

# АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ФОРМА ОБОБЩЕННЫХ ЗАКОНОВ ПЕРЕНОСА

Д.т.н., проф. В.А. Эткин

Предложен вывод кинетических уравнений взаимосвязанных процессов переноса из первых принципов энергодинамики и показано, что феноменологические законы независимых процессов переноса вопреки постулату Л. Онсагера содержат единственную (результатирующую) силу, с исчезновением которой этот процесс прекращается. Это позволяет уменьшить число феноменологических коэффициентов в них с  $n(n+1)/2$  до  $n$  и распространить термодинамическую теорию явлений переноса на нелинейные системы и состояния, далекие от равновесия

**1. Введение.** Стремление придать законам переноса тепла, вещества, заряда и т.п. более общий вид, включающий описание эффектов наложения (взаимосвязи) разнородных необратимых процессов, побудило Л.Онсагера выдвинуть постулат, согласно которому обобщенная скорость какого-либо процесса  $J_i$  линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил  $X_j$  ( $i, j=1, 2, \dots, n$ ) [1]:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (1)$$

где  $L_{ij}$  – так называемые феноменологические коэффициенты, образующие в случае принадлежности сил  $X_i$  и  $X_j$  к одним и тем же (четным или нечетным) функциям времени симметричную матрицу [2]:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (2)$$

Более полувека этот постулат не вызывал каких-либо возражений и воспроизводился во всех руководствах по термодинамике необратимых процессов (ТНП) с той лишь оговоркой, что в соответствии с принципом симметрии Кюри налагаться могут только процессы одного и того же (или четного) тензорного ранга и вида [3]. При этом даже не возник вопрос о том, каким образом могут быть взаимосвязаны величины  $J_i = d\alpha_i/dt$  и  $J_j = d\alpha_j/dt$ , найденные в соответствии с [1] как производные по времени  $t$  от независимых параметров состояния системы  $\alpha_i$  и  $\alpha_j$ <sup>1)</sup>.

Не смутило исследователей и то, что этот постулат расходился с многовековыми устоями механики, согласно которым каждому независимому процессу (перемещения, ускорения, установления механического равновесия и т.п.) соответствует единственная (так называемая «результатирующая») сила, с исчезновением которой этот процесс прекращается. О последнем свидетельствовали и уравнения анизотропной теплопроводности или электропроводности, послужившие, по собственному признанию Л.Онсагера, прообразом его феноменологических законов<sup>2)</sup>.

Далее, коэффициенты  $L_{ij}$  в линейных законах Л.Онсагера (1) предполагались не зависящими от сил  $X_j = (\partial S/\partial \alpha_j)$ , найденных как производные от энтропии системы  $S$  по независимым параметрам состояния  $\alpha_j$ , независимость  $L_{ij}$  от  $X_j$  означала их независимость и от состояния системы. Однако такие из  $L_{ij}$ , как коэффициенты теплопроводности, электро-

<sup>1)</sup> В таком случае взаимосвязь потоков может возникнуть лишь вследствие дополнительных наложенных связей, которые не могут постулироваться «априори».

<sup>2)</sup> В этом случае  $X_j$  ( $j=1, 2, 3$ ) - компоненты единственной силы - вектора отрицательного градиента температуры  $-\nabla T$  или же напряженности электрического поля  $E$ .

проводности, диффузии, фильтрации, трения и т.д. в законах Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п., явным образом зависели от параметров состояния системы. Следовательно, законы (1) никак нельзя было считать «феноменологическими» (опирающимися на опыт).

Имелись и другие основания усомниться в адекватности постулата Онзагера существу дела. Так, в теории Онзагера многочисленные термомеханические, термоэлектрические, термодиффузионные и т.п. эффекты объяснялись «наложением» потоков  $J_i$  и  $J_j$ , их как бы взаимным «увлечением» [4]. Между тем было известно, что упомянутые эффекты достигают максимума в так называемых «стационарных» состояниях, когда незафиксированные потоки исчезают и потому не могут «налагаться» на оставшиеся потоки. Например, в растворах электролитов, в которых имеют место явления электропроводности и диффузии, разность электрических потенциалов (эффект Квинке) максимальна тогда, когда ток прекращается [3]. Точно так же обстоит дело с эффектом Соре - возникновением градиента концентрации  $k$ -го вещества в первоначально гомогенной системе при создании в ней градиента температуры, где указанный градиент концентраций достигает максимума при исчезновении диффузионных потоков [3]. Следовательно, причину возникновения подобных эффектов наложения следовало искать где угодно, но только не во взаимодействии потоков. Логичнее было предположить суперпозицию сил, как это имеет место в механике и любых других дисциплинах, основанных на понятии силы.

