

Эткин В.А.

## Соотношения взаимности процессов энергопревращения

### Аннотация

Предлагается термодинамическое (не основанное на гипотезах, постулатах и соображениях статистико-механического характера) обоснование соотношений взаимности между движущими силами и обобщенными скоростями векторных процессов преобразования энергии. Получены более общие, чем условия симметрии Онзагера-Казимира, дифференциальные соотношения, применимых не только к процессам релаксации, но и к системам, совершающим полезную работу. Дифференциальные соотношения справедливы вне зависимости от того, линейны или нет связи между указанными параметрами, что существенно расширяет сферу их применимости. Практическая значимость полученных соотношений состоит в упрощении кинетических законов взаимосвязанных процессов переноса и преобразования энергии, их обобщении на нелинейные и нестационарные процессы, существенное уменьшение числа содержащихся в них эмпирических коэффициентов и представление многочисленных эффектов «наложения» разнородных процессов через термодинамические параметры. Приводятся примеры, подтверждающие их справедливость.

### Оглавление

1. Введение.
2. Существующая квазитермодинамическая теория релаксационных процессов
3. Обобщение неравновесной термодинамики на системы, совершающие работу
4. Доказательство дифференциальных соотношений взаимности
5. Антисимметрия соотношений взаимности в процессах взаимопревращения
6. Проверка антисимметричных соотношений взаимности

7. Применимость дифференциальных соотношений взаимности к нелинейным химическим реакциям
  8. Дальнейшее сокращение числа феноменологических коэффициентов
  9. Выводы
- Литература

## 1. Введение

Логика развития термодинамики и возросший интерес техники XX столетия к явлениям в пограничных областях наук потребовали введения времени в уравнения термодинамики и привели к созданию на этой основе весьма общего макрофизического метода исследования кинетики разнообразных процессов переноса в их неразрывной связи с тепловой формой движения (Л. Онзагер, 1931; И. Пригожин, 1947, 1955; Г. Казимир, 1945; К. Денбиг, 1951; Де Гроот С., 1952, 1962; Ж. Майкснер, 1954; И. Дьярмати, 1960, 1970; Р. Хаазе, 1962 и др.) [1...10]. Это направление в теплофизике, получившее название термодинамики необратимых процессов (ТНП), обогатило теоретическую мысль XX столетия рядом новых принципов общезначимого значения (взаимности, минимального производства энтропии и т.п.). Оно способствовало существенному сближению термодинамики и теории тепломассообмена с гидродинамикой, электродинамикой и механикой сплошных сред. Ее успехи в познании глубинных взаимосвязей разнородных процессов и объяснении явлений, казавшихся странными с позиций классической термодинамики, выдвинули ТНП в число магистральных направлений развития современного естествознания. Этот вклад был оценен присуждением в этой области двух нобелевских премий (Л. Онзагер, 1968, И. Пригожин, 1977).

Однако эта теория основывалась на гипотезе локального равновесия и принципе минимума производства энтропии в стационарных процессах, и потому не достигала полноты и строгости, свойственных классическому термодинамическому методу. Кроме того, она ограничивалась изучением чисто диссипативных (релаксационных) явлений и не рассматривала процессы полезного преобразования энергии, являвшиеся главным объектом ее приложения. Последнее было обусловлено тем, что основные величины, которыми оперирует эта теория - термодинамические силы  $X_i$  и потоки  $J_i$  определялись в ней как производные от энтропии  $S$ , не принимая во внимание обратимую

составляющую реальных процессов, которая, как известно, на нее не влияет. В результате этого вне компетенции ТНП оказалась обширнейшая область реальных процессов с относительным КПД выше нуля. Между тем эта область интересует не только энергетику, для которой такие процессы являются основными. Она касается всевозможных технических устройств, эффективность которых определяется в конечном счете именно соотношением скоростей полезных и диссипативных превращений энергии. В не меньшей степени затрагивает проблема этих превращений и биологические системы, для которых работа является одним из основных проявлений их жизнедеятельности, а также экологические системы, где работа против равновесия предопределяет восстановительную способность природной среды. Анализ процессов «самоорганизации» также был бы неполным без учета упорядочивающего влияния внутренней или внешней работы.

Таким образом, в настоящее время потребности целого ряда областей науки и техники диктуют необходимость обобщения ТНП на технические, биологические, экологические и т.п. системы, осуществляющие полезное преобразование энергии. В первую очередь это касается центрального звена этой теории – соотношений взаимности Онзагера [1], справедливость которых ограничена, как будет показано ниже, диссипативными процессами, линейными системами и состояниями в непосредственной близости к равновесию. Поэтому главной целью настоящей статьи является доказательство существования более общих дифференциальных соотношений взаимности, не только устраняющих эти недостатки, но и не требующих применения ряда гипотез и постулатов, связанных с их статистико-механическим обоснованием.

## **2. Существующая квазитермодинамическая теория релаксационных процессов**

Понадобилось довольно много времени, прежде чем стало ясно, что «термодинамика, не знающая времени» (по образному выражению Брайана) является фактически термостатикой, и лишь уравнения Фурье, Навье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п. представляют собой прообраз будущей теории нестатических (протекающих с конечной скоростью) процессов (ТНП). Однако развитие этого направления потребовало введения в термодинамику изначально чуждых ей идей переноса.

Одна из них принадлежит Н. Умову (1873), который записал закон сохранения энергии упруго деформированных сред через

локальную плотность потока энергии сквозь неподвижные границы системы [11]. Другим крупным шагом стало применение Г. Яуманом (1911) понятия потока применительно к энтропии [12]. Это, заметим, было весьма непривычно в связи со статистико – механической трактовкой энтропии как меры вероятности состояния, в отношении которой идея переноса лишена всякого смысла. Несколько позже Де Донде (1922) связал источник энтропии  $\sigma_s$  со скоростью  $r$ -х химических реакций в единице объема системы  $w_r$  и сродством  $A_r$  этих реакций [13].

Однако наиболее решительный шаг в этом направлении был сделан только в 1931 г. Л. Онзагером. Свою теорию скорости физико-химических процессов (названную им «квазитермодинамикой») он построил на основе выражения для скорости возникновения энтропии, выделяя тем самым необратимую часть реальных явлений. Известно, что в состоянии равновесия энтропия адиабатически изолированной системы  $S$  максимальна. Если параметры неравновесного состояния  $x_1, x_2, \dots, x_n$  (температура  $T$ , давление  $p$ , концентрации  $k$ -х веществ  $c_k$  и т.д.) отличаются от своих равновесных значений  $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{n0}$  на величину  $\alpha_i = x_i - x_{i0}$ , естественно предположить, что разность энтропий текущего  $S$  и равновесного  $S_0$  состояний  $\Delta S = S - S_0$  является некоторой функцией  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ . В таком случае причину возникновения  $i$ -го скалярного процесса (скалярную термодинамическую силу  $X_i$ ) и обобщенную скорость этого процесса (названную Л. Онзагером потоком  $J_i$ ) можно было найти из выражения для скорости возникновения энтропии:

$$dS/dt = \sum_i (\partial S / \partial \alpha_i) d\alpha_i / dt = \sum_i X_i J_i, \tag{1}$$

где  $X_i = (\partial S / \partial \alpha_i)$ ;  $J_i = d\alpha_i / dt$ .

