

ПРЕОДОЛЕНИЕ ОГРАНИЧЕННОСТИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Эткин В.А.



Эткин Валерий Абрамович - доктор технических наук, профессор, Советник проректора по науке, Научно-исследовательский центр Тольяттинский государственный университет, г.Тольятти

Аннотация: статья предлагает путь преодоления ограниченности неравновесной термодинамики релаксационными процессами и состояниями вблизи равновесия. Этот путь основан на отказе от гипотезы локального равновесия и нахождении движущих сил и обобщённых скоростей реальных процессов на более общей основе закона сохранения энергии. Показываются преимущества такого подхода, состоящие в возможности последовательно термодинамического обоснования всех положений неравновесной термодинамики и её обобщения на нелинейные системы и процессы полезного преобразования энергии при существенном упрощении кинетических законов и сокращении числа содержащихся в них эмпирических коэффициентов.

Ключевые слова: термодинамика, кинетика, законы сохранения и переноса, необратимость, взаимосвязь явлений, побочные эффекты, нелинейность.

1. Введение.

К настоящему времени открыто множество эффектов, возникающих при одновременном протекании в одних и тех же областях пространства нестатических процессов переноса. Такие «побочные» явления особенно наглядно проявляются в неоднородных средах или системах, разделённых на две или более части капилляром, вентилем, пористой перегородкой или полупроницаемой мембраной. Обычно они трактуются как «эффекты наложения» разнородных потоков (тепла, вещества, заряда, импульса и т. п.) [1].

Существует несколько подходов к изучению таких явлений. Один из них – чисто эмпирический (феноменологический) подход, когда эти эффекты описываются путём добавления новых членов к законам переноса. Например, для описания явления термодиффузии к правой части закона Фика добавляется 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. Обратное явление – возникновение потока тепла под действием градиента концентрации (эффект Дюфура) – описывается добавлением к закону Фурье члена, пропорционального градиенту концентрации. Такой же приём применяется и при описании других эффектов наложения. При этом коэффициенты пропорциональности, характеризующие эффекты наложения, находятся тем же экспериментальным путем, что и коэффициенты теплопроводности, электропроводности, диффузии, трения и т. п. Таким образом, при эмпирическом описании эффектов наложения требуется в общем случае n^2 независимых коэффициентов, где n – число независимых явлений). Никаких сведений о взаимосвязи между этими явлениями такое описание не содержит.

Таким путём изучаются рассматриваются упомянутые явления в кинетической теории и статистической механике. Они дают подчас довольно глубокое физическое их описание, однако оно базируется на определённых модельных представлениях и потому применимо лишь для ограниченного круга явлений и не обладает полнотой, свойственной термодинамическому методу.

Первую попытку "перекинуть мостик" между термодинамикой и кинетической теорией предпринял В.Томсон (1854) при создании теории термоэлектричества [2]. Он предложил метод исследования реальных процессов, основанный на расчленении его на обратимую и необратимую части и на применении уравнений классической термодинамики к той части, которая изменяла свой знак при обращении направления процесса. Впоследствии этот метод, названный «псевдотермостатическим», был с успехом использован Г. Гельмгольцем (1878) при создании теории концентрационного элемента, В. Нернстом (1918) в его теории диффузионного потенциала, Е. Истменом (1926) и К. Вагнером (1929)

при исследовании термодиффузии и Лондонами (1938) при изучении термомеханических эффектов в жидком гелии. Однако время по-прежнему не входило в уравнения псевдотермостатики [1].

Решительный шаг в этом направлении был сделан будущим нобелевским лауреатом Л. Онсагером (1931) [3]. Свою «квазитермодинамическую» теорию скорости релаксационных процессов он построил на основе выражения для скорости возникновения энтропии dS/dt . В противоположность В.Томсону он выделил необратимую часть этих явлений, влияющую на энтропию системы. Найденные им соотношения взаимности позволили уменьшить число эмпирических коэффициентов в уравнениях переноса и привели к установлению неизвестной ранее взаимосвязи между скоростями разнородных необратимых процессов. По значимости эти соотношения нередко называют (вслед за Д. Миллером [4]) «четвертым началом термодинамики». Междисциплинарный характер этой теории, а также её успехи в познании глубинных взаимосвязей разнородных процессов выдвинули эту теорию в число магистральных направлений развития естествознания. Вслед за ней была разработана теория стационарных необратимых процессов, (ТНП), базирующаяся на гипотезе локального равновесия [5-9], а затем и «расширенная» неравновесная термодинамика [10], заменившая эту гипотезу использованием функций процесса (потоков J_i) в качестве дополнительных переменных неравновесного состояния.