Таким образом, теория Л.Онзагера, названная им «квазитермодинамикой» в связи с привлечением соображений статистико-механического характера, не была свободна от внутренних противоречий и потому не достигала полноты и строгости, свойственных термодинамическому методу. Поэтому представляет интерес выяснить, какими должны быть на самом деле упомянутые законы Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п., если их обобщить на случай одновременного действия в системе разнородных термодинамических сил. Эту задачу целесообразно решать на основе энергодинамики как безгипотезной и беспостулативной термодинамической теории переноса и преобразования любых форм энергии [5].

**2. Методологические особенности энергодинамики.** Эта теория рассматривает наиболее общий случай пространственно неоднородных (внутренне неравновесных) систем, в которых протекает произвольное (хотя и конечное) число нестатических (в том числе релаксационных) процессов. Каждый из таких процессов независим, если вызывает специфические, феноменологически отличимые и несводимые к другим изменения их состояния. Подтвержденную многовековым опытом возможность выделять такие процессы с помощью всего арсенала экспериментальных средств можно принять за исходную аксиому, назвав ее «*принципом различимости процессов*». Эта аксиома позволяет доказать, что *число независимых параметров, определяющих состояние любой (равновесной или неравновесной) системы, равняется числу независимых процессов, протекающих в ней*. Последнее означает, что для любого независимого процесса может быть найдена единственная независимая координата состояния как параметр, изменение которого является необходимым и достаточным признаком его протекания. Число таких процессов и их координат  $\Theta_i$  (т.е. число степеней свободы системы) конечно, что позволило применить термодинамический метод к континуальным средам, рассматривавшимся ранее как системы с бесконечным числом степеней свободы, а также к изолированным системам, процессы в которых протекают самопроизвольно.

По своим последствиям протекающие в неоднородных системах процессы можно разделить на две категории. Одна из них состоит в равномерном изменении во всех ее частях (областях) плотности  $\rho_i = \partial\Theta_i/\partial V$  таких известных "термостатических" параметров  $\Theta_i$ , как энтропия  $S$ , масса  $k$ -го вещества  $M_k$ , электрический заряд системы  $\Theta_e$ , компоненты  $P_\alpha =$

$M_{kV_{ka}}$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ) его импульса  $\mathbf{P}$  и т.п. Мы будем называть такие изменения состояния процессами «накопления». Их частным случаем являются внутренне равновесные (квазистатистические) процессы, скорость которых настолько мала, что при изменении параметров  $\Theta_i$  однородность системы не нарушается.

В пространственно неоднородных системах к ним добавляется специфический класс процессов «переноса», которые обусловлены перераспределением параметров  $\Theta_i$  и их плотностей  $\rho_i = \partial\Theta_i/\partial V$  между отдельными частями системы объемом  $V$  при неизменной величине самого параметра  $\Theta_i$  в системе как целом. Таки процессы неравновесны, даже если протекают квазистатистически. Чтобы найти координаты таких процессов, достаточно обратить внимание на положение радиус-вектора центра какой-либо экстенсивной величины  $\Theta_i$  в её текущем  $\mathbf{r}_i$  и исходном (однородном) состоянии  $\mathbf{r}_{io}$  (с плотностью  $\rho_{io}$ ), которое определяется известными выражениями:

$$\mathbf{r}_i = \Theta_i^{-1} \int \rho_i \mathbf{r} dV; \quad \mathbf{r}_{io} = \Theta_i^{-1} \int \rho_{io} \mathbf{r} dV \quad (2)$$

где  $\rho_i = \rho_i(\mathbf{r}, t)$  – плотность величины  $\Theta_i$  в точке поля  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ .

Из (2) непосредственно следует, что удаление системы от однородного (внутренне равновесного) состояния сопровождается возникновением некоторого «момента распределения»  $\mathbf{Z}_i$  параметра  $\Theta_i$  [5]:

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{io}), \quad (3)$$

что при  $\mathbf{r}_{io} = \text{const}$  определяет  $\mathbf{r}_i$  как «вектор смещения» центра величины  $\Theta_i$  от его равновесного положения, а момент  $\mathbf{Z}_i$  – как параметр пространственной неоднородности системы, характеризующий отклонение ее от внутренне равновесного состояния. Применительно к процессам поляризации и намагничивания системы единичного объёма такие параметры имеют смысл векторов электрической  $\mathbf{D}$  или магнитной  $\mathbf{B}$  индукции [5].

Изменение момента распределения  $\mathbf{Z}_i$  может быть выражено двумя слагаемыми, характеризующими две названные выше категории процессов:

$$d\mathbf{Z}_i = \mathbf{r}_i d\Theta_i + \Theta_i d\mathbf{r}_i. \quad (4)$$

Таким образом, энергодинамика дополняет классическую термодинамику рассмотрением нового класса независимых процессов, протекающих только в неоднородных системах. Это позволило представить полную энергию такой системы  $\mathcal{E}$  в функции всех независимых моментов распределения  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{Z}_i)$ , записав ее полный дифференциал  $d\mathcal{E} = \sum_i (\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{Z}_i) d\mathbf{Z}_i$  в виде тождества [1]:

$$d\mathcal{E} \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i - \sum_i \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

введя новые параметры состояния

$$\Psi_i \equiv (\partial\mathcal{E}/\partial\Theta_i); \quad (6)$$

$$\mathbf{X}_i \equiv -(\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{Z}_i); \quad (7)$$

Члены первой суммы этого выражения находятся в условиях постоянства  $\mathbf{r}_i$ , т.е. в отсутствие процессов переноса. Такого рода изменения состояния напоминают равномерное выпадение осадков на неровную (в общем случае) поверхность. При этом производные  $\Psi_i \equiv (\partial\mathcal{E}/\partial\Theta_i)$  приобретают смысл «обобщенных потенциалов» системы. Таковы среднemas-

совая абсолютная температура системы  $\bar{T}$ , среднее абсолютное давление  $\bar{p}$ , химический потенциал  $k$ -го вещества  $\bar{\mu}_k$ , электрический  $\bar{\phi}$ , гравитационный  $\bar{\psi}_g$  и другие потенциалы системы в целом. В случае однородных систем эти параметры тождественны по смыслу их классическим аналогам [5].

Отсутствие равновесия в неоднородных системах приводит к самопроизвольному изменению некоторых из параметров  $\Theta_i$  (в частности, объема  $V$ , масс  $k$ -х веществ  $M_k$  и энтропии  $S$  вследствие соответственно расширения в пустоту, химических превращений, трения и других необратимых изменений состояния). Поэтому члены первой суммы уже не описывают внешний теплообмен, объёмную деформацию, диффузию  $k$ -х веществ или работу ввода свободного заряда или массы, как это было в равновесных системах<sup>1)</sup>.

Вторая сумма (5) характеризует работу, совершаемую пространственно неоднородной системой ( $\mathbf{r}_i \neq 0$ ). Этой сумме легко придать вид, принятый в механике, если учесть, что перенос  $i$ -го энергоносителя  $\Theta_i$  оставляет эту величину неизменной. Тогда

$$\mathbf{X}_i = -(\partial \mathcal{E} / \partial \mathbf{Z}_i) = \Theta_i^{-1} (\partial \mathcal{E} / \partial \mathbf{r}_i) = \mathbf{F}_i / \Theta_i, \quad (8)$$

где величины  $\mathbf{F}_i$  приобретают единую размерность (Н) и единый смысл силы, совершающей элементарную работу  $dW^e$  при перемещении  $d\mathbf{r}_i$  объекта ее приложения  $\Theta_i$ :

$$dW^e = \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i = \mathbf{X}_i \cdot d\mathbf{Z}_i. \quad (9)$$