Таким образом, сила  $X_i$  приобрела у Л.Онзагера совершенно иной смысл, чем в механике И.Ньютона, и рассматривалась как некоторая мера отклонения системы от внутреннего равновесия. При этом Л. Онзагер постулировал, что при небольших отклонениях от термодинамического равновесия любой из потоков  $J_i$  линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил  $X_j$ [1]:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) . \tag{2}$$

Эти законы процессов релаксации Л. Онзагер назвал «феноменологическими», как и входящие в них коэффициенты  $L_{ij}$ . Недиagonальные слагаемые ( $i \neq j$ ) в выражении (2) были введены Онзагером для учета разнообразных эффектов «наложения»

(взаимосвязи) разнородных необратимых процессов, протекающих одновременно в одних и тех же областях пространства.

Наиболее важным в теории Л. Онзагера явилось доказательство им соотношений взаимности между "недиагональными" феноменологическими коэффициентами  $L_{ij}$  и  $L_{ji}$ :

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (3)$$

Эти условия симметрии называются соотношениями взаимности. Они уменьшают число подлежащих экспериментально определению коэффициентов  $L_{ij}$  от  $n$  (при чисто эмпирическом описании) до  $n(n+1)/2$  (где  $n$  – число независимых потоков) и приводят к установлению неизвестной ранее взаимосвязи между скоростями разнородных необратимых процессов. Впоследствии за работы в этой области Л. Онзагер был удостоен Нобелевской премии (1968 г.). В истории неравновесной термодинамики эти работы сыграли такую же роль, что и труды Р. Клаузиуса для становления классической термодинамики. Они соединили в одно целое разрозненные идеи и факты, представив их в доступной и понятной форме. После ее публикации началось интенсивное развитие теории необратимых процессов в макроскопической и статистической физике. Так, Г. Казимир (1945) распространил теорию Онзагера на векторные процессы, доказав при этом, что в случае одновременного действия сил  $\alpha$  и  $\beta$ -типа (четных и нечетных функций времени) соотношения взаимности (6) переходят в условия антисимметрии [2]:

$$L_{ij} = -L_{ji} \quad (4)$$

Эти знаменитые соотношения были получены Л. Онзагером на основании известного положения статистической механики об обратимости микропроцессов во времени в предположении, что система находится вблизи равновесия, где коэффициенты  $L_{ij}$  и  $L_{ji}$  постоянны, а разноименные потоки  $J_i$  и  $J_j$  линейно зависят от действующих сил  $X_i$  и  $X_j$  обращаются в нуль вместе с ними. Все три названных положения выходят за рамки термодинамики, так что Онзагер справедливо назвал свою теорию «квазитермодинамикой». Поэтому в феноменологической теории необратимых процессов соотношения взаимности Онзагера принимают обычно за дополнительный исходный постулат, называя его иногда (по предложению Д. Миллера) "четвертым началом термодинамики".

Несколько позднее (1956...62г.г.) И. Пригожин, (нобелевский лауреат 1977 г.), на основе принципа симметрии Кюри показал, что в случае одновременного протекания скалярных и векторных

процессов взаимодействовать (налагаться) могут только процессы одного и того же (или четного) тензорного ранга [3].

Особенно бурное развитие теории необратимых процессов началось после второй мировой войны. Интерес к этой области знаний был вызван не только ее общетеоретическим значением, но и наметившимися в 40-х и 50-х годах важными ее применениями, связанными с разделением изотопов методом термодиффузии, учетом добавочных членов в уравнениях гидродинамики применительно к задачам ракетной техники и физики плазмы, развитием мембранной технологии, биофизики и т.п.

Развитие феноменологической и статистической теории необратимых процессов способствовало сближению теории тепло-массообмена с гидродинамикой, электродинамикой и механикой сплошных сред. Особенно полезной оказалась она для изучения явлений на стыках этих дисциплин. Однако эти теории так и не устранили отмеченного выше размежевания термодинамики и теории теплообмена. Связано это с тем, что ТНП ограничивается изучением процессов рассеяния типа теплопроводности, электропроводности, диффузии, а также эффектов их «наложения», и не рассматривает процессы полезного преобразования энергии, являющиеся главным объектом приложения термодинамики. Поэтому и возникла необходимость создания «термокинетики» как единой теории скорости и производительности процессов переноса и преобразования энергии [14], которая в отличие от «псевдотермостатики» В.Томсона [15] и «квазитермодинамики» Л. Онзагера [1] не исключает из рассмотрения какую-либо (обратимую или необратимую) часть явления и охватывает всю область реальных процессов.

### 3. Обобщение неравновесной термодинамики на системы, совершающие работу

Известно, что в термодинамике полная энергия состоит из внутренней  $U$  и внешней  $E$ . Первая зависит от внутренних переменных  $\Theta_i$  (энтропии  $S$ , объема  $V$ , масс  $k$ -х веществ  $M_k$ , заряда  $Q$  и т.д., т.е.  $U = U(\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n)$ ). Вторая зависит от положения системы в целом относительно окружающей среды, т.е. от радиус-вектора  $\mathbf{r}$  центра этих величин, так что  $E = E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_m)$ . Это означает, что полная энергия системы  $\mathcal{E}$  как функция ее состояния имеет вид  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\Theta_i, \mathbf{r}_j)$ , и ее полный дифференциал может быть выражен следующим тождеством [14]:

$$d\mathcal{E} \equiv \sum_i \psi_i d\Theta_i - \sum_j \mathbf{F}_j \cdot d\mathbf{r}_j, \quad (i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m) \quad (5)$$

где  $\psi_i \equiv (\partial \mathcal{E} / \partial \Theta_i)$  – обобщенные потенциалы типа абсолютной температуры  $T$ , давления  $p$ , химического, электрического и т.п. потенциала;  $\mathbf{F}_i \equiv -(\partial \mathcal{E} / \partial \mathbf{r}_i)$  – обобщенные силы в их обычном (ньютоновском) понимании;  $n, m$  – число независимых скалярных и векторных координат, характеризующих состояние системы.

Основное тождество термokinетики (5) представляет собой результат совместного определения параметров  $\psi_i, \Theta_i$  и  $\mathbf{F}_i, \mathbf{r}_i$  и потому сохраняет силу не зависимо от того, что вызвано изменение координат  $\Theta_i$  и  $\mathbf{r}_i$  – внешним энергообменом или внутренними (в том числе релаксационными и антирелаксационными) процессами. Последние осуществляются за счет совершения работы против равновесия, что характерно для процессов поляризации и намагничивания, «восходящей диффузии», активного транспорта веществ в биосистемах, самоорганизации систем и т.п. Поэтому тождество (5) применимо к любым процессам (как обратимым, так и необратимым).