Однако «ахиллесовой пятой» всех этих теорий явилась их ограниченность диссипативными явлениями. Исключив из рассмотрения обратимую составляющую реальных процессов, они оказались не применимыми к системам, совершающим полезную работу, что в первую очередь интересовало классическую термодинамику [11]. Это касается прежде всего многочисленных теплоэнергетических установок, осуществляющих полезное превращении тепловой энергии в более удобные её формы. В не меньшей степени это относится к биологическим объектам, для которых работа является одним из основных проявлений их жизнедеятельности [12]. Анализ процессов «самоорганизации», наблюдающихся на всех уровнях мироздания, также оказывается неполным без учёта упорядочивающего влияния полезной работы, совершаемой «против равновесия» [13].

Таким образом, потребности целого ряда наук диктуют необходимость обобщения методов ТНП на системы, совершающие полезную работу. Отсюда вытекала необходимость создания теории, которая не исключала бы из рассмотрения какую-либо (обратимую или необратимую) часть реальных процессов и позволяла охватить весь диапазон реальных процессов – от консервативных систем с пренебрежимой диссипацией до чисто релаксационных, рассматриваемых в ТНП.

Такая теория была названа *термокинетикой* [14, 15] в противоположность классической термодинамике, являющейся фактически термостатикой [1]. Термокинетика позволяет находить движущие силы скалярной и векторной природы непосредственно на основе закона сохранения энергии [16, 17]. Это позволяет исследовать реальные процессы с любой «степенью диссипативности» и тем самым распространяет методы неравновесной термодинамики на процессы переноса и преобразования любых форм энергии [18]. Последнее открывает возможность синтеза на её основе фундаментальных научных дисциплин [19] и исследования явлений на их стыках с единых методологических позиций, не требующих знания структурных особенностей объекта исследования и микроскопического механизма исследуемых процессов. Немаловажно и то, что такой подход не требует предварительного изучения этих дисциплин, что снимает препятствия к изучению ТНП в рамках рабочих программ технических вузов и послужило основанием для рекомендации [15] в качестве учебного пособия.

Однако прошёл не один десяток лет, а методы термокинетики так и не нашли отражения в курсах ТНП, по-прежнему базирующихся на трудах бельгийско-голландской школы прошлого столетия. Поэтому в настоящей статье мы попытаемся ещё раз остановиться на преимуществах построения неравновесной термодинамики на собственной методологической основе, свободной от гипотез, постулатов, соображений статистико-механического и молекулярно - кинетического характера.

2. Основное уравнение термокинетики

Воспользуемся тем, что энергия не просто исчезает в одних точках пространства и появляется в других, а переносится любым из её материальных носителей через границы системы. Это обстоятельство отражает локальная форма закона сохранения энергии в неконсервативных системах, предложенная российским учёным Н. Умовым (1873) [20]:

$$d\rho_u/dt = -\nabla \cdot \mathbf{j}_u, \quad (1)$$

где $\rho_u = \partial U/\partial V$ – плотность внутренней энергии системы $U = \int \rho_u dV$; \mathbf{j}_u , Вт м⁻² – плотность её потока через векторный элемент $d\mathbf{f}$ замкнутой поверхности системы с неизменным объёмом V в направлении внешней нормали \mathbf{n} (рис.1).

Такая форма закон сохранения энергии является наиболее общей, поскольку учитывает кинетику реальных процессов, не делая при этом никаких предположений относительно внутреннего строения системы. Поток энергии \mathbf{j}_u может быть обусловлен теплообменом, массообменом, диффузией k -х веществ, электризацией и т. п. Каждая из составляющих \mathbf{j}_{ui} потока $\mathbf{j}_u = \sum \mathbf{j}_{ui}$ выражается известным образом в виде произведения плотности потока \mathbf{j}_i соответствующего энергоносителя Θ_i (массы M , числа молей k -х веществ N_k , энтропии S , заряда Z , импульса \mathbf{P} и т. д.) на его потенциал ψ_i (абсолютную

температуру T , энтальпию h , химический μ_k , электрический ϕ потенциал, скорость v и т. п. Разлагая $\nabla(\psi_j)$ на независимые составляющие $\sum_i \psi_i \nabla j_i + \sum_j j_i \nabla \psi_i$, закон сохранения энергии (1) можно переписать в виде:

$$d\rho_u/dt = -\sum_i \psi_i \nabla j_i - \sum_i j_i \nabla \psi_i. \quad (2)$$

Если учесть, что $\nabla j_i \equiv -d\rho_i/dt$, где $\rho_i = \partial\Theta_i/\partial V$ – плотность экстенсивного параметра Θ_i , и обозначить для краткости через $\dot{\rho}_u \equiv d\rho_u/dt$, $\dot{\rho}_i \equiv d\rho_i/dt$ и $X_i \equiv -\nabla\psi_i$, закон сохранения энергии можно записать в виде тождества:

$$\dot{\rho}_u \equiv \sum_i \psi_i \dot{\rho}_i + \sum_i X_i \square j_i \text{ (Вт м}^{-3}\text{)}. \quad (3)$$