Такая работа носит направленный (упорядоченный) характер и принадлежит к категории работ, называемых в термодинамике «техническими» или «полезными внешними». Однако поскольку в изолированных, биологических, астрофизических и т.п. системах эти понятия утрачивают смысл, такую работу мы назвали просто «упорядоченной». Процесс совершения упорядоченной работы отличается противоположным по знаку изменением плотности  $\rho_i$  в различных частях неоднородной системы (повышением ее в одних частях системы, и понижением – в других), что напоминает процесс перекачивания жидкости из одного сообщающегося сосуда в другой. Совершать такую работу могут только пространственно неоднородные системы. Это становится особенно очевидным при представлении энергии системы  $\mathcal{E}$  в виде суммы «парциальных» энергий  $\mathcal{E}_i$  всех ее  $i$ -х форм  $\mathcal{E} = \sum_i \mathcal{E}_i(\Theta_i, \mathbf{r}_i)$ , когда сила  $\mathbf{F}_i$  предстает как взятый с обратным знаком градиент соответствующей формы энергии  $\mathbf{F}_i = -(\partial \mathcal{E}_i / \partial \mathbf{r}_i)$ .

Обе названные выше группы процессов могут быть вызваны как энергообменом с внешней средой, так и внутренними (в том числе релаксационными) процессами. Это делает тождество (5) применимым к любым системам – открытым и закрытым, однородным и гетерогенным, замкнутым и незамкнутым, изолированным и неизолированным, релаксирующим и развивающимся минуя равновесие. Равновесная термодинамика при таком подходе выглядит как частный случай энергодинамики, когда  $\mathbf{X}_i = 0$  и тождество (5) переходит в обобщенное соотношение Гиббса:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dM_k, \quad (10)$$

где  $U$ ,  $S$ ,  $V$  – внутренняя энергия, энтропия и объем системы;  $T$ ,  $p$  – абсолютные температура и давление;  $M_k$  – масса  $k$ -го компонента;  $\mu_k$  – его химический потенциал.

---

<sup>1)</sup> Такова цена, которую приходится платить за предотвращение возникновения неравенств при рассмотрении необратимых процессов.

Отсутствие в этом выражении векторных величин  $\mathbf{F}_i$  и  $\mathbf{r}_i$  указывает на то, что равновесная термодинамика имеет дело с другой категорией работ  $\sum_i \Psi_i d\Theta_i$ , нежели классическая механика или электродинамика. Эта категория работ аналогична по структуре аналитического выражения и смыслу работе расширения  $p dV$  и состоит в равномерном вводе в систему  $k$ -х веществ  $M_k$ , заряда  $\Theta_e$ , импульса хаотического движения (энтропии)  $S$  и т.п. Такие виды работ не изменяют положения  $\mathbf{r}_i$  центра масс экстенсивных параметров системы  $\Theta_i$  и потому названа в энергодинамике *неупорядоченной*  $W^{\text{н}}$ . Эта работа не связана с преодолением каких-либо сил  $\mathbf{F}_i$  и потому служит количественной мерой процесса переноса, но не преобразования энергии. Именно по этой причине равновесная термодинамика при рассмотрении процессов преобразования энергии вынуждена была переходить к «расширенным» (неоднородным) системам, включающим окружающую среду, т.е. содержащим как источники, так и приемники тепла.

Введение в рассмотрение упорядоченной работы позволяет естественным образом распространить квазиротермодинамику Л. Онсагера на векторные процессы переноса тепла (энтропии), вещества, заряда, импульса и т.п. При этом потоки  $\mathbf{J}_i$  носителей соответствующих им форм энергии  $\Theta_i$  предстают как обобщенные скорости процессов их переноса и определяются непосредственно как производные от параметров  $\mathbf{Z}_i$  по времени, поскольку  $\Theta_i$  остаются в этом процессе неизменными:

$$\mathbf{J}_i \equiv d\mathbf{Z}_i/dt = \Theta_i d\mathbf{r}_i/dt = \Theta_i \mathbf{v}_i, \quad (11)$$

где  $\mathbf{v}_i = d\mathbf{r}_i/dt$  – скорость перемещения центра величины  $\Theta_i$ .

С введением понятия скорости процесса переноса  $\mathbf{v}_i$  основное тождество энергодинамики приобретает вид:

$$d\mathcal{E}/dt \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt - \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i, \quad (12)$$

где  $\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i = \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i = N_i$  – мощность (производительность)  $i$ -го процесса, Вт.

