

## ТЕРМОКИНЕТИКА КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Д.т.н., проф. Эткин В.А. ([v\\_a\\_etkin@bezeqint.net](mailto:v_a_etkin@bezeqint.net))

Институт интегративных исследований

Излагаются различные подходы к описанию и исследованию явлений на стыках естественных наук, в том числе разработанный автором термокинетический метод. Выявляются их преимущества и недостатки. Сделан вывод о том, что

### Содержание

1. Введение
2. Явления на стыках естественных наук.
3. Различные подходы к описанию явлений на стыках наук
  - 3.1. Феноменологический подход.
  - 3.2. Термодинамически – феноменологический подход
  - 3.3. Термокинетический подход.
4. Заключение
5. Литература

#### 1. Введение.

В настоящее время ученый, исследующий закономерности разнообразных изменений состояния вещества, не может целиком полагаться на знание законов, описывающих лишь одну из возможных форм движения материи. Термические, химические, механические, электрические, магнитные и т. п. свойства вещества взаимосвязаны, и пренебрегать некоторыми из них можно лишь в исключительных случаях. Однако сегодня макроскопическая физика, ограниченная рамками только механики, электродинамики или термодинамики, едва ли в состоянии справиться с проблемами, возникающими в различных областях быстро развивающейся техники. Наибольшие трудности вызывает исследование и количественное описание явлений на стыках этих фундаментальных дисциплин. Между тем именно с ними связаны наиболее значимые научные достижения последнего столетия. Цель настоящей статьи - охарактеризовать хотя бы кратко те из них, которые связаны с нестатическим характером (конечной скоростью) реальных процессов переноса, и дать анализ различных подходов к их описанию и исследованию.

#### 2. Явления на стыках естественных наук.

Существует большое количество феноменологических (т.е. основанных на опыте) законов, описывающих необратимые процессы в форме пропорциональностей, как, например, закон Фурье о пропорциональности теплового потока градиенту температуры, закон Фика о пропорциональности потока компонента смеси градиенту его концентрации, закон Ома о пропорциональности электрического тока градиенту электрического потенциала, закон Дарси о пропорциональности фильтрационного потока градиенту давлений, закон Ньютона о пропорциональности силы внутреннего трения градиенту скорости, закон о пропорциональности скорости химической реакции градиенту химического потенциала и т.п.

Когда два или более таких процесса протекают одновременно в одних и тех же областях пространства, они налагаются друг на друга и вызывают появление новых эффектов. Возникновение таких «эффектов наложения» удобно проследить на примере жидкости, содержащей подвижные заряды и разделенной на две подсистемы капилляром,

вентилем, пористой перегородкой или проницаемой мембраной [1,2]. Состав подсистем и их температура предполагаются вначале одинаковыми. Однако между обеими подсистемами имеется некоторая разность давлений  $\Delta p$  и электрических потенциалов  $\Delta \varphi$ . В таком случае через границу между подсистемами проникает объемный поток вещества  $J_v$  или электрического заряда (ток)  $J_e$ . Перенос вещества через пористую перегородку вследствие перепада давлений  $\Delta p$  при нулевой разности электрических потенциалов  $\Delta \varphi$  известен как явление фильтрации (капиллярного течения). При этом объемный поток  $J_v$  пропорционален перепаду давлений (закон Дарси) [1,2]:

$$J_v = -L_v \Delta p, \quad (1)$$

а коэффициент пропорциональности  $L_v$  называется коэффициентом фильтрации.

Другое явление, наблюдающееся в такой системе – перенос заряда (электронов или ионов) вследствие разности электрических потенциалов  $\Delta \varphi$ . Это явление известно как электропроводность и описывается законом Ома (1825):

$$J_e = -L_e \Delta \varphi, \quad (2)$$

где  $L_e$  – коэффициент электропроводности.

