и протекание химических реакций

В этом параграфе будет проведено более подробное исследование некоторых понятий, использованных в настоящей главе и в некоторой степени в главах VI и VII.

Кроме того, будет показано, что изучение скоростей и характера протекания реакций требует некоторого расширения представлений, описываемых в обычных учебниках при рассмотрении открытых систем или связанных реакций, или и того и другого вместе. Вначале рассмотрим простейший случай, а затем введем факторы, усложняющие явление.

а. Одиночная реакция в закрытой системе. Раньше было введено понятие ν_k при $k = 1, 2, \dots, n$ как количества, пропорционального массе вещества k , принимающего участие в реакции. Это количество считалось положительным, если вещество k входит во второй член ($k = q + 1, q + 2, \dots, n$), и отрицательным, если оно входит в первый член ($k = 1, 2, \dots, q$) уравнения реакции.

Закон сохранения массы мы писали в форме

$$\sum_{k=1}^n \nu_k = 0. \quad (79)$$

Примем теперь, что сумма значений ν_k второго члена равна единице, т. е.

$$\sum_{k=q+1}^n \nu_k = 1. \quad (80)$$

Из выражений (79) и (80) следует, что для суммы значений ν_k первых членов справедливо выражение

$$\sum_{k=1}^q \nu_k = -1. \quad (81)$$

Изменения массы компонентов M_k , возникающие в результате химической реакции, связаны соотношениями

$$\frac{dM_1}{\nu_1} = \frac{dM_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dM_n}{\nu_n}. \quad (82)$$

Величина J_c , называемая скоростью реакции, не зависит от k и находится из соотношения

$$J_c = \frac{1}{\nu_k} \frac{dM_k}{dt}. \quad (83)$$

Напишем выражение приращения массы компонента k :

$$dM_k = \nu_k J_c dt \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (84)$$

Затем определим значение параметра ξ , удовлетворяющее соотношению

$$M \frac{d\xi}{dt} = J_c, \quad (85)$$

где $M = \sum_{k=1}^n M_k$ — общая масса системы. Тогда имеем:

$$dM_k = M \nu_k d\xi \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (86)$$

Величина ξ будет известной функцией времени, которая зависит от конкретных условий, характеризующих рассматриваемый случай.

Из (85) имеем:

159

$$\xi = \frac{1}{M} \int_{t=t_0}^t J_c dt. \quad (87)$$

Уравнения (83) и (85) после интегрирования приводят к выражению для массы компонента

$$M_k = M_{k0} + M \nu_k \xi. \quad (88)$$

Здесь M_{k0} — масса компонента k во время t_0 . Это выражение не зависит от времени. Параметр ξ (его называют «полнотой химической реакции») представляет собой величину, характеризующую возможность протекания данной химической реакции. Любая масса M_k при $k = 1, 2, \dots, n$ определяется величиной ξ , если известно начальное значение массы M_{k0} .

В качестве примера возьмем случай, когда во время t_0 отношение $\frac{M_{k0}}{\nu_k}$ не зависит от k для вещества, стоящего в левой стороне уравнения реакции ($k = 1, 2, \dots, q$), а массы других веществ равны нулю. Тогда начальные массы представляются в виде

$$M_{k0} = -\nu_k M \quad (k = 1, 2, \dots, q), \quad (89)$$

$$M_{k0} = 0 \quad (k = q + 1, q + 2, \dots, n). \quad (90)$$

Из выражения (88) определяем массы M_k :

$$M_k = M \nu_k (\xi - 1) \quad (k = 1, 2, \dots, q), \quad (91)$$

$$M_k = M \nu_k \xi \quad (k = q + 1, q + 2, \dots, n). \quad (92)$$

Совершенно ясно, что при $\xi = 0$ получаем случай, описываемый формулами (89) и (90). При $\xi = 1$, используя значение M_k , соответствующее этому значению ξ , получаем:

$$M_{k1} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, q), \quad (93)$$

$$M_{k1} = \nu_k M \quad (k = q + 1, q + 2, \dots, n). \quad (94)$$

Для рассматриваемого случая при начальных массах (89) и (90) интервал возможных значений ξ будет:

$$0 \leq \xi \leq 1. \quad (95)$$

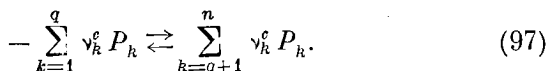
Однако, для произвольной начальной массы M_{k0} интервал D для ξ отличен от (95). Это можно установить из выражения (88) и из условия:

$$M_k \geq 0, \text{ если } \xi \text{ лежит в пределах } D \text{ (} k = 1, 2, \dots, n \text{)}. \quad (96)$$

При отсутствии специальных ограничений для M_{k0} в выражении для ξ имеется произвольная постоянная.

Отметим, что некоторые из ν_k могут равняться нулю. С физической точки зрения это совершенно ясно. Из формул (84) и (86) также вытекает, что при этом $dM_k = 0$. Таким образом, в формулах (82) и (83) никаких неопределенностей нет.

Примечание. Найдем связь между коэффициентами ν_k и обычными стехиометрическими коэффициентами ν_k^c . Предположим, что имеем химическую реакцию, записанную в форме



Здесь молекулы компонентов обозначены через P_k ($k = 1, 2, \dots, n$). Стехиометрические коэффициенты ν_k^c в химии обычно бывают малыми целыми числами. Если M_k есть молекулярный вес компонента k , то можно написать для параметров ν_k их выражения через стехиометрические коэффициенты (ср. (80) и (81))

$$\nu_k = \frac{\nu_k^c M_k}{\sum_{k=p+1}^n \nu_k^c M_k} = - \frac{\nu_k^c M_k}{\sum_{k=1}^p \nu_k^c M_k}. \quad (98)$$

Эти выражения, как и выражения (80) и (81), показывают, что всегда $|\nu_k| \leq 1$. Равенство (98) есть следствие закона сохранения массы, которому подчиняется всякая химическая реакция:

$$\sum_{k=1}^n \nu_k^e M_k = 0. \quad (99)$$

Это выражение аналогично выражению (79).

б. Несколько химических реакций в закрытой системе. Если в системе одновременно протекает r реакций между n компонентами этой системы, нужно взять коэффициенты ν_{kj} при $k=1, 2, \dots, n$ и $j=1, 2, \dots, r$ для величин, пропорциональных массе компонента k , принимающей участие в реакции j . Закон сохранения массы выразится в виде

$$\sum_{k=1}^n \nu_{kj} = 0 \quad (j=1, 2, \dots, r). \quad (100)$$

Напишем выражение для коэффициентов

$$\sum_{k=p_j+1}^n \nu_{kj} = 1 \quad (j=1, 2, \dots, r), \quad (101)$$

где вещества $k=p_j+1, p_j+2, \dots, n$ входят в правую сторону уравнения реакции j . Для веществ $k=1, 2, \dots, p_j$ левой стороны этого уравнения из выражений (100) и (101) имеем:

$$\sum_{k=1}^{p_j} \nu_{kj} = -1 \quad (j=1, 2, \dots, r), \quad (102)$$

а для изменения масс в реакции j можно написать:

$$\frac{d_j M_1}{\nu_{1j}} = \frac{d_j M_2}{\nu_{2j}} = \dots = \frac{d_j M_n}{\nu_{nj}} \quad (j=1, 2, \dots, r); \quad (103)$$

соответственно, скорости реакций будут:

$$J_j = \frac{1}{\nu_{kj}} \frac{d_j M_k}{dt} \quad (j=1, 2, \dots, r). \quad (104)$$

Суммарное изменение массы компонента k получается из выражения

$$dM_k = \sum_{j=1}^r d_j M_k = \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j dt \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (105)$$

Теперь, с помощью следующего выражения определяем величину ξ_j ($j = 1, 2, \dots, r$):

$$M \frac{d\xi_j}{dt} = J_j \quad (j = 1, 2, \dots, r). \quad (106)$$

Таким образом, имеем:

$$dM_k = M \sum_{j=1}^r \nu_{kj} d\xi_j \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (107)$$

Интегрирование уравнения (107) показывает, что величины ξ_j могут рассматриваться как параметры состояния, связанные с M_k уравнениями

$$M_k = M_{k0} + M \sum_{j=1}^r \nu_{kj} \xi_j \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (108)$$

которые могут быть использованы для определения этих параметров, если все r химических реакций являются независимыми. Математически это выражается тем, что ранг матрицы $\|\nu_{kj}\|$ должен быть равным j . Учитывая это обстоятельство, а также пользуясь законом сохранения массы (100), приходим к выводу, что

$$r \leq n - 1. \quad (109)$$

Предел D для параметров ξ_j находится из условия:

$$M_k \geq 0, \text{ если } \xi_j \text{ лежит в пределах } D \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (110)$$

В выражениях для параметров ξ_j произвольные постоянные остаются неопределенными и зависят от выбора величины M_{k0} .

Отметим, что если какие-либо ν_{kj} равны нулю, то вместо соответствующих дифференциалов $d_j M_k$ следует также подставить нуль. Это устраняет неопределенность в выражениях (103) и (104). Однако этот вопрос не возникает по отношению к формулам (105) и (107).

Примечание. Для r химических реакций с n веществами можно сделать обобщение выражения (97):

$$-\sum_{k=1}^{p_j} \nu_{kj}^c P_k \rightleftharpoons \sum_{k=p_j+1}^n \nu_{kj}^c P_k \quad (j = 1, 2, \dots, r), \quad (111)$$

где ν_{kj}^c — стехиометрические коэффициенты, а P_k обозначает вещество. Для коэффициентов ν_{kj} , выраженных через стехиометрические коэффициенты, имеем, обобщая выражение (98), следующую формулу:

$$\nu_{kj} = \frac{\nu_{kj}^c M_k}{\sum_{k=p_j+1}^n \nu_{kj}^c M_k} = - \frac{\nu_{kj}^c M_k}{\sum_{k=1}^{p_j} \nu_{kj}^c M_k}, \quad (112)$$

а закон сохранения массы представится уравнением

$$\sum_{k=1}^n \nu_{kj} M_k = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r). \quad (113)$$

Оно аналогично уравнению (100).

в. Одиночная химическая реакция в открытой системе. В открытой системе масса любого компонента может изменяться за счет обмена с окружающей средой. Могут быть два случая изменения массы компонента: обмен массой с окружающей средой $d_e M_k$ и химическая реакция, которая дает $d_i M_k$. При этом общее изменение массы компонента k получается:

$$dM_k = d_e M_k + d_i M_k. \quad (114)$$

Уравнения (82), (83) и (84), включающие J_c , могут остаться в силе, если вместо dM_k подставить $d_i M_k$. Соотношения (97), (98) и (99) тоже остаются справедливыми.

Однако, параметр состояния ξ не может быть определен для открытой системы. В этом легко убедиться, исходя из следующих соображений. Изменение в системе, которое получается в результате химической реакции ($J_c \neq 0$), может быть достигнуто обменом массой с окружающей средой ($d_e M_k$) при $J_c = 0$. Следовательно, нельзя писать $J_c = \frac{d\xi}{dt}$, так как ξ есть параметр состояния. Эта величина может одинаково изменяться в обоих случаях.

Отсюда следует, что уравнения (85) — (96) для открытых систем не могут быть использованы ($d\xi_j$ в выражениях §§ 31, 65 не являются полными дифференциалами).

г. Несколько химических реакций в открытой системе. Для этого случая можно применять уравнения (103), (104) и (105), если заменять dM_k через $d_i M_k$ и относить выражение (114) к общему изменению массы компонента k . Соотношения (111), (112) и (113) тоже остаются в силе. Так же, как и в предыдущем случае, здесь нельзя определить параметр состояния ξ_j , поэтому уравнения (106)—(110) не могут быть использованы для рассматриваемой открытой системы.

Общим заключением всех приведенных здесь рассуждений является то, что скорость реакции J_j может быть определена как для открытых, так и для закрытых систем, для связанных и для независимых реакций. Эти скорости должны рассматриваться как производные по времени параметров состояния ξ_j закрытых систем с независимыми реакциями.

Это обстоятельство создает трудности, когда хотят применить соотношения Онзагера. Подробно этот вопрос рассматривается в § 80.

§ 67. Электрохимия

Методы, изложенные в предыдущем параграфе, могут быть легко обобщены на случай электрохимических явлений. Предположим, что протекает такая реакция, что несколько веществ $k = 1, 2, \dots, c$ в состоянии I имеют потенциал φ^I , а другие вещества $k = c + 1, c + 2, \dots, n$ в состоянии II — другой потенциал φ^{II} . Для простоты будем рассматривать закрытую систему.

а. Закон сохранения массы. Уравнение этого закона напишем в виде

$$\sum_{k=1}^n dM_k = 0. \quad (115)$$

Вводим скорость реакции J_c и полноту реакции ξ (ср. § 66):

$$dM_k = \nu_k J_c dt = M \nu_k d\xi \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (116)$$

где $M = \sum_{k=1}^n M_k$ — общая масса системы. Обращаем внимание на то, что обе группы коэффициентов

$$\nu_k (k=1, 2, \dots, c) \text{ и } \nu_k (k=c+1, c+2, \dots, n)$$

могут быть и положительными и отрицательными. Из выражений (115) и (116) получаем:

$$\sum_{k=1}^n \nu_k = 0. \quad (117)$$

б. Сохранение заряда. Сохранение заряда во время протекания реакции может быть записано в виде следующего выражения:

$$\sum_{k=1}^n e_k \nu_k = 0, \quad (118)$$

где $e_k (k=1, 2, \dots, n)$ — заряды единицы массы. Для зарядов граммоллекулы имеем:

$$\bar{e}_k = e_k M_k. \quad (119)$$

Значения ν_k в уравнении (9) получаем из выражения (118):

$$\sum_{k=1}^n \bar{e}_k \bar{\nu}_k = 0. \quad (120)$$

Так как величины $\bar{\nu}_k$ пропорциональны стехиометрическим числам, то и заряды тоже пропорциональны малым целым числам. Для электрического тока, идущего от подсистемы I к подсистеме II, имеем:

$$I = - \sum_{k=1}^c e_k \frac{dM_k}{dt} = \sum_{k=c+1}^n e_k \frac{dM_k}{dt} = eJ_c. \quad (121)$$

Используя уравнения (116), (118) и принятые обозначения, получаем:

$$e \equiv - \sum_{k=1}^c e_k \nu_k = \sum_{k=c+1}^n e_k \nu_k. \quad (122)$$

в. Закон сохранения энергии. Выражение этого закона для случая, когда имеется электрическая энергия, представляется в виде

$$dU = dQ - P dV + (\varphi^I - \varphi^{II}) I dt. \quad (123)$$

г. Уравнение Гиббса. Изменение энтропии системы, состоящей из двух подсистем I и II, можно написать в виде следующего выражения:

$$T dS = dU + P dV - \sum_{k=1}^n \mu_k dM_k. \quad (124)$$

Здесь предполагается, что температура во всей системе одинакова. Баланс энтропии получается путем подстановки выражений (116), (121) и (123) в выражение (124):

$$T dS = dQ + M \tilde{A} d\xi, \quad (125)$$

где

$$\tilde{A} = - \left(\sum_{k=1}^c \tilde{\mu}_k \nu_k + \sum_{k=c+1}^n \tilde{\mu}_k \nu_k \right), \quad (126)$$

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + e_k \varphi^I \quad (k = 1, 2, \dots, c), \quad (127)$$

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + e_k \varphi^{II} \quad (k = c+1, c+2, \dots, n). \quad (128)$$

Величины, представленные уравнениями (127) и (128), называются электрохимическими потенциалами. Величину, выраженную уравнением (126), можно было бы назвать электрохимическим средством, так как электрохимические потенциалы состоят из химических потенциалов и электрических потенциалов, точно так же, как электрохимическое средство включает обычное средство A и величину, пропорциональную разности электрических потенциалов. Это следует из выражений (126), (127), (128), (118), (122) и выражения обычного средства

$$A = - \sum_{k=1}^n \mu_k \nu_k. \quad (129)$$

Они приводят к следующей формуле:

$$\tilde{A} = A + e (\varphi^I - \varphi^{II}), \quad (130)$$

оправдывающей для величины \tilde{A} название «электрохимического средства».

Из выражения (125) видно, что dS состоит из внешней части—энтропии

$$d_e S = \frac{dQ}{T}, \quad (131)$$

сообщаемой системе из окружающей среды, и внутренней части

$$d_i S = \frac{M\tilde{A} d\xi}{T}. \quad (132)$$

Выражение для возникновения энтропии получается из формул (116) и (121)

$$\sigma \equiv \frac{d_i S}{dt} = \frac{J_c \tilde{A}}{T} = \frac{I \tilde{A}}{eT}. \quad (133)$$

Обращает на себя внимание то, что для разбираемого случая одиночной химической реакции при постоянной температуре уравнение (133) включает только один член — произведение потока J_c на силу \tilde{A} . Поэтому феноменологическое уравнение получается простым:

$$J_c = L\tilde{A}, \quad (134)$$

описывающим единственный необратимый процесс. Наличие электрического потенциала не вызывает появления противоположного эффекта. Уравнение (134) может быть написано и в виде

$$I = \frac{L\tilde{A}}{e}. \quad (135)$$

Это уравнение аналогично выражению закона Ома.

