

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 δp , δT 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 показать¹⁾, 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-

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

чаем химически не реагирующих компонент и для простоты формул будем считать смесь двухкомпонентной и изотропной. Если в системе имеются градиенты температур и концентраций, в ней возникают потоки тепла, диффузии и перекрестный поток — термодиффузия.

Мы рассмотрели в § 25 термодиффузию в случае смеси идеальных газов. Сравнение результатов расчетов с помощью кинетической теории газов и теории необратимых процессов является поучительным.

Воспользуемся определением сил и потоков по формулам (40,14) и (40,15).

Подчеркнем, что, в отличие от первого примера, в системе с непрерывно изменяющимися в пространстве свойствами движение частиц всегда сопровождается появлением потока массы. Полный поток массы должен быть равен нулю в стационарном состоянии системы.

Пусть I_1 и I_2 — потоки обеих компонент

$$I_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{1E}X_E,$$

$$I_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{2E}X_E,$$

где силы X_1 , X_2 и X_E даются формулами, тождественными с (42,1) — (42,2) для каждой компоненты:

$$X_i = \text{grad } \frac{\mu_i}{T}, \quad X_E = \text{grad } \frac{1}{T}.$$

Равенство

$$I_1 + I_2 = 0$$

при произвольных значениях сил дает

$$L_{11} = -L_{21}; \quad L_{12} = -L_{22}; \quad L_{1E} = -L_{2E}.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} I_1 = -I_2 &= -L_{12} \text{grad } \left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \right) + L_{1E} \text{grad } \frac{1}{T} = \\ &= -L_{12} \frac{\text{grad } (\mu_1 - \mu_2)}{T} + \{L_{1E} - L_{12}(\mu_1 - \mu_2)\} \text{grad } \frac{1}{T}. \end{aligned}$$

Из основного термодинамического равенства имеем

$$\begin{aligned} \text{grad } (\mu_1 - \mu_2) &= \\ &= \frac{\partial (\mu_1 - \mu_2)}{\partial T} \text{grad } T + \frac{\partial (\mu_1 - \mu_2)}{\partial p} \text{grad } p + \frac{\partial (\mu_1 - \mu_2)}{\partial c_1} \text{grad } c_1. \end{aligned}$$

При наличии механического равновесия $\text{grad } p = 0$.

Воспользовавшись соотношением Гиббса — Дюгема

$$c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 = 0,$$

находим окончательно

$$\begin{aligned} \text{grad}(\mu_1 - \mu_2) &= -(s_1 - s_2) \text{grad} T + \frac{1}{c_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right) \text{grad} c_1 = \\ &= (s_1 - s_2) T^2 \text{grad} \frac{1}{T} + \frac{1}{1 - c_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right) \text{grad} c_1. \end{aligned}$$

При этом для потока находим

$$I_1 = - \frac{L_{12}}{T(1 - c_1)} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right) \text{grad} c_1 - \frac{L_{1E} - L_{12}(h_1 - h_2)}{T^2} \text{grad} T. \quad (43,1)$$

Если ввести коэффициент диффузии

$$D_{12} = L_{12} \frac{1}{(1 - c_1) T} \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \quad (43,2)$$

и коэффициент термодиффузии

$$D_T = \frac{L_{1E} - L_{12}(h_1 - h_2)}{T^2(1 - c_1)c_1}, \quad (43,3)$$

то (43,1) дает

$$I_1 = -D_{12} \text{grad} c_1 - D_T c_1 (1 - c_1) \text{grad} T. \quad (43,4)$$

Знак коэффициентов диффузии и термодиффузии определен требованием, чтобы возникновение энтропии ($\delta \dot{S}$) было положительным. Полученные соотношения могут применяться к любым бинарным смесям и изотропной (жидкой или газовой) фазе, при любых значениях концентрации, но при малых значениях градиентов температуры и концентрации. Точно так же можно найти выражения для потока при наличии внешних сил (например, при миграции ионов в электрическом поле или при существовании химических реакций между компонентами). Обобщение на случай многокомпонентных систем не представляет никакого труда.

Мы предпологали в ходе вывода, что термомеханический эффект в системе с непрерывно изменяющимися параметрами отсутствует (т. е. $\text{grad} p = 0$). Постоянство давления имеет место всегда, когда отсутствует средний поток вещества ($I_1 + I_2 = 0$) и система описывается макроскопическими законами.

Сравнивая полученный результат с выводами § 25, мы ясно видим, что их взаимоотношение, такое же как и между результатами термодинамического и статистического описания. Из кинетической теории газов был найден молекулярный смысл всех величин, но для простейшего случая идеального газа малой концентрации ($c_1 \ll 1$). В термодинамике необратимых процессов получают весьма общие соотношения, но содержащие постоянные, смысл и значения которых остаются не известными и которые должны определяться из опытных данных.