**3. Нахождение общего вида уравнений переноса.** Предположим, что предварительное экспериментальное изучение какой-либо системы обнаружило протекание в ней  $n$  процессов релаксации ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Тогда в соответствии с тождеством (5) общее число переменных, характеризующих состояние системы и ее энергию  $\mathcal{E} = \sum_i \mathcal{E}_i(\Theta_i, \mathbf{r}_i)$ , равно  $2n$ . Допустим, что из них число процессов накопления равно  $n_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n_i$ ), а число процессов переноса –  $n_j$  ( $j = 1, 2, \dots, n_j$ ). Тогда общее число переменных, входящих в энергодинамическое тождество (5), равно  $2(n_i + n_j)$ . Поскольку независимыми из них являются только  $n_i + n_j$  переменных, для такой системы должно существовать  $n_i$  уравнений связи между переменными  $\Psi_i$  и  $\Theta_i$  общего вида

$$\Psi_i = \Psi_i(\Theta_i, \mathbf{r}_j), \quad (13)$$

и  $n_j$  уравнений связи между переменными  $\mathbf{F}_i$  и  $\mathbf{Z}_i$  вида

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i(\Theta_i, \mathbf{r}_j). \quad (14)$$

Примером соотношений (13) являются законы Клапейрона–Менделеева и Ван–дер–Ваальса для газов, а соотношений (14) – закон Гука для упругих тел, закон Кюри–Вейса для диэлектриков и т.д. Располагая уравнениями состояния (13) и (14), представим векторы смещения  $\mathbf{r}_j$  в функции  $n_i$  координат  $\Theta_i$  и  $n_j$  движущих сил  $\mathbf{F}_j$ :

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(\Theta_i, \mathbf{F}_j) \quad (i = 1, 2, \dots, n_i; j = 1, 2, \dots, n_j). \quad (15)$$

Беря полную производную по времени от обеих частей этого выражения и учитывая, что в стационарных процессах (где  $\Psi_i, \mathbf{F}_j = \text{const}$ ) эти производные относятся лишь к величине  $\mathbf{r}_i$ , имеем:

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i(\Theta_i, \mathbf{F}_j) \quad (i = 1, 2, \dots, n_i; j = 1, 2, \dots, n_j). \quad (16)$$

Соответственно для модуля  $J_i$  потока  $\mathbf{J}_i$  можем написать:

$$J_i = J_i(\Theta_i, F_j). \quad (17)$$

Это соотношение отражает общий вид законов переноса, вытекающий из уравнений состояния рассматриваемой системы. Конкретный вид этих уравнений устанавливается опытным путем. Однако сам факт существования уравнений, выражающих потоки  $J_i$  в функции параметров состояния неравновесной системы, является достаточным основанием, чтобы отнести эти потоки к функциям состояния таких систем<sup>1)</sup>. Функциональная связь (21) позволяет перейти к скалярному потоку  $J_i$ , записав его полный дифференциал в виде:

$$dJ_i = \sum_i (\partial J_i / \partial \Theta_i) d\Theta_i + \sum_j (\partial J_i / \partial F_j) dF_j. \quad (j \neq i). \quad (18)$$

Теперь, чтобы найти потоки смещения, необходимо проинтегрировать это выражение от состояния равновесия (где все  $J_i = 0$ ) до текущего состояния:

$$J_i = \sum_i \int (\partial J_i / \partial \Theta_i) d\Theta_i + \sum_j \int (\partial J_i / \partial F_j) dF_j. \quad (19)$$

Заметим, что в случае так называемых «сред с памятью» (вязкоупругих, вязкопластичных материалов, гистерезисных явлений и т.п.) состояние равновесия с  $J_i = 0$  достигается уже при некотором (так называемом «пороговом») значении силы  $F_{j0}$ , отличном от нуля. Поэтому интегрирование по  $F_j$  будем начинать именно от этого значения  $F_{j0}$ . Учитывая, что значение любого параметра не зависит от пути интегрирования, будем для удобства интегрировать (19) сначала по  $\Theta_i$  при  $F_j - F_{j0} = 0$ , а затем по  $F_j$  при  $\Theta_i = \text{const}$ . Поскольку в состоянии равновесия ( $F_j - F_{j0} = 0$ ) никакие изменения координат  $\Theta_i$  не могут вызвать поток  $J_i$ , интеграл от первой суммы в этом выражении не дает никакого вклада в поток  $J_i$ . Что же касается членов второй суммы, то их можно представить в более компактном виде, введя обозначение