Очень часто «химической реакцией» является переход иона от металлической пластинки I в раствор II. Тогда из уравнений (116), (122), (126) и (130), принимая ион в металле как $k=1$, а ион в растворе II как $k=2$, получаем:

$$\nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 1, \quad e = e_1 = e_2, \quad (136)$$

$$\tilde{A} = \tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2 = \mu_1 - \mu_2 + e(\varphi^I - \varphi^{II}), \quad A = \mu_1 - \mu_2. \quad (137)$$

Уравнения (133) и (134) вместе с уравнениями (129), (130) и (122) составляют основы неравновесной электрохимии. Для батарей из нескольких систем I, II, III и т. д.

нужно прибавить еще ряд членов уравнения (133), и тогда получится общее возникновение энтропии

$$T\sigma = \frac{I \sum \tilde{A}_{I II}}{e_{I II}} = I \left(\sum \frac{A_{I II}}{e_{I II}} + \Delta\varphi \right), \quad (138)$$

где $\Delta Q = \sum \frac{A_{I II}}{e_{I II}}$ — суммарная разность потенциалов между крайними точками. Интересным примером рассматриваемых явлений оказывается электролиз. Он возникает в батарее, когда ток имеет тот же знак, что и подведенная разность потенциалов ΔQ , но обратный знаку $\sum \frac{A_{I II}}{e_{I II}}$. Отсюда вытекает следующее неравенство:

$$\Delta Q > \sum \frac{A_{I II}}{e_{I II}}. \quad (139)$$

Состояние термостатического равновесия получается из общих уравнений, как состояние, соответствующее минимальному возникновению энтропии. Из уравнений (133) и (134) получаем:

$$I = 0, \quad \text{или} \quad \tilde{A} = 0. \quad (140)$$

Из выражения (129) имеем:

$$\varphi^I - \varphi^{II} = -\frac{A}{e}. \quad (141)$$

Для батарей и других систем, включающих несколько элементов—I II, II III и т. д.—описываемых формулой (141), находим общую разность потенциалов

$$\Delta Q = -\sum \frac{A_{I II}}{e_{I II}}. \quad (142)$$

Применение этих формул рассматривается в книгах по термостатике, особенно удачно в книге Гуггенгейма. В большинстве случаев химических реакций имеет место переход ионов. Тогда формулы (140), (141) и (142) принимают хорошо известный вид. Они получаются путем использования формул (136) и (137):

$$\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_2, \quad (143)$$

$$\varphi^I - \varphi^{II} = \frac{\mu_2 - \mu_1}{e}, \quad (144)$$

$$\Delta\varphi = \sum_{I II} [(\mu_2 - \mu_1) e]_{I II}. \quad (145)$$

§ 68. Электрокинетический эффект

Рассмотрим систему, заключенную в резервуар и состоящую из n ($k=1, 2, \dots, n$) компонентов, которые несут заряды e_k на единицу массы. Резервуар состоит из двух частей I и II, соединенных между собой диафрагмой (пористой перегородкой). Температуру и концентрацию считаем одинаковой во всей системе. Между компонентами реакций не происходит.

а. Закон сохранения массы и заряда. Закон сохранения массы записываем в виде

$$dM_k^I + dM_k^{II} = 0 \quad (k=1, 2, \dots, n), \quad (146)$$

где M_k^I и M_k^{II} — массы компонента k в частях I и II. Точно так же для заряда напишем:

$$\sum_{k=1}^n e_k dM_k^I + \sum_{k=1}^n e_k dM_k^{II} = 0. \quad (147)$$

Электрический ток, идущий от подсистемы I к подсистеме II, будет равен:

$$I = - \sum_{k=1}^n e_k \frac{dM_k^I}{dt} = \sum_{k=1}^n e_k \frac{dM_k^{II}}{dt}. \quad (148)$$

б. Закон сохранения энергии. Закон сохранения энергии можно записать в форме

$$\begin{aligned} dU &= dU^I + dU^{II} = \\ &= dQ - P^I dV^I - P^{II} dV^{II} + (\varphi^I - \varphi^{II}) I dt, \end{aligned} \quad (149)$$

где dQ — теплота, сообщаемая системе, U — энергия системы, U^I и V^I — энергия и объем подсистемы I. Параметры со значками II дают соответствующие величины для подсистемы II.

в. Уравнение Гиббса. Уравнение изменения энтропии S^I подсистемы I будет:

$$T dS^I = dU^I + P dV^I - \sum_{k=1}^n \mu_k^I dM_k^I, \quad (150)$$

где μ_k^I — химический потенциал вещества k в сосуде I. Такое же уравнение можно написать для изменения энтропии подсистемы II.

Уравнение баланса энтропии получим, если подставим в уравнение (150) значения соответствующих величин из выражений (146), (148) и (149). Для изменения энтропии всей системы получаем:

$$\begin{aligned} T dS &= T dS^I + T dS^{II} = \\ &= dQ - \sum_{k=1}^n (\mu_k^I + e_k \varphi^I - \mu_k^{II} - e_k \varphi^{II}) dM_k^I. \end{aligned} \quad (151)$$

Заметим, что сюда также входит электрохимический потенциал

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + e_k \varphi \quad (\text{для I и II}). \quad (152)$$

Изменение энтропии системы может быть разделено на внешнюю и внутреннюю части

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (153)$$

Первая часть представляет собой сообщение энтропии системе из окружающей среды

$$d_e S = \frac{dQ}{T}, \quad (154)$$

а вторая часть — возникновение энтропии в результате необратимых процессов. Из выражения (151) получаем:

$$d_i S = - \sum_{k=1}^n \Delta (\mu_k + e_k \varphi) \frac{dM_k^I}{T}, \quad (155)$$

где Δ показывает разницу соответствующих значений параметра в подсистемах. Для рассматриваемой системы имеем:

$$\Delta \mu_k = v_k \Delta P \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (156)$$

где v_k — парциальный удельный объем компонента k . Это уравнение вместе с уравнением (155) дает выражение для возникновения энтропии в единицу времени

$$T\sigma \equiv T \frac{d_i S}{dt} = - \sum_k v_k \Delta P \frac{dM_k^I}{dt} - \sum_k e_k \Delta \varphi \frac{dM_k^I}{dt}. \quad (157)$$

Подставляя сюда выражение суммарного потока из части I в часть II

$$J = - \sum_{k=1}^n v_k \frac{dM_k^I}{dt} \quad (158)$$

и значение электрического тока из выражения (148), получаем простое уравнение

$$T\sigma = J\Delta P + I\Delta\varphi. \quad (159)$$

Оно представляет собой сумму произведений потоков J и I на силы ΔP и $\Delta\varphi$.

Напишем феноменологические уравнения в виде следующих соотношений:

$$I = L_{11}\Delta\varphi + L_{12}\Delta P, \quad (160)$$

$$J = L_{21}\Delta\varphi + L_{22}\Delta P \quad (161)$$

и соотношения Онзагера

$$L_{12} = L_{21}. \quad (162)$$

Теперь выявим электрокинетические эффекты. Здесь возникает два осмотических эффекта и два потока, которые могут быть представлены через феноменологические коэффициенты при помощи выражений (160) и (161). В первую очередь рассмотрим потенциал переноса электро-механического эффекта. Этот эффект определяется разностью потенциалов, соответствующей единице разности давлений в стационарном состоянии, когда электрический ток равен нулю. Из выражения (160) имеем:

$$\left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta P}\right)_{I=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}}. \quad (163)$$

Результат электроосмотического эффекта представляют как поток вещества, рассчитанный на единицу электрического тока в состоянии, когда давление постоянно. Из выражений (160) и (161) получаем:

$$\left(\frac{J}{I}\right)_{\Delta P=0} = \frac{L_{21}}{L_{11}}. \quad (164)$$

Третьим эффектом является наличие электроосмотического давления, т. е. разности давлений на единицу разности потенциалов в стационарном состоянии, когда поток

вещества равен нулю. Эта разность находится из выражения (161)

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta \varphi}\right)_{J=0} = -\frac{L_{21}}{L_{22}}. \quad (165)$$

Наконец, четвертым эффектом является возникновение тока переноса, который измеряется величиной электрического тока, приходящегося на единицу потока вещества в состоянии, когда потенциалы везде одинаковы:

$$\left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta \varphi=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}. \quad (166)$$

Из соотношений Онзагера (162) находим связь между двумя первыми эффектами:

$$\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta P}\right)_{I=0} = -\left(\frac{J}{I}\right)_{\Delta P=0}. \quad (167)$$

Это соотношение носит название соотношения Саксена. Связь между двумя другими эффектами (165) и (166) представляется в виде

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta \varphi}\right)_{J=0} = -\left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta \varphi=0}. \quad (168)$$

Исследование таких систем показывает полную симметрию описанных эффектов. Оба стационарных состояния, когда ток и поток вещества равны нулю, могут быть легко осуществлены в экспериментальной установке, так что описанная здесь схема получила экспериментальное подтверждение.

Мы видели, что все четыре электрокинетических эффекта описываются или отношением потоков, или отношением сил. Соотношения Онзагера (167) и (168) связывают эффекты потоков с осмотическими эффектами.

Существуют, однако, другие выражения для описания электрокинетических явлений, в которых знаменатели в выражениях потоков переноса и осмотических давлений меняются местами. Значение этих выражений заключается в том, что, имея их, мы получаем еще четыре формулы. Эти формулы еще полнее отражают симметрию рассматриваемых явлений. Ниже приводятся все вторые выражения этих эффектов.

Потенциал переноса

$$\left(\frac{\Delta\varphi}{J}\right)_{I=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}, \quad (169)$$

электроосмос

$$\left(\frac{J}{\Delta\varphi}\right)_{\Delta P=0} = L_{21}, \quad (170)$$

электроосмотическое давление

$$\left(\frac{\Delta P}{I}\right)_{J=0} = -\frac{L_{21}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}, \quad (171)$$

ток переноса

$$\left(\frac{I}{\Delta P}\right)_{\Delta\varphi=0} = L_{12}. \quad (172)$$

Мы здесь не даем словесных формулировок этих эффектов, так как они ясны из формул. Выражения этих эффектов получены из уравнений (160) и (161) и представляются функциями феноменологических коэффициентов. Соотношения Онзагера дают связь между эффектами (169) и (171)

$$\left(\frac{\Delta\varphi}{J}\right)_{I=0} = \left(\frac{\Delta P}{I}\right)_{J=0}, \quad (173)$$

а связь между эффектами (170) и (172) имеет вид

$$\left(\frac{J}{\Delta\varphi}\right)_{\Delta P=0} = \left(\frac{I}{\Delta P}\right)_{\Delta\varphi=0}. \quad (174)$$

Выражения электрокинетических эффектов (169) — (172) представляют собой отношения потоков и сил. Соотношения Онзагера (173) и (174) связывают все возникающие здесь явления, но не так, как (167) и (168). В выражениях (169) и (171) потоки и силы поменялись местами по отношению к выражениям (170) и (172). В соответствии с этим определяются коэффициенты матриц L_{21} и L_{12} в выражениях (169) и (171).

Таким образом, восемь электрокинетических явлений, которые поддаются экспериментальному исследованию, могут быть выражены как функции трех коэффициентов

L_{11} , $L_{12} = L_{21}$ и L_{22} . Коэффициенты L_{11} и L_{22} связаны с электрическим и гидродинамическим сопротивлением, коэффициент $L_{12} = L_{21}$ в кинетической теории связан с так называемым ζ -потенциалом и свойствами двойного слоя.

§ 69. Химические реакции и явление релаксации

В большинстве случаев вещества, которые участвуют в химической реакции, имеют одинаковую температуру. Однако бывают случаи, когда температура реагирующих веществ различна. В этом случае создаются условия для возникновения скалярного потока тепла от одной системы к другой (явление релаксации) и в то же время проходит химическая реакция. Представляет интерес возможность паложения этих явлений.

Предположим, что имеем открытую систему, заключенную в резервуар с постоянным объемом V , и возможна химическая реакция между n ее компонентами $k = 1, 2, 3, \dots, n$. Далее предположим, что компоненты $1, 2, \dots, c$ имеют температуру T' , а другие компоненты $c + 1, c + 2, \dots, n$ имеют температуру T'' . Эти подсистемы с температурами T' и T'' пространственно не отделены друг от друга, и в каждой точке пространства имеются и температура T' и температура T'' .

а. Закон сохранения массы. Напишем его в виде

$$\sum_{k=1}^n dM_k = 0. \quad (175)$$

Используя выражение скорости реакции J_c и степень полноты реакции ξ (§ 66), запишем:

$$dM_k = \nu_k J_c dt = M \nu_k d\xi \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (176)$$

Выражение (127) может быть представлено в виде

$$\sum_{k=1}^n \nu_k = 0. \quad (177)$$

б. Закон сохранения энергии. Каждая из подсистем является открытой, а вся система — закрытой.

Можно разделить изменение энергии каждой из подсистем dU' и dU'' на внешнюю и внутреннюю части

$$dU' = d_e U' + d_i U' \quad (178)$$

и написать закон сохранения энергии в таком виде:

$$d_i U' + d_i U'' = 0. \quad (179)$$

Сообщенную теплоту при постоянном объеме dQ' представим в следующем виде (V.5):

$$dQ' = dU' - h' dM', \quad (180)$$

где h' — средняя удельная энтальпия, а

$$M' = \sum_{k=1} M_k \quad (181)$$

— масса подсистемы.

Можно разделить эту теплоту на внешнюю и внутреннюю части. Из выражений (V.14) и (V.15) имеем:

$$d_e Q' = d_e U', \quad (182)$$

$$d_i Q' = d_i U' - h' dM'. \quad (183)$$

Такое же разделение можно сделать и для второй подсистемы с массой

$$M'' = \sum_{k=c+1}^n M_k. \quad (184)$$

Для дальнейшего, однако, удобнее иметь дело с энергией, а не с теплотой.

в. Уравнение Гиббса. Напишем изменение энтропии для первой подсистемы

$$T' dS' = dU' - \sum_{k=1}^c \mu'_k dM_k. \quad (185)$$

Штрих у химического потенциала показывает, что эта величина относится к температуре T' . Другой вид выражения для изменения энтропии можно получить при помощи выражений (176) и (178):

$$T' dS' = d_e U' + d_i U' + M A'_{1c} d\xi, \quad (186)$$

где

$$A'_{1c} = - \sum_{k=1}^c \mu'_k \nu_k. \quad (187)$$

Соотношение, аналогичное (186), будет справедливо и для второй подсистемы, но туда вместо A'_{1c} следует подставить:

$$A''_{cn} = - \sum_{k=c+1}^n \mu''_k \nu_k. \quad (188)$$

Величины (187) и (188) не являются химическим средством, так как суммирование проводится не по всем компонентам $k=1, 2, \dots, n$, которые принимают участие в реакции. Даже их сумма будет средством химической реакции лишь в том случае, когда A'_{1c} и A''_{cn} взяты при одинаковой температуре $T' = T''$.

Из выражения (186) получаем уравнение баланса энтропии всей системы $S = S' + S''$:

$$dS = \frac{d_e U'}{T'} + \frac{d_e U''}{T''} + \frac{d_i U'}{T'} + \frac{d_i U''}{T''} + \frac{MA'_{1c} d\xi}{T'} + \frac{MA''_{cn} d\xi}{T''}, \quad (189)$$

а внешнее изменение энтропии представляется следующей суммой:

$$d_e S = \frac{d_e U'}{T'} + \frac{d_e U''}{T''}. \quad (190)$$

Теперь напишем выражение энтропии, возникающей внутри системы в результате необратимых процессов:

$$d_i S = \frac{d_i U'}{T'} + \frac{d_i U''}{T''} + \frac{MA'_{1c} d\xi}{T'} + \frac{MA''_{cn} d\xi}{T''}. \quad (191)$$

Используя выражение для скорости химической реакции (176) и выражение J_u потока энергии от первой подсистемы ко второй

$$J_u = - \frac{d_i U'}{dt} = \frac{d_i U''}{dt}, \quad (192)$$

получаем выражение для возникновения энтропии в единицу времени

$$\sigma \equiv \frac{d_i S}{dt} = J_u X_u + J_c X_c, \quad (193)$$

где силы, сопряженные с потоками J_u и J_c , имеют вид:

$$X_u = \frac{T' - T''}{T' T''} = -\frac{\Delta T}{T^2}, \quad (194)$$

$$X_c = \frac{A'_{1c}}{T'} + \frac{A''_{cn}}{T''}. \quad (195)$$

Представляя второй член выражения силы X_c рядом Тейлора по степеням разности температур $\Delta T = T'' - T'$, можно это выражение переписать в форме

$$X_c = \frac{A'_{1c}}{T'} + \frac{A'_{cn}}{T'} + \Delta \frac{A_{cn}}{T}, \quad (196)$$

где Δ показывает разность температур T'' и T' . Два первых члена этого выражения включают химическое сродство рассматриваемой реакции. Представим их сумму, относенную к температуре T' , в виде

$$A'_{1c} + A'_{cn} = A' = - \sum_{k=1}^n \mu'_k \nu_k. \quad (197)$$

Тогда химическая сила может быть написана в виде

$$X_c = \frac{A'}{T'} + \Delta \left(\frac{A_{cn}}{T} \right). \quad (198)$$

Перед тем как написать феноменологические уравнения потоков и сил, заметим, что все эти величины являются скалярами и потому могут быть введены в линейные соотношения без нарушения теоремы Кюри, которая не допускает сочетания скалярных и векторных величин. Укажем также, что в главах VI и VII мы не могли сочетать химические реакции и поток тепла, так как последний представлял собой величину векторную. В разбираемом теперь случае скалярный тепловой поток может сочетаться со скалярной химической реакцией.