В изолированных системах ($\dot{\rho}_u = 0$), где отсутствует перенос какого-либо энергоносителя через границы системы ($\dot{\rho}_i = 0$), а все силы X_i и потоки j_i становятся внутренними, уравнение (3) принимает вид закона сохранения энергии при её взаимопревращениях:

$$\sum_i X_i \square j_i = 0. \quad (4)$$

Таким образом, тождество (3) представляет собой обобщение закона сохранения энергии локально равновесной термодинамики $d\rho_u/dt = \sum_i \psi_i d\rho_i/dt$ [9] на системы, осуществляющие как полезное, так и диссипативное преобразование энергии [21]. В последнем несложно убедиться, если учесть, что потоки j_i выражаются произведением ρ_i на локальную скорость $v_i = dr_i/dt$ перемещения радиус-вектора r_i центра величины Θ_i . Тогда выражению (4) можно придать вид, принятый в механике:

$$dW_i^c = \sum_i X_i \square j_i dt = \sum_i F_i \square dr_i, \quad (5)$$

где $F_i = \rho_i X_i$ (Н м⁻³) – объёмные силы в их общефизическом понимании.

Такие силы могут быть внешними и внутренними, механическими и немеханическими, полезными и диссипативными, релаксационными и направленными «против равновесия» в системе. При этом и параметры X_i приобретают смысл движущих сил, порождающих потоки энергоносителя j_i не зависимо от того, чем они вызваны: совершением над системой элементарной внешней работы dW_i^c ¹⁾ или внутренними (в том числе релаксационными) процессами. Это позволяет распространить закон сохранения энергии (3) без потери информации на изолированные системы ($\dot{\rho}_u = 0$) и на процессы взаимопревращения энергии внутри неравновесной системы.

3. Нахождение общего вида «феноменологических» законов

Основные параметры, которыми оперирует квазиротермодинамика Онзагера и локально равновесная ТНП – термодинамические силы X_i^* и потоки j_i^* – находятся на основе выражения для «производства энтропии» в адиабатически изолированных системах $dS/dt = \sum_i X_i^* \square j_i^*$. При этом разбиение $X_i^* \square j_i^*$ на множители X_i^* и $\square j_i^*$ произвольно. Это делает их выбор и физический смысл предметом предпочтения исследователя. В частности, для процессов диффузии какого-либо k -го вещества в многокомпонентных системах термодинамические силы X_i^* могут выражаться перепадами концентрации этого вещества Δc_k , его энтальпии $-\Delta h_k$, химического потенциала $-\Delta \mu_k$ или их градиентами $-\nabla c_k$, $-\nabla h_k$, $-\nabla \mu_k$, также взятыми с обратным знаком, или их функциями $-\Delta(c_k/T)$; $-\Delta c_k/T$; $-\Delta(h_k/T)$; $-\Delta h_k/T$; $-\Delta \mu_k/T$; $-\nabla(c_k/T)$, $-\nabla(c_k/T)$; $-\nabla(h_k/T)$; $-\nabla h_k/T$; $-\nabla \mu_k/T$; $-\nabla(\mu_k/T)$.

Такой произвол отсутствует в термокинетике, основанной на тождестве (3). В ней силы F_i приобретают единый смысл, единое аналитическое выражение $F_i = \partial\rho_u/\partial r_i$ и единую размерность Н м⁻³ [15], а «энергодинамические силы» X_i как аналоги термодинамических сил X_i^* приобретают однозначный смысл их удельных величин $X_i = F_i/\rho_i$.

Главное преимущество такого подхода заключается в отсутствии необходимости привлекать для их нахождения какие-либо профильные дисциплины, с тем чтобы на основании найденных из них уравнений баланс массы k -го вещества, его заряда, импульса и момента составить уравнение баланса энтропии dS/dt и выделить из него необратимую часть $d_i S/dt = \sum_i X_i^* \square j_i^*$ [9]. Эта часть «технологии» приложения ТНП к конкретным задачам представляет наибольшую трудность, поскольку математический аппарат всех фундаментальных дисциплин сформулирован для консервативных систем и не содержит диссипативных членов. Поэтому даже основательное знание фундаментальных дисциплин не освобождает от необходимости привлечения соображений нетермодинамического характера. Именно поэтому овладение методами ТНП практически недоступно студентам не только гуманитарных, но и многих технических вузов¹⁾. Иначе обстоит дело с термокинетикой, понятная система и математический аппарат которой не выходит за рамки программ общеинженерных дисциплин. Это касается методов обоснования всех положений ТНП [22].

¹⁾ Знак неполного дифференциала « d » в выражениях элементарной работы dW подчёркивает её зависимость от пути процесса.

¹⁾ Это и является причиной, которая до сих пор препятствует введению курса неравновесной термодинамики в учебные программы вузов.