$$L_{ij} \equiv (\partial J_i / \partial F_j) \quad (j \neq i). \quad (20)$$

Тогда выражение (19) примет вид:

$$J_i = \sum_i \int L_{ij} dF_j. \quad (21)$$

Рассмотрим наиболее общий случай, когда феноменологические коэффициенты  $L_{ij} = L_{ij}(\Theta_j, F_j)$ , т.е. явным образом зависят от сил  $F_j$  и термостатических переменных  $\Theta_j$ , и зависимость  $J_i$  от  $F_j$  нелинейна. Тогда эту зависимость можно представить в псевдолинейной («линеаризованной» форме), вынося за знак интеграла некоторые усредненные в диапазоне от  $F_{j0}$  до  $F_j$  значения коэффициентов  $\bar{L}_{ij} = \bar{L}_{ij}(\Theta_j, F_j)$ :

<sup>1)</sup> Заметим, что это обстоятельство никоим образом не следовало из существующей теории необратимых процессов, поскольку последняя в соответствии с гипотезой локального равновесия не включала термодинамические силы в число переменных внутреннего состояния системы.

$$J_i = \sum_j \bar{L}_{ij} (F_j - F_{j0}), \quad (i, j = 1, 2, \dots, n_j), \quad (22)$$

или в векторной форме

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \bar{L}_{ij} (\mathbf{F}_j - \mathbf{F}_{j0}) \quad \text{или} \quad \mathbf{J}_i = \sum_j \bar{L}_{ij} (\mathbf{X}_j - \mathbf{X}_{j0}), \quad (23)$$

где  $\mathbf{X}_j = \mathbf{F}_j / \Theta_j$ ;  $\mathbf{X}_{j0} = \mathbf{F}_{j0} / \Theta_j$ .

Во многих явлениях пороговым значением  $\mathbf{F}_{j0}$  силы  $\mathbf{F}_j$  можно пренебречь, и записать законы переноса (23) в более простой форме:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \bar{L}_{ij} \mathbf{F}_j \quad \text{или} \quad \mathbf{F}_j = \sum_i \bar{R}_{ij} \mathbf{J}_i \quad (24)$$

где  $\bar{R}_{ij}$  – коэффициент, обратный  $\bar{L}_{ij}$

Таким образом, энергодинамика исключает необходимость постулировать феноменологические законы в их линейной форме, пренебрегая при этом зависимостью коэффициентов пропорциональности  $\bar{L}_{ij}$  или  $\bar{R}_{ij}$  от параметров состояния системы.

**3. Феноменологические законы независимых процессов.** Представим законы (22) в виде:

$$J_i = \sum_j \bar{L}_{ij} F_j = \sum_j J_{ij}, \quad (25)$$

где  $J_{ij} = \bar{L}_{ij} F_j$  – составляющие потока  $J_i$ . Эти составляющие представляют обобщенную скорость какого-либо  $i$ -го процесса как результат «наложения» нескольких потоков  $J_{ij}$ , что соответствует представлениям теории необратимых процессов [2]. Поскольку в соответствии с законами (1) в линейных системах  $L_{ij} = (\partial J_i / \partial X_j)$ , а  $X_j = (J_j / L_{jj})$ , то при их совместном рассмотрении легко установить, что между «диагональными»  $L_{jj}$  и «перекрестными»  $L_{ij}$  коэффициентами матрицы  $L_{ij}$  существует определенная связь:

$$L_{ij} = L_{jj} (\partial J_i / \partial J_j). \quad (26)$$

Отсюда следует, что если потоки  $J_i$  и  $J_j$  не взаимосвязаны, т.е. их вариации независимы, то при  $X_i = 0$  коэффициенты  $L_{ij}$  обращаются в нуль вместе с производной  $(\partial J_i / \partial J_j)$ . Это означает, что для независимых потоков соотношения взаимности удовлетворяются тривиально  $L_{ij} = L_{ji} = 0$ , как того и следовало ожидать. Иными словами, в отсутствие одноименной потоку  $J_i$  движущей силы  $X_i$  никакая другая сила не может вызвать этот поток, если последний действительно независим [6]. Это следует и непосредственно из тождества (5), поскольку при  $\mathbf{X}_i = 0$  никакие изменения потока  $\mathbf{J}_i$  уже не могут изменить энергии системы  $\mathcal{E}$ . Таким образом, взаимосвязь потоков  $J_i$  и  $J_j$  никоим образом не следует «априори»: она должна быть задана дополнительными к (5) уравнениями связи, привлекаемыми теорией извне в качестве условий однозначности.