Элементарная работа  $dW^e$ , описываемая 2-й суммой (5), может быть внешней и внутренней (в зависимости от того, какие силы преодолеваются – внешние или внутренние); полезной или диссипативной (в зависимости от того, какая работа совершается – связанная с полезным преобразованием энергии или с ее рассеянием); дальнедействующие или близкодействующие (в зависимости от радиуса их действия); механическими, термическими, электрическими, химическими и т.д. (в зависимости от природы преодолеваемых сил). Знак неполного дифференциала  $d$  при выражении элементарной работы отражает то обстоятельство, что в реальных системах (с трением) работа зависит от пути и скорости процесса.

Поскольку частная производная  $\mathbf{F}_i \equiv -(\partial \mathcal{E} / \partial \mathbf{r}_i)$  находится в условиях постоянства  $\Theta_i$ , то ее можно представить в виде  $\mathbf{F}_i \equiv -\Theta_i^{-1} (\partial \mathcal{E} / \partial \mathbf{Z}_i) = -\Theta_i \mathbf{X}_i$ , где  $\mathbf{X}_i \equiv -(\partial \mathcal{E} / \partial \mathbf{Z}_i) = -\nabla \psi_i$  – термодинамические силы в их «энергетическом» представлении (через градиенты обобщенного потенциала  $\psi_i$ );  $\mathbf{Z}_i \equiv \Theta_i \Delta \mathbf{r}_i$  – дополнительные параметры неравновесного состояния, впервые введенные в рамках термokinетики [14]. Эти параметры, названные нами «моментами распределения» параметров  $\Theta_i$ , находятся по известным полям температуры, давления, химического, электрического, гравитационного и т.п. потенциала и характеризуют отклонение системы в целом от равновесия  $i$ -го рода (термического, механического, электрического и т.п.). Их основная особенность

состоит в том, что любой векторный поток  $\mathbf{J}_j$  может быть найден как производная их по времени  $\mathbf{J}_j \equiv d\mathbf{Z}_j/dt = \Theta_j \mathbf{v}_j$ .

Отказ от выделения необратимой части реальных процессов и нахождение потоков  $\mathbf{J}_j$  и сил  $\mathbf{X}_j$  на более общей основе, чем «производство энтропии», освобождает от необходимости составления громоздких уравнений баланса массы, заряда, импульса, энергии и энтропии исследуемых неравновесных систем, что составляет наиболее трудоемкую часть ТНП.

При этом работа  $dW_j^e$  любого  $j$ -го рода, описываемая членами 2-й суммы (5), может быть выражена как через обычные силы  $\mathbf{F}_j$  перемещения  $d\mathbf{x}_j$ , так и через термодинамические параметры неравновесности системы:

$$dW_j^e = \sum_j \mathbf{F}_j \cdot d\mathbf{x}_j = \sum_j \mathbf{X}_j \cdot d\mathbf{Z}_j \tag{6}$$

Выражение (5) может быть переписано в форме, содержащей полные производные по времени  $t$  от параметров системы:

$$d\mathcal{D}/dt \equiv \sum_j \dot{\nu}_j d\Theta_j/dt - \sum_j \mathbf{F}_j \cdot \mathbf{v}_j \tag{7}$$

Здесь  $\mathbf{v}_j \equiv d\mathbf{x}_j/dt$  – обобщенная скорость  $j$ -го процесса, позволяющая ввести общезначимое понятие векторного потока  $\mathbf{J}_j$  величины  $\Theta_j$  простым соотношением  $\mathbf{J}_j = \Theta_j \mathbf{v}_j$ .

В соответствии с этим и понятие термодинамической силы  $\mathbf{X}_j$  приобретает единый смысл удельной силы  $\mathbf{X}_j = \mathbf{F}_j/\Theta_j$ , а произведение  $\mathbf{X}_j \cdot \mathbf{J}_j$  – мощности  $j$ -го процесса  $N_j = dW_j^e/dt = \mathbf{F}_j \cdot \mathbf{v}_j = \mathbf{X}_j \cdot \mathbf{J}_j$ . Благодаря такому методу нахождения потоков  $\mathbf{J}_j$  и сил  $\mathbf{X}_j$  они приобретают единый смысл, единое аналитическое выражение и единый способ нахождения.

В отличие от выражения (1), где произведение  $\mathbf{X}_j \cdot \mathbf{J}_j$  сугубо положительно, в выражении (6) мощность  $N_j$  может быть как положительной, так и отрицательной, что соответствует совершению работы либо системой, либо над системой. Именно это позволяет распространить теорию реальных процессов на процессы полезного преобразования энергии, где потоки преобразуемой и преобразованной энергии всегда имеют противоположный знак [14].

Немаловажно и то, что в отличие от соотношения (1), где разбиение производства энтропии поток  $J_i$  и силу  $X_i$  допускает произвол, в тождестве (6) величины  $\mathbf{J}_j$  и  $\mathbf{X}_j$  определены однозначно и имеют вполне определенный смысл. Это делает оценку КПД разнообразных преобразователей энергии вполне однозначной, позволяя развить в дальнейшем теорию производительности энергоустановок.



#### 4. Доказательство дифференциальных соотношений взаимности

Для обоснования соотношений взаимности (3) Л. Онзагеру понадобились теория флуктуаций, принцип микроскопической обратимости и дополнительный постулат о линейном характере законов затухания флуктуаций. Все эти положения, как и принятые им ранее допущения, также выходили за рамки термодинамики и мало соответствовали характеру поставленной задачи. Теория флуктуаций, как известно, не может удовлетворительно объяснить возникновение устойчивых отклонений системы от состояния равновесия. Принцип микроскопической обратимости справедлив только для равновесных состояний и нарушается тем сильнее, чем дальше удалена система от равновесия (именно этим и обусловлена необратимость релаксационных процессов). Еще более слабым звеном явилось допущение о том, что микроскопические законы затухания флуктуаций подчиняются тем же линейным феноменологическим законам, что и макроскопические процессы переноса тепла, вещества, заряда и т.п. (2). Согласно экспериментам, реальные законы затухания флуктуаций носят скорее экспоненциальный характер, подобный химическим реакциям. Даже законы переноса Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и т.п., записанные в интегральной форме (через перепады температур  $T$ , давлений  $p$ , концентраций  $c_k$  и т.п.), становятся нелинейными, поскольку коэффициенты пропорциональности в них, будучи функциями состояния, оказываются зависимыми также и от полей температур, давлений, концентраций и т.п. Поэтому существующая линейная теория необратимых процессов, основанная на соотношениях (1-3), не достигает полноты и строгости, свойственных термодинамическому методу. В этой связи соотношения взаимности (3) вынуждены рассматриваться в ней как некий дополнительный постулат, иногда называемый (по предложению Д.Миллера), «четвертым началом термодинамики».

Это порождает естественное стремление дать указанным соотношениям более строгое, термодинамическое доказательство. Такая возможность появляется в термокинетике в связи с введением в нее дополнительных координат неравновесного состояния  $Z_j$ .