Положение усложняется, если в системе одновременно отличны от нуля перепады как давления, так и электрического потенциала. Тогда явления электропроводности и фильтрации накладываются друг на друга, и возникают побочный эффект – перенос вещества под действием перепада электрического потенциала (эффект Реуса). Этот эффект был обнаружен еще в 1809 г., когда Реус наблюдал перенос воды через пористую глиняную стенку сосудов. В настоящее время это явление, названное электроосмосом, нашло широкое применение в технике. Достаточно упомянуть о струйных принтерах, в которых чернила выдавливаются на бумагу только в тех точках сопла катриджа, на которые в данный момент подается электрический потенциал, причем количество подаваемых чернил пропорционален этому потенциалу.

При эмпирическом подходе этот эффект описывается выражением:

$$J_m = L_{me} \Delta \varphi, \quad (3)$$

где  $L_{me}$  – коэффициент электроосмотической фильтрации.

Другим эффектом, сопровождающим наложение указанных процессов, является перенос электрического заряда под действием перепада давления (потокопроводность). Это явление при эмпирическом подходе описывается выражением:

$$I = L_{em} \Delta p, \quad (4)$$

где  $L_{em}$  – коэффициент потокопроводности.

Наблюдаются также эффекты, обратные электроосмосу или потокопроводности, в частности, возникновение разности потенциалов при фильтрации жидкости, несущей свободный заряд (эффект Квинке, 1859). Этот эффект наблюдается и в однокомпонентных системах, например в ртути, и проявляется в появлении разности потенциалов при ее продавливании через систему стеклянных капилляров (А. Клемм, 1958). Величина  $\Delta \varphi$  при этом называется потенциалом потока. Таким образом, при эмпирическом описании четыре названных явления – фильтрация, электропроводность, электроосмос и потокопроводность – описываются 4-мя линейными законами (1...4) с 4-мя эмпирическими коэффициентами  $L_v$ ,  $L_e$ ,  $L_{me}$  и  $L_{em}$ . Никаких указаний о взаимосвязи между явлениями электроосмоса и потокопроводности такое описание не содержит [1,2].

Ситуация еще более усложняется, когда мембрана проницаема для одних ( $k$ -х) компонентов и непроницаема для других веществ. Тогда в системе возникают процессы диффузии  $k$ -х веществ, т. е. их перенос за счет перепада их концентраций  $\Delta c_k$ . Этот процесс приводит к выравниванию концентраций и установлению так называемого химического

(точнее, материального) равновесия. В простейшей бинарной системе (с одним независимым  $k$ -м компонентом) процесс диффузии описывается законом Фика:

$$\mathbf{J}_k = L_{jk} \Delta c_k, \quad (5)$$

где  $L_{jk}$  – коэффициент диффузии  $k$ -го вещества.

Если диффузия накладывается на процесс электропроводности, возникают «побочные» эффекты. Одним из них является электрофорез – перенос коллоидных частиц под действием приложенного напряжения. Электрофорез широко применяется, например, в медицинской практике для ускорения доставки лекарственных веществ вглубь тканей человеческого организма (эта процедура так и называется – электрофорез). В электролитах, несущих свободные электроны или ионы нормальной величины описываемое явление называется диализом. В отсутствие полупроницаемых мембран указанный процесс называется электролизом. Электролиз нашел самое широкое применение в металлургии (например, при выплавке алюминия, при обогащении руд и т. д. Он широко применяется в гальванотехнике для нанесения защитных и декоративных покрытий (гальваностегия). Эти процессы описываются эмпирическими законами вида [1,2]:

$$\mathbf{J}_k = L_{ke} \Delta \varphi, \quad (6)$$

где  $L_{ke}$  – коэффициент электроосмотической диффузии  $k$ -го вещества.

Другим побочным явлением является осмос и бародиффузия – перенос  $k$ -х веществ под действием соответственно перепада давлений на мембране, описываемый выражением

$$\mathbf{J}_k = L_{kv} \Delta p, \quad (7)$$

где  $L_{kv}$  – коэффициент осмотической фильтрации  $k$ -го вещества.