Действительно, согласно тождеству (3), плотность ρ_u внутренней энергии локально неравновесной системы U является функцией удвоенного числа переменных состояния ρ_i и $\mathbf{X}_i \equiv -\nabla\psi_i$, т. е. $\rho_u = \rho_u(\rho_i, \mathbf{X}_i)$, где $i = 1, 2, \dots, n$ – число слагаемых внутренней энергии системы U . Это означает, что полный дифференциал потока энергоносителя \mathbf{j}_i как функции состояния системы $\mathbf{j}_i = \mathbf{j}_i(\rho_i, \mathbf{X}_i)$ имеет вид:

$$d\mathbf{j}_i = \sum_j (\partial \mathbf{j}_i / \partial \rho_j) d\rho_j + \sum_j (\partial \mathbf{j}_i / \partial \mathbf{X}_j) d\mathbf{X}_j. \quad (j \neq i). \quad (6)$$

Обозначая производную $(\partial \mathbf{j}_i / \partial \mathbf{X}_j)$ через L_{ij} и учитывая, что поток $\mathbf{j}_i = \rho_i \mathbf{v}_i$ не зависит от ρ_j , путем интегрирования (8) в пределах от $\mathbf{X}_j = 0$ до его текущего значения \mathbf{X}_j непосредственно приходим к кинетическим законам в форме:

$$\mathbf{j}_i = \sum_j L_{ij} d\mathbf{X}_j = \sum_j \bar{L}_{ij} \mathbf{X}_j, \quad (7)$$

где \bar{L}_{ij} – некоторое среднее значение коэффициента L_{ij} в указанном диапазоне сил \mathbf{X}_j .

Это уравнение отличается от линейных «феноменологических» законов Онзагера тем, что не предполагает постоянства коэффициентов \bar{L}_{ij} и допускает их зависимость от параметров состояния ρ_j и \mathbf{X}_j , т.е. $\bar{L}_{ij} = \bar{L}_{ij}(\rho_j, \mathbf{X}_j)$, как это и имеет место в явлениях теплопроводности, электропроводности, диффузии и т. п. Это означает, что линейные уравнения Онзагера

$$\mathbf{j}_i = \sum_j L_{ij} \mathbf{X}_j \quad (8)$$

являются частным случаем нелинейных кинетических законов (9) [23], которые имеют больше оснований называться «феноменологическими». Как видим, включение энергодинамических сил \mathbf{X}_j в число переменных состояния системы (вопреки гипотезе локального равновесия) позволяет избежать постулирования законов Онзагера.

4. Доказательство соотношений взаимности Онзагера

Из (3) на основании теоремы о независимости смешанной производной от порядка дифференцирования по переменным \mathbf{X}_i и \mathbf{X}_j ($i, j = 1, 2, \dots, n$) имеем:

$$\partial^2 \dot{\rho}_u / \partial \mathbf{X}_i \partial \mathbf{X}_j = \partial^2 \dot{\rho}_u / \partial \mathbf{X}_j \partial \mathbf{X}_i \quad (9)$$

Отсюда в соответствии в условиях постоянства всех других переменных находим:

$$(\partial \mathbf{j}_i / \partial \mathbf{X}_j) = (\partial \mathbf{j}_j / \partial \mathbf{X}_i). \quad (10)$$

Эти соотношения между разноимёнными потоками и силами были получены нами ранее несколько более сложным путем и названы дифференциальными соотношениями взаимности [24,25]. Нетрудно видеть, что их приложение к линейным законам Онзагера непосредственно приводит к симметрии матрицы феноменологических коэффициентов L_{ij} :

$$(\partial \mathbf{j}_i / \partial \mathbf{X}_j) = L_{ij} = (\partial \mathbf{j}_j / \partial \mathbf{X}_i) = L_{ji} \quad (11)$$

Предложенное «термокинетическое» обоснование соотношений взаимности Онзагера показывает, что последние являются следствием более общих причин, чем условия обратимости во времени микропроцессов, и не нуждаются в допущениях относительно непосредственной близости системы к равновесию, постоянства феноменологических коэффициентов и линейности законов затухания флуктуаций, положенных Онзагером в основу их доказательства. Это объясняет, почему соотношения взаимности Онзагера $L_{ij} = L_{ji}$ часто оказывались справедливыми далеко за пределами тех допущений, которые были заложены им при их обосновании.