Действительно, из (5) на основании известной теоремы о независимости смешанной производной от порядка дифференцирования следует, что  $(\partial^2 \mathcal{E} / \partial r_i \partial r_j = \partial^2 \mathcal{E} / \partial r_j \partial r_i)$ . Поэтому после перехода к скалярной форме (чтобы избежать производных от вектора по вектору) мы имеем:

$$(\partial F_i / \partial r_j) = (\partial F_j / \partial r_i). \quad (8)$$

Эти дифференциальные соотношения термокинетики могут быть выражены через обобщенные скорости процессов, так как  $dr_j = v_j dt$  и  $dr_i = v_i dt$ . Поэтому вместо (7) можно написать:

$$(\partial F_i / \partial v_j) = (\partial F_j / \partial v_i). \quad (9)$$

Последнее выражение можно переписать в терминах термодинамических сил  $X_i$ ,  $X_j$  и потоков  $J_i$ ,  $J_j$ :

$$(\partial J_i / \partial X_j) = (\partial J_j / \partial X_i). \quad (10)$$

Эти соотношения были получены нами ранее более громоздким путем и названы «дифференциальными соотношениями взаимности» [16]. Впервые они были постулированы Риссельбергом (1962) и названы им «обобщенными соотношениями взаимности» [17]. Несложно показать, что условия симметрии Онзагера (2) непосредственно вытекают из этих соотношений в частном случае линейных процессов. Действительно, применяя (9) к законам (2), получаем:

$$(\partial J_i / \partial X_j) = L_{ji} = (\partial J_j / \partial X_i) = L_{ij}. \quad (11)$$

Таким образом, соотношения взаимности Онзагера (точнее, его условия симметрии матрицы феноменологических коэффициентов  $L_{ij}$ ) являются непосредственным следствием дифференциальных соотношений термодинамики и потому не нуждаются в их статистико-механическом обосновании. Однако полезность дифференциальных соотношений взаимности (10) отнюдь не исчерпывается возможностью заменить ими постулированные условия симметрии Онзагера. Становится очевидным, что обобщенные (дифференциальные) соотношения взаимности *не зависят от вида феноменологических законов*. Это придает последним статус условий однозначности, привлекаемым «извне» для замыкания системы ее уравнений (подобно уравнениям состояния в термодинамике). В таком случае ограниченность или ошибочность этих уравнений касается не основ теории, а лишь ее выводов, касающихся конкретной системы. Именно эта независимость соотношений взаимности (10) от гипотезы локального равновесия и принципа линейности позволяет распространить ТНП на нелинейные системы, совершающие полезную работу [14].

Конкретная форма таких уравнений устанавливается, естественно, опытным путем. Линейные феноменологические законы Онзагера (2) с постоянными коэффициентами  $L_{ij}$  представляют лишь их частный случай. Большинство же реальных процессов переноса (теплопроводности, электропроводности, диффузии, вязкого трения и т.п.),

описываемые законами Фурье, Ома, Фика, Ньютона и т.д., квазилинейны, поскольку феноменологические коэффициенты  $L_{ij}$  в них зависят от температуры и других параметров состояния.

В этом отношении принципиально важно, что соотношения (10) удовлетворяются и в том случае, когда в (2) постоянны только недиагональные коэффициенты  $L_{ij}(i \neq j)$ . Это существенно расширяет сферу справедливости условий симметрии Онзагера и объясняет, почему они оправдываются далеко за пределами справедливости тех допущений, которые были заложены в основание их статистико-механического обоснования [18]. Немаловажно и то, что при  $L_{ij} \neq \text{const}$  из (10) можно получить так называемые «дополнительные» соотношения взаимности между диагональными  $L_{ii}$  и перекрестными  $L_{ji}$  феноменологическими коэффициентами [7]:

$$(\partial L_{ii} / \partial \mathbf{X}_j) = (\partial L_{jj} / \partial \mathbf{X}_i), (i \neq j). \quad (12)$$

Более того, соотношения взаимности (9) оказываются справедливыми, как будет показано ниже, и в том случае, когда слагаемые правой части (2) имеют разный знак, что характерно для процессов преобразования энергии и приводит к соотношениям Казимира, а не к условиям симметрии Онзагера.

Наконец, соотношения взаимности (10) оказываются справедливыми и для существенно нелинейных систем с экспоненциальными кинетическими законами, а также для систем, для которых эти законы вообще не имеют матричной формы (2). Все это делает соотношения (9) надежным инструментом в руках исследователей, позволяя им не только уменьшить число подлежащих экспериментально определению коэффициентов  $L_{ij}$ , но и убедиться в корректности используемых уравнений переноса и физических моделей, положенных в их основание.

### 5. Антисимметрия соотношений взаимности в процессах взаимопревращения энергии

Рассмотрим произвольную энергетическую установку, в которой  $i$ -я форма энергии преобразуется в  $j$ -ю. Это означает, что подводимая к ней (преобразуемая) и отводимая от нее (преобразованная) мощность имеют различный знак ( $N_i = X_i \cdot J_i < 0; N_j = X_j \cdot J_j > 0$ ). В таком случае кинетические уравнения процессов релаксации (2), постулированные Л. Онзагером, уступают место феноменологическим законам преобразователей энергии вида [14]:

$$J_i = L_{ii} X_i - L_{ij} X_j \quad (13)$$

$$J_j = L_{ji} X_i - L_{jj} X_j \quad (14)$$

Такой характер законов преобразования энергии хорошо иллюстрируется на примере трансформатора, в котором поток первичного энергоносителя  $J_i$  (электрический ток на входе в его первичную обмотку) преобразуется вначале в магнитный поток в его сердечнике, а затем восстанавливает свою форму во вторичной обмотке с другим числом витков и другими параметрами. При этом, как известно, ток  $J_u$  убывает, когда сила  $X_j$  возрастает, и становится минимальным в так называемом «режиме холостого хода» (когда  $J_j = 0$ ). Напротив,  $J_u$  возрастает, когда  $X_j$  убывает (с приближением к «режиму короткого замыкания», где  $X_j = 0$ ). Подобным же образом поток носителя преобразованной энергии  $J_i$  (например, ток во вторичной обмотке трансформатора) возрастает с возрастанием напряжения на первичной обмотке  $X_i$  и с падением напряжения на вторичной обмотке  $X_j$ .

Если недиагональные коэффициенты пропорциональности  $L_{ij}$  и  $L_{ji}$  в этих уравнениях постоянны, применение к ним дифференциальных соотношений взаимности (10) приводит к условиям антисимметрии [2]:

$$(\partial J_i / \partial X_j) = -L_{ij} = (\partial J_j / \partial X_i) = L_{ji} \tag{15}$$

Это обстоятельство проливает новый свет на происхождение соотношений взаимности Казимира  $L_{ij} = -L_{ji}$ , опровергая представление о том, что эти соотношения обусловлены принадлежностью сил к различным категориям по отношению к инверсии знака времени.