Осмос и электроосмос играют решающую роль в обеспечении жизнедеятельности биосистем, в том числе живых организмов. Именно они лежат в основе процессов метаболизма – обмена веществ между ними и окружающей средой.

Еще более сложным является случай, когда в системе отсутствует тепловое равновесие, т. е. имеются перепады температуры. Тогда на упомянутые процессы накладывается процесс теплопроводности (переноса тепла под действием градиента или перепада температур), описываемый законом Фурье:

$$\mathbf{J}_q = -L_q \Delta T, \quad (8)$$

где  $L_q$  – коэффициент теплопроводности.

Наличие перепада температур вызывает целый ряд «побочных» эффектов. Одними из них является термодиффузия – относительное перемещение  $k$ -х веществ в смеси под действием градиента температуры. Термодиффузия нашла практическое применение в технологии обогащения урановых руд (для извлечения из них урана-235) при изготовлении атомного оружия (при этом технологическая цепочка насчитывала до 2-х тысяч последовательно включенных ячеек, так что заводы по обогащению ядерного топлива выглядели монстрами). К этой же группе явлений относится термоосмос, отличающийся лишь наличием полупроницаемых мембран. Это явление впервые наблюдал Феддерсен (1872), обнаруживший поток воздуха через пористую перегородку (гипс, губчатая платина) при наличии перепада температур на них.

Другую группу явлений составляют термоэлектрические эффекты. Если два разнородных проводника соединены в термопару, холодные спаи которых замкнуты гальванометром, то в такой системе при наличии перепада температур между спаями наряду с обычной теплопроводностью и электропроводностью наблюдаются побочные эффекты. Один из них – возникновение электрического тока под действием перепада температур – эффект Зеебека, (1823), описываемый уравнением:

$$\mathbf{I} = -L_{eq} \Delta T, \quad (9)$$

где  $L_{eq}$  – термоэлектрический коэффициент.

Другое явление - поглощение или выделение тепла на горячем спае термопары при пропускании через него тока (эффект Пельтье, 1834), описываемый уравнением:

$$J_q/I = \Pi, \quad (10)$$

где  $\Pi$  – коэффициент Пельтье.

Еще одно явление - выделение тепла одним из электродов термопары и поглощение его другим электродом при прохождении тока через термопару (эффект Томсона, 1854).

Термоэлектрические явления широко используются в технике для измерения температур, в термоэлектрических преобразователях тепловой энергии и в холодильной технике.

При наличии магнитных полей к термоэлектрическим явлениям добавляется целая группа терромагнитных и гальваномагнитных явлений. К первым относятся изменение коэффициентов теплопроводности в магнитном поле  $\mathbf{B}$  и возникновение градиента температуры и ЭДС в направлении, перпендикулярном потоку тепла, под действием поперечного магнитного поля  $\mathbf{B}$  (эффект Риги-Ледука (1887) и Эттингаузена – Нернста (1886)).

К гальваномагнитным явлениям относятся возникновение под действием магнитного поля ЭДС в направлении, перпендикулярном электрическому току  $\mathbf{I}$  (эффект Холла); возникновение градиента температур и ЭДС в направлении, перпендикулярном электрическому току (эффекты Эттингаузена (1887) и Нернста (1887)). Среди гальваномагнитных явлений особую роль играет эффект Холла, используемый в МГД генераторах электрической энергии, в измерительной технике (магнитные датчики Холла) и т.д. [1,2].