Следовательно, можно написать:

$$J_u = L_{11}X_u + L_{12}X_c, \quad (199)$$

$$J_c = L_{21}X_u + L_{22}X_c. \quad (200)$$

Соотношения Онзагера принимают обычный вид

$$L_{12} = L_{21}. \quad (201)$$

Нужно сказать, что с физической точки зрения наиболее интересным случаем является такое состояние, когда один из рассматриваемых потоков равняется нулю. Эти случаи могут быть подвергнуты экспериментальному изучению. Некоторые из них играют известную роль в астрофизике. Если поток тепла имеет скорость, большую скорости реакции, то система придет в состояние, в котором исчезнет J_u . Тогда разница температур будет соответствовать химической силе X_c :

$$-\frac{X_u}{X_c} = \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (J_u = 0). \quad (202)$$

Для состояния, когда химическая сила равна нулю, из выражений (199) и (200) имеем:

$$\frac{J_c}{J_u} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \quad (X_c = 0). \quad (203)$$

Соотношения Онзагера приводят к равенству первых членов формул (202) и (203). Это можно наблюдать на опыте.

Может быть и такое стационарное состояние, при котором скорость реакции оказывается значительно больше скорости потока энергии. При этом прекращается химическая реакция, и выражение для химической силы, соответствующей единице температурной силы в таком стационарном состоянии, получает вид

$$\frac{X_c}{X_u} = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \quad (J_c = 0). \quad (204)$$

Для состояния, при котором температуры подсистем одинаковы, имеем:

$$U_c^* \equiv \frac{J_u}{J_c} = \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (X_u = 0). \quad (205)$$

Это есть количество переноса. Можно эту величину называть «энергией химического переноса», так как она пред-

ставляет собой энергию, переходящую от первой ко второй подсистеме на единицу скорости реакции в изотермическом состоянии. Сравнивая выражения (204) и (205) и пользуясь соотношением Онзагера (201), получаем уравнение

$$\left(\frac{X_c}{X_u}\right)_{J_c=0} = -U_c^*. \quad (206)$$

Оно также может быть проверено экспериментально.

Пригожин и Гегеньо исследовали газовый разряд. Здесь химической реакцией является ионизация молекул. Рассматривая молекулы как компонент 1, ионы как компонент 2, а электроны как компонент 3 (с «молекулярными весами» M_1 , M_2 и M_3), имеем:

$$v_1 = -1, \quad v_2 = 1 - \epsilon, \quad v_3 = \epsilon \quad \left(\epsilon = \frac{M_3}{M_1}\right). \quad (207)$$

Подсистема с температурой T' состоит из тяжелых частиц 1 и 2, а подсистема с температурой T'' включает электроны 3. Принимаем состояние таким, что степень ионизации — почти такая же, какая была бы в состоянии равновесия, т. е. при температуре, лежащей в пределах от T' до T'' . Кроме того, если теплосодержание первой подсистемы гораздо больше теплосодержания второй, то можно рассматривать T' как температуру химического равновесия. Это упрощает выражение (198) для химической силы, так как при этом выпадает первый член. Подставляя выражение (188) в (198), получаем:

$$X_c = \Delta \frac{A_{cn}}{T} = -\epsilon \Delta \frac{\mu_3}{T} = \epsilon h_3 \frac{\Delta T}{T^2} - \epsilon \frac{v_3}{T} \Delta P_3, \quad (208)$$

где h_3 , v_3 , P_3 — соответственно парциальная удельная энтальпия, объем и давление электронов.

Соотношение Онзагера (206) вместе с выражениями (194) и (208) приводит к соотношению

$$\left(\frac{\Delta P_3}{\Delta T}\right)_{J_c=0} = \frac{h_3 - U_c^*}{v_3 T}, \quad (209)$$

в котором левая часть относится к состоянию, когда скорость реакции равна нулю.

Рассматривая компоненты системы как идеальные газы, получаем:

$$\left(\frac{\Delta P_3}{P_3}\right)_{J_c=0} = \left(h_3 - \frac{U_c^*}{\varepsilon}\right) M_3 \frac{\Delta T}{RT^2} = (h_3 M_3 - U_c^* M_1) \frac{\Delta T}{RT^2}. \quad (210)$$

Было бы интересно проверить уравнения (209) или (210), которые дают отклонение давления электронов от равновесного (Гольдберг и Вааге), соответствующее отличию действительной температуры на ΔT от равновесной. Отношение $\left(\frac{\Delta P_3}{\Delta T}\right)_{J_c=0}$, выраженное через «энергию химического переноса» U_c^* , определяется с помощью выражения (205). Для экспериментального исследования этих двух эффектов нужно измерить $\frac{\Delta P_3}{\Delta T}$ в состоянии, когда не происходит реакции, и определить U_c^* в изотермическом состоянии.

ГЛАВА X

СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ

§ 70. Два описания

В предыдущих главах понятие стационарного состояния введено в двух различных вариантах.

В первом варианте, которым мы пользовались в главах III, V (§ 27), VII и VIII, рассматривались явления при постоянном значении градиента температуры. При этом, если в системе имелись потоки тепла, а потоков вещества и электричества не было, то такое состояние называлось стационарным.

Во втором варианте, которым мы пользовались в § 28 главы V и в главе VI, рассматривались системы, подчиненные определенным условиям. Эти условия обеспечивали постоянные значения сил X_1, X_2, \dots, X_n . Минимальное значение возникновения энтропии σ , к которому стремились системы, называлось стационарным состоянием k -го порядка.

Задача данной главы — связать эти две концепции и вывести известное число общих особенностей приложения понятия стационарного состояния.

Достоинство первого варианта состоит в том, что он дает ясную физическую картину изучаемого явления. С другой стороны, в этом варианте затруднительно обобщение выводов на другие силы, помимо градиента температуры, а также на случаи, когда действует больше, чем одна сила. Это связано с тем, что системы, в которых имеются другие потоки вместо потоков вещества и электричества, не могут быть так легко наблюдаемы.

Как будет дальше показано, второй вариант является более общим и может быть лучше использован для определения стационарного состояния. Мы увидим, что первый вариант является в известной степени частным случаем стационарного состояния первого порядка, определенного в том смысле, какой придается понятию стационарного состояния во втором варианте. Кроме того, первый вариант может быть обобщен на случаи, когда имеется больше чем один постоянный параметр, т. е. на состояния разных порядков. Этот вывод базируется на справедливости соотношений Онзагера. Для доказательства используются две леммы, приведенные в двух следующих параграфах.

Интересно отметить, как поставил вопрос о стационарном состоянии Рётгерс в своей диссертации, перед тем как появилась термодинамика необратимых процессов. Он сформулировал свой вопрос так: «Какой переменный параметр и при каких добавочных условиях имеет свой максимум, когда достигнуто стационарное состояние?» Рётгерс указывает, что почти такой же вопрос подняли П. Эренфест и Т. Эренфест в известной статье в «Энциклопедии математических наук». Мы увидим, что ответ на этот вопрос дает термодинамика необратимых процессов. Таким переменным параметром является возникновение энтропии σ . Оно имеет минимальное значение в стационарном состоянии. Дополнительным условием является то, что известные внешние силы X_i должны оставаться постоянными.

§ 71. Состояния минимального возникновения энтропии

Сформулируем следующую теорему, которая впервые была доказана Пригожиным (для случая с одним постоянным параметром). «Если система, характеризующаяся n независимыми силами X_1, X_2, \dots, X_n , поддерживается в состоянии с постоянными значениями сил X_1, X_2, \dots, X_k (k — одно из ряда чисел $0, 1, 2, \dots, n$) и минимальным возникновением энтропии σ , то потоки с номерами $i = k+1, k+2, \dots, n$ исчезают».

Для доказательства этой теоремы напишем вначале выражение возникновения энтропии как сумму произве-

дений n потоков J_i и сил X_i :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J_i X_i. \quad (1)$$

При этом рассеяние энергии будет $T\sigma$, а феноменологические соотношения между потоками и силами и соотношения Онзагера представятся в виде

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (2)$$

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n). \quad (3)$$

Подставляя выражение потоков (2) в уравнение (1), получаем квадратичное выражение. В соответствии со вторым законом термодинамики оно должно быть обязательно положительным:

$$\sigma = \sum_{i, j=1}^n L_{ij} X_i X_j. \quad (4)$$

Когда значения X_1, X_2, \dots, X_k постоянны, состояние, соответствующее минимальному возникновению энтропии, находится из условия

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_i} = 0 \quad (i = k+1, k+2, \dots, n), \quad (5)$$

где при дифференцировании все силы, кроме X_i , считаются постоянными. Предельное состояние, описываемое формулой (5), действительно характеризуется минимальным возникновением энтропии, потому что σ — существенно положительная величина. Подставляя в условие (5) значение σ из уравнения (4), находим:

$$\sum_{j=1}^n (L_{ij} + L_{ji}) X_j = 0 \quad (i = k+1, k+2, \dots, n). \quad (6)$$

С учетом соотношений Онзагера (3) это дает:

$$2 \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j = 0 \quad (i = k+1, k+2, \dots, n). \quad (7)$$

Наконец, вводя выражение потоков (2), получаем:

$$J_i = 0 \quad (i = k+1, k+2, \dots, n). \quad (8)$$

Таким образом, теорема оказывается доказанной. Мы видим, что обращаются в нуль те потоки, которые в уравнении (1) являются сопряженными с изменяющимися силами $X_{k+1}, X_{k+2}, \dots, X_n$.

§ 72. Распространение принципа ле Шателье

Принцип ле Шателье может быть обобщен на состояния с минимальным возникновением энтропии σ и постоянным значением сил X_1, X_2, \dots, X_k , где k — одно из чисел ряда $0, 1, 2, \dots, n$. Обозначим значение всех сил X_i ($i=1, 2, \dots, n$) в таком состоянии значком 0 . Прибавим некоторую величину δX_m к одной из сил, которая раньше не была постоянной, где m является одним из чисел ряда $k+1, k+2, \dots, n$. Все остальные силы пусть сохранят свои прежние значения. Тогда имеем:

$$X_m = X_m^0 + \delta X_m \quad (m - \text{одно из чисел ряда } k+1, k+2, \dots, n), \quad (9)$$

$$X_j = X_j^0 \quad (j=1, 2, \dots, n). \quad (10)$$

В соответствии с уравнением (2) можно написать:

$$J_m = J_m^0 + L_{mm} \delta X_m, \quad (11)$$

где J_m^0 — неизмененное значение потока J_m . Но, согласно теореме (8) § 71, значение этого потока равно нулю. Поэтому выражение (11) упрощается:

$$J_m = L_{mm} \delta X_m. \quad (12)$$

Так как σ всегда положительно, то делаем вывод, что

$$L_{mm} > 0. \quad (13)$$

Отсюда также следует:

$$L_{mm} (\delta X_m)^2 > 0. \quad (14)$$

Из последнего неравенства и из выражения (12) заключаем:

$$J_m \delta X_m > 0, \quad (15)$$

т. е. поток J_m и приращение силы δX_m , усиливающее этот поток, всегда имеют одинаковые знаки. Известно, что во всех случаях положительный поток J_m приводит

к отрицательному изменению δX_m (§ 75). Это обстоятельство с учетом неравенства (15) позволяет обобщить принцип ле Шателье на состояния с минимальным возникновением энтропии. Когда система подвергается воздействию и один из параметров меняет свое значение, в ней происходит такое превращение, что если бы оно было единственным, то этот параметр изменялся бы в обратном направлении. Другими словами, превращение «тормозит причину возмущения». В конце концов система приходит опять к такому состоянию, при котором возникновение энтропии делается равным нулю. Это явление будет проанализировано более детально на примере § 76.

Мы видели, что принцип ле Шателье может быть распространен на состояния минимального возникновения энтропии (минимальное рассеяние). Вначале он был сформулирован только для состояния термостатического равновесия, т. е. при принятых в этой главе обозначениях, для случая, когда $k=0$. При таких условиях на систему не накладывается никаких ограничений, и ни одна сила не остается постоянной. Следовательно, системе предоставлена возможность перейти в состояние термостатического равновесия, при котором потоки и силы исчезают. Пригожин был первым, кто обобщил эти положения на случай, когда $k=1$.

Напишем развернутое выражение для возникновения энтропии системы в состоянии возмущения, описываемом формулами (9) и (10):

$$\sigma = \sum_{i,j=1}^n L_{ij} X_i^0 X_j^0 + \sum_{i=1}^n (L_{im} + L_{mi}) X_i \delta X_m + L_{mm} (\delta X_m)^2. \quad (16)$$

Первый член правой части этого выражения есть минимум возникновения энтропии σ^0 . Второй член в соответствии с соотношением Онзагера (3) и теоремой (7), (8) равен нулю. Третий член (положительный) есть разница между σ и σ^0 . Этой величиной мы пользовались при выводе выражения (14). Следовательно, выражение (16) можно представить:

$$\sigma = \sigma^0 + L_{mm} (\sigma X_m)^2. \quad (17)$$

В случае термостатического равновесия все силы X_i^0 обращаются в нуль и соответственно исчезает σ^0 .

§ 73. Стационарные состояния различного порядка

Теперь исследуем связь между двумя определениями стационарного состояния.

Рассмотрим систему, описываемую n независимыми параметрами X_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Оставляем k этих параметров X_1, X_2, \dots, X_k постоянными при помощи каких-либо внешних воздействий. Число k является одним из членов ряда $0, 1, 2, \dots, n$. Из принципа ле Шателье заключаем, что система в конце концов придет к состоянию, характеризующемуся минимальным возникновением энтропии. Такое состояние является стационарным, так как, во-первых, все n параметров тогда будут иметь значения, не зависящие от времени: первые k параметров искусственно поддерживаются постоянными, а остальные — имеют значения, соответствующие условию (5). Во-вторых, система находится в этом состоянии потому, что возмущение δX_i вызывает появление потока J_i , компенсирующего это возмущение δX_i (15). Такое состояние мы называем стационарным состоянием порядка k . Эта концепция очень полезна в термодинамике необратимых процессов.

Состояния нулевого, первого и второго порядка будут рассмотрены подробно в следующих параграфах. Сейчас отметим, что теорема § 71 говорит о прекращении потоков $J_i = 0$ ($i = k + 1, k + 2, \dots, n$) в стационарном состоянии порядка k . Отсюда следует, что стационарное состояние в том смысле, какой ему придается в первом варианте, есть простой частный случай стационарного состояния первого порядка, когда температурный градиент X_1 остается постоянным и потоки J_i ($i \neq 1$) (т. е. поток электричества и поток вещества) равны нулю. Можно обобщить первое определение, если сказать, что силы X_1, X_2, \dots, X_k имеют произвольные, но постоянные значения, и назвать стационарным такое состояние, при котором потоки J_i ($i = k + 1, k + 2, \dots, n$) равны нулю. Тогда оба определения стационарного состояния будут идентичными. Мы подчеркиваем, что этот вывод обязан своим происхождением теореме § 71 или, в конечном счете, соотношениям взаимности Онзагера.

Понятие о порядке стационарного состояния является сугубо интуитивной характеристикой физического состояния. Оно имеет геометрическое значение, если рассматривать параметры X_1, X_2, \dots, X_n как координаты пространства. Эти независимые переменные определяют своими значениями величину σ , которая является их квадратичной функцией (4).

Рассмотрим случай $n = 2$. Тогда $\sigma(X_1, X_2)$ есть поверхность в трехмерном пространстве (σ, X_1, X_2) . Из того, что σ положительно определено, следует, что этот параболоид имеет вершину при $\sigma = 0$. Тогда получается три вида стационарных состояний. Рассмотрим сначала состояние второго порядка с постоянными X_1 и X_2 . Такая система характеризуется постоянным значением σ и не способна изменяться. Теперь примем, что X_1 меняется, а X_2 остается постоянным. Система подвергается изменению в направлении к состоянию с минимальным значением σ , соответствующим постоянному X_2 . Точка, характеризующая состояние системы, будет перемещаться в пространстве в направлении минимума σ по параболе, которая представляет собой линию пересечения плоскости $X_2 = \text{const}$ с поверхностью $\sigma(X_1, X_2)$. После достижения этого минимума система будет находиться в стационарном состоянии первого порядка. Если теперь предоставить возможность изменяться и X_1 и X_2 , система достигнет термостатического равновесия или стационарного состояния нулевого порядка. Следовательно, точка, характеризующая состояние системы, придет к наинизшей точке поверхности, где возникновение энтропии $\sigma = 0$.