Последним и, может быть, наименее тривиальным примером применения термодинамики необратимых процессов может служить теория термоэлектрических явлений. Рассмотрим явления, возникающие в термопаре из двух различных металлических проводников, спаи которых поддерживаются при разных температурах T_1 и T_2 . В цепь подана э. д. с., так что в системе имеется поток тепла и электрический ток. Мы будем считать, что процессы имеют стационарный характер. Мы можем написать для потоков общие выражения

$$I_e = L_{11}\delta\left(\frac{\mu}{T}\right) + L_{12}\delta\left(\frac{1}{T}\right), \quad (43,5)$$

$$I_E = L_{21}\delta\left(\frac{1}{T}\right) + L_{22}\delta\left(\frac{\mu}{T}\right). \quad (43,6)$$

В электрическом поле [см. § 59 ч. III]

$$\mu = \mu_0 + e\varphi,$$

где φ — потенциал поля.

Поэтому (43,5) — (43,6) удобно представить в виде

$$I_e = -L'_{11}\frac{\delta\varphi}{T} - L'_{12}\frac{\delta T}{T^2}, \quad (43,7)$$

$$I_E = -L'_{21}\frac{\delta\varphi}{T} - L'_{22}\frac{\delta T}{T^2}, \quad (43,8)$$

где $\delta\varphi$ — э. д. с. и $\delta T = T_1 - T_2$.

Соотношение Онзагера гласит:

$$L'_{12} = L'_{21}.$$

Коэффициенты в уравнениях (43,7) и (43,8) могут быть выражены через электропроводность σ и теплопроводность λ . Именно, полагая $\Delta T = 0$, находим

$$I_e = -\frac{L'_{11}}{T}\delta\varphi = \sigma\delta\varphi, \quad (43,9)$$

так что $\sigma = -\frac{L'_{11}}{T}$. Полагая $I_e = 0$, $\Delta T \neq 0$, имеем

$$0 = \sigma\delta\varphi - L'_{12}\frac{\delta T}{T^2}, \quad (43,10)$$

$$I_E = -L'_{12}\frac{\delta\varphi}{T} - L'_{22}\frac{\delta T}{T^2} = \lambda\delta T, \quad (43,11)$$

откуда

$$\lambda = \frac{\{(L'_{12})^2 - L'_{11}L'_{22}\}}{L'_{11}T^2}.$$

Рассмотрим частные случаи формул (43,10) и (43,11). Пусть спай нагревается в разомкнутой цепи ($I_i = 0$). Тогда в цепи возникает термо-э. д. с.

$$\delta\varphi = - \frac{L'_{12}}{L'_{11}T} \delta T. \quad (43,12)$$

Появление разности потенциалов в разомкнутой цепи носит название эффекта Зеебека. При прохождении тока между разными проводниками в изотермических условиях ($\delta T = 0$) происходит перенос энергии и выделяется некоторое количество тепла, именуемого теплом Пельтье. Полагая в (43,10) и (43,11) $\delta T = 0$, находим

$$I_E = \frac{L'_{21}}{L'_{11}} I_e = \Pi_{12} J_e, \quad (43,13)$$

где Π_{12} — тепло, выделяемое при прохождении тока $I_e = 1$.

Сравнивая (43,12) и (43,13) и пользуясь соотношением взаимности Онзагера, находим

$$\frac{\delta\varphi}{\delta T} = - \frac{\Pi_{12}}{T}. \quad (43,14)$$

Последняя формула носит название второго соотношения Томсона. Она содержит только непосредственно измеряемые величины и хорошо согласуется с опытом. Следует заметить, что для ее вывода непосредственно требуется использование соотношения взаимности. В цитируемой книге де-Гроота очень ясно показано, каким образом неявное использование этого соотношения позволило Томсону получить формулу (43,14) из термодинамических соображений, явно неприменимых к рассматриваемым явлениям.

В заключение заметим, что существенная положительность теплопроводности требует выполнения неравенства $L'_{11}L'_{22} - (L'_{12})^2$. В книге де-Гроота приведено доказательство этого неравенства.

§ 44. Флуктуационно-диссипативная теорема

В § 29 ч. IV мы обсудили уже флуктуационно-диссипативную теорему. При этом было указано, что область применимости флуктуационно-диссипативной теоремы гораздо шире, чем это следует из приведенного там доказательства. Квантовомеханический вывод флуктуационной теоремы, к изложению которого мы можем перейти, показывает, что флуктуационно-диссипативная теорема применима при таких частотах и температурах, когда квантовые эффекты имеют основное значение.