### 3 Различные подходы к описанию явлений на стыках наук

**2.1. Феноменологический подход.** Существует несколько подходов к изучению явлений на стыках естественных наук. Один из них – чисто эмпирический (феноменологический) подход. При чисто эмпирическом описании эффекты наложения описываются путем добавления новых членов к упомянутым выше законам. Например, для термодиффузии к правой части закона Фика прибавляется член, пропорциональный градиенту температуры. Тем самым новый закон утверждает, что поток вещества возникает не только под действием градиента концентрации (обычная, или концентрационная диффузия), но и под действием градиента температуры (термодиффузия). Обратное явление – возникновение потока тепла под действием градиента концентрации (эффект Дюфура) – описывается добавлением в закон Фурье члена, пропорционального градиенту концентрации. Такой же прием применяется и при описании других эффектов наложения. Все подобные обобщенные законы переноса являются феноменологическими в том смысле, что они основываются на опыте. При этом коэффициенты пропорциональности, характеризующие эффекты наложения, находятся тем же экспериментальным путем, что и коэффициенты теплопроводности, электропроводности, диффузии, трения и т. п.

Недостатком эмпирического подхода является отсутствие общей теории таких процессов, которая указывала бы на связь двух или более налагающихся процессов, позволяла предсказать количество возможных эффектов такого рода, систематизировать их, дать методологическое единое их описание, установить факторы, влияющие на величину этих эффектов и возможность их практического использования. Справедливости ради надо заметить, что большинство из упомянутых явлений рассматриваются и в статистической механике и в кинетической теории. Эти теории дают более детальное физическое описание явлений и потому более удобны для физиков. Однако они базируются на известных моделях молекул и применимы лишь для ограниченного круга явлений. По этой причине они не обеспечили разработку макроскопической теории необратимых процессов, приемлемой для инженеров. Такой теорией стала термодинамика необратимых процессов (ТНП) [1,2].

**3.2. Термодинамически – феноменологический подход.** Возникновение ТНП обусловлено не только возросшим интересом техники XX столетия к явлениям в

пограничных областях наук, но и логикой развития самой термодинамики, которая потребовала введения времени в уравнения термодинамики. До этого термодинамика изучала только квазистатические, т. е. бесконечно медленные процессы и в этом смысле была фактически термостатикой. Переход к изучению нестатических (протекающих с конечной скоростью) процессов происходил постепенно. Первую попытку "перекинуть мостик" между ними предпринял В. Томсон (1854) при создании теории термоэлектричества. Он предложил метод исследования реальных процессов, основанный на расчленении его на обратимую и необратимую части в зависимости от того, изменяют ли наблюдающиеся эффекты свой знак при изменении направления процесса, или нет. Затем он применял уравнения равновесной термодинамики к обратимой части явления, тем самым игнорируя необратимую часть явления. Впоследствии этот метод, названный "псевдотермостатическим", был с успехом применен Г. Гельмгольцем (1878) при создании теории концентрационного элемента, В. Нернстом в его теории диффузионного потенциала, Е. Истменом (1926) и К. Вагнером (1929) при исследовании термодиффузии и Г. Лондоном (1938) - при изучении термомеханических эффектов в жидком гелии. Однако время по-прежнему не входило в уравнения псевдотермостатики. Оставалось, кроме того, совершенно неясным, почему, в одних случаях одно и то же явление (например, диффузия) должна квалифицироваться как необратимое явление, а в других (например, в явлении термодиффузии) - как обратимая часть явления. Попытки Л. Больцмана (1887, 1909), Д. Майкснера (1939) и Д. Фершафельда (1948) выяснить это на строгой теоретической основе не дали положительных результатов.

Решительный шаг в этом направлении был сделан в 1931 году будущим нобелевским лауреатом Л. Онзагером. Свою формальную теорию релаксационных процессов, названную им квазитермодинамикой, он строит на основе выражения для скорости возникновения энтропии  $\dot{S}$ . 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  $\alpha_i = x_i - x_{i0}$ , то естественно предположить, что разность энтропий текущего  $S$  и равновесного  $S_0$  состояний  $\Delta S = S - S_0$  является некоторой функцией  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ , так что причину возникновения  $i$ -го скалярного процесса ( $i$ -ю термодинамическую силу  $X_i$ ) и его обобщенную скорость (поток  $J_i$ ) можно найти из выражения для скорости возникновения энтропии  $dS/dt$ :