Одним из таких условий является протекание в изолированных системах ( $d\mathcal{E} = 0$ ) чисто диссипативных процессов в условиях, когда объем системы  $V$ , ее состав и масса  $M$ , заряд  $\Theta_e$  и т.п. остаются неизменными. В таком случае тождество (5) принимает вид диссипативной функции ТНП [2]:

$$N^\rho = TdS/dt = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i, \quad (27)$$

все члены правой части которой положительны. Это соответствует феноменологическим законам Онсагера (1). Иное дело, если мы имеем дело с процессами полезного преобразования энергии из некоторой  $i$ -й формы в  $j$ -ю в той же изолированной системе. В таком случае  $N^0 = TdS/dt = 0$ , и из (27) следует противоположность знаков  $N_i = \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$  и  $N_j = \mathbf{X}_j \cdot \mathbf{J}_j$ . Это соответствует антисимметричным соотношениям взаимности  $L_{ij} = -L_{ji}$  и феноменологическим законам вида:

$$J_i = L_{ii} X_i - L_{ij} X_j, \quad (28)$$

$$J_j = L_{ji} X_i - L_{jj} X_j. \quad (29)$$

Такая форма феноменологических законов (с разным знаком его членов) характерна, например, для системы типа сварочного трансформатора, у которого в режиме «короткого замыкания» ( $X_j = 0$ ) токи  $J_i$  и  $J_j$  в первичной и вторичной обмотках максимальны.

Если же какие-либо наложенные связи отсутствуют, т.е. потоки  $J_i$  и  $J_j$  независимы, коэффициенты  $L_{ij} = L_{ji}$  или  $L_{ij} = -L_{ji}$  в соответствии с (30) равны нулю, и феноменологические законы (2) или (28, 29) приобретают так называемую диагональную форму (с единственной движущей силой  $X_i$  или  $X_j$ ). Последнее означает, что в отсутствие дополнительных наложенных связей постулат Онсагера следует заменить положением, согласно которому *обобщенная скорость какого-либо необратимого процесса (поток  $\mathbf{J}_i$ ) зависит лишь от единственной (результатирующей) движущей силы  $\mathbf{F}_j$*  [6]. Действительно, при  $\mathbf{J}_j = \mathbf{J}_j(\Theta_i, \mathbf{F}_j)$  полный дифференциал модуля  $J_j$  потока  $\mathbf{J}_j$  имеет вид:

$$dJ_j = \sum_i (\partial J_j / \partial \Theta_i) d\Theta_i + (\partial J_j / \partial F_j) dF_j. \quad (30)$$

Интегрируя это выражение, как и прежде, от состояния равновесия (с  $F_j = 0$ ) до текущего состояния, и повторяя те же рассуждения, что и в (19...23), найдем:

$$\mathbf{J}_j = \bar{K}_j \mathbf{F}_j = \bar{K}_j \sum_i \mathbf{F}_{ji}, \quad (j = 1, 2, \dots, n_j) \quad (31)$$

где  $\bar{K}_j$  – усредненные в диапазоне от  $F_{j0}$  до  $F_j$  значение коэффициента  $\bar{K}_j \equiv (\partial J_j / \partial F_j)$ ;  $\mathbf{F}_{ji}$  – компоненты результирующей силы  $\mathbf{F}_j = \sum_i \mathbf{F}_{ji}$ .

Таким образом, общий вид кинетических уравнений независимых процессов переноса соответствует эмпирическим законам Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.д., в которых движущая сила  $\mathbf{F}_{ji}$  заменена более общей результирующей силой  $\mathbf{F}_j$ . Эти уравнения, строго говоря, нелинейны, поскольку коэффициенты  $\bar{K}_{ji}$  в них могут являться произвольными функциями термостатических параметров  $\Psi_j$  (температуры, давления, концентраций  $k$ -х веществ и т.д.), а также любых сил  $\mathbf{F}_{ij}$ .