Действительно, диссипативные силы не изменяют своего знака с обращением знака времени (т.е. относятся к так называемым «силам  $\alpha$ -типа»). Для них, как показано выше, справедливы условия симметрии Онзагера  $L_{ij} = L_{ji}$ . Если же часть этих сил имеют обратимый характер (т.е. относятся к силам  $\beta$ -типа), соотношения взаимности Онзагера уступают место условиям антисимметрии  $L_{ij} = -L_{ji}$ . В то же время предпринятое рассмотрение показывает, что область применимости соотношений Казимира в действительности не ограничена случаем сил различного ( $\alpha$  и  $\beta$ -типа). Действительно, пусть мы имеем дело с процессами превращения энергии чисто диссипативного характера. Таковы, в частности, теплопроводность, электропроводность, диффузия и вязкое трение, описываемое законами Фурье, Ома, Фика и Ньютона, и сводящиеся только к переносу энергии. В этом случае все члены кинетических уравнений (2), описывающие векторные процессы, имеют один и тот же знак  $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i > 0$ , давая свой вклад в диссипативную функцию  $TdS/dt$ . В этом случае соотношения взаимности (11), определяющие величину и

знак феноменологических коэффициентов  $L_{ij}$  в линейных кинетических уравнениях (2), дают неизменно положительный знак этих коэффициентов  $L_{ij} > 0$  в них, что приводит к соотношениям взаимности Онзагера  $L_{ij} = L_{ji}$ .

Таким образом, для линейных процессов переноса чисто диссипативного характера матрица феноменологических коэффициентов  $L_{ij}$  всегда симметрична. Однако если в процессах переноса происходит полезные (обратимые) превращения энергии, т.е. совершается работа против сил иной, чем диссипативные, природы, соотношения взаимности принимают иной характер. В этом случае наблюдаются, например, явления «восходящей диффузии» (переноса вещества в сторону возрастания его концентрации), и т.п. Эти процессы ведут к возрастанию градиентов или перепадов температуры, давления, концентраций, электрических потенциалов и т.д., т.е. к удалению системы от состояния внутреннего равновесия для некоторых из ее степеней свободы, несмотря на то, что система в целом имеет тенденцию к равновесию. Именно такова природа всех так называемых «эффетов наложения», с которыми имеет дело теория необратимых процессов. Как мы убедимся позже, эффеты такого рода носят антидиссипативный характер. Процессы полезного преобразования энергии из  $i$ -й формы в  $j$ -ю различных также создают этот эффет. Это существенно расширяет сферу применимости антисимметричных соотношений взаимности [14].

## 6. Проверка антисимметричных соотношений взаимности

Представляет интерес подтвердить это на обширном классе процессов, подчиняющихся уравнениям Максвелла [18]. Для этого рассмотрим процесс взаимопревращения электрической (индекс «е») и магнитной (индекс «м») энергии в токнесущей системе типа уже упомянутого трансформатора. Если пренебречь потерями в этом процессе, правая часть тождества (5) обратится в нуль. Представляя для удобства члены его 2-й суммы через параметры пространственной неоднородности  $X_e, Z_e$  и  $X_m, Z_m$  в их скалярной форме, с учетом знака работы найдем:

$$d\mathcal{A}_V = X_e dZ_e - X_m dZ_m = 0 \quad (16)$$

При этом дифференциальные соотношения взаимности (10) примут вид:

$$(\partial X_e / \partial Z_m) = - (\partial X_m / \partial Z_e) \quad (17)$$

Представим первичную обмотку трансформатора вместе с источником тока в виде замкнутого электрического контура длиной

$\ell_e$  и сечением  $f_e$ . Эта обмотка охватывает замкнутый магнитопровод длиной  $\ell_m$  и сечением  $f_m$ . Учтем теперь, что для замкнутых контуров электродвижущая и магнитодвижущая силы (ЭДС и МДС)  $X_e$  и  $X_m$  определяются циркуляцией соответственно векторов напряженности электрического и магнитного поля  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  по замкнутым электрическому и магнитному контурам  $X_e = \oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l}_e$  и  $X_m = \oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l}_m$ , где  $\mathbf{l}_e$  и  $\mathbf{l}_m$  – векторные элементы длины соответственно проводника и магнитопровода. При этом производные по времени от моментов распределения связанных зарядов и полюсов электрических и магнитных диполей  $Z_e$  и  $Z_m$  приобретают смысл соответственно потоков электрического и магнитного «сцепления»:  $dZ_e/dt = \int (d\mathbf{D}/dt) \cdot d\mathbf{f}_e$  и  $dZ_m/dt = \int (d\mathbf{B}/dt) \cdot d\mathbf{f}_m$ . Отсюда следует, что  $d^2Z_e/dtd\mathbf{f}_e = d\mathbf{D}/dt$ , и  $d^2Z_m/dtd\mathbf{f}_m$ .

Перейдем теперь на основании теоремы Стокса в выражении силы  $X_e = \oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l}_e$  от криволинейного интеграла по замкнутому электрическому контуру длиной  $\ell_e$  к интегралу  $\int \text{rot} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{f}_m$  по сечению магнитопровода  $f_m$ , и от  $X_m = \oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l}_m$  – к интегралу  $\int \text{rot} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{f}_e$  по поверхности  $f_e$ , натянутой на электрический контур. Тогда  $dX_e/d\mathbf{f}_m = \text{rot} \mathbf{E}$  и  $dX_m/d\mathbf{f}_e = \text{rot} \mathbf{H}$ . Представим теперь левую и правую части соотношений взаимности после сокращения в их числителе и знаменателе полных дифференциалов  $d\mathbf{f}_m$  и  $d\mathbf{f}_e$  в виде  $(\partial X_e/\partial Z_m) = (\partial \text{rot} \mathbf{E}/\partial \mathbf{B})dt$  и  $(\partial X_m/\partial Z_e) = (\partial \text{rot} \mathbf{H}/\partial \mathbf{D})dt$ . Подставляя эти выражения в соотношения взаимности (17), находим, что их левая и правая часть принимает вид:

$$\text{rot} \mathbf{E} = -d\mathbf{B}/dt, \tag{18}$$

$$\text{rot} \mathbf{H} = d\mathbf{D}/dt \tag{19}$$

Эти соотношения отличаются от общепринятой формы записи соответствующей пары уравнений Максвелла их представлением через полные производные от векторов электрической  $\mathbf{D}$  и магнитной  $\mathbf{B}$  индукции. Более привычную их форму найдем, учитывая, что  $d\mathbf{D}/dt = \mathbf{j}_e + (\partial \mathbf{D}/\partial t)$ , где  $\mathbf{j}_e = \mathbf{q}_e \mathbf{v} = (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{D}$  – плотность тока проводимости, а  $d\mathbf{B}/dt = (\partial \mathbf{B}/\partial t)$  ввиду отсутствия его аналога у магнетиков ( $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ ). Получение уравнений Максвелла как следствия антисимметричных соотношений взаимности подтверждает справедливость этих соотношений и для обширного класса процессов, подчиняющихся упомянутым уравнениям.