$$(\partial S / \partial \alpha_i) d\alpha_i / dt = \sum_i X_i J_i. \quad (11)$$

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

Таким образом, Онзагер в противоположность Томсону выделяет необратимую часть этих явлений, влияющую на энтропию системы. При этом он постулирует, что при небольших отклонениях от термодинамического равновесия любой из потоков  $J_i$  линейно зависит от всех действующих в системе термодинамических сил  $X_j$ :

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (12)$$

где  $L_{ij}$  - постоянные коэффициенты, названные феноменологическими.

Уравнения (12) обобщают известные законы Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона, которые вытекают из них как частные случаи при  $j = 1$ . Недиагональные слагаемые  $j \neq i$  введены в выражении (12) Онзагером для учета упомянутых выше эффектов, которые он объясняет как результат «наложения» (взаимодействия) нескольких необратимых процессов. Тем самым он постулирует, что обобщенная скорость любого необратимого процесса (поток  $J_i$ ) зависит от всех действующих в системе термодинамических сил  $X_j$  [1,2].

Другое важнейшее положение теории Л. Онзагера состоит в доказательстве им соотношений взаимности между "недиагональными" коэффициентами  $L_{ij}$ . Основываясь на соображениях статистико-механического характера, он показывает, что при надлежащем выборе потоков и сил (когда потоки  $J_i$  линейно независимы, удовлетворяют соотношению (11) и обращаются в нуль с исчезновением сил  $X_j$ ) матрица феноменологических коэффициентов  $L_{ij}$  симметрична:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (13)$$

Эти условия симметрии называются соотношениями взаимности. Они уменьшают число подлежащих экспериментальному определению кинетических коэффициентов  $L_{ij}$  от  $n$  (при чисто эмпирическом описании) до  $n(n+1)/2$  и приводят к установлению неизвестной ранее взаимосвязи между скоростями разнородных необратимых процессов. По значимости их иногда называют (по предложению Д.Миллера) "четвертым началом термодинамики".

В истории неравновесной термодинамики эта работа сыграла такую же роль, что и труды Р.Клаузиуса для становления классической термодинамики. Она соединила в одно целое разрозненные идеи и факты, представив их в доступной и понятной форме. На этой основе к середине XX столетия усилиями ряда ученых (и в первую очередь другого нобелевского лауреата И.Пригожина) был создан весьма общий макрофизический метод исследования кинетики разнообразных процессов переноса в их неразрывной связи с тепловой формой движения. Это направление вскоре выделилось в самостоятельную область термодинамики со своим методом и определенным кругом решаемых задач. Оно обогатило теоретическую мысль XX столетия рядом новых принципов общезначения (взаимности, минимального производства энтропии и т.п.) и способствовало существенному сближению термодинамики с теорией тепломассообмена, механикой жидкостей и газов, электродинамикой, магнитной гидродинамикой и т.п. Междисциплинарный характер этой теории, а также ее успехи в познании глубинных взаимосвязей разнородных процессов выдвинули ТНП в число магистральных направлений развития современного естествознания [1,2].

**3.3. Термокинетический подход.** Однако ТНП родилась не без «ахиллесовой пяты». Исключив из рассмотрения обратимую составляющую реальных процессов, она оказалась не применимой к системам, совершающим полезную работу. Между тем процессы полезного преобразования энергии интересуют не только энергетиков, для которых процессы, протекающие в энергетических установках, являются основными. В не меньшей степени это относится к биологическим объектам, для которых работа является одним из основных проявлений их жизнедеятельности, а также к экологическим системам, где скорость превращения вещества и энергии наряду с их рассеянием определяет восстановительный потенциал природной среды. Анализ процессов "самоорганизации", наблюдающихся на всех уровнях мироздания (от "восходящей диффузии" до антидиссипативных явлений в ряде областей Вселенной), также был бы неполным без учета упорядочивающего влияния работы. Таким образом, потребности целого ряда наук диктуют необходимость создания теории, которая не исключала бы из рассмотрения какую-либо (обратимую или необратимую) часть реальных процессов и позволяла бы охватить весь диапазон реальных процессов – от практически бездиссипативных до предельно необратимых. Для этого понадобилось в первую очередь изыскать более общий метод нахождения основных величин, которыми оперирует ТНП – термодинамических сил и обобщенных скоростей разнородных процессов.