§ 74*. Стационарное состояние нулевого порядка

В обычной термостатике обратимые процессы описываются как процессы бесконечно медленного перехода из одного состояния равновесия в другое. В термодинамике необратимых процессов можно достоверно описать обратимость через условия нулевого значения возникновения энтропии σ . В предыдущих параграфах было показано, что изолированная система, т. е. система, в которой ни одно из независимых переменных X_1, X_2, \dots, X_n не остается постоянным, изменяет свое состояние до тех пор, пока

не придет в стационарное состояние нулевого порядка или состояние термостатического равновесия. При этом возникновение энтропии $\sigma = 0$. Условие $\sigma = 0$ эквивалентно исчезновению всех сил X_i , когда потоки J_i независимы, или исчезновению потоков J_i , когда независимы силы X_i .

Мейкснер убедительно показал, что определение $\sigma = 0$ для обратимости чрезвычайно полезно. Действительно, тогда в большинстве случаев уравнения движения допускают только такие решения, при которых система поступательно движется как целое с постоянным ускорением или вращается с постоянной угловой скоростью (ср. § 44, где было показано, что движение по инерции не дает возникновения энтропии). Эти движения ничего не меняют внутри системы. Для наблюдателя, движущегося вместе с системой, это состояние системы является обычным термостатическим равновесием. Поэтому условие $\sigma = 0$ совершенно идентично классическому определению термостатического равновесия. Но использование этого условия оказывается часто проще и дает ясную физическую картину. Оно показывает детали термостатического равновесия в теории необратимых процессов и особенно в некоторой группе стационарных состояний.

§ 75. Стационарное состояние первого и второго порядка

В предыдущих главах было приведено много примеров стационарного состояния первого и второго порядка. Здесь будут рассмотрены их многие общие особенности.

Вначале рассмотрим системы с постоянным значением X_1 . Они достигают стационарного состояния первого порядка с минимальным возникновением энтропии, когда потоки J_i ($i \neq 1$) прекращаются (Пригожин).

В главе VII исследовалось явление термодиффузии (эффект Соре): появление градиента концентрации, когда в смеси имеется температурный градиент. Вместо сил, которые рассматривались в § 49, здесь возьмем силы

$$X'_1 = -\text{grad } T \quad \text{и} \quad X' = -\text{grad } c_1. \quad (18)$$

Эти силы имеют простой физический смысл температур-

ного градиента и градиента концентрации. Напишем выражение для возникновения энтропии

$$T\sigma = \mathbf{J}'_1 \mathbf{X}'_1 + \mathbf{J}'_2 \mathbf{X}'_2. \quad (19)$$

Как это следует из тождеств (VII.96) и (19), поток \mathbf{J}'_2 пропорционален потоку вещества. Напишем теперь выражения феноменологических соотношений

$$\mathbf{J}'_1 = L'_{11} \mathbf{X}'_1 + L'_{12} \mathbf{X}'_2, \quad (20)$$

$$\mathbf{J}'_2 = L'_{21} \mathbf{X}'_1 + L'_{22} \mathbf{X}'_2 \quad (21)$$

и соотношение Онзагера

$$L'_{12} = L'_{21}. \quad (22)$$

Подставляя выражения (20) и (21) в выражение (19), получаем возникновение энтропии

$$T\sigma = L'_{11} (\mathbf{X}'_1)^2 + (L'_{12} + L'_{21}) \mathbf{X}'_1 \mathbf{X}'_2 + L'_{22} (\mathbf{X}'_2)^2. \quad (23)$$

Предположим, что температурный градиент \mathbf{X}'_1 остается постоянным. Стационарное состояние первого порядка с постоянным \mathbf{X}'_1 будет достигнуто, когда

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{X}'_2} \right) \mathbf{X}'_1 = 0, \quad (24)$$

или, в соответствии с условием (8), когда

$$\mathbf{J}'_2 = 0, \quad (25)$$

т. е. когда не будет потока вещества. (Уравнение (24) показывает, что три частных производные σ по всем компонентам \mathbf{X}'_2 — x , y и z —равны нулю. Таким образом, это состояние можно рассматривать как стационарное состояние третьего порядка.) Можно проследить весь путь изменения состояния системы до тех пор, пока она не придет к стационарному состоянию, так как известно, как зависит от времени градиент концентрации (ср. (VIII.121))

$$\text{grad } c_1 = -\frac{L'_{21}}{L'_{22}} \text{grad } T \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right]. \quad (26)$$

Это уравнение написано, исходя из допущения, что в начальном состоянии концентрация во всех точках системы одинакова. В конечном состоянии ($t = \infty$) градиент концентрации принимает такое значение, при котором

поток вещества становится равным нулю (25). Если подставить выражение (26) в (23) и применить соотношение Онзагера (22), то получим:

$$T\sigma = (\text{grad } T)^2 \left[L'_{11} - \frac{(L'_{12})^2}{L'_{22}} \right] \left[1 - \exp\left(-2 \frac{t}{\theta}\right) \right]. \quad (27)$$

Это выражение дает зависимость возникновения энтропии от времени. В начальном состоянии $t = 0$ имеем:

$$\sigma_0 = (\text{grad } T)^2 L'_{11}, \quad (28)$$

в конечном состоянии при $t = \infty$ получаем:

$$\sigma_\infty = (\text{grad } T)^2 \left[L'_{11} - \frac{(L'_{12})^2}{L'_{22}} \right]. \quad (29)$$

Из условий

$$L'_{11} > 0, \quad L'_{22} > 0, \quad L'_{11}L'_{22} - L'_{12}L'_{21} > 0, \quad (30)$$

являющихся следствием положительности возникновения энтропии σ , видно, что σ (27) с течением времени уменьшается. Начиная с максимального значения (28), σ достигает своего минимального значения (29) в стационарном состоянии первого порядка с постоянным значением $\text{grad } T$. Тогда поток вещества исчезает.

Заметим, что коэффициенты $L'_{21} = L'_{12}$ и L'_{22} в формуле (21) очень просто связаны с коэффициентом обычной диффузии и коэффициентом термодиффузии в формуле (VII.114). Так, например, коэффициент L'_{11} получается из (28), если его сравнить с соответствующим значением этого коэффициента § 49. Это дает:

$$L'_{11} = \frac{1}{T^2} [(h_1 - h_2)^2 L_{11} - (h_1 - h_2)(L_{1u} + L_{u1}) + L_{uu}]. \quad (31)$$

Его можно также выразить через коэффициент диффузии и теплопроводность из § 49.

Такие же выводы можно сделать для эффекта Кнудсена, для термоэффузии (гл. III и V), а также для термоэлектричества (гл. VIII). Во всех этих случаях в конце концов достигается стационарное состояние первого порядка с постоянным значением температурного градиента. Тогда поток вещества или электричества прекращается. В случае термоэлектрических явлений в металлах стационарное состояние достигается почти мгновенно. В выраже-

нии (VIII.21) возникновение энтропии σ представлено в функции разности температур ΔT и электрического тока I . Здесь опять видно, что состояние, при котором σ будет минимальным при постоянной разности температур ΔT , достигается при условии:

$$I = -\frac{1}{2}(L_{12} - L_{21})\frac{\Delta T}{T^2}, \quad (32)$$

или, в соответствии с соотношением Онзагера, когда ток равен нулю.

В стационарном состоянии все параметры системы оказываются не зависящими от времени. Это также справедливо и для энтропии. Разделяя изменение энтропии на внешнюю часть (сообщаемую извне) и внутреннюю (возникновение энтропии за счет необратимых процессов), можно для стационарного состояния написать:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = 0. \quad (33)$$

Так как возникновение энтропии $\sigma \equiv \frac{d_i S}{dt}$ всегда положительно, то в стационарном состоянии $\frac{d_e S}{dt}$ должно быть отрицательным и в точности компенсироваться возникновением энтропии внутри системы. Для всех остальных состояний член $\frac{d_e S}{dt}$ может быть или положительным, или отрицательным, но σ всегда положительно. Поэтому именно σ характеризует результаты необратимости процессов, т. е. не сама энтропия, а ее производная по времени. На протяжении процесса приближения состояния системы к стационарному сама энтропия иногда уменьшается. Это бывает при эффекте Кнудсена, при термодиффузии и при обычной диффузии. Во всех этих случаях получается разделение компонентов. Оно соответствует понижению энтропии по сравнению с начальной энтропией системы, когда давление или концентрация во всех ее точках одинаковы. В других случаях, как, например, в изолированной системе ($d_e S = 0$), если в первый момент она неоднородна по отношению к какому-либо физическому параметру, энтропия повышается до максимума, так как при термостатическом равновесии σ понижается до нуля.

В главе IX была установлена возможность изоаффинных химических реакций, когда сила A_1 (химическое сродство реакции) остается постоянной. Тогда система стремится к стационарному состоянию первого порядка. В этом состоянии скорости химических реакций J_i ($i \neq 1$) равны нулю, и возникновение энтропия имеет минимальное значение. Другим примером стационарного состояния в химии является анизотропное превращение, исследованное Пригожиным и Дефаем.

В § 34 главы VI рассматривалось стационарное состояние первого порядка с постоянной разностью температур для смеси химически реагирующих компонентов. Там не было найдено, что потоки (VI.27), (VI.28), (VI.30) и (VI.31) равны нулю, а было только получено соотношение (VI.39). Это, однако, не противоречит теореме § 71, потому что силы в § 32 не были независимыми. Действительно, при наличии условия (VI.24) в производных (VI.34) только другие независимые параметры поддерживаются постоянными. Если бы к условиям задачи, рассмотренной в главе VI, была добавлена неосуществимая на практике независимость сил, мы получили бы, что потоки исчезают, как это и следует согласно выражению (8).

Примеры стационарного состояния второго порядка рассматривались в §§ 28, 35 и 39. Эти примеры были нужны для определения количеств переноса и для изучения термомеханического эффекта.

§ 76*. Примеры применения принципа ле Шателье к стационарным состояниям первого порядка

Здесь будет дано три примера применения Пригожиным принципа ле Шателье. Все они относятся к стационарному состоянию первого порядка.

Рассмотрим вначале стационарное состояние при термодиффузии. Представим себе, что в смеси поддерживается температурный градиент, вызывающий появление градиента концентрации. Предположим также, что смесь состоит из двух компонентов. Пусть компонент 1 сгущается у «горячей» стенки резервуара, в котором эта смесь заключена. Теперь добавим некоторое количество вещества 1 в «холодную» часть резервуара. Тогда градиент

концентрации понижается, или, другими словами, сила X'_1 увеличивается. Следовательно, получается возмущение $\delta X'_1 > 0$. Принцип ле Шателье (15) требует, чтобы возник поток $J'_1 > 0$. Этот поток в положительном направлении перемещает некоторое количество вещества 1 к «горячей» стороне резервуара. Таким образом, возмущение компенсируется этим потоком, как того требует принцип ле Шателье.

Для стационарного состояния при эффекте Кнудсена получается такое же явление, но вместо разности концентраций тут появляется разность давлений.

Второй пример относится к термопаре. В стационарном состоянии имеется известная разность потенциалов $\Delta\phi$, соответствующая разности температур ΔT . Изменение этой разности потенциалов приводит к появлению электрического тока, который стремится ослабить вызвавшее его изменение разности потенциалов. Это является следствием неравенства (15).

В заключение рассмотрим изоаффинную реакцию. Предположим, что одновременно происходят две химические реакции и обеспечивается постоянное значение сродства A_1 первой из них. Предположим также, что при стационарном состоянии вводится некоторое количество вещества i , которое находится в правой стороне уравнения второй химической реакции. Это повышает химический потенциал μ_i и понижает сродство $A_2 = - \sum_k \nu_{k2} \mu_k$. В последнем можно убедиться при рассмотрении развернутого выражения химического потенциала (для идеальных газов и растворов). Таким образом, появилось отрицательное возмущение в сродстве второй реакции ($\delta A_2 < 0$). Следовательно, в соответствии с принципом ле Шателье (8) появилась отрицательная скорость второй реакции ($J_2 < 0$). Другими словами, реакция пойдет справа налево. Это понижает концентрацию вещества i . Возмущение снова компенсируется.

§ 77*. Применение к биологии

Пригожин и Виам исследовали применение стационарных состояний к биологическим явлениям. Это исследование устанавливает связь энтропии с биологическими системами,

Живой организм с термодинамической точки зрения представляет собой открытую систему. Пока он растет, он находится в стационарном состоянии. Положительное возникновение энтропии $\sigma \equiv \frac{d_i s}{dt}$, являющееся следствием большого числа необратимых процессов внутри организма (главным образом обмена веществ), компенсируется отрицательным сообщением энтропии $\frac{d_e s}{dt}$. В результате энтропия не изменяется (33). Движение к стационарному состоянию происходит при действии различных ограничений, определяемых внешними условиями. На термодинамическом языке это значит, что внешние условия поддерживают большое число сил при постоянном значении, и система приходит к последней стадии роста — в состояние минимального возникновения энтропии σ на единицу массы. Сама энтропия s во время процесса, однако, уменьшается, так как имеет место повышение формы организации и структуры массы вещества. Формально этот процесс можно уподобить тому, что происходит при термодиффузии, описанной в § 75.

Изложенное очень хорошо согласуется с известными биологическими фактами. Живые организмы показывают за время их существования понижение обмена веществ на единицу массы. Его минимум определяется внешними условиями. Это объясняется движением к стационарному состоянию с минимальным возникновением энтропии σ . Теория Ламарка говорит относительно «внутренней тенденции к усложнению». Это соответствует понижению энтропии s , о котором говорилось раньше.

ГЛАВА XI

ДАЛЬНЕЙШЕЕ ОБСУЖДЕНИЕ ПРИНЦИПОВ

§ 78. Соотношения Онзагера для преобразованных потоков и сил

Эта глава дополняет первые две главы, где были изложены основы термодинамики необратимых процессов. Данный параграф и следующие представляют собой дополнения к главе II и к § 2 главы I.

Здесь в общем виде будет доказано, что при линейном преобразовании потоков и сил соотношения Онзагера остаются в силе (Мейкснер, Пригожин). Вначале рассмотрим случай n независимых потоков J_i и сил X_i ($i = 1, 2, \dots, n$).

Напишем выражение для возникновения энтропии

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J_i X_i, \quad (1)$$

а рассеяние энергии есть $T\sigma$. Феноменологические соотношения можно написать в виде

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (2)$$

или, подставляя L_{ik}^{-1} , получим элементы взаимной матрицы L_{ik} :

$$X_i = \sum_{k=1}^n L_{ik}^{-1} J_k \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3)$$

(Значение детерминанта $|L|$ матрицы коэффициентов отлично от нуля, потому что потоки независимы.) Под-

ставляя эти соотношения в выражение для возникновения энтропии, получаем:

$$\sigma = \sum_{i, k=1}^n L_{ik} X_i X_k, \quad (4)$$

$$\sigma = \sum_{i, k=1}^n L_{ik}^{-1} J_i J_k. \quad (5)$$

Преобразуем потоки J_i введением новых потоков

$$J'_i = \sum_{k=1}^n \beta_{ik} J_k \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (6)$$

и напишем возникновение энтропии в виде

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J'_i X'_i. \quad (7)$$

Сравнивая выражения (1) и (7), а также учитывая (6), получим следующую связь между новыми и старыми силами:

$$X_i = \sum_{k=1}^n \beta_{ki} X'_k = \sum_{k=1}^n \beta_{ik}^+ X'_k \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (8)$$

или, наоборот,

$$X'_i = \sum_{k=1}^n \beta_{ki}^{-1} X_k = \sum_{k=1}^n \beta_{ik}^{+ -1} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (9)$$

В этих формулах значок + показывает транспонированную матрицу.

Новые феноменологические соотношения могут быть написаны в виде

$$J'_i = \sum_{k=1}^n L'_{ik} X'_k \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (10)$$

Преобразованные коэффициенты, выраженные через старые, можно получить, если выражение (2) подставить в (6) и, соответственно, в (8). Тогда будем иметь:

$$L'_{im} = \sum_{j, k=1}^n \beta_{ij} L_{jk} \beta_{mk} = \sum_{j, k=1}^n \beta_{ij} L_{jk} \beta_{km}^+ \quad (i, m = 1, 2, \dots, n). \quad (11)$$

Теперь можно легко доказать инвариантность соотношений Онзагера. Для старых коэффициентов имеем:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n). \quad (12)$$

Используя выражения (11) и (12), получаем:

$$L'_{im} = \sum_{j, k=1}^n \beta_{ik} L_{kj} \beta_{mj} = \sum_{j, k=1}^n \beta_{ik} L_{jkl} \beta_{mj} = L'_{mi}. \quad (13)$$

Таким образом, новые коэффициенты подчиняются соотношениям Онзагера.