## 7. Применимость дифференциальных соотношений взаимности к нелинейным химическим реакциям

Чтобы убедиться в справедливости дифференциальных соотношений взаимности(9) к взаимосвязанным химическим реакциям, подчиняющихся законам химической кинетики Гульдберга и Ваге, обратимся к тому классу тройных унимолекулярных реакций, который был рассмотрен ранее (в линейном приближении) Л. Онсагером [1]. Эти реакции с веществами  $L, M, N$  могут быть описаны по схеме:



Эта схема воспроизводит действительный ход химического превращения (Р. Хаазе, 1967). Три эти реакции протекают со скоростями соответственно  $w_1, w_2$  и  $w_3$ , причем для каждой из них в соответствии с законами Гульдберга и Ваге справедливы экспоненциальные кинетические уравнения:

$$w_1 = \omega_1' [1 - \exp(-A_1/R_\mu T)]; \quad (21)$$

$$w_2 = \omega_2' [1 - \exp(-A_2/R_\mu T)]; \quad (22)$$

$$w_3 = \omega_3' [1 - \exp(-A_3/R_\mu T)], \quad (23)$$

где  $\omega_1', \omega_2', \omega_3'$  – скорости соответствующей прямой реакции;  $A_1, A_2, A_3$  – текущие значения их сродства;  $R_\mu$  – универсальная газовая постоянная.

При таком описании скорости реакций и их сродства являются линейно зависимыми, поскольку представляют линейную комбинацию друг друга. Согласно ТНП, в этом случае условия симметрии Онсагера не гарантируются [5]. Поэтому введем две новые линейно независимые скорости:

$$w_\alpha = w_1 + w_2; w_\beta = w_2 + w_3. \quad (24)$$

Этим скоростям соответствуют две независимые силы  $A_\alpha$  и  $A_\beta$ , что позволяет преобразовать уравнения (21-23) при условии инвариантности диссипативной функции  $Tds/dt_k$  виду, соответствующему их матричной форме:

$$w_\alpha = L_{11} [1 - \exp(-A_\alpha/R_\mu T)] + L_{12} [1 - \exp(-A_\beta/R_\mu T)], \quad (25)$$

$$w_\beta = L_{21} [1 - \exp(-A_\alpha/R_\mu T)] + L_{22} [1 - \exp(-A_\beta/R_\mu T)]. \quad (26)$$

Здесь

$$L_{11} = \omega_1' + \omega_2'; L_{12} = \omega_3' \exp(-A_\alpha/R_\mu T); L_{21} = \omega_3' \exp(-A_\beta/R_\mu T); L_{22} = \omega_1' + \omega_3'. \quad (27)$$

Таким образом, тройную химическую реакцию вдали от равновесия можно описать двумя нелинейными кинетическими уравнениями с линейно независимыми скоростями и силами. При этом коэффициенты  $\omega_1', \omega_2'$  и  $\omega_3'$ , являющиеся функциями

температуры, давления и концентраций исходных для соответствующей реакции веществ, не зависят от ее сродства. В самом деле, сродство  $A_r$  любой  $r$ -й реакции определяется соотношением скоростей прямой и обратной реакции и не зависит от каждой из них в отдельности. Следовательно, химические реакции описываются экспоненциальными кинетическими уравнениями с не зависящими от сил феноменологическими коэффициентами. В таком случае должны выполняться обобщенные соотношения взаимности (10), которые для нашего случая имеют вид:

$$\partial w_\alpha / \partial A_\beta = \partial w_\beta / \partial A_\alpha . \quad (28)$$

Чтобы убедиться в их справедливости, достаточно продифференцировать выражение для (25) по  $A_\beta$  с учетом независимости  $L_{11}$  и  $L_{12}$  от  $A_\beta$  и повторить аналогичную операцию с выражением (26) в отношении  $w_\beta$ . В результате получим:

$$\partial w_\alpha / \partial A_\beta = \partial w_\beta / \partial A_\alpha = (\omega_3' / R_\mu T) \exp(-A_3 / R_\mu T) . \quad (29)$$

Легко видеть, что с приближением к равновесию, когда  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  стремятся одновременно к нулю, соотношение (29) переходит в известные условия симметрии Онзагера для химических реакций, имеющие вид:

$$L_{12} = L_{21} = \omega_3' / R_\mu T . \quad (30)$$

Этот пример показывает, что обобщенные соотношения взаимности не являются следствием условий симметрии Онзагера, как это принято считать, а напротив, вытекают из дифференциальных соотношений взаимности вблизи состояния равновесия, когда оказывается справедливым линейное приближение. Это открывает дополнительные возможности термодинамического анализа процессов химической технологии и проблем эволюции биологических и экологических систем.

### 8. Дальнейшее сокращение числа феноменологических коэффициентов

Предположим, что в исследуемой системе имеется всего один поток  $J_\beta$ , например, диффузионный поток  $k$ -го вещества  $J_k$  или поток электрических зарядов  $J_e$ , каждый из которых возникает, как известно, под действием нескольких составляющих  $F_{j\beta}$  результирующей силы  $F_k$  или  $F_e$ . В таком случае частные производные  $(\partial F_i / \partial v_j) = 0$  и  $(\partial F_j / \partial v_i) = 0$ . Обращение в нуль дифференциальных соотношений взаимности означает, что обобщенная скорость какого-либо  $i$ -го независимого процесса  $v_i$  не может зависеть от «чужеродной» силы  $F_\beta$ , так что



феноменологические законы переноса принимают в этом случае более простой вид:

$$\mathbf{J}_i = L_i \mathbf{F}_i = L_i \sum_j \mathbf{F}_{ij} = L_i \sum_j \Theta_j \mathbf{X}_j, \quad (31)$$

где  $L_i$  – коэффициент, характеризующий проводимость системы;  $\mathbf{F}_i$  – результирующая движущая сила этого процесса, имеющая тот же смысл, что и в механике.

Такого рода уравнения переноса соответствуют законам Фурье, Ома, Фика, Дарси и Ньютона, в которых единственная движущая сила (градиент или перепад температур, электрического потенциала, концентраций, давления, скорости и т.п.) заменена результирующей всех действующих в системе сил  $\mathbf{X}_j$ .

