

В физике известно множество таких перекрестных потоков. В виде примера можно указать термодиффузию и обратный ей эффект возникновения температурного градиента при механическом перемешивании газов с одинаковой температурой. Другие примеры будут даны ниже.

Соотношение симметрии позволяет установить общую связь между такими перекрестными процессами. Использование соотношения симметрии позволило описать множество связанных эффектов. Согласно теории с опытными данными следует считать убедительным доказательством гипотезы Онзагера.

§ 41. Следствия из соотношений Онзагера

Заметим прежде всего, что принцип Онзагера может быть получен из гипотезы Онзагера на основе общей теории флуктуаций. Ввиду важности этого принципа мы приведем и этот более общий вывод.

Согласно принципу микроскопической обратимости, флуктуации в замкнутой системе обратимы во времени, так что для коррелятивной функции можно написать

$$\langle x_l(t) x_k(t + \tau) \rangle = \langle x_l(t) x_k(t - \tau) \rangle.$$

С другой стороны, изменяя начало отсчета времени в правой части, можно написать

$$\langle x_l(t) x_k(t + \tau) \rangle = \langle x_l(t + \tau) x_k(t) \rangle.$$

Здесь символ $\langle \rangle$ означает усреднение по ансамблю. Усредняя еще раз по времени τ , имеем

$$\overline{\langle x_l(t) x_k(t + \tau) \rangle}^\tau = \overline{\langle x_l(t + \tau) x_k(t) \rangle}^\tau.$$

Поскольку оба усреднения независимы и равноправны, вычитая из этого равенства $\langle x_l(t) \overline{x_k(t)} \rangle$, имеем

$$\langle x_l(t), \overline{x_k(t + \tau)} - \overline{x_k(t)} \rangle = \langle x_k(t), \overline{x_l(t + \tau)} - \overline{x_l(t)} \rangle.$$

Разделив на τ и переходя к пределу $\tau \rightarrow 0$, имеем

$$\langle x_l(t) \dot{\overline{x_k(t)}} \rangle = \langle x_k(t) \dot{\overline{x_l(t)}} \rangle.$$

На основании гипотезы Онзагера для флуктуации, так же как и для макроскопических процессов, имеет место соотношение (40,5). Его подстановка в последнее равенство дает

$$\langle x_l, L_{ki} X_i \rangle = \langle x_k, L_{li} X_i \rangle.$$

Но согласно (40,13) имеем $\langle x_l X_i \rangle = \delta_{li}$, $\langle x_k X_i \rangle = \delta_{ki}$, так что предыдущее равенство сводится к

$$L_{ki} \delta_{li} = L_{li} \delta_{ki},$$

откуда

$$L_{kl} = L_{lk}.$$

В этом выводе доказательства принципа симметрии кинетических коэффициентов использованы только принцип микроскопической обратимости и гипотеза Онзагера [формулы (40,5) и (40,13)]. Однако смысл коэффициентов при этом остается не раскрытым. При выводе принципа Онзагера мы фактически предполагали, что система не находится в магнитном поле и не вращается. Действительно, если система находится в магнитном поле, то при изменении знака времени $\tau \rightarrow -\tau$ имеет место равенство

$$\mathbf{H} \rightarrow -\mathbf{H}.$$

Для выполнения принципа микроскопической обратимости сила Лоренца не должна изменять свой знак. Поэтому при обращении времени в магнитном поле имеет место равенство

$$\dot{x}(\tau) \rightarrow \dot{x}(-\tau).$$

Точно то же самое относится к угловой скорости вращающегося тела. Повторяя предыдущие выкладки, можно без труда получить, что принцип Онзагера гласит

$$L_{lk}(\mathbf{H}) = L_{kl}(-\mathbf{H}).$$

Последнее равенство имеет место всегда, если два параметра, x_k и x_l , таковы, что при обращении знака времени один из них изменяет свой знак, а другой не изменяет.

Теперь мы разберем некоторые следствия, вытекающие из симметрии кинетических коэффициентов. Анализ этих следствий составляет основное содержание термодинамики необратимых процессов. Мы покажем, что из соотношений Онзагера можно получить как выводы совершенно общего характера, так и результаты более практического свойства. Последние заключаются главным образом в установлении связей между различными неравновесными процессами.

Мы начнем с некоторых общих следствий. К ним прежде всего следует отнести так называемый принцип минимального возникновения энтропии.

