

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  $\beta_{lk}$  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  $\beta_{kl}$  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  $\delta E_i$  и  $\delta N_i$  — изменения энергии и числа частиц одной из подсистем ( $i = 1, 2$ ). Тогда изменение энтропии

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

Полное изменение энтропии замкнутой системы равно

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta S_1 + \delta S_2 = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right) (\delta E)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \right) (\delta N)^2 + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial N} \right) \delta N \delta E = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right) (\delta E)^2 - \frac{\partial}{\partial N} \left( \frac{\mu}{T} \right) (\delta N)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial N} \delta N \delta E \right]. \end{aligned}$$

Линейные члены выпали благодаря законам сохранения энергии и числа частиц, а также условиям равновесия в нулевом приближении по  $\Delta T$  и  $\Delta \mu$ .

Возникновение энтропии согласно (41,1) равно

$$\begin{aligned} \delta \dot{S} &= \delta \dot{E} \left[ \frac{\partial}{\partial N} \left( \frac{1}{T} \right) \delta N + \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right) \delta E \right] - \delta \dot{N} \left[ \frac{\partial}{\partial N} \left( \frac{\mu}{T} \right) \delta N + \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{\mu}{T} \right) \delta E \right] = \\ &= \delta \dot{E} \delta \left( \frac{1}{T} \right) - \delta \dot{N} \delta \left( \frac{\mu}{T} \right). \end{aligned}$$

С другой стороны, в силу (40,3') можно написать

$$\delta S = I_E X_E + I_N X_N,$$

где  $I_E$  и  $I_N$  — потоки энергии и частиц, а  $X_E$  и  $X_N$  — соответствующие термодинамические силы. Поэтому находим

$$I_E = \delta \dot{E}, \quad X_E = \delta \left( \frac{1}{T} \right) = - \frac{\delta T}{T^2}, \quad (42,1)$$

$$I_N = \delta \dot{N}, \quad X_N = - \delta \left( \frac{\mu}{T} \right) = - \frac{v \delta p}{T} + \frac{h \delta T}{T^2}, \quad (42,2)$$

где  $v$  и  $h$  — объем и энтальпия, отнесенные на одну частицу. Согласно (40,4) и учитывая симметрию кинетических коэффициентов, можно представить поток в виде

$$I_E = L_{11} X_E + L_{12} X_N, \quad I_N = L_{12} X_E + L_{22} X_N.$$

Подставляя значение сил, находим

$$I_E = \frac{L_{12} h - L_{11}}{T^2} \delta T - \frac{L_{12} v}{T} \delta p, \quad (42,3)$$

$$I_N = \frac{L_{22} h - L_{12}}{T^2} \delta T - \frac{L_{22} v}{T} \delta p. \quad (42,4)$$

Здесь  $\delta T$  и  $\delta p$  означают изменения энергии и давления при переходе от одной подсистемы к другой:

$$\delta T = T_1 - T_2; \quad \delta p = p_1 - p_2.$$

Очевидно, что все рассмотрение имеет смысл только для малых значений  $\delta T$  и  $\delta p$ . Перенос энергии и частиц приводит к появлению перекрестных эффектов, характеризуемых кинетическим коэффициентом  $L_{12}$ . Важным случаем процесса является процесс переноса энергии без переноса частиц.

При этом формула (42,4) показывает, что в стационарном состоянии между подсистемами устанавливаются разности давлений и температур, связанные между собой соотношением

$$\delta p = \frac{h - L_{12}/L_{22}}{vT} \delta T. \quad (42,5)$$

Формула (42,5) определяет так называемое термомолекулярное давление. В другом важном частном случае, когда разность температур  $\delta T = 0$ , формула (42,3) показывает, что между подсистемами течет поток энергии

$$I_E = - \frac{L_{12}v}{T} \delta p = \frac{L_{12}}{L_{22}} I_N = E^* I_N. \quad (42,6)$$

Этот эффект, именуемый термомеханическим, показывает, что вместе с частицами переносится и некоторая энергия  $E^*$ .

С помощью (42,6) можно написать

$$\delta p = \frac{h - E^*}{vT} \delta T. \quad (42,7)$$

Формулы (42,5)—(42,7) по своему характеру идентичны термодинамическим соотношениям. Они устанавливают весьма общие и часто не очевидные связи между процессами и характеризующими измеряемыми величинами — в данном случае  $\delta p$ ,  $\delta T$  и  $E^*$ . Однако значения этих величин должны определяться из опыта или вычисляться по формулам кинетической теории. В частности, значение  $E^*$  может быть без труда вычислено для идеального газа. Легко сообразить, что для идеального газа  $E^* = h$ , так что в этом случае  $\delta p = 0$  при  $\delta T \neq 0$ .

Для систем, у которых значение  $E^*$  рассчитать невозможно, оно должно быть определено экспериментально. Опыт полностью подтверждает соотношение (42,5). Заметим еще, что проведенное нами определение сил и потоков является неоднозначным.

Ясно, что выражение  $I_N$  может быть разложено на  $X_i$  не только так, как это было сделано в формулах (42,3)—(42,5), но и другими способами. Можно без труда показать<sup>1)</sup>, что это не повлияет на конечные формулы, в частности, на (42,7).

### § 43. Неравновесные процессы в многокомпонентных системах (диффузия и термодиффузия)

В качестве второго примера рассмотрим явление термодиффузии. В отличие от предыдущего примера, мы должны теперь рассматривать многокомпонентную систему, свойства которой зависят от пространственных координат. Мы ограничимся слу-

<sup>1)</sup> См. С. Де Гроот, «Термодинамика необратимых процессов», М., 1956. В своем изложении термодинамики необратимых процессов мы следуем этой монографии.