Такая (диагональная) форма кинетических уравнений переноса не противоречит принципу линейности Онзагера, согласно которому скорость любого релаксационного процесса  $v_i$  (поток  $\mathbf{J}_i$ ) зависит от всех действующих в системе термодинамических сил  $\mathbf{X}_j$ . Она соответствует законам Фурье, Ома, Фика, Дарси и Ньютона, в которых единственная движущая сила (градиент или перепад температур, электрического потенциала, концентраций, давления, скорости и т.п.) заменена результирующей всех действующих в системе сил  $\mathbf{X}_j$ . Однако в таком случае дифференциальные соотношения взаимности в форме (7) или (8) уступают место аналогичным соотношениям, связывающим между собой поток  $\mathbf{J}_k$  или  $\mathbf{J}_e$  с компонентами  $\mathbf{F}_{ij}$  единственной (результирующей) силы  $\mathbf{F}_i = \sum_j \mathbf{F}_{ij} = \sum_j \Theta_j \mathbf{X}_j$ . Действительно, выражение (31) определяет поток  $\mathbf{J}_k$  как функцию термодинамических сил  $\mathbf{X}_j$ , позволяя рассматривать термодинамические параметры  $\Theta_j$  как частные производные  $(\partial \mathbf{J}_i / \partial \mathbf{X}_j)$ . При этом мы также приходим к дифференциальным соотношениям (10), что подтверждает справедливость феноменологических законов (31). Согласно этим законам, поток  $\mathbf{J}_i$  исчезает при обращении в нуль результирующей силы  $\mathbf{F}_i$ , т.е. с обращением в нуль суммы  $\sum_j \Theta_j \mathbf{X}_j$ . Это приводит к возникновению связей между компонентами  $\mathbf{F}_{ij} = \Theta_j \mathbf{X}_j$  результирующей силы  $\mathbf{F}_i$ , которые являются, однако, следствием наложения не потоков  $\mathbf{J}_i$  и  $\mathbf{J}_j$ , а сил  $\mathbf{X}_i$  и  $\mathbf{X}_j$  (что вполне согласуется с механикой и электродинамикой). Такие «эффекты наложения» особенно просто найти, если в системе действуют любые две термодинамические силы  $\mathbf{X}_i = -\nabla \psi_i$  и  $\mathbf{X}_j = -\nabla \psi_j$ . Тогда  $\Theta_i \mathbf{X}_i + \Theta_j \mathbf{X}_j = 0$ , и между силами  $\mathbf{X}_i$  и  $\mathbf{X}_j$  возникает соотношение, внешне напоминающее выражение так называемых «стационарных эффектов наложения»:

$$(\nabla \psi_j / \nabla \psi_i)_{\text{ст}} = -\Theta_i / \Theta_j, \quad (32)$$

Однако теперь в правой части (32) отсутствуют какие-либо кинетические коэффициенты типа  $L_{ij}$ , которые фигурировали в выражениях стационарных эффектов в ТНП [10]:

$$(\nabla\psi_j/\nabla\psi_i)_{ст} = -L_{ij}/L_{jj} \quad (33)$$

Таким образом, эффекты наложения сил в термокинетике выражаются исключительно через параметры состояния. Поэтому их правильнее было бы называть условиями «частичного равновесия  $i$ -го рода», подобным условиям теплового, механического и материального равновесия в классической термодинамике. Такие ситуации, когда в системе один за другим прекращаются все протекающие в ней процессы, свойственны всем поливариантным системам. Это проливает новый свет на происхождение многочисленных стационарных эффектов в ТНП, которые в настоящее время объясняются поддержанием «порядка» за счет внешнего принуждения и «производства энтропии» [19].

В качестве примера упрощения законов переноса рассмотрим уравнения многокомпонентной изобарно – изотермической диффузии, для которых Л. Онсагер в 1945 году предложил феноменологические законы вида [1]:

$$\mathbf{J}_i = -\sum_j L_{ij} \nabla \mu_j, \quad (i, j = 1, 2, \dots, K-1). \quad (34)$$

В отличие от (32), это уравнение предполагает, что поток  $\mathbf{J}_i$  любого из  $K-1$  независимых компонентов системы зависит не только от сопряженной с ним силы  $\mathbf{X}_i = -\nabla \mu_i$ , но и от всех действующих в системе термодинамических сил, в качестве которых в случае изобарно – изотермической диффузии им рассматривались отрицательные градиенты  $-\nabla \mu_j$  химического потенциала компонента  $\mu_j$ . Поскольку химический потенциал каждого  $j$ -го вещества является функцией температуры  $T$ , давления  $p$  и концентрации  $c_k$  всех независимых  $k$ -х веществ, его дифференциал  $d\mu_j$  при  $p, T = \text{const}$  выражается исключительно через концентрации, что может быть выражено следующим образом:

$$\mu_j = \sum_k (\partial \mu_j / \partial c_k) dc_k = \sum_k \mu_{jk} dc_k, \quad (35)$$

где  $\mu_{jk}$  – сокращенное обозначение производной  $\partial \mu_j / \partial c_k$ . Поэтому выражение (34) содержит удвоенную сумму коэффициентов пропорциональности при концентрациях  $c_k$ .

При существующих методах экспериментального определения полей концентраций примесей в металлах и сплавах это делает задачу о нахождении недиагональных коэффициентов многокомпонентной диффузии  $L_{ij}$  в них не просто чрезвычайно сложной, но и математически некорректной [20].

Между тем та же задача сравнительно просто решается при записи закона диффузии в форме (34), когда в число  $\mathbf{F}_{ij}$  входит ряд сил концентрационной диффузии  $\mathbf{X}_k = -\nabla c_k$ , а роль параметров  $\Theta_j$  выполняют производные  $\mu_{k,l} \equiv (\partial \mu_k / \partial c_j)$ . В таком случае законы многокомпонентной концентрационной диффузии принимают более простой вид:

$$\mathbf{J}_i = -\sum_l D_{kl} \mathbf{X}_l \cdot (i, k, l = 1, 2, \dots, K-1) \quad (36)$$

Здесь  $D_{kl} = L_{ij} \mu_{k,l}$  – обобщенные коэффициенты диффузии. Это выражение придает коэффициентам диффузии значительно более простой вид, допускающий непосредственную экспериментальную проверку современными средствами исследования диффузии в металлах. Одно из таких следствий – установление простого соотношения между коэффициентами диффузии  $D_{kl}$  и термодинамическими факторами диффузии  $\mu_{k,l}$ :

$$D_{kl} / \mu_{kl} = D_{ki} / \mu_{ki} \quad (37)$$

Такого рода взаимосвязь была установлена ранее путем ряда допущений Брауном и Киркалди [20].

Благодаря такому выражению эффектов наложения через термодинамические переменные открывается возможность по известным параметрам  $\Theta_i$  и  $\Theta_j$  предсказывать не только характер, но и величину этих эффектов наложения, или, напротив, по их величине находить ряд трудноизмеримых параметров состояния.

Однако наиболее важное значение полученных здесь соотношений помимо их общности состоит, прежде всего, в том, что они позволяют осуществить дальнейшее сокращение числа кинетических коэффициентов  $L_{ij}$ , подлежащих экспериментальному определению, от  $n(n+1)/2$  (в ТНП) до  $n$ . Особенно эффективно такое сокращение для процессов анизотропной теплопроводности и электропроводности в магнитном поле, где всю гамму магниторезистивных, термоэлектрических, термомагнитных и гальваномагнитных эффектов удалось описать четырьмя эмпирическими коэффициентами  $L_i$  против девяти в ТНП. Это достигается за счет установления дополнительных соотношений между указанными эффектами. Из пяти полученных при этом дополнительных соотношений наиболее значимыми является соотношение между эффектами Риги-Ледюка и Холла, известное ранее из электронной теории металлов, а также соотношение между эффектами Риги-Ледюка и Эттинсхаузена-Нернста, известное как закон Видемана-Франца. Тем самым эти соотношения *приобретают статус следствий термодинамики* [14]. Наряду с этим дифференциальные соотношения взаимности способны решать и

другие задачи. В частности, они позволяют рассчитывать по экспериментальным данным фундаментальные функции состояния системы типа ее энергии, находить ограничения, которым должны удовлетворять физические модели системы или процесса, исключать случаи «недоопределения» или «переопределения» системы (недостающего или избыточного числа переменных состояния) и т.п. Это делает дифференциальные соотношения взаимности весьма эффективным и надежным инструментом математического анализа объекта исследования.