5. Выход за рамки линейности феноменологических законов

Обратим внимание на то, что если в исходном выражении ТНП $d_i S/dt = \sum_i \mathbf{X}_i^* \square \mathbf{j}_i^*$ [7] положить $\mathbf{X}_i^* \square = 0$, то никакие другие «сторонние» силы \mathbf{X}_j^* уже не могут дать никакого вклада в скорость возрастания энтропии. Это означает, что постулат Онзагера о зависимости каждого из потоков от всех действующих в системе сил \mathbf{X}_j^* ни на чём не основан. Это следует и из термокинетики [15], согласно которой в отсутствие наложенных связей типа (4) законы Онзагера неизбежно переходят из матричной формы (8) в диагональную, содержащую единственную (результатирующую) силу, порождающую данный процесс [26]. Это обстоятельство не противоречит ТНП, согласно которой для этого необходимо и достаточно линейности законов (12) и справедливости соотношений взаимности (7). Последнее означает, что постулат Онзагера (10) справедлив лишь для случая взаимосвязанных потоков, не зависимо от того, чем эта взаимосвязь обусловлена (законом сохранения энергии (4), «наложением» потоков \mathbf{j}_i и \mathbf{j}_j , «увлечением» одного энергоносителя другим, нелинейностью законов в связи с удалённостью системы от равновесия и т. п.). Для нахождения этой единственной силы учтём, что «активная» сила $\mathbf{F}_i = \rho_i \mathbf{X}_i$, найденная на основе тождества (3), равна сумме противодействующих сил иной природы $\mathbf{F}_j = \sum_j \mathbf{F}_{ij}$, т.е. обратна по знаку их результирующей. В таком случае мы приходим к «термокинетической» форме феноменологических уравнений переноса энергоносителя в виде

$$\mathbf{j}_i = L_i \mathbf{F}_i = L_i \sum_j \mathbf{F}_{ij}, \quad (12)$$

не требующей применения соотношений взаимности Онзагера. Согласно этому выражению, «побочные» эффекты возникают как следствие суперпозиции «чужеродных» сил \mathbf{F}_{ij} , а не в результате «наложения» независимых потоков.

Для подтверждения этого вывода приведём пример диффузии k -го вещества, для которой Л. Онзагер (1931) предложил феноменологические законы вида [3]:

$$\mathbf{j}_k = - \sum_j D_{kj} \nabla \mu_j, \quad (13)$$

где D_{kj} – коэффициенты диффузии.

Поскольку же химический потенциал $\mu_k = \mu_k(c_j, T, p)$, т. е. зависит от концентраций c_j всех независимых компонентов системы, а также от температуры T давления смеси p , то

$$d\mu_k = \sum_j \mu_{kj}^* dc_j + s_k^* dT + v_k^* dp, \quad (14)$$

где $\mu_{kj}^* \equiv (\partial \mu_k / \partial c_j)$; $s_k^* \equiv (\partial \mu_k / \partial T)$; $v_k^* \equiv (\partial \mu_k / \partial p)$.

В соответствии с этим закон изобарно – изотермической диффузии Фика как частный случай (14) при $\nabla p, \nabla T = 0$ содержит двойную сумму

$$\mathbf{j}_k = - \sum_j D_{kj} \sum_i \mu_{kj}^* \nabla c_j. \quad (15)$$

Это делает задачу нахождения недиагональных коэффициентов диффузии D_{kj} (при существующих методах экспериментального определения полей концентраций примесей) в большинстве случаев математически некорректной [27].

Между тем в термокинетике те же законы диффузии имеют более простой вид:

$$\mathbf{j}_k = - D_k (\sum_j \mu_{kj}^* \nabla c_j + s_k^* \nabla T + v_k^* \nabla p). \quad (16)$$

Три составляющие результирующей силы \mathbf{F}_k в правой части этого выражения ответственны за обычную (концентрационную) диффузию $\mathbf{F}_{kc} = \sum_j \mu_{kj}^* \nabla c_j$, термодиффузию $\mathbf{F}_{kT} = - s_k^* \nabla T$ и бародиффузию $\mathbf{F}_{kp} = v_k^* \nabla p$. Это позволяет разделить термодинамические μ_{kj}^* , s_k^* , v_k^* и кинетические D_k факторы, и установить ряд соотношений между ними, подтверждаемые экспериментально [28]. Факт переусложнения закона диффузии в данном случае очевиден, поскольку поток \mathbf{j}_k является единственным и не может «налагаться» на другие независимые потоки.

6. Нахождение «эффектов наложения» без применения соотношений взаимности

Существование диагональной формы (12) законов Онзагера (8) позволяет предложить новый метод нахождения так называемых «эффектов наложения» необратимых процессов в линейных и нелинейных системах, который не нуждается в привлечении соотношений взаимности Онзагера-Казимира и потому свободен от ограничений, связанных с их нарушением [29]. Этот метод основан на установлении условий наступления частичного равновесия i -го рода, характеризующегося исчезновением соответствующего потока \mathbf{j}_i . Такое равновесие именуется в ТНП стационарным состоянием соответствующего порядка.

В термокинетике, где состояние частичного равновесия соответствует обращению в нуль результирующей движущей силы данного процесса $\mathbf{F}_i = \sum_j \mathbf{F}_{ij}$, стационарные эффекты наложения могут быть найдены непосредственно как следствие взаимной компенсации её компонент \mathbf{F}_{ij} . Справедливость этого положения была показана нами для всех классов процессов, рассматриваемых обычно в рамках ТНП [14,15].