Отметим, что все предыдущие соотношения упрощаются, если применять матричные обозначения. Формулы (1) — (13) при пользовании значком $+$ для обозначения матриц принимают вид

$$\sigma = \mathbf{j}^+ \mathbf{x}; \quad (1a)$$

$$\mathbf{j} = \mathbf{L} \mathbf{x}, \quad \mathbf{x} = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{j}; \quad (2a, 3a)$$

$$\sigma = \mathbf{x}^+ \mathbf{L} \mathbf{x} = \mathbf{j}^+ \mathbf{L}^{-1} \mathbf{j}; \quad (4a, 5a)$$

$$\mathbf{j}' = \beta \mathbf{j}; \quad (6a)$$

$$\sigma = \mathbf{j}'^+ \mathbf{x}' = \mathbf{x}'^+ \mathbf{j}'; \quad (7a)$$

$$\mathbf{x} = \beta^+ \mathbf{x}', \quad \mathbf{x}' = \beta^{-1} \mathbf{x}; \quad (8a, 9a)$$

$$\mathbf{j}' = \mathbf{L}' \mathbf{x}' \quad \text{и} \quad \mathbf{L}' = \beta \mathbf{L} \beta^+; \quad (10a, 11a)$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}^+; \quad (12a)$$

$$\mathbf{L}'^+ = (\beta \mathbf{L} \beta^+)^+ = \beta \mathbf{L}^+ \beta^+ = \beta \mathbf{L} \beta^+ = \mathbf{L}'. \quad (13a)$$

В последнем выражении применено правило умножения транспонированных матриц

$$(\mathbf{A} \mathbf{B} \dots \mathbf{F})^+ = \mathbf{F}^+ \dots \mathbf{B}^+ \mathbf{A}^+. \quad (14)$$

Другие соотношения между формулами остаются такими же, как приведенные в первой части настоящего параграфа. Некоторые формулы получаются с помощью только что приведенных, как, например,

$$\sigma = \mathbf{x}'^+ \mathbf{L}' \mathbf{x}' = \mathbf{j}'^+ (\mathbf{L}')^{-1} \mathbf{j}', \quad (15)$$

$$(\mathbf{L}')^{-1} = \beta^{+-1} \mathbf{L}^{-1} \beta^{-1}. \quad (16)$$

Все эти формулы показывают симметричность потоков и сил.

Несколько примеров применения соотношений (6) и (9) — (13) были даны в главах III, V, VII, VIII, IX и X. Часто встречающийся случай преобразования потоков (6) для $n = 2$ был дан в виде

$$\beta = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ b & 1 \end{vmatrix}. \quad (17)$$

Первый поток, т. е. поток вещества, не меняется, а поток энергии меняется. Тогда преобразование матрицы сил (9) дает:

$$\beta^{-1} = \begin{vmatrix} 1 & -b \\ 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (18)$$

Оно оставляет вторую силу без изменения (температурный градиент).

Для матрицы коэффициентов (11) нового феноменологического соотношения (10) имеем:

$$\mathbf{L}' = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} + bL_{11} \\ L_{21} + bL_{11} & L_{22} + b(L_{12} + L_{21}) + b^2L_{11} \end{vmatrix} \quad (19)$$

Эта схема симметрична, потому что имеет место равенство $L_{12} = L_{21}$.

Известная алгебраическая теорема устанавливает, что соотношение (2) может быть приведено к главным осям линейным преобразованием (6). Оно сохраняет билинейную форму (1) или (7) инвариантной, если матрица \mathbf{L} симметрична (12). Таким образом, соотношения Онзагера позволяют преобразовать потоки и силы так, чтобы упростить феноменологические законы. Это может быть достигнуто различным путем. Простым примером приведения к диагональной форме является подстановка в преобразование (17)

$$b = -\frac{L_{12}}{L_{11}} = -\frac{L_{21}}{L_{11}}. \quad (20)$$

Тогда матрица преобразованных коэффициентов (19) примет вид

$$\mathbf{L}' = \begin{vmatrix} L_{11} & 0 \\ 0 & L_{22} - L_{12}^2 : L_{11} \end{vmatrix}. \quad (21)$$

Такие преобразования рассматривались в главах III и V. Формула (20) там относилась к количеству переноса.

До сих пор рассматривались независимые потоки и силы. Однако, можно легко использовать предыдущие рассуждения и для случая зависимых потоков или зависимых сил. Напишем соотношение (6) для $i = 1, 2, \dots, q$, где $q > n$. Матрица β имеет теперь q рядов и n столбцов. Преобразованные потоки J'_i являются зависимыми. Первоначальные независимые потоки J_i могут быть определены из соотношения (6), если детерминант по крайней мере одной квадратной матрицы с n рядами и столбцами в выражении β отличен от нуля. В последующем будем считать, что это условие выполняется. Теперь в средней части выражения (8) предел суммирования должен быть доведен до $k = 1, 2, \dots, q$. Нельзя, как в формуле (9), получить преобразованные силы X'_i , если выражение (8) содержит q неизвестных величин X'_i и n уравнений. Число сил может быть выбрано произвольным. Остальная часть выводов остается в силе. В соотношениях (10) между q новыми потоками и q новыми силами имеем $k, i = 1, 2, \dots, q$. Уравнения (11) и (13) также остаются в силе, по суммирование распространяется на $j, k = 1, 2, \dots, q$ со значками $i, m = 1, 2, \dots, q$. Таким образом, даже в случае зависимых потоков соотношения Онзагера оказываются справедливыми. Легко видеть, что и обратное положение тоже верно. В самом деле, если значение L'_{im} (13) известно, то из него получается соотношение (12), и этим самым доказывается, что хотя бы один детерминант из n^2 элементов в матрице β отличается от нуля. Пример зависимых потоков рассматривался в главе VII, где сумма потоков вещества оставалась все время равной нулю. Там рассматривались только независимые потоки. Если рассмотреть зависимые потоки, то появились бы еще соотношения Онзагера для феноменологических коэффициентов.

Можно, конечно, как и в предыдущем анализе, рассмотреть случай с независимыми потоками и зависимыми силами, но такой пример детально разбирался в главе IX (§ 63), где зависимым было химическое средство, а скорости реакций были независимыми.

Когда обе группы переменных, т. е. потоки и силы, зависимы, симметричность коэффициентов не может быть

гарантирована. Такой случай имеет место, когда вместо скорости химической реакции и сродства в качестве сопряженных параметров принимают количество вещества и химический потенциал.

§ 79*. Влияние четных и нечетных параметров на соотношения Онзагера

В главе II (§§ 6 и 8) было принято, что параметры состояния α_i являются функциями скоростей частичек. Казимир и Теллеген исследовали случай, когда параметры были нечетными функциями скоростей. Проследим доказательство справедливости соотношений Онзагера, которое было дано в главе II, с помощью «четных и нечетных параметров» (при изменении направления скоростей частичек первые меняют свой знак, а вторые остаются инвариантными).

Флюктуации (§ 5). Как и раньше, отклонения от состояния равновесия будем характеризовать величинами α_i при $i = 1, 2, \dots, n$. Первые из них m параметров будем считать четными, а остальные нечетными. Четные параметры первой группы будем отмечать латинскими буквами, а параметры второй группы, т. е. нечетные, греческими буквами:

$$\alpha_i \quad (i = 1, 2, \dots, m), \quad \alpha_\lambda \quad (\lambda = m + 1, m + 2, \dots, n). \quad (22)$$

Для отклонения энтропии от ее значения при равновесии имеем:

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i, h} g_{ih} \alpha_i \alpha_h - \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \nu} g_{\lambda\nu} \alpha_\lambda \alpha_\nu. \quad (23)$$

В этом выражении не встречаются члены, содержащие произведения параметров с латинскими и с греческими индексами, так как ΔS является четной функцией. Суммирование здесь распространяется на величины, приведенные в (22). Выражения сил при этом принимают вид

$$\left. \begin{aligned} X_i &= \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_i} = - \sum_k g_{ik} \alpha_k & (i = 1, 2, \dots, m), \\ X_\lambda &= \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_\lambda} = - \sum_\nu g_{\lambda\nu} \alpha_\nu & (\lambda = m + 1, \dots, n). \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Формула (II.10) остается справедливой при любой комбинации индексов у параметров.

Микроскопическая обратимость (§ 6). Вместо выражения (II.13) теперь нужно представить выражение микроскопической обратимости в виде

$$\overline{\alpha_i(t) \alpha_j(t + \tau)} = \overline{\alpha_i(t) \alpha_j(t - \tau)}, \quad (25)$$

$$\overline{\alpha_i(t) \alpha_\lambda(t + \tau)} = -\overline{\alpha_i(t) \alpha_\lambda(t - \tau)}, \quad (26)$$

$$\overline{\alpha_\lambda(t) \alpha_\nu(t + \tau)} = \overline{\alpha_\lambda(t) \alpha_\nu(t - \tau)}. \quad (27)$$

Для того чтобы расшифровать эти формулы, рассмотрим следование флуктуаций во времени (рис. 4). Пусть линии,

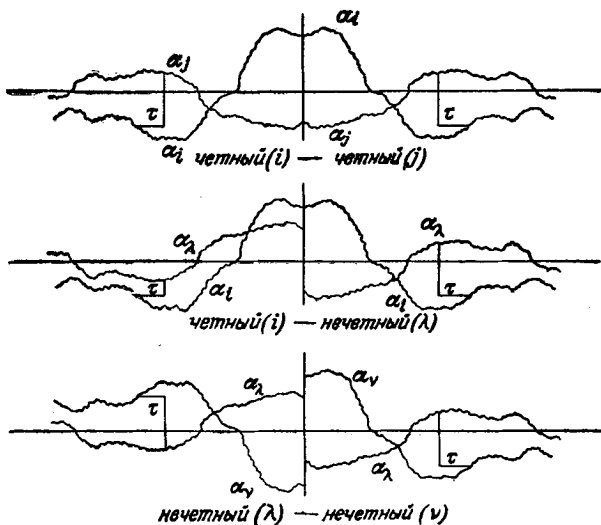


Рис. 4. Флуктуации четных и нечетных параметров в функции времени до и после изменения направления скоростей частиц.

изображенные на левой стороне рисунка, представляют собой флуктуации, заснятые на кинолентку. В какой-то момент $t=0$ начнем крутить пленку в обратном направлении. Тогда получим картину, изображенную на правой стороне рисунка. Можно считать, что этот новый

порядок флюктуаций является таким же «нормальным», как и действительный, т. е. оба эти порядка могут одинаково часто встречаться в действительности. Если взять два четных переменных параметра $\alpha_i(t)$ и $\alpha_j(t)$ и изменить направление оси времени, получим симметричную картину двух порядков флюктуаций, из которых оба являются «нормальными».

Это выражает и формула (25). Если взять два переменных параметра — четный $\alpha_i(t)$ и нечетный $\alpha_\lambda(t)$ — и изменить направление оси времени (или направления скоростей частичек), то получим «нормальный» порядок флюктуаций тем, что вместо α_λ возьмем $-\alpha_\lambda$. Последнее выражается формулой (26). Примером такого явления может служить изменение угловой скорости гальванометра под влиянием броуновского движения. Таким образом, когда используются два нечетных параметра $\alpha_\lambda(t)$ и $\alpha_\nu(t)$, можно получить «нормальный» порядок, если взять $-\alpha_\lambda(t)$ и $-\alpha_\nu(t)$ и перевернуть направление оси времени (27). Все три случая показаны на рис. 4. (Эти рисунки не нужно понимать так, что α должны быть обязательно четными или нечетными функциями времени. Здесь представлено «правильное» и «неправильное» ($t < 0$) движение пленки, на которой изображены флюктуации.)

Больше мы не будем останавливаться на рассмотрении выводов § 6.

В качестве примечания приведем другое выражение микроскопической обратимости. Так же как формула (II.15) получается из формулы (II.13), можно получить из формулы (25) следующую формулу:

$$\begin{aligned} \overline{\alpha_i(t) [\alpha_j(t + \tau)]}_{\alpha_1(t), \dots, \alpha_m(t), \alpha_{m+1}(t), \dots, \alpha_n(t)} = \\ = \overline{\alpha_i(t) [\alpha_j(t - \tau)]}_{\alpha_1(t), \dots, \alpha_m(t), -\alpha_{m+1}(t), \dots, -\alpha_n(t)}. \end{aligned} \quad (28)$$

Из этого выражения имеем:

$$\begin{aligned} \overline{[\alpha_j(t + \tau)]}_{\alpha_1(t), \dots, \alpha_m(t), \alpha_{m+1}(t), \dots, \alpha_n(t)} = \\ = \overline{[\alpha_j(t - \tau)]}_{\alpha_1(t), \dots, \alpha_m(t), -\alpha_{m+1}(t), \dots, -\alpha_n(t)}, \end{aligned} \quad (29)$$

и точно так же из формул (26) и (27) получаем:

$$\begin{aligned} & \overline{[a_\nu(t+\tau)]}_{a_1(t), \dots, a_m(t), a_{m+1}(t), \dots, a_n(t)} = \\ & = -\overline{[a_\nu(t-\tau)]}_{a_1(t), \dots, a_m(t), -a_{m+1}(t), \dots, -a_n(t)}. \end{aligned} \quad (30)$$

Значки показывают определенные значения параметров во время t . Средние берутся на время τ позже у левых членов формул и на время τ раньше у правых членов формул. Формулы ясно показывают, что будущие и прошлые отклонения — в среднем одни и те же. Можно было бы вместо формул (25), (26) и (27) в качестве исходных взять и формулы микроскопической обратимости (29) и (30).

При наличии внешнего магнитного поля \mathbf{B} соотношения (25), (26) и (27) должны быть заменены следующими:

$$\overline{[a_i(t) a_j(t+\tau)]}_{\mathbf{B}} = \overline{[a_i(t) a_j(t-\tau)]}_{-\mathbf{B}}, \quad (31)$$

$$\overline{[a_i(t) a_\lambda(t+\tau)]}_{\mathbf{B}} = -\overline{[a_i(t) a_\lambda(t-\tau)]}_{-\mathbf{B}}, \quad (32)$$

$$\overline{[a_\lambda(t) a_\nu(t+\tau)]}_{\mathbf{B}} = \overline{[a_\lambda(t) a_\nu(t-\tau)]}_{-\mathbf{B}}. \quad (33)$$

Затухание флуктуаций (§ 7). Используя формулы (24) для сил, а для потоков — формулы

$$J_i = \overline{\dot{a}_i} \quad (i = 1, \dots, m), \quad J_\lambda = \overline{\dot{a}_\lambda} \quad (\lambda = m+1, \dots, n), \quad (34)$$

находим возникновение энтропии в виде

$$\sigma \equiv \Delta \dot{S} = \sum_i J_i X_i + \sum_\lambda J_\lambda X_\lambda. \quad (35)$$

Дифференцирование по времени должно проводиться с учетом (II.19). Теперь можно написать феноменологический закон как линейное соотношение между потоками и силами

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k + \sum_\nu L_{i\nu} X_\nu \quad (i = 1, \dots, m), \quad (36)$$

$$J_\lambda = \sum_k L_{\lambda k} X_k + \sum_\nu L_{\lambda\nu} X_\nu \quad (\lambda = m+1, \dots, n). \quad (37)$$

Вывод соотношений Онзагера (§ 8). Используя те же доказательства, что и в § 8, находим соотно-

шения взаимности между феноменологическими коэффициентами

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad (38)$$

$$L_{i\nu} = -L_{\nu i}, \quad (39)$$

$$L_{\lambda\nu} = L_{\nu\lambda}. \quad (40)$$

Во внешнем магнитном поле эти соотношения имеют вид

$$L_{ik}(\mathbf{B}) = L_{ki}(-\mathbf{B}), \quad (41)$$

$$L_{i\nu}(\mathbf{B}) = -L_{\nu i}(-\mathbf{B}), \quad (42)$$

$$L_{\lambda\nu}(\mathbf{B}) = L_{\nu\lambda}(-\mathbf{B}). \quad (43)$$

Простым примером применения выражения (IV.52) может служить возникновение энтропии в электрическом четырехполюснике

$$\sigma = J_x \varphi_x + J_y \varphi_y, \quad (44)$$

где J_x и J_y — токи, φ_x и φ_y — потенциалы. Если написать феноменологические соотношения в виде

$$J_x = L_{11}\varphi_x + L_{12}\varphi_y, \quad (45)$$

$$J_y = L_{21}\varphi_x + L_{22}\varphi_y, \quad (46)$$

то, используя выражение (38), получим:

$$L_{12} = L_{21}. \quad (47)$$

Возьмем теперь следующие выражения феноменологического закона:

$$J_x = M_{11}\varphi_x + M_{12}J_y, \quad (48)$$

$$\varphi_y = M_{21}\varphi_x + M_{22}J_y, \quad (49)$$

где потоками являются J_x и φ_y , а сопряженными с ними силами φ_x и J_y . Тогда, учитывая соотношение (39), получим:

$$M_{12} = -M_{21}. \quad (50)$$

Это соотношение является следствием следующих причин. Поток J_x представляет собой среднее нечетного переменного и относится к группе J_i выражения (36), а поток φ_y — среднее четного и относится к группе J_λ выражения (37). Сила φ_x — четная и относится к группе X_λ

выражений (36) и (37). Наконец, сила J_y — нечетная и относится к группе X_y формул (36) и (37).