Возможность дальнейшего обобщения ТНП появилась, когда нами было показано, что состояние пространственно неоднородных сред характеризуется, в отличие от однородных, не только величиной таких параметров  $\Theta_i$ , как объем, масса  $k$ -го вещества, заряд, импульс и т.д., но и их положением в пространстве [3]. В этом легко убедиться, сопоставив два состояния системы с одним и тем же значением параметра  $\Theta_i$ , но с различным его пространственным распределением. Тогда станет очевидным, что перераспределение величины  $\Theta_i$  между частями системы, вызванное отклонением системы от однородного состояния, сопровождается переносом некоторой его части из одной области системы в другую и к смещению положения центра этой величины, определяемого радиус-вектором  $\mathbf{R}_i$ .

Эти параметры являются координатами дополнительных процессов перераспределения, возникающих в неоднородных системах при совершении над ними полезной работы или при их релаксации. При этом производные по времени  $t$  от координат  $\mathbf{R}_i$  характеризуют обобщенную скорость процесса переноса  $\mathbf{v}_i = d\mathbf{R}_i/dt$ , а произведение переносимой величины  $\Theta_i$  на эту скорость определяет поток этой величины [3]:

$$\mathbf{J}_i = \Theta_i \mathbf{v}_i = \int \mathbf{j}_i dV, \quad (14)$$

плотность которого  $\mathbf{j}_i$  имеет тот же смысл, что и в ТНП, т.е. аналогична плотности электрического тока.

Введение параметров  $\mathbf{R}_i$  позволяет распространить ньютоновское понимание силы  $\mathbf{F}_i$  как производной от энергии системы  $U$  по пространственной координате  $\mathbf{R}$  на явления немеханической природы:

$$\mathbf{F}_i = -(\partial U / \partial \mathbf{R}_i). \quad (15)$$

Благодаря этому все силы в термодинамике неравновесных процессов получают единый смысл и единую размерность, что позволяет находить результирующую этих сил  $\mathbf{F}_i$  как сумму всех действующих в системе термодинамических сил одного и того же тензорного ранга. В таком случае удается показать, что в противоположность постулату Онзагера обобщенная скорость какого-либо независимого процесса определяется единственной (результирующей) движущей силой  $\mathbf{F}_i$  [3]:

$$\mathbf{J}_i = L_i \mathbf{F}_i = L_i \sum_j \mathbf{F}_{ij}, \quad (16)$$

где  $\mathbf{F}_{ij} = \theta_j \mathbf{X}_j$  - компоненты результирующей силы  $\mathbf{F}_i$ .

Эти уравнения придают всем силам  $\mathbf{F}_{ij}$ , действующим в исследуемой системе, единую размерность, что позволяет находить их результирующую силу  $\mathbf{F}_i$ , как это принято в механике. В таком случае требуется знание всего  $n$  кинетических коэффициентов  $L_i$  в сравнении с  $n(n+1)/2$  коэффициентами в ТНП. Это обеспечивает значительное упрощение так называемых «феноменологических» законов и приближение их по форме к законам Фурье, Ома, Фика, Дарси, Ньютона и др. Однако теперь в них фигурирует не одна-единственная сила, как в этих законах, а их результирующая. Такие законы уже не нуждаются в применении соотношений взаимности Онзагера, поскольку так называемые «эффекты наложения» могут быть найдены из условия частичного равновесия, т. е. взаимной компенсации компонент  $\mathbf{F}_{ij}$  результирующей силы  $\mathbf{F}_i$ , когда потоки  $\mathbf{J}_i$  обращаются в нуль. В частности, для явлений, связанных с переносом  $k$ -х частиц, результирующая сила принимает вид:

$$\mathbf{F}_k = \sum_j \mathbf{F}_{kj} = -[\sum_l \mu_{kl} \nabla c_l + (s_{k0} - s_k) \nabla T - (v_{k0} - v_k) \nabla p], \quad (17)$$

где  $\nabla c_l$ ,  $\nabla T$ ,  $\nabla p$  - градиенты концентрации  $c_l$  всех независимых компонентов системы ( $l = 2, 3, \dots, K$ ), температуры  $T$  и давления  $p$ ;  $\mu_{kl}$  - сокращенное обозначение производной  $\partial \mu_k / \partial c_l$ ;  $s_{k0} - s_k$  - разность молярной энтропии чистого  $k$ -го вещества и его парциальной молярной величины;  $v_{k0} - v_k$  - разность молярного объема чистого  $k$ -го вещества и его парциальной молярной величины [3].

Согласно этому выражению, результирующая сила диффузии  $\mathbf{F}_k$  в  $K$ -компонентной термомеханической системе включает в себя три составляющие. Одна из них,  $\mathbf{F}_{kc} = \sum_l \mu_{kl} \nabla c_l$ , ответственна за обычную (концентрационную) диффузию; вторая,  $\mathbf{F}_{kt} = (s_{k0} - s_k) \nabla T$  - за термодиффузию, а третья,  $\mathbf{F}_{kp} = -(v_{k0} - v_k) \nabla p$  - за бародиффузию. Когда в системе наступает материальное равновесие ( $\mathbf{F}_k = 0$ ), эффекты наложения могут быть найдены из условия компенсации любой пары названных сил. Действительно, соотношения  $\nabla c_l / \nabla T$ ,  $\nabla c_l / \nabla p$ ,  $\nabla p / \nabla T$  и т. п., характеризующие соответственно термодиффузионный, осмотический и термомеханический эффекты, оказываются в этом случае отличными от нуля. При этом сами

эти эффекты получают новое объяснение как результат наложения разнородных сил, а не разнородных потоков. Справедливость этого положения была показана нами для всех классов процессов, рассматриваемых обычно в рамках ТНП.

#### 4. Заключение.

Так была создана последовательно термодинамическая теория неравновесных процессов переноса энергии, находящаяся в таком же отношении к классической термодинамике, как динамика к статике и потому названная нами термокинетикой [3]. Наряду с последовательно термодинамическим (не опирающимся на какие-либо молекулярные модели или соображения статистико-механического характера) эта теория открыла возможность выхода ТНП за рамки линейных законов и применения ее к системам, далеким от равновесия. Связано это с тем, что при записи феноменологических законов в форме (17) для нахождения эффектов наложения не требуется их линейности и применения соотношений взаимности Онзагера, которые в нелинейных системах нарушаются. В самом деле, независимо от того, являются ли коэффициенты  $L_i$  в (16) функциями сил  $\mathbf{F}_{kj}$  или нет (т.е. от того, линейны ли феноменологические законы (17) или нет, при обращении потока  $\mathbf{J}_i$  в нуль компоненты  $\mathbf{F}_{kj}$  результирующей силы  $\mathbf{F}_k$  взаимно компенсируются, давая те же выражения эффектов наложения, что и в линейных системах.

Все это делает термокинетiku очень удобным и универсальным методом исследования разнообразных процессов переноса независимо от их принадлежности к тем или иным областям естествознания.

#### 5. Литература

- 1.
2. Де Грот С.Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М. : Мир, 1964
3. Хазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967
4. Эткин В.А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Тольятти, 1999.