Специфику этого метода исследования эффектов наложения несложно понять на примере явлений переноса k -го вещества в прерывных системах, разделённых пористой перегородкой, мембраной или вентилем. Такие процессы подчиняющегося уравнению (16), в котором градиенты потенциала заменены их перепадами Δc_j , ΔT , Δp . Рассмотрение эффектов наложения в такой системе проще начать с с простейшего случая однокомпонентной среды ($\Delta c_j = 0$), имеющей изначально одинаковое давление по обе стороны пористой перегородки ($\Delta p = 0$). Если в такой системе создать перепад температур ($\Delta T \neq 0$), то возникает поток газа или жидкости через перегородку $\mathbf{j}_k = D_k (s_k^* \nabla T - v_k^* \nabla p)$, приводящий при $\mathbf{j}_k = 0$ к возникновению перепада давлений по обе стороны перегородки (эффект Фелддерсена, 1873):

$$(\Delta p / \Delta T)_{\text{ст}} = - q_k^* / T v_k^*, \quad (17)$$

где $q_k^* = T s_k^*$ – так называемая теплота переноса k -го вещества.

В настоящее время это явление называют термоосмосом. Известно и обратное явление – возникновение разности температур по обе стороны перегородки при продавливании через неё воздуха или другого газа. Оба эти эффекта имеют единую природу с эффектом Кнудсена (1910) – возникновением разности давлений в сосудах, соединённых капилляром или узкой щелью и наполненных газом различной температуры, а также с фонтанным эффектом Аллена и Джонса (1938) в жидком гелии II, состоящем в истечении гелия из сосуда, закрытого пористой пробкой, при его малейшем нагреве [8] (Хаазе, 1967). Обратное явление – возникновение перепада температур при создании разности давлений по обе стороны перегородки – получило название механокалорического эффекта (Даунта-Мендельсона).

В более сложном случае мембран, проницаемых для одного (k -го) компонента, возникает перепад его концентрации (эффект Соре, 1881):

$$(\Delta c_k / \Delta T)_{\text{ст}} = - q_k^* / T \mu_{kk}. \quad (18)$$

Известно и обратное явление – возникновение градиентов температуры при диффузионном перемешивании компонентов, открытое Дюфуrom в 1872 году и носящее его имя. В изотермических системах ($\Delta T = 0$) при создании на мембране перепада давления Δp возникает явление обратного осмоса –

разделение бинарного раствора с выделением из него k -го компонента (обычно растворителя). Это явление находит широкое применение в установках для очистки воды. Возникающая при этом стационарная разность концентраций k -го компонента описывается выражением:

$$(\Delta c_k / \Delta p)_{ст} = - v_k / \mu_{kk}. \quad (19)$$

Известно и обратное явление - возникновение осмотического давления Δp , играющее важную роль в биологических системах. Оба эти эффекта не имеют ничего общего с диссипацией и являются обратимыми эффектами, связанными со взаимопревращениями энергии.

Эти результаты соответствуют полученным в рамках ТНП. Однако теперь для этого не пришлось предполагать линейность феноменологических законов, постулировать постоянство феноменологических коэффициентов и прибегать к соотношениям взаимности Онзагера. При этом ещё раз подтверждается, что так называемые «эффекты наложения» в действительности обусловлены взаимной компенсацией составляющих результирующей силы (наложением сил). Это обстоятельство существенно расширяет границы применимости теории необратимых процессов к явлениям на стыках различных научных дисциплин.

7. Дальнейшее сокращение числа эмпирических коэффициентов.

Ещё одним преимуществом термокинетического метода исследования является возможность дальнейшего сокращения числа подлежащих экспериментальному нахождению коэффициентов L_{ij} в феноменологических законах ТНП (8). Это достигается разделением в феноменологических законах переноса (12) термодинамических p_i и кинетических L_i факторов, что позволяет осуществить дальнейшее сокращение числа последних от $n(n+1)/2$ в ТНП до n [14, 15]. В результате термокинетические законы переноса приобретают форму уравнений теплопроводности, электропроводности, диффузии, вязкого трения и т. п., в которых одноимённые им движущие силы X_i заменены их результирующей F_j . Число коэффициентов пропорциональности в этом случае остаётся прежним и равным числу n самих независимых процессов переноса.

Особенно ощутимо такое сокращение в группе так называемых «термогальваномагнитных» эффектов, которые обусловлены взаимосвязью тепловых и электрических явлений («термоэлектрические эффекты»), влиянием магнитного поля на поток тепла («термомагнитные эффекты») и взаимопревращением электрических и магнитных полей («гальваномагнитные эффекты»). Такие эффекты могут быть как продольными, так и поперечными в зависимости от направления магнитного поля.

Их чисто феноменологическое описание в анизотропных средах требует введения 36 эмпирических коэффициентов [7]. Благодаря применению соотношений взаимности число независимых эмпирических коэффициентов удаётся сократить до 9, что соответствует трём независимым от условий симметрии соотношениям взаимности Онзагера [8]. Термокинетика позволяет пойти ещё дальше и за счёт установления дополнительных связей между указанными выше явлениями сократить число названных коэффициентов до четырёх [29].