## 8. Выводы.

1. В отличие от существующей ТНП, базирующейся на гипотезе локального равновесия, расширение классической термодинамики на нестатические процессы переноса целесообразно начать с обобщения ее основного уравнения на пространственно неоднородные среды с введением в него понятий времени, скорости  $v_i$  и движущей силы  $F_i$  реальных процессов.

2. Введение параметров пространственной неоднородности исследуемых систем  $Z_i$  и  $X_i$  позволяет распространить термодинамический метод исследования явлений переноса на процессы полезного преобразования различных форм энергии.

3. Отказ от выделения необратимой части реальных процессов и нахождение потоков  $J_i$  и сил  $X_i$  на более общей основе, чем «производство энтропии», освобождает от необходимости составления громоздких уравнений баланса массы, заряда, импульса, энергии и энтропии исследуемых неравновесных систем.

4. Математические свойства полных дифференциалов параметров неравновесности позволяют дать последовательно термодинамическое обоснование дифференциальных соотношений взаимности, более общих, нежели условия симметрии Онзагера или условия антисимметрии Казимира.

5. Соотношения взаимности Онзагера и Казимира являются следствием упомянутых соотношений в частном случае линейных систем, подчиняющихся феноменологическим законам Онзагера с постоянными феноменологическими коэффициентами  $L_{ij}$ .

6. Указанные соотношения взаимности остаются справедливыми и в том случае, когда постоянны лишь недиагональные коэффициенты в его матричных феноменологических законах. Это объясняет, почему они оправдываются и за пределами тех ограничений, которые налагались их статистико-механическим обоснованием.

7. Дифференциальные соотношения взаимности применимы и к процессам полезного преобразования энергии, что подтверждается путем вывода на их основе уравнений Максвелла, которым подчиняется широкий класс преобразователей энергии.

8. Эти соотношения взаимности справедливы и для существенно нелинейных систем, что доказывается на примере тройных химических реакций, подчиняющихся экспоненциальным уравнениям. При этом дифференциальные соотношения взаимности переходят в условия симметрии Онзагера по мере приближения системы к равновесию.

9. Применение дифференциальных соотношений взаимности позволяет упростить феноменологические законы переноса при сохранении в них всей информации о так называемых «эффектах наложения» путем нахождения результирующей  $\mathbf{F}_i$  действующих в системе термодинамических сил  $\mathbf{X}_r$ .

10. Использование дифференциальных соотношений взаимности для придания законам переноса диагональной формы позволяет находить многочисленные «эффекты наложения» разнородных процессов как результат взаимной компенсации составляющих  $\mathbf{F}_j$  результирующей силы  $\mathbf{F}_r$ , без использования подлежащих экспериментально определению кинетических коэффициентов  $L_i$  или  $L_j$ .

11. Разнообразные «стационарные эффекты наложения потоков» могут быть выражены исключительно через термодинамические переменные, приобретая в этом случае смысл условий частичного (текущего) равновесия. Эти условия отражают поочередное исчезновение потоков  $\mathbf{J}$  до мере приближения системы к равновесию и потому справедливы и для нестационарных состояний.

12. Этот метод позволяет находить дополнительные связи между кинетическими коэффициентами  $L_{ij}$  и тем самым осуществить дальнейшее сокращение их числа от  $n(n+1)/2$  в ТНП до  $n$ . Справедливость этого положения подтверждена на примерах многокомпонентной диффузии и явлениях анизотропной теплопроводности и электропроводности в металлах.

13. Адекватное описание состояния неравновесных систем с учетом их пространственной неоднородности позволяет дать соотношениям взаимности строгое термодинамическое обоснование, что существенно расширяет сферу их применимости и создает предпосылки для разработки термокинетики как теории производительности энергоустановок.

## Литература

1. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. //Phys. Rev., 1931. – **237**(14). – P.405...426; **238**(12). – P.2265...2279.
2. Cazimir H. B. G. // Rev. Mod. Rhys. 1945. N17 p. 343...347.
3. Prigogine I. Etude Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles. – Liege, 1947, 143 p.
4. Denbigh K.G. Thermodynamics of the steady state. - Lnd.-New York, 1951.103 p.
5. De Groot S.R. Thermodynamics of irreversible processes.- Amsterdam,1951.242 p.
6. Meixner I. Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. – Aachen, 1954, 178 s.
7. Gyarmati I. Introduction to Irreversible Thermodynamics.Budapest, 1960.
8. Fitts D.D. Nonequilibrium Thermodynamics. New York–Toronto–London, 1962, 168 p.
9. De Groot S.R., Mazur R. Non-Equilibrium Thermodynamics:– Amsterdam, 1962.
10. Haase R. Thermodynamik der Irreversiblen Prozesse.– Darmstadt, 1963.
11. Umov A.I. Selected Works.–M., L.: 1950, 203 p.
12. Jaumann G. Sitz. Ber.Acad.Wiss.//Wien, Math.-Naturwiss. Kl.,Abt.11A, 120,385 (1911).
13. Thomson W. Math. Phys. Papers, 1.232. (1882).
14. Etkin V.A.Origin of Onsager's reciprocal relations. // Soviet. Journal of Appl. Physics, 1989, **4**, pp. 288-293 (*translated from Bulletin of Russian Acad. of Science, Siberian Branch.- Engineering, 4(1989), pp. 52-57*).
15. Etkin V.A.The fundamental equation of non-equilibrium thermodynamics.// Russian Journal of Physical Chemistry, 1988, **62**(8).- pp.1157-1159 (*translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 1988, 62, pp. 2246-2249*).
16. Etkin V.A. Reciprocal Relations for Reversible Processes. // Sib. fiz.-tehn. zhurn., 1993, issue 1, pp. 2117-2121.
17. Rysselberghe P. Thermodynamics of irreversible Processes. – Paris – New York – Toronto – London, 1963, 112 p.
18. Etkin V. Energodynamics (Thermodynamic Fundamentals of Synergetics).- New York, 2011.- 480 p.(Etkin V. Energodynamics(Synthesis of theories of transfer and transformation of energy. – M., Science,2008. 408 p. (in Russian)).
19. Maxwell J.C. Treatise on Electricity and Magnetism., vol.,2.Oxford, 1873.
20. Etkin V.Verifiable Forecasts of Energodynamics. //Scientific Israel – Technological Advantages". Vol.16, №1-2, 2014.