Простые преобразования формул (45) и (46) приводят к виду (48) и (49) и дают:

$$J_x = \left(L_{11} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{22}} \right) \varphi_x + \left(\frac{L_{12}}{L_{22}} \right) J_y, \quad (51)$$

$$\varphi_y = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \varphi_x + \frac{1}{L_{22}} J_y. \quad (52)$$

Последние выражения показывают справедливость соотношений (50). Преобразования такого рода для случаев, где новые и старые переменные неравноценны, нельзя смешивать с теми, которые были выполнены в предыдущем параграфе, где новые потоки были функциями старых, и то же самое относится к силам.

§ 80*. Обобщение теоремы Онзагера

Во многих случаях мы делали заключение о симметричности коэффициентов феноменологических соотношений ($L_{ik} = L_{ki}$), хотя, строго говоря, формулировка теоремы Онзагера, приведенная в главе II, непосредственно не приводит к такому результату. В этом параграфе дается строгое доказательство этой симметрии для всех разобранных случаев.

Напомним, что теорема Онзагера была выведена из изменения энтропии системы $\Delta \dot{S}$, представленного выражением

$$\Delta \dot{S} = \sum_k J_k X_k, \quad (53)$$

где силы X_k являются параметрами состояния, а потоки J_k — производными по времени параметров состояния этой системы.

В значительном числе рассмотренных случаев возникновение энтропии, потоки и силы не характеризовались перечисленными выше признаками. Однако, и для этих случаев может быть доказана симметричность в феноменологических уравнениях. Прежде всего перечислим эти случаи.

а. Скорости химических реакций J_c или J_j^c могут рассматриваться как производные по времени параметров состояния ξ или, соответственно, ξ_j для закрытых систем с независимыми химическими реакциями (§ 66). Мы, однако, рассматривали зависимые химические реакции в § 63 и реакции в открытых системах в § 65.

б. Если имеется поток в трехмерном пространстве, то он не является производной переменного параметра состояния. Примерами такого случая являются трехмерный поток теплопроводности (§ 18 — анизотропное тело), трехмерная электропроводность (§ 20 — анизотропное тело) и потоки в непрерывных системах (главы VII и VIII — анизотропное тело).

в. В общем случае для непрерывных систем мы писали:

$$\rho \frac{ds}{dt} = - \operatorname{div} \mathbf{J}_s + \sigma. \quad (54)$$

Можно рассматривать какое-либо вещество как систему, к которой применяется теорема Онзагера, и рассматривать $\frac{ds}{dt}$ как ΔS из главы II, т. е. как изменение энтропии и, следовательно, как величину, характеризующую состояние. Однако, σ , представленное в главе VII в виде

$$\sigma = \sum_k J_k X_k, \quad (55)$$

не будет скоростью изменения характеристики состояния.

Из теоремы Онзагера мы должны доказать симметрию коэффициентов для всех этих случаев. В §§ 18 и 20 это было сделано путем специальной формулировки условий самой задачи. Такой путь был избран Казимиром. В большинстве других частных случаев доказательство симметричности коэффициентов может быть сделано непосредственным использованием рассуждений, приведенных в главе II. Для таких случаев доказательство получается совершенно убедительным. Однако, нужно, чтобы была доказана симметрия всех L_{ik} коэффициентов для общего случая. К числу таких общих случаев относятся следующие.

а. Несколько одновременно протекающих реакций в открытых системах. Если взять такой случай, когда

система не обменивается веществом с окружающей средой, то получается закрытая система. Для нее симметричность коэффициентов устанавливается просто.

Симметрия коэффициентов для случая связанных химических реакций может быть получена непосредственно из § 78. При этом можно рассматривать или зависимые потоки, или зависимые силы.

Отметим, что примеры одновременных реакций, рассмотренные в § 63, привели к уравнениям (IX. 29) и (IX.30) с независимыми потоками $\frac{dM_b}{dt}$ и $\frac{dM_a}{dt}$. Они являются производными параметров состояния M_b и M_a . Зависимые потоки J_1 , J_2 и J_3 (IX. 28), однако, не являются производными каких-либо параметров.

б. и в. К прерывным системам, рассмотренным в главе VII, можно просто применить общие уравнения. Доказательство симметричности коэффициентов получается гораздо проще, чем в §§ 18 и 20, так как там была принята изотропность системы. В общем случае, если имеется поток $\mathbf{J}(J_1, J_2, J_3)$, зависящий от силы $\mathbf{X}(X_1, X_2, X_3)$ (при этом и поток и сила являются векторами), зависимость \mathbf{J} от \mathbf{X} должна быть записана в виде

$$J_i = \sum_{k=1, 2, 3} L_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, 3). \quad (56)$$

Для изотропной системы тензор L_{ik} может быть представлен в виде $L_{ik} = L\delta_{ik}$, и тогда имеем:

$$\mathbf{J} = L\mathbf{X}. \quad (57)$$

Это непосредственно вытекает из инвариантности (56). Предполагается, что она имеет место в изотропной среде. Следовательно, в главе VII можно было принять линейную зависимость между самими векторами и—не обязательно—между их компонентами.

Рассмотрим теперь систему, состоящую из двух отдельных объемов I и II (как непрерывная система в главах III, V и VI), между которыми могут идти поток вещества и поток энергии. Кроме того, примем, что потоки в окружающую среду исключены. Если описывать эту систему так, как в главе VII, то векторные потоки этой главы превращаются в скалярные и оказываются

производными параметров состояния. Легко видеть, что к этой системе может быть применена теория Онзагера, так как условие $\sigma = \Delta \dot{S}$ предполагает $\mathbf{J} = 0$. Из симметричности коэффициентов обычным путем устанавливаются параметры состояния системы.

§ 81*. Неравновесные термодинамические функции

Этот параграф включает некоторые дополнения к §§ 3 и 7.

Базой термодинамики необратимых процессов являются следующие основные четыре положения.

а. Возникновение энтропии σ всегда положительно.

б. Баланс энтропии, а следовательно, и σ , определяются с помощью уравнения Гиббса

$$T ds = du + P dv - \sum_k \mu_k dc_k, \quad (58)$$

где s , u и v — удельная энтропия, энергия и объем, P — давление, T — температура, μ_k — химический потенциал компонента k и c_k — концентрация компонента k .

Это уравнение выражено через удельные величины для того, чтобы ясно показать возможность его применения как для открытых, так и для закрытых систем. Подставляя $s = \frac{S}{M}$, $u = \frac{U}{M}$, $v = \frac{V}{M}$ и $c_k = \frac{M_k}{M}$, находим, что уравнение (58) соответствует обычной форме уравнения Гиббса, т. е.

$$\mu = \sum_k c_k \mu_k = u + Pv - Ts. \quad (59)$$

в. Феноменологические законы (I.1), написанные как линейные соотношения между потоками и силами. Последние берутся из выражения для σ , представленного суммой произведений сопряженных потоков и сил.

г. Соотношения взаимности Онзагера.

Для того чтобы установить явления, для которых эти четыре положения оказываются справедливыми, сравним их с соответствующими положениями кинетической теории.

Первое положение (а) соответствует H -теореме Больцмана. Любая статистическая или кинетическая модель может подтвердить это положение.

Второе положение (б) оказывается для термодинамики необратимых процессов более важным. Оно связано с общим вопросом определения термодинамических параметров системы в неравновесном состоянии. Многими авторами было установлено, что теоретическое обоснование таких понятий, как, например, температура или энтропия, требует разложения функции статистического распределения скоростей в быстро сходящийся ряд

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)} + \dots, \quad (60)$$

где $f^{(0)}$ — распределение при равновесии, а $f^{(1)}$ и другие члены ряда являются последующими приближениями. Это связано со многими обстоятельствами: например, средний свободный пробег частичек должен быть гораздо меньше размеров резервуара, длина свободного пробега должна быть гораздо меньше расстояния, на котором могут обнаружиться изменения] температуры, скорости или состава и т. д. Но эти обстоятельства, оказывается, имеют больше качественное или, в лучшем случае, полуколичественное значение и не определяют резких границ справедливости выражения (58) для неравновесных состояний.

Существенное значение имеют работы Пригожина. Он установил количественные пределы справедливости этого положения и сравнил результаты подсчетов по термодинамической теории, базирующейся на уравнении (58), с результатами, полученными из статистической теории необратимых процессов в газах на модели Энского и Чэпмена. Уравнение (58) устанавливает, что даже и для неравновесных состояний энтропия s явно зависит только от u , v и c_k , а не от градиентов, которые имеются в любой точке системы. Эти градиенты могут только в неявной форме входить в термодинамическую теорию. Пригожин сделал подробный расчет модели Энского и Чэпмена, включив третий член приближения в формуле (60). При этом оказалось, что результат расчета, проведенного по формуле $f = f^{(0)} + f^{(1)}$, получается таким же, как и термодинамический, а включение еще члена $f^{(2)}$ делает удельную энтропию явно зависящей от градиентов. Таким образом, мы находим определенный предел для области, подчиняющейся термодинамике необратимых процессов.

В пределах этой области находятся явления переноса, которые могут быть описаны функцией вида $f=f^{(0)}+f^{(1)}$, и химические реакции, протекающие со скоростью, достаточно малой для того, чтобы не нарушить эту функцию распределения для каждого из компонентов системы. Это показывает, что большая группа явлений может быть исследована теорией, основанной на уравнении (58). В то же время это показывает, что эффекты, требующие для своего описания члена $f^{(2)}$ или членов более высокого порядка, выпадают из области компетенции этой теории.

Такие же результаты были получены Пригожиным для броуновского движения. Кинетическая теория дает выражение для возникновения энтропии σ в функции времени. Только когда отрезок времени больше специфического времени τ_0 , эта теория приводит к результатам, согласующимся с термодинамикой. Последняя, как мы видели, не учитывает явной зависимости σ от времени, а только от u , v и c_k . Время τ_0 есть время, в течение которого броуновская частичка приходит в установившееся движение (см. § 78).

Было бы очень полезно провести сравнение результатов подсчетов по термодинамической и кинетической теориям электронных явлений в металлах и кинетики химических реакций.

Третье положение (в) основывается на феноменологических законах. Принимается, что явление относится к стационарному состоянию, так как феноменологические законы предполагают, что потоки определяются мгновенными значениями сил. В § 7 было показано, что это справедливо только по прошествии времени большего, чем время τ_0 . Непосредственно с этим связан вопрос о том, нужно ли учитывать в выражении для возникновения энтропии член, характеризующий «кинетическую энергию диффузии», т. е. микроскопическую кинетическую энергию относительного движения компонентов. Расчеты, выполненные с целью определения порядка этой величины, показали, что явления, возникающие от наличия этого движения, делаются заметными лишь тогда, когда $t < \tau_0$, где τ_0 есть отрезок времени между двумя последовательными столкновениями частичек. Такие промежутки

времени в обычных условиях эксперимента могут наблюдаться только в броуновском движении. Кроме того, это явление находится за пределами того круга явлений, для которых можно считать справедливыми феноменологические законы и термодинамическое уравнение для σ (§ 7). Поэтому в него не вводится член, учитывающий «кинетическую энергию диффузии».

Мы снова подчеркиваем тот факт, что феноменологические законы предполагают линейные соотношения между потоками и силами. В обычных условиях явления переноса почти всегда оказываются такими, что линейные соотношения соблюдаются. Однако в химических реакциях встречаются большие отклонения от линейных соотношений.

Если линейные соотношения между потоками и силами соблюдаются, то это значит, что приближенное выражение для возникновения энтропии σ должно быть квадратичным. При определении σ , когда выбирают сопряженные потоки и силы, нужно исходить или из развернутых выражений основных законов (как в главах III, V—X), или из флуктуаций. Они тоже приводят к квадратичному выражению для σ (как в главах III и V). В обоих случаях получаются сопряженные потоки и силы.

Последнее положение (г), на котором базируется основание термодинамики необратимых процессов,—это соотношения взаимности Онзагера. В главе II было показано, что они справедливы при квадратичном выражении для σ и приводят к линейным феноменологическим законам. Справедливость допущения о затухании флуктуаций здесь является основным моментом (ср. § 7). Область, где это допущение оказывается справедливым,—та же, что и область, к которой относится рассмотренное положение (в).

В связи с этим отметим, что Каллен в своем исследовании вывел соотношения Онзагера методом, отличным от метода Онзагера, основанным на теории флуктуаций. В выводе Каллена элементы ансамбля рассматриваются путем интегрирования уравнения Шредингера. Хотя исследования Каллена очень важны для теории необратимых процессов, они здесь не приводятся, во-первых, потому, что его работа относится к микроскопической физике, а во-вторых, из-за некоторых принципиальных трудностей, присущих статистическому описанию.

§ 82*. Другие теории необратимых процессов

В этом параграфе в общих чертах описываются макроскопические теории, не основанные на соотношениях взаимности Онзагера. Это описание является дополнением к §§ 1 и 58.

Существуют две группы теорий рассматриваемых процессов.

а. Псевдотермостатические теории.

б. Теории, в которых устанавливается баланс энтропии, и в той или иной форме даются феноменологические уравнения для возникновения энтропии.

В псевдотермостатических теориях к обратимой части явления применяют законы обычной термостатики, в то время как необратимая часть вообще не учитывается. Хорошо известными примерами применения этой теории являются исследование Томсоном термоэлектричества, исследование Гельмгольцем диффузионного потенциала и исследование Истменом и Вагнером термодиффузии (эффект Соре). Хотя перечисленные исследования достаточно различны по своей логической схеме и не очень строги, они часто приводят к результатам, согласующимся с опытом. Кажется довольно странным, что, идя не совсем правильным путем, можно придти к правильным результатам. Дальше будет приведено много физических обоснований, почему часто, исходя из неправильных псевдотермостатических положений, можно придти к правильным результатам.

Первым из тех, кто применил псевдотермостатический метод, был Томсон. Его метод уже был описан в § 58. Для того чтобы понять, почему у него получился правильный результат, напишем сначала выражение для возникновения энтропии

$$\sigma = J_1 X_1 + J_2 X_2 \quad (61)$$

и заменим параметры X_1 и J_2 с помощью феноменологических соотношений

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2, \quad (62)$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2. \quad (63)$$

Тогда будем иметь:

$$\sigma = \frac{J_1^2}{L_{11}} + \left[\frac{L_{21} - L_{12}}{L_{11}} \right] J_1 X_2 + \left(L_{22} - \frac{L_{12} L_{21}}{L_{11}} \right) X_2^2. \quad (64)$$

Считаем, что поток J_1 есть электрический ток, а X_2 — разность температур. Томсон рассматривал второй член правой части этого уравнения как обратимую часть, приравнивал ее нулю и пренебрегал первым и последним членами, т. е. «необратимым» теплом Джоуля и теплопроводностью. Больцман проделал специальное исследование и пришел к выражению (64), но, конечно, не мог объяснить этой процедуры Томсона. Теперь мы видим, что причиной правильного результата является не разделение явления на «обратимую» и «необратимую» части, а справедливость соотношений Онзагера

$$L_{12} = L_{21}. \quad (65)$$

Второй псевдотермостатический прием, описанный Казимиром на языке термодинамики необратимых процессов, заключается в следующем.

Рассмотрим стационарное состояние при отсутствии потока (62). Тогда будем иметь:

$$X_1 = - \frac{L_{12}}{L_{11}} X_2. \quad (66)$$

Первая гипотеза псевдотермостатики допускает, что когда в стационарном состоянии имеется виртуальный перенос J_1 , сопровождающийся потоком J_2 , то последний оказывается таким, каким он должен быть при отсутствии силы X_2 . Тогда

$$J_1 = L_{11} X_1, \quad (67)$$

$$J_2 = L_{21} X_1. \quad (68)$$

Эти рассуждения применяются к термодиффузии и к эффекту Кнудсена. Здесь J_1 — поток вещества, J_2 — тепловой поток, X_1 — градиент концентрации или градиент давления и X_2 — температурный градиент. Ясно, что X_2 не равно нулю, так как иначе было бы термостатическое равновесие. Следовательно, соотношения (67) и (68) оказываются несправедливыми. Псевдотермостатика, однако, содержит еще одну гипотезу. Она утверждает, что изменение энтро-

пии для рассматриваемого виртуального переноса равно нулю. Тогда из выражения (61) получаем:

$$0 = J_1 X_1 + J_2 X_2. \quad (69)$$

Очевидно, и это уравнение несправедливо для нашего случая необратимого процесса, где существует теплопроводность и возникновение энтропии является явно положительной величиной. Если подставить в выражение (69) значение X_1 из выражения (66) и значение

$$J_2 = \frac{L_{21}}{L_{11}} J_1, \quad (70)$$

которое получается из выражений (61) и (62), то будем иметь:

$$0 = \frac{L_{21} - L_{12}}{L_{11}} J_1 X_2. \quad (71)$$

Следовательно,

$$L_{12} = L_{21}. \quad (72)$$

Результат получился правильным потому, что справедливы соотношения Онзагера. При наличии большого числа потоков и сил правильный результат получить нельзя, если не считать справедливыми все соотношения Онзагера.