8. Обобщение неравновесной термодинамики на обратимые процессы

Одно из главных достоинств описанного выше термокинетического метода исследования реальных процессов является возможность синтеза теорий переноса и преобразования энергии [19]. Суть энергодинамики как метода исследования реальных процессов состоит в чётком разделении теории на теоретическую (общефизическую) и прикладную часть, в которой все индивидуальные особенности различных форм энергии и специфика исследуемых систем учитываются условиями однозначности, привлекаемыми извне. При таком построении теории модельные представления о строении системы и механизме протекающих в ней процессов, гипотезы и постулаты, соображения молекулярно-кинетического и статистико-механического характера, уравнения состояния и переноса используются лишь в прикладной части. Общефизическая же часть свободна от них, что придаёт её выводам характер непреложных истин. Такими свойствами не обладает, насколько нам известно, ни одна фундаментальная дисциплина.

Эта особенность энергодинамики позволяет поставить вопрос об установлении общих закономерностей нестатических процессов не только переноса, но целенаправленного преобразования энергии в любой области естествознания с учётом необратимости любых реальных процессов [30]. К этому располагают все приведённые выше соотношения, вытекающие из закона сохранения энергии (1), включая кинетические законы (7) и дифференциальные соотношения взаимности (10), которые оказываются в равной мере справедливыми как для процессов переноса, так и преобразования энергии. Однако в последнем случае необходимо учитывать дополнительные ограничения, вытекающие из закона сохранения энергии (1). Они касаются противоположного знака полных дифференциалов различных форм энергии, что приводит к феноменологическим законам процесса превращения i -й формы энергии в j -ю [30]:

$$j_i = L_{ii} X_i - L_{ij} X_j; j_j = L_{ji} X_i - L_{ij} X_j. \quad (20)$$

Соответственно изменяются и соотношения взаимности, которые становятся антисимметричными [31]:

$$L_{ij} = -L_{ji}. \quad (21)$$

Такой их характер объясняет происхождение антисимметричных соотношений взаимности Казимира, приписывающие эту особенность силам различного типа [32].

Применение антисимметричных соотношений взаимности (21) позволяет вывести уравнения Максвелла [33], обосновать единство законов преобразования любых форм энергии [34] и предложить теорию подобия [35] и производительности [36] энергетических установок различного типа (тепловых и нетепловых, циклических и нециклических, прямых и обратных). Немаловажно и то, что построение фундаментальных дисциплин на базе энергодинамики, учитывающей в своих уравнениях необратимость любых реальных процессов [19], позволяет вывести эти дисциплины за рамки консервативных систем [37]. Всё это делает энергодинамику весьма эффективным и универсальным методом исследования разнообразных реальных процессов, относящихся к различным областям естествознания.

Список литературы

2. *Базаров И.П.* Термодинамика. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1991.
3. *Tomson W.* Mathematical and physical papers. Cambridge, 1882. V. 1.
4. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes // *Phys. Rev.*, 1931. 237 (14). 405–426; 238 (12). 2265–2279.
5. *Миллер Д.К.* / Доклады в Кейсовской школе прикладной науки, 1933.
6. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 128 с.
7. *Денбиг К.* Термодинамика стационарных необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 119 с.
8. *Де Гроот С.Р., Мазур Р.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
9. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.
10. *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974.
11. *Жоу Д., Касас-Баскес Х., Лебон Дж.* Расширенная необратимая термодинамика. Москва-Ижевск, 2006. D. Jou J. Casas-Bazquez, G. Lebon. Extended Irreversible Thermodynamics. 3 Ed. Berlin: Springer, 2001.
12. *Андрющенко А.И.* Основы технической термодинамики реальных процессов. М.: Высш. школа, 1975.
13. *Кеплен С.Р., Эссиг Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1968.
14. *Гладышев Г.П.* Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988.
15. *Эткин В.А.* Синтез и новые приложения теорий переноса и преобразования энергии: Дисс. ... доктор технических наук: 05.14.05. Теоретические основы теплотехники. М. МЭИ, 1998.
16. *Эткин В.А.* Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Тольятти: Акад бизнеса, 1999. Etkin V. Thermokinetics (Synthesis of Heat Engineering Theoretical Grounds). Naifa, 2010.
17. *Эткин В.А.* Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов. // *Журн. физ. химии.* 65 (3), 1991. 642-651; Etkin V.A. Method of studying linear and non-linear irreversible processes. // *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1991. 65 (3). Pp. 339-343 (translated from *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 65, 1991. 642-651).
18. *Эткин В.А.* Термокинетика как метод исследования неравновесных процессов. // *Доклады независимых авторов.* 45, 2019. 155-167.
19. *Эткин В.А.* Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). СПб. «Наука», 2008; Etkin V. *Energodynamics (Thermodynamic Fundamentals of Synergetics)*. New York, 2011.
20. *Эткин В.А.* Синтез основ инженерных дисциплин (Энергодинамический подход к интеграции знаний). Lambert Academic Publishing, 2011.
21. *Умов А.И.* Избранные сочинения. М. Л., 1950. С. 203.
22. *Эткин В.А.* Об основном уравнении неравновесной термодинамики. // *Журн. физ. химии.* 62 (8), 1988. 2246...2249; Etkin V.A. The fundamental equation of non-equilibrium thermodynamics. // *Russian Journal of Physical Chemistry.* 62 (8), 1988. 1157-1159 (translated from *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 62, 1988. 2246-2249).
23. *Эткин В.А.* О методологически едином изложении термодинамики обратимых и необратимых процессов. // *Сб. науч. метод. статей. Теплотехника.* М.: Высш. шк. 2, 1977. 56-60.
24. *Эткин В.А.* Альтернативная форма обобщенных законов переноса. // *Инженерно-физический журнал.* 72 (4), 1999. 775-782.