Рассмотрим стационарные неравновесные процессы в некоторой замкнутой системе. При стационарных процессах все функции состояния системы не зависят от времени явно. Оказывается, что при стационарных процессах производство энтропии имеет минимальное значение. Чтобы не усложнять формул при доказательстве этого утверждения, мы ограничимся случаем двух перекрестных процессов. Производство энтропии в теле

можно записать в виде

$$\begin{aligned}
 P &= \int \dot{S} dV = \int I_k X_k dV = \int \sum L_{ik} X_i X_k dV = \\
 &= \int \{L_{11} X_1^2 + L_{12} X_1 X_2 + L_{21} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2\} dV = \\
 &= \int \{L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2\} dV. \quad (41,1)
 \end{aligned}$$

Варьируемыми величинами являются силы $X_1 = \nabla \frac{1}{T}$ и $X_2 = \nabla \frac{\mu}{T}$, обращающиеся в нуль в состоянии равновесия.

$$P = \int \left\{ L_{11} \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 - 2L_{12} \left(\nabla \frac{1}{T} \right) \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) + L_{22} \left(\nabla \frac{\mu}{T} \right)^2 \right\} dV.$$

Условие минимума производства энтропии гласит:

$$\delta P = \delta \int \dot{S} dV = 0. \quad (41,2)$$

Вычисление вариации дает

$$\begin{aligned}
 \left[L_{11} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) - L_{12} \Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) \right] \delta \left(\frac{1}{T} \right) &= 0, \\
 \left[L_{12} \Delta \frac{1}{T} - L_{22} \Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) \right] \delta \left(\frac{\mu}{T} \right) &= 0
 \end{aligned}$$

или

$$\operatorname{div} \left\{ L_{11} \operatorname{grad} \frac{1}{T} - L_{12} \operatorname{grad} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right\} = 0, \quad (41,3)$$

$$\operatorname{div} \left\{ L_{12} \operatorname{grad} \frac{1}{T} - L_{22} \operatorname{grad} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right\} = 0. \quad (41,4)$$

Формулы (41,3) и (41,4) выражают условия стационарности.

Таким образом, в стационарном состоянии производство энтропии имеет минимальное значение.

Подчеркнем, что знаки в условиях симметрии существенны. Поэтому приведенное доказательство не имеет места в магнитном поле.

Из других общих следствий теории Онзагера укажем на доказательство существования диссипативной функции для механических систем, совершающих медленное движение. К уравнению движения следует добавить слагаемые силы X_k , которые при малых скоростях можно разложить в ряд и ограничиться первым членом разложения

$$X_k = \beta_{ik} \dot{q}_i. \quad (41,5)$$

Согласно (40,2) тензор β_{ik} является симметричным:

$$\beta_{ik} = \beta_{ki}.$$

Нулевой член в разложении отсутствует, поскольку в состоянии покоя на систему не действуют диссипативные силы.

Таким образом, обобщенное уравнение движения имеет вид

$$\dot{p}_k = - \frac{\partial U}{\partial q_k} - \beta_{kl} \dot{q}_l.$$

В силу симметрии β_{lk} последнее равенство можно представить в виде

$$\dot{p}_k = - \frac{\partial U}{\partial q_k} - \frac{\partial f}{\partial \dot{q}_k}, \quad (41,6)$$

где обозначено

$$f = \frac{1}{2} \beta_{lk} \dot{q}_l \dot{q}_k. \quad (41,7)$$

Квадратичная форма f представляет диссипативную функцию. Обычно в механике существование диссипативной функции не доказывается. Между тем если бы на систему действовало несколько сил трения, без принципа симметрии невозможно было бы ввести диссипативную функцию. Точно так же не существует какого-либо аналога диссипативной функции при движении в магнитном поле: хотя в этом случае сила также пропорциональна скорости, тензор β_{kl} является антисимметричным.

§ 42. Неравновесные процессы в однокомпонентной системе

Мы подробно разберем теорию неравновесных процессов в однокомпонентной системе, чтобы пояснить метод нахождения термодинамических сил и потоков и использования соотношений Онзагера. Характер полученных результатов позволит яснее понять достоинства и недостатки термодинамики необратимых процессов. Рассмотрим однокомпонентную замкнутую систему, состоящую из двух подсистем с разными (хотя и близкими) температурами T_1 и T_2 , давлениями p_1 и p_2 , внутренними энергиями E_1 и E_2 и числами частиц N_1 и N_2 в единице объема. Допустим, что обмен энергиями и частицами между подсистемами происходит без появления гидродинамических потоков. Для этого, например, обмен должен осуществляться через пористую перегородку. Пусть δE_i и δN_i — изменения энергии и числа частиц одной из подсистем ($i = 1, 2$). Тогда изменение энтропии

$$\begin{aligned} \delta S_i = & \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N_i} \delta E_i + \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{E_i} \delta N_i + \\ & + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E_i^2} \right)_{N_i} (\delta E_i)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial E_i \partial N_i} \delta E_i \delta N_i + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N_i^2} \right)_{E_i} (\delta N_i)^2 \right] + \dots \end{aligned}$$