Другое изложение псевдотермостатического метода было предложено Мейкснером. В псевдотермостатической теории иногда пользуются гипотезой, согласно которой в системе, находящейся в стационарном состоянии, при $J_1 = 0$ происходит то же, что и при

$$J_2 = 0. \quad (73)$$

Это, конечно, неправильно, если, как в рассмотренных выше примерах, J_2 есть тепловой поток при стационарном состоянии. Однако, можно получить правильный результат, если провести следующее рассуждение. Подставляя (60) в (63) и используя (73), получаем:

$$L_{12} L_{21} = L_{11} L_{22}. \quad (74)$$

Для возникновения энтропии (61) можно написать с помощью выражений (62) и (63):

$$\sigma = L_{11} X_1^2 + (L_{12} + L_{21}) X_1 X_2 + L_{22} X_2^2. \quad (75)$$

Так как σ всегда положительно, то имеем:

$$4L_{11}L_{22} - (L_{12} + L_{21})^2 \geq 0. \quad (76)$$

Сопоставляя это выражение с выражением (74), получаем:

$$4L_{12}L_{21} - (L_{12} + L_{21})^2 \geq 0, \quad (77)$$

$$- (L_{12} - L_{21})^2 \geq 0, \quad (78)$$

$$L_{12} = L_{21}. \quad (79)$$

Таким образом, исходя из неправильных положений, мы пришли к соотношению Онзагера. Этот метод не может быть обобщен на случай большего числа сил и потоков, даже если считать справедливыми все соотношения Онзагера.

Все три описанных метода показывают, как, исходя из неправильных предпосылок, получают правильные результаты, и что в конечном итоге основой для этого являются соотношения Онзагера.

Обратимся теперь ко второй группе теорий, упомянутых выше (б). Эти теории исходят из развернутых выражений баланса энтропии, возникновения энтропии и феноменологических законов, но не используют соотношений Онзагера.

Различные авторы вывели выражения баланса и возникновения энтропии, а также феноменологические законы. Среди них могут быть названы Натанзон, Дюгем, Яуман и Лор. Они разработали свои теории раньше, чем была опубликована теория Онзагера. Ими были получены важные уравнения, но многие особенности явлений, т. е. те, которые зависят от соотношений Онзагера, этими уравнениями не устанавливаются. Особенно следует отметить Экарта. Он вводит микроскопическую обратимость (но только в своих исследованиях химических реакций) с помощью принципа детального баланса.

Другие авторы получают результаты, аналогичные результатам, получающимся при пользовании соотношениями Онзагера, без явного их применения. Например, Толмен и Файн получили второе соотношение Томсона. Основанием этих выводов является предположение авторов, что σ , «очевидно», есть сумма теплоты Джоуля и те-

плоты, проходящей за счет теплопроводности. Это значит, что второй член выражения (64) без каких-либо объяснений отбрасывается, или, другими словами, применяется соотношение Онзагера (65). Аналогичный метод применен Фершафельтом. Он принимает, что можно получить σ путем сложения результатов отдельных процессов, из которых складывается весь суммарный необратимый процесс. Он также применяет перекрестные коэффициенты феноменологических законов. Хотя в § 78 мы видели, что преобразование матриц к диагональной форме всегда возможно, выражение Фершафельта для σ не является следствием строгих выводов из основных законов, соотношений Онзагера и линейных преобразований потоков и сил.

БИБЛИОГРАФИЯ

Прилагаемый список литературы представляет собой перечень работ, относящихся к термодинамике необратимых процессов. Он включает работы авторов, упомянутых в монографии, и значительное число других работ, так или иначе связанных с рассматриваемыми в монографии вопросами. Для того чтобы читатель мог легче ориентироваться в содержании перечисленных работ, все они разбиты на пять групп, помеченных соответствующими буквами. Каждой из этих букв обозначены следующие группы работ.

О. Работы по термодинамике необратимых процессов, базирующиеся на уравнении баланса энтропии и на соотношениях Онзагера.

Э. Работы по термодинамике необратимых процессов, базирующиеся на уравнении баланса энтропии, но без использования соотношений Онзагера.

П. Псевдотермостатические работы.

Г. Работы по термодинамике необратимых процессов, базирующиеся на уравнении баланса энтропии и новых гипотезах вместо соотношений Онзагера.

Д. Работы по термостатике, статистической механике, кинетической теории и экспериментальные работы.

Автор считает, что работы, отнесенные к группам **О** и **Э**, составляющие предмет монографии, включают все, что опубликовано по этому вопросу. Из работ других групп отмечены наиболее важные. Отнесение некоторых работ к одной из последних трех групп может быть в какой-то степени произвольным, так как в них трактуются вопросы, относящиеся ко всем этим группам.

Alexander K. F. and Wirtz K., Zs. phys. Chem. 195 (1950), 3.

(1) Band W. and Meyer L., Phys. Rev. 73 (1948), 226; 74 (1948), 386, 394.

(2) Band W., см. Meyer L. (1).

Bohr N., Studier over Metallernes Elektronteori, Copenhagen, 1913.

Boltzman L., Sitz. ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Kl. Abt. II 96 (1887), 1258; Wiss. Abh. 3 (1909), 321.

Д
Д
Д
Э

- Braun F., Zs. phys. Chem. **1** (1887), 259. Д
- (1) Bridgman P. W., Phys. Rev. **24** (1924), 644. П
- (2) Bridgman P. W., Proc. nat. Acad. Sc. (U.S.A.) **15** (1929), 765; **18** (1932), 242. П
- (3) Bridgman P. W., The Thermodynamics of Electric Phenomena in Metals, New York, 1934. П
- (4) Bridgman P. W., Phys. Rev. **55** (1940), 845. Э
- (5) Bridgman P. W., Rev. Mod. Phys. **22** (1950), 56. Э
- (1) Callen H. B., Thesis, M.I.T., Cambridge Mass., 1947. О
- (2) Callen H. B., Phys. Rev. **73** (1948), 1349. О
- (1) Casimir H.B.G., Rev. Mod. Phys. **17** (1945), 343 или Philips Res. Rep. **1** (1945), 185. О
- (2) Casimir H.B.G., Nuovo Cimento (Suppl.) [9] **6** (1949), 227. О
- (3) Casimir H.B.G. and Gerritsen A. N., Physica (The Hague) **8** (1941), 1107. Д
- Chatelier H. le, Ann. Mines **13** (1888), 200. Д
- Clusius K. and Waldmann L., Naturw. **30** (1942), 711. Д
- Cox R. T., Rev. Mod. Phys. **22** (1950), 238. О
- Curie P., Oeuvres, стр. 127, Gauthier—Villars, Paris, 1908. Э
- Dallas Tuck L., J. chem. Phys. **18** (1950), 1128. Г
- Davydov B., J. Phys. USSR **11** (1947), 33. Д
- (1) Defay R., см. Prigogine I. (6), (12).
- (2) Defay R., Symposium on Thermodynamics, Brussels, Union of Physics, Unesco (1948), 97. Э
- (1) Denbigh K. G., Nature **163** (1949), 60. Д
- (2) Denbigh K. G. and Raumann G., Nature **165** (1950), 199. Д
- (1) Donder Th. de, Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc. **23** (1937), 685, 770, 936; **24** (1938), 15. Э
- (2) Donder Th. de, L'affinité, Gauthier—Villars, Paris, 1927, 1931, 1934, 1936. Э
- (3) Donder Th. de and van Rysselberghe P., Affinity, Stanford University Press, Stanford University, 1936. Э
- (4) Donder Th. de, Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc. [5] **31** (1945), 560. Э
- Duhem P., Energétique (2 т.), Gauthier—Villars, Paris, 1911. Э
- Dufour L., Arch. Sc. phys. nat. (Genève) **45** (1872), 9; Ann. Phys. [5] **28** (1873), 490. Д
- Eastman E. D., J. Am. chem. Soc. **48** (1926), 1482; **49** (1927), 794; **50** (1928), 283, 292. П
- (1) Eckart C., Phys. Rev. **58** (1940), 267, 269, 924. Э
- (2) Eckart C., Phys. Rev. **58** (1940), 919. Э
- (1) Ehrenfest P. и Т., Enz. math. Wiss. IV, 2, II, fasc. 6, Statistische Mechanik, стр. 82, прим. 231. Д
- () Ehrenfest P. and Rutgers A. J., Proc. Kon. Ned. Acad. Wet., Amsterdam **32** (1929), 698, 883. Г
- Fine P. C., см. Tolman R. C.
- Frank N. H., см. Sommerfeld A.

- Fuoss R. M., см. Onsager L. (3).
- (1) G é h é n i a u J., Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc. 5, 28 (1942), 283; 29 (1943), 31. Э
- (2) G é h é n i a u J., см. Prigogine I. (2).
- Gerritsen A. N., см. Casimir H.B.G. (3).
- Glandsdorff P., Symposium on Thermodynamics, Brussels, Union of Physics, Unesco (1948), 71. Э
- (1) Gorter C. J. and Mellink J. H., Physica (The Hague) 15, (1949), 285. П
- (2) Gorter C. J., Physica (The Hague) 15 (1949), 523. П
- (3) Gorter C. J., Kasteleijn P. W. and Mellink J. H., Physica (The Hague) 16 (1950), 113. П
- Green M. S., Thesis, Chicago. Д
- (1) Groot S. R. de, Physica (The Hague) 9 (1942), 699. Д
- (2) Groot S. R. de, L'effet Soret; diffusion thermique dans les phases condensées (Thesis), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1945. Д
- (3) Groot S. R. de, J. Phys. Radium [8] 8 (1947), 129. О
- (4) Groot S. R. de, J. Phys. Radium [8] 8 (1947), 188. О
- (5) Groot S. R. de, J. Phys. Radium [8] 8 (1947), 193. О
- (6) Groot S. R. de, C. R. Acad. Sci. (Paris) 225 (1947), 173. О
- (7) Groot S. R. de, Physica (The Hague) 13 (1947), 555. О
- (8) Groot S. R. de, Symposium on Thermodynamics, Brussels, Union of Physics, Unesco (1948), 59. О
- (9) Groot S. R. de, Jansen L. and Mazur P., Physica (The Hague) 16 (1950), 421. О
- (10) Groot S. R. de, Jansen L. and Mazur P., Physica (The Hague) 16 (1950), 691. О
- (11) Groot S. R. de, Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc. [5] 36 (1950), 413. О
- (12) Groot S. R. de, J. Phys. Radium (1950). О
- (13) Groot S. R. de and Tolhoek H. A., Proc. Kon. Ned. Acad. Wet., Amsterdam 54 B (1951), 42. Э
- (14) Groot S. R. de, Jansen L. and Mazur P., Phys. Rev., 1951. О
- (15) Groot S. R. de and Tolhoek H. A., Rec. Trav. chim. Pays-Bas., 1951. О
- (1) Guggenheim E. A., Thermodynamics; an Advanced Treatment for Chemists and Physicists, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1949. Д
- (2) Guggenheim E. A., J. phys. Chem. 33 (1929), 842. Д
- (1) Gurevich L., J. Phys. USSR 9 (1945), 312. О
- (2) Gurevich L., J. Phys. USSR 9 (1945), 477; 10 (1946), 67, 174. Д
- Harned H. S., Chem. Rev. 40 (1947), 461. О
- Hearon J. Z., Bull. math. Biophys. 12 (1950), 135. О
- Helmholtz H. von, Wied. Ann. 3 (1876), 201; Wiss. Abh. 1 (1877), 840. П
- Henriot E., Introduction aux théories physiques I, Brussels, 1939. Д
- Herbo Cl., см. Prigogine I (9).

- Herring C., *Phys. Rev.* 59 (1941), 889. П
- Jansen L., см. Groot S. R. de, (9), (10), (14).
- Jaumann G., *Sitz.ber. Acad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Kl. Abt. II A.*, 120 (1911), 385; *Denkschr. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Kl.* 95 (1918), 461. Э
- Kasteleijn P. W., см. Gorter C. J. (3).
- Kelvin Lord, см. Thomson W.
- Kennard E. H., *Proc. nat. Acad. Sc. (U.S.A.)* 18 (1932), 237. Э
- Kohler M. *Ann. Phys.* [5] 40 (1941), 601; 42 (1942), 142. Д
- Kohnstamm Ph., *Proc. Kon. Acad. Wet., Amsterdam* 13 (1911), 778. Д
- Kuusinen J., *Ann. Phys.* [5] 24 (1935), 445, 447. Д
- Lamm O., *Ark. Kemi, Min. Geol. (Stockholm)* 17A (1944), fasc. 9; 18 A (1945), fasc. 2; 18 B (1945), fasc. 5. Д
- Landau L., *J. Phys. USSR* 5 (1941), 71; 8 (1944), 1; *Phys. Rev.* 75 (1949), 884. Д
- Leaf B., *Phys. Rev.* 70 (1946), 748. О
- Lohr E., *Denkschr. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Kl.* 93 (1916), 339; 99 (1924), 11, 59; *Festschr. Techn. Hochsch. Brünn* (1924), 176. Э
- London F. and Zilsel P. R., *Phys. Rev.* 74 (1948), 1148. Д
- (1) London H., *Nature (London)* 142 (1938), 612. П
- (2) London H., *Proc. Roy. Soc. London A* 171 (1939), 484. П
- Lorentz H., *Fourth Solvay Congress (Conductibilité électrique des métaux)* (1924), 354. П
- McMillan E. M., *J. Acoust. Soc. Am.* 18 (1946), 344. Д
- (1) Mazur P. and Overbeek J. Th. G., *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1950. О
- (2) Mazur P., см. Groot S. R. de, (9), (10), (14).
- (1) Meissner W., *Handbuch Exp. ph. II* (2), Leipzig, 1935. Д
- (2) Meissner W., *Ann. Phys.* [5] 32 (1938), 115; 36 (1939) 303. Э
- (1) Meixner J., *Ann. Phys.* [5] 35 (1939), 701. Э
- (2) Meixner J., *Ann. Phys.* [5] 36 (1939), 105. Д
- (3) Meixner J., *Ann. Phys.* [5] 39 (1941), 333. О
- (4) Meixner J., *Ann. Phys.* [5] 40 (1941), 165. Д
- (5) Meixner J., *Ann. Phys.* [5] 41 (1942), 409. О
- (6) Meixner J., *Ann. Phys.* [5] 43 (1943), 244. О
- (7) Meixner J., *Zs. phys. Chem. B* 53 (1943), 235. О
- (8) Meixner J., *Zs. Phys.* 124 (1944), 129. О
- (9) Meixner J., *Zs. Naturf.* 4A (1949), 594. О
- Mellink J. H., см. Gorter C. J. (1), (3).
- (1) Meyer L. and Band W., *Nature* 162 (1948), 67. Д
- (2) Meyer L., см. Band W. (1).
- Michaud F., *J. Chim. Phys.* 33 (1936), 161. Г
- Mieghem J. van, *Symposium on Thermodynamics, Brussels, Union of Physics, Unesco* (1948), 67. Э

- Nakajima S., Tomita K. and Usui T., Phys. Rev. 78 (1950), 768. Э
 Natanson L., Zs. phys. Chem. 21 (1896), 193. Э
 (1) Onsager L., Phys. Rev. 37 (1931), 405; 38 (1931), 2265. О
 (2) Onsager L., Ann. N. Y. Acad. Sci. 46 (1945), 241. О
 (3) Onsager L. and Fuoss R. M., J. phys. Chem. 36 (1932), 2689. Д
 Outer P., v. Prigogine I. (9).
 Overbeek J. Th. G., см. Mazur P. (1).
 Polder D., Communication at a symposium, Utrecht, 1944. О
 Pourbaix M., Symposium on Thermodynamics, Brussels, Union of Physics, Unesco (1948), 125. Э
 (1) Prigogine I., Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc. [5] 31 (1945), 600. О
 (2) Prigogine I. and Géhéniau J., C. R. Akad. Sci. (Paris) 222 (1946), 1085. Э
 (3) Prigogine I., C. R. Acad. Sci. (Paris) 222 (1946), 278. Э
 (4) Prigogine I. and Wiame J. M., Experientia (Basle) 2 (1946), 451. О
 (5) Prigogine I., Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc. [5] 32 (1946), 30. О
 (6) Prigogine I. and Defay R., Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc. [5] 32 (1946), 694; 33 (1947), 48. Э
 (7) Prigogine I., Étude thermodynamique des processus irréversibles (Thesis), Dunod, Paris and Desoer, Liège, 1947. О
 (8) Prigogine I., Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc. [5] 34 (1948), 930. О
 (9) Prigogine I., Outer P. and Herbo Cl., J. phys. coll. Chem. 52 (1948), 321. О
 (10) Prigogine I., Symposium on Thermodynamics, Brussels, Union of Physics, Unesco (1948), 87. О
 (11) Prigogine I., Physica (The Hague) 15 (1949), 272. Д
 (12) Prigogine I. and Defay R., Thermodynamique chimique conformément aux méthodes de Gibbs et de de Donder, Desoer, Liège. T. I. и II, 1944 и 1946. Д
 Raumann G., см. Denbigh K. G.
 Rayleigh Lord (J. W. Strutt), Proc. math. Soc. London 4 (1873), 357. Э
 (1) Rutgers A. J., см. Ehrenfest P. (2).
 (2) Rutgers A. J., Thesis, Leyden, 1940. Г
 (1) Rysselberghe P. van, см. Donder Th. de, (3).
 (2) Rysselberghe P. van, Chem. Rev. 16 (1935), 29, 37. Э
 (3) Rysselberghe P. van, Bull. Ac. Roy. Belg., Cl. Sc. 22 (1936), 1330; 23 (1937), 416; 24 (1938), 833. Э
 Sommerfeld A. and Frank N. H., Rev. Mod. Phys. 3 (1931), 1. Д
 Soret Ch., Arch. Sc. phys. nat. (Geneve) 29 (1893), 4; 32 (1894), 12. Д
 Staverman A. J., Rec. Trav. chim. Pays.-Bas, 1951 О

- Tellegen B.D.H., Philips Res. Rep. 3 (1948), 81, 321; 4 (1949), 31, 366. Д
- Thomson W. (Lord Kelvin), Proc. Roy. Soc. Edinburgh 3 (1854), 225; Ibid. Trans. 21 I (1857), 123; Math. Phys. Papers 1 (1882), 232. П
- Tisza L., C. R. Acad. Sci. (Paris) 207 (1938), 1035, 1186; Nature 141 (1938), 913; J. Phys. Radium 1 (1940), 165, 350; Phys. Rev. 72 (1947), 838. Д
- Tolhoek H. A., см. Groot S. R. de (13).
- Tolman R. C. and Fine P. C., Rev. Mod. Phys. 20 (1948), 51. Г
- Tomita K., см. Nakajima S.
- Uehling E. A., Phys. Rev. 39 (1932), 821. Д
- Usui T., см. Nakajima S.
- Verschaffelt J. E., Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc. [5] 34 (1948), 325 [сравнить de Groot (11)]. Г
- Voigt W., Gött. Nachr. (1903), 87. Д
- Wagner C., Ann. Phys. [5] 3 (1929), 629; 6 (1930), 370. П
- (1) Waldmann L., см. Clusius K.
- (2) Waldmann L., J. Phys. Radium [8] 7 (1946), 129. Д
- Wiame J. M., см. Prigogine I. (4).
- (1) Wiebenga E. H., Rec. Trav. chim. Pays-Bas 65 (1946), 273. О
- (2) Wiebenga E. H., Symposium on Thermodynamics, Brussels, Union of Physics, Unesco (1948), 119. О
- Wirtz K., см. Alexander K. F.
- (1) Zilsel P. R., Phys. Rev. 79 (1950), 309. Д
- (2) Zilsel P. R., см. London F.