25. *Эткин В.А.* О происхождении соотношений взаимности Онсагера. // Известия СО АН СССР. Серия технических наук. 4, 1989). 52-57; Etkin V.A. Origin of Onsager's reciprocal relations. // Soviet. Journal of Appl. Physics. 4, 1989. 288-293 (translated from Bulletin of Russian Acad. of Science, Siberian Branch. Engineering. 4, 1989. 52-57).
26. *Эткин В.А.* Феноменологический вывод соотношений взаимности термодинамики необратимых процессов. // Химическая термодинамика и термохимия. М.: Наука, 1979. 8-13.
27. *Эткин В.А.* О единственности движущих сил необратимых процессов. // Журн. физ. химии, 63(1989).1660-1662; Etkin V.A. Uniqueness of driving forces of irreversible processes. // Russian Journal of Physical Chemistry. 63 (6), 1989. 918-919 (translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimii. 63, 1989. 1660-1662).
28. *Криштал М.А., Волков А.И.* Многокомпонентная диффузия в металлах. М.: Metallurgiya, 1985.
29. *Эткин В.А.* О форме законов многокомпонентной диффузии. // Журн. физ. химии. 48 (12), 1994. 2115-2119; Etkin V.A. The form of law of the many-component diffusion. / Russian Journal of Physical Chemistry, 68 (12), 1994.518-522 (translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 1994. 68 (12). 2115-2119).
30. *Эткин В.А.* К термодинамической теории нелинейных необратимых процессов. // Журн. физ. химии. 59 (3), 1985. 560-565.
31. *Эткин В.А.* К неравновесной термодинамике энергопреобразующих систем // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. 6, 1990.120...125; Etkin V.A. To the non-equilibrium thermodynamics of energy transformation systems. // Soviet. Journal of Appl. Physics. 6, 1990.720-725 (translated from Izv. Sib. Otd. RAN-Tekhnika (Bulletin of Russian Acad. Science, Siberian Branch-Engineering). 6, 1990, 120-125).
32. *Эткин В.А.* Соотношения взаимности процессов энергопревращения. // Доклады независимых авторов. 41(2018). 166-188; Etkin V. Generalization of Onsager's reciprocal relations. // World scientific news. 64, 2017. P. 44-53.
33. *Sazimir H.B.G.* // Rev. Mod. Phys. 17, 1945. 343.
34. *Эткин В.А.* Энергодинамический вывод уравнений Максвелла. // Доклады независимых авторов. 23, 2013.165-168; Etkin V.A. Thermodynamic Derivation of Maxwell's Electrodynamical Equations. // Global Journal of Physics. 3 (1), 2015). 1-8.
35. *Эткин В.А.* О единстве законов преобразования энергии. // Вестник Дома учёных Хайфы. 27, 2012. 2-9.
36. *Эткин В.А.* Теория подобия энергетических установок. / Сборник научных трудов «Проблемы теплоэнергетики». Саратов. 2, 2012.10-19;Etkin VA. Similarity Theory of Energy Conversion Processes. // International Journal of Energy and Power Engineering. 8 (1), 2019. 4-11. DOI: 10.11648/j.ijep.20190801.12.
37. *Эткин В.А.* К термодинамической теории производительности технических систем. Изв. АН СССР. Энергетика, 1, 2000. 99-106; Etkin V.A. Thermodynamic theory of the productivity of technical systems. // Appl. Energetic. 38 (1), 2000. 126-133 (translated from Izv. RAN- Energetika (Bulletin of Russian Acad. Science-Power engineering). 1, 2000. 99-106).
38. *Эткин В.А.* Учёт необратимости в законах классической механики. // Проблемы науки. 8 (32), 2018. 5-10; V.A. Etkin. Mechanics as a Consequence of Enerгодynamics. // The Papers of independent Authors, 43, 2018. 1-18.