В качестве примера можно привести уравнение диффузии  $k$ -го вещества под действием градиента его химического потенциала  $\mathbf{F}_k = -\text{grad} \mu_k$

$$\mathbf{J}_k = -D_k \nabla \mu_k, \quad (32)$$

где  $D_k$  – коэффициент диффузии  $k$ -го вещества как функция давления  $p$ , температуры  $T$  и концентраций всех независимых компонентов  $c_\ell$ ; а  $\nabla \mu_k$  находится на основе выражения полного дифференциала химического потенциала  $k$ -го вещества  $\mu_k = \mu_k(c_\ell, T, p)$  [2]:

$$d\mu_k = \sum_\ell (\partial \mu_k / \partial c_\ell) dc_\ell - s_k dT + v_k dp. \quad (33)$$

В таком случае

$$\mathbf{J}_k = -D_k [\Sigma_k(\partial\mu_k/\partial c_\ell)\nabla c_\ell - s_k\nabla T + v_k\nabla p]. \quad (34)$$

Здесь  $\Sigma_k(\partial\mu_k/\partial c_\ell) = \mathbf{F}_{k\ell} = -$  составляющая результирующей силы  $\mathbf{F}_k$ , ответственная за обычную (концентрационную) диффузию;  $s_k\nabla T = \mathbf{F}_{kT} = -$  составляющая, ответственная за термодиффузию (перенос вещества за счет градиента температуры);  $v_k\nabla p = \mathbf{F}_{kp} = -$  составляющая, ответственная за бародиффузию (перенос вещества за счет градиента давлений).

Следует заметить, что возможность приведения феноменологических законов (1) к диагональной форме (34) не противоречит ТНП, согласно которой для этого необходимо и достаточно линейности этих законов и симметрии матрицы феноменологических коэффициентов в них [2]. Однако эта процедура, осуществляемая в ТНП путем линейного преобразования потоков и сил, не дает никаких преимуществ, поскольку не уменьшает числа независимых феноменологических коэффициентов в исходных уравнениях (1) и не снимает ограничений, свойственных линейной теории. Иное дело, когда найдена возможность непосредственного нахождения альтернативной формы уравнений переноса энтропии, вещества, зала и импульса, которая содержит единственную движущую силу  $\mathbf{F}_j$  и тем не менее позволяет описать те же эффекты наложения меньшим числом кинетических коэффициентов  $L_{ij}$  и без допущения об их постоянстве [7]. В квазитермодинамике Онзагера и в существующей ТНП нахождение такой силы  $\mathbf{F}_j$  исключено самим формализмом этих теорий, поскольку любые силы, ответственные за совершение полезной работы, на энтропию не влияют. Напротив, в энергодинамике эти силы чаще всего не требуются и не находят, поскольку они давно известны из механики, гидродинамики или электродинамики. Таким путем удастся не только уменьшить число подлежащих экспериментально определению коэффициентов  $L_{ij}$  или  $R_{ij}$   $n(n+1)/2$  в ТНП до  $n$  [8], но и распространить термодинамическую теорию явлений переноса на нелинейные системы и состояния, далекие от равновесия [9].

### Литература

1. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes. // *Phys. Rev.*, 1931.- **237**(14).-P.405-426; **238**(12).- P.2265-2279.
2. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.- 544с.
3. *Кюри П.* // *Тр. инст. ист. естествозн. и техн.* М.: Изд-во АН СССР, 1947. Т.19. С. 90–118.
4. *Булатов Н.К., Лундин А.Б.* Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984.-336 с.
5. *Эткин В. А.* Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии) – СПб, Наука, 2008. 409 с.
6. *Эткин В. А.* О единственности движущих сил необратимых процессов. // *Журн. физ. хим.*, 1989. - Т. 63.- № 6.- С. 1660-1662.
7. *Эткин В. А.* Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов. // *Журн. физ. хим.*, 1992.-Т.65.-№3.-С.642-651.
8. *Эткин В. А.* О форме законов многокомпонентной диффузии // *Журн. физ. хим.*-1994.-Т.68.-№12.-С.2117-2121.
9. *Эткин В. А.* К термодинамической теории нелинейных необратимых процессов // *Журн. физ. химии.* 1985. Т.59, №3. С. 560.