ЛИТЕРАТУРА К ОТДЕЛЬНЫМ ГЛАВАМ

Ссылки на литературу в тексте этой монографии трудно было сделать так, чтобы они точно отражали значение работ разных авторов в разработке рассмотренных вопросов. Это объясняется тем, что эти вопросы здесь рассматривались не обязательно так, как это сделано упомянутыми исследователями, и часто при изложении какого-либо вопроса автор использовал различные источники. В настоящем перечне приводятся работы, на которых в основном базировался автор при изложении отдельных глав. Цифры в скобках после фамилий авторов здесь соответствуют порядковому номеру работ, перечисленных выше.

Глава II: Onsager (1), Casimir (1).

Глава III: de Groot (4), (6), (7), (8).

Глава IV: Casimir (1).

Глава V: Prigogine (7), de Groot, Jansen and Mazur (9), (10).

Глава VI: de Groot, Jansen and Mazur (9), (10).

Глава VII: Prigogine (3), (7), (8), (10), Meixner (3), (6), (7), de Groot (1), (2), (3), (4), (5), (12), de Groot and Tolhoek (13), Eckart (1), Curie.

Глава VIII: Polder, de Groot (2), (5), Prigogine (7), Callen (2).

Глава IX: Prigogine (7), (10), Prigogine and Géhéniau (2), de Donder (1), (2), (3), Mazur and Overbeek (1).

Глава X: Prigogine (1), (7), (10), de Groot, Jansen and Mazur (9), (10), Meixner (5), (6), de Groot (1), (2), (3), (5), Prigogine and Wiame (4).

Глава XI: Casimir (1), Prigogine (5), (7), (10), (11), Meixner (6), (7), Eckart (2), de Groot (2), (11).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Баланс энтропии 99, 261
 Вектор осевой 67
 — Холла 68, 72
 Возникновение энтропии 46, 59, 88, 94, 101, 103, 126, 127, 152, 156, 163, 179
 — — в единицу времени 8
 — — в четырехполюснике 257
 — — внутреннее 208
 — —, зависимость от времени 243
 — — минимальное 86, 107, 238
 Время релаксации 74
 Второй закон термодинамики 78
 Газ идеальный 43, 45, 54, 84, 233
 — —, смеси 133, 149
 — — Кнудсена 43, 54 и д., 119
 Гелий II, теплопроводность 119, 120
 — — жидкий 96, 117
 — — —, как двухкомпонентная система 117
 — — —, состояние стационарное 118
 — — —, термомолекулярное давление 118
 — — —, фонтанный эффект 38, 44, 118
 Гипотеза Онзагера 35 и д.
 Градиент концентрации 171, 172
 — — электрического потенциала 169—172
 Давление гидростатическое 52
 — — термомолекулярное 92, 110, 115, 117
 — — осмотическое 224, 226
 Движение броуновское, результаты Пригожина 263
 Дивергенция, поток энтропии 126
 Диффузия 23
 — — молекулярная и гравитационная, связь 139
 — —, связь коэффициентов 138
 δ -функция трехмерная Хевисайда—Дирака 64, 65
 Жидкость капельная 119
 Закон линейный 9, 10, 61
 — — Ома 220
 — — сохранения массы 77, 227
 — — энергии 76, 77, 227, 228, 282
 — — Фурье 59, 61
 Затухание флюктуаций 35 и д., 256
 Количество переноса 47, 53, 89, 94, 108, 157, 170
 Концентрации равновесные 203
 Коэффициент гравитационной диффузии 140, 141
 — — градиента концентрации 133
 — — диффузии 133, 134
 — — молекулярной 140, 141
 — — Дюфора 24
 — — Нернста 196
 — — Соре 145, 146
 — — теплопроводности 147, 148
 — — термодиффузии 24
 — — термомолекулярного эффекта 43
 — — химический 111
 — — химического сродства 129
 — — Эттингсхаузена 196
 Кристалл 62, 66
 — —, термостатическое равновесие 62
 Кристаллы анизотропные 129
 — — —, термоэлектрический эффект 175
 Матрица коэффициента теплопроводности 57
 — — $L_{\lambda\mu}$, симметричность 66
 — — сопротивления 69
 — — — удельного 68
 — — феноменологических коэффициентов 51
 Мембрана пористая 85
 Мера термодиффузии 148
 Металлы, термоэлектрические свойства 175
 — —, явления 244
 Модель Энснога и Чэпмена 262
 Наложение теплопроводности и электропроводности 194
 Обратимость микроскопическая 33—35, 57, 254—256
 — —, влияние лоренцевой силы 35
 Организм живой, как открытая система 247
 — —, необратимые процессы 247
 — —, понижение энтропии 247
 Отношение масс, отвлеченная величина 200
 Параметры сопряженные 159
 — — термостатические 168
 — — четные и нечетные 253
 — — —, влияние на соотношение Онзагера 253
 — — первой группы 253
 Первый закон термодинамики 50

- Перенос массы 53
 — тепла 54 и д., 58 и д.
 — — нормальный 116
 — энергии 73, 113
 Поле температурное неоднородное 166
 Полнота химической реакции 212
 Порядок флюктуаций нормальный 255
 Потенциал движущийся 224, 226
 — термодиффузионный 168 и д., 173
 — химический 98, 160
 — — для идеальных газов 246
 — — средний удельный 125
 — электрический 166 и д.
 Поток вещества 94
 — диффузии 147
 — массы 48
 — тепла 48
 — — скалярный 227
 — тепловой 67, 114, 115
 — — между двумя системами 58
 — — одномерный 59 и д.
 — — приведенный 157
 — — трехмерный 61
 — термодинамический 161
 — энергии 47, 60, 74, 84
 — энтропии 48, 58, 90 163
 — — суммарный 127
 Потоки и силы зависящие 252
 — — — независимые 252
 — сопряженные 155
 Превращения анизотропные 245
 Преобразования линейные потоков и сил 88 и д.
 — потоков и сил 156—158
 Принцип детального баланса 205, 206, 207
 — ле Шателье 237 и д., 246
 — —, примеры использования 245 и д.
 Процесс изотермический 42, 47
 Процессы необратимые 12, 13, 42
 — —, теории 19
 — —, термодинамика 23
 — обратимые 240
 — прерывные, термодиффузия 141 и д.
 Псевдотермостатика 266, 267
 Равновесие диффузионное 133
 — механическое двух реагирующих газов 150
 — термостатическое 241
 — химическое 111—117
 — — мгновенное 111, 113
 — — нормальное 116
 Разность давлений термомолекулярная 38 и д.
 — концентраций 107
 — термомолекулярного давления 43, 154
 Разряд газовый, химические реакции 232
 Рассеяние минимальное 238
 Реакция изоаффинная 210, 246
 — мономолекулярная тройная 202, 203, 205
 Реакция химическая, средство 245
 Релаксация 73 и д., 227
 — акустическая 73
 Сила термомолекулярная 177
 — термоэлектрическая 178
 Символ Кронекера 152
 Симметричность феноменологических уравнений 259
 Система адиабатически изолированная 31 и д.
 — закрытая, возникновение энтропии 201
 — —, закон сохранения энергии 199, 200
 — —, изменение средства 210
 — —, одиночная реакция 211
 — — —, закон сохранения массы 211
 — —, одновременное протекание нескольких реакций 214
 — —, скорость реакции 199
 — —, уравнение Гиббса 200
 — —, — закона сохранения масс 199
 — —, химические реакции 198 и д.
 — изолированная 245
 — неоднородная непрерывная, уравнение Гиббса 127
 — непрерывная 82
 — —, второй закон термодинамики 98
 — —, закон сохранения массы 97
 — —, уравнение энергии 98
 — нестационарная 168 и д.
 — однокомпонентная 38 и д., 43, 83
 — открытая 207
 — —, закон сохранения энергии 207, 214
 — —, одиночная химическая реакция 216
 — —, одновременное протекание нескольких реакций 217, 259, 260
 — —, уравнение Гиббса 207
 — — —, закон сохранения массы 207
 — —, химические реакции 198
 — прерывная 125, 162, 209, 260
 — —, баланс энтропии 125, 162, 163, 260
 — —, возникновение энтропии 132, 137, 142
 — —, второй закон термодинамики 124
 — —, вязкость 152
 — —, диффузия 121
 — —, — гравитационная 138
 — —, — двух компонентов 132
 — —, — изотермическая 130
 — —, — молекулярная 138
 — —, обычная 130, 133, 138
 — —, закон сохранения 122, 123
 — —, механическое равновесие 135 и т. д.
 — —, равновесие диффузно 134
 — —, соотношения Онзагера 13.

- Система прерывная, теплопроводность 121
 — — , уравнение силы 124
 — — — , энергии 124
 — стационарная 83, 103
 — стационарное состояние 42
 — с электрическим зарядом 166 и д.
 Скорость химической реакции 98, 129
 Смесь бинарная 150
 — газовая двух компонентов 85
 Смещение нуля отсчета энергии 93, 94
 — — — энтропии 52 и д.
 Соотношение Бриджмена 197
 — — — — — взаимности Онзагера 9, 25, 26, 37, 40, 43, 66, 45, 68, 81, 86, 102, 105, 129, 159
 — — — — — , вывод 256 и д.
 — — — — — , — Каллена 264
 — — — — — для преобразованных потоков и сил 248 и д.
 — — — — — инвариантность 205, 250
 — — — — — , неопределенность числа 63
 — Томсона 187
 Сопротивление гидродинамическое 226
 Состояние изотермическое 52
 — стационарное 61, 166, 234 и д.
 — — — — — , возникновение энтропии, минимальное значение 235 и д.
 — — — — — второго порядка 85 и д., 107, 113, 114, 239, 241—245
 — — — — — нулевого порядка 239—241
 — — — — — первого порядка 85 и д., 104, 239, 241, 245
 — — — — — , уравнения 106
 — — — — — рода, теплопроводность 115
 — — — — — , энергопроводность 115
 — — — — — , порядок 239, 240
 — — — — — , применения к биологическим явлениям 246 и д.
 Сродство химическое 98, 126, 163, 200, 201
 Температура осмотическая 85
 Тензор проводимости 68
 — сопротивления в смута 72
 — теплопроводности 67
 — удельного сопротивления 71
 Теорема Кюри 100, 101, 129, 152, 230
 — Онзагера 24—26
 — — — — — , обобщение 258
 — Пригожина 182, 235
 Теории необратимых процессов 265
 — псевдотермостатические 265
 Теория Онзагера 23 и д., 31—36
 — стационарного состояния 86
 — флюктуаций 31 и д.
 Теплопроводность 74, 179, 189
 — анизотропных кристаллов 57
 — во внешнем магнитном поле 67
 — в системе 45
 — нормальная 119
 Теплоота Джоуля 179
 Теплоота Пельтье 177, 178, 180, 186, 187, 190, 193
 — переноса 51, 53, 54, 92, 114, 144, 159, 170, 183 и д.
 — Томсона 178, 180, 187, 190, 193
 Термодиффузия 23, 84, 85, 118, 166—168, 243, 245, 266
 Термоосмос 39
 Термонара 174, 175, 181
 Термоэлектричество 174 и д., 243
 — — — — — баланс энтропии 181
 — — — — — , возникновение энтропии 183
 — — — — — закон сохранения энергии 190, 191
 — — — — — количество переноса 174
 — — — — — соотношения Томсона 178, 180
 — — — — — стационарное состояние 189
 — — — — — термодинамическая теория 174 и д.
 — — — — — энергия переноса 181 и 183
 — — — — — энтропия переноса 187 и д.
 Термоэлемент 176
 Ток движущийся 225, 226
 Уравнение баланса энтропии 58, 76, 79
 — балансное 60
 — Гиббса 28, 29, 228
 — Гиббса-Дюгема 136
 Уравнения термодинамические 164
 Фактор термодиффузии 145
 Флюктуации 35 и д., 253 и д.
 — — — — — , затухание 35 и д., 256
 — четных и нечетных параметров 254
 Функции термодинамические неравновесные 27—30, 261
 Функция корреляционная 33
 — Гиббса удельная 41, 125
 — Релея 154
 Электропроводность 86
 — в кристаллах 68
 — в отсутствии магнитного поля 69
 — во внешнем магнитном поле 72
 — изотермическая 188
 Энергии переноса, соотношения 110
 Энергия диффузии вихтепическая 263, 264
 — молекул средняя 55
 — переноса 46, 52, 53, 55, 81, 82, 85—88, 107—110
 — — — — — , связь с теплотой переноса 83
 — — — — — рассеяния 236
 — — — — — удельная парциальная 160
 — — — — — химического переноса 231, 233
 Энергопроводность 115
 Энтальпия удельная 116
 Энтропия, изменение 58, 126
 — переноса 48, 90, 156
 — — — — — , связь с биологическими системами 247
 — — — — — системы в состоянии возбуждения 239
 — — — — — удельная парциальная электронов 185

- Эффект гальваномагнитный 194
и д., 197
— Дюфора 141, 149 и д.
— — в жидкостях 151
— Зеебека 177
— Кнудсена 45, 243, 244
— Нернста 195
— Пельтье 177, 178, 185, 193
— разделения 146, 184
— релаксации 73, 74
— —, скалярность 74
— Соре 141 и д., 154
— тепловой 113
— тепломеханический 85 88, 113,
114, 117, 245
— термодиффузионный 82, 85, 112
— термомагнитный 194 и д., 197
— термомеханический 38, 39, 42,
43, 50
— термомолекулярного давления 82
— термомолекулярный 84
— термоэлектрический гомогенный
184, 185
- Эффект фонтанный 38, 39, 44,
118
— химический 113
— электрокинетический 222, 225
— —, закон сохранения массы и
заряда 222
— —, — — энергии 222
— —, уравнение баланса энтропии
223
— —, — Гиббса 222
— электроосмотический 224, 226
— Эттингсхаузена 196
- Явления гальваномагнитные 175
— переноса в химии 202
— —, влияние химических реак-
ций 198
— термомагнитные 175
— электрические 159 и д.
— электрохимические, законы со-
хранения заряда 218
— —, — — масс 217
— —, уравнений Гиббса 219

Опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
88	ф-ла (70)	}: {	} · {
117	10 стр.	$\Delta T = 0$	$\Delta T (= 0)$
133	ф-ла (59)	$\frac{c_i}{M_i}$	$\frac{c_i}{M_i}$
135	ф-лы (64) и (65)	$\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2}$	$\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2}$
149	ф-ла (132)	M_i	M_i
149	ф-ла (133)	$M_1^{-1} - M_2^{-1}$	$M_1^{-1} - M_2^{-1}$
176	ф-ла (5)	T_2	T^2
225	ф-ла (168)	$\varphi = 0$	$\Delta\varphi = 0$
233	ф-ла (210)	$M_3 \frac{\Delta T}{RT^2} = (h_3 M_3 - U_c^* M_1)$	$M_3 \frac{\Delta T}{RT^2} = (h_3 M_3 - U_c^{\#} M_1)$
245	8 стр.	анизотропное	азеотропное
271	4 стр.	()	(2)