01

Феноменологический вывод соотношений взаимности Онзагера

© М.М. Мамедов

Центр физико-математических исследований при Туркменском государственном университете им. Магтымгулы, Ашгабат
E-mail: Nazarov@online.tm

В окончательной редакции 17 января 2003 г.

На примере линейной диссипативной системы с двумя потоками приводится феноменологический вывод соотношений взаимности Онзагера с использованием свойства неотрицательной определенности диссипативной функции. Оказывается, что соотношения взаимности Онзагера справедливы в случае, когда обобщенные потоки равны нулю при неравных нулю значениях обобщенных термодинамических сил. Феноменологический вывод соотношений взаимности Онзагера на общий случай можно осуществить на основе теории матриц и определителей или же на основе принципа Пригожина о минимуме производства энтропии.

До сих пор не удавалось выполнить феноменологический вывод соотношений взаимности Онзагера для линейных феноменологических уравнений неравновесной термодинамики, хотя со времени провозглашения их (1931 г.) американским ученым Л. Онзагером прошло более семидесяти лет.

Нам впервые удалось осуществить такой вывод. Здесь приводим его применительно для линейной диссипативной системы с двумя обобщенными потоками:

$$J_1 = \gamma_{11} X_1 + \gamma_{12} X_2, \tag{I}$$

$$J_2 = \gamma_{21} X_1 + \gamma_{22} X_2. \tag{II}$$

При этом производство энтропии будет

$$\delta = J_1 X_1 + J_2 X_2 \tag{III}$$

или

$$\delta = \gamma_{11} X_1^2 + (\gamma_{12} + \gamma_{21}) X_1 X_2 + \gamma_{22} X_2^2, \tag{IV}$$

где γ_{ik} — кинетические коэффициенты.

По второму закону термодинамики $\delta \geqslant 0$ и поэтому

$$\gamma_{11} > 0; \qquad \gamma_{22} > 0; \qquad (\gamma_{12} + \gamma_{21})^2 \leqslant 4\gamma_{11}\gamma_{22}. \tag{V}$$

Согласно теории Онзагера в (1) и (2):

$$\gamma_{12} = \gamma_{21}, \tag{VI}$$

т. е. выполняются соотношения взаимности Онзагера при произвольных значениях J_1 и J_2, соответствующих ненулевым значениям обобщенных термодинамических сил X_1 и X_2. Поэтому находим потоки J_1 и J_2, соответствующие минимуму функции $\delta(X_1, X_2)$:

$$J_1 = \pm\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\gamma_{11}}{\gamma_{22}}}\,(\gamma_{21} - \gamma_{12})X_1, \tag{VII}$$

$$J_2 = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\gamma_{22}}{\gamma_{11}}}\,(\gamma_{21} - \gamma_{12})X_2. \tag{VIII}$$

Из (VII) и (VIII) следует, что соотношения взаимности Онзагера (VI) будут выполняться тогда и только тогда, когда $J_1 = 0$ и $J_2 = 0$.

Таким образом, выходит, что соотношения взаимности Онзагера в их традиционном смысле несправедливы.

В 1931 г. на основе теории флуктуации Онзагер установил общие соотношения в неравновесной термодинамике, которые получили название соотношений взаимности Онзагера [1].

Для линейной диссипативной системы с двумя потоками

$$J_1 = \gamma_{11}X_1 + \gamma_{12}X_2, \tag{1}$$

$$J_2 = \gamma_{21}X_1 + \gamma_{22}X_2 \tag{2}$$

соотношение взаимности Онзагера выражается равенством [2]

$$\gamma_{12} = \gamma_{21}, \tag{3}$$

где γ_{ij} — феноменологические коэффициенты; J_1, J_2 — обобщенные термодинамические потоки; X_1, X_2 — обобщенные термодинамические силы.

Теория, развитая Онзагером [1], является общей и не ссылается на конкретный механизм явлений переноса. Основные положения ее следующие [2]: принцип микроскопической обратимости; теория равновесных флуктуаций; постулат о связи между спонтанными флуктуациями и необратимыми процессами переноса (гипотеза Онзагера); линейные феноменологические уравнения переноса.

Соотношения взаимности Онзагера составляют основу так называемой классической линейной неравновесной термодинамики, поэтому уместен вопрос, какова адекватность самой основы, т. е. соотношений взаимности Онзагера? На этот счет имеются разные точки зрения. Рассмотрим некоторые из них [2].

Теория Онзагера основана на принципе микроскопической обратимости, и последняя применялась Онзагером как существенное добавление к первому и второму законам. Он является, конечно, молекулярным принципом, и поэтому может показаться, что он не годится в качестве новой основы для термодинамики [3].

Американский ученый М. Трайбус пишет: „В настоящее время мы не можем дать убедительный вывод и показать, исходя из некоторых первичных принципов, что правило Онзагера будет справедливым и применимым при всех обстоятельствах. Онзагер привел аргументы, которые показали справедливость правила для ряда случаев, и эксперименты подтвердили эти выводы. Однако дать доказательство, которое имело бы такую же убедительную силу, как, скажем, доказательство относительно законов термостатики, оказалось невозможным. Поэтому мы будем считать правило Онзагера эмпирическим“ [4].

В [2] отмечается, что классическая линейная термодинамика подвергается острой критике со стороны представителей рациональной термодинамики. Критика доходит даже до полного отрицания смысла и значения соотношений взаимности. С другой стороны, согласно [2], в ряде работ утверждается, что соотношения взаимности Онзагера могут считаться эмпирически установленной аксиомой независимо от их аргументированности с помощью статистической механики.

Таким образом, существуют разные, даже противоположные мнения относительно справедливости соотношений взаимности Онзагера.

В такой ситуации актуальным является феноменологический вывод соотношений взаимности Онзагера.

Существование возможности таких выводов предполагалось некоторыми учеными. Например, об этом свидетельствует следующее высказывание И. Дьярмати — действительно, абсолютно справедливо мнение Трусделла: „Если соотношения взаимности верны, то должна существовать возможность их чисто феноменологического вывода“ [5].

Нами найден один из возможных вариантов подобного рода выводов, и для простоты покажем его для линейной диссипативной системы с двумя потоками.

Известно, что центральную роль в классической неравновесной термодинамике играет уравнение для δ — производства энтропии [6]:

$$\delta = J_1 X_1 + J_2 X_2 \geqslant 0 \tag{4}$$

или

$$\delta = \gamma_{11} X_1^2 + (\gamma_{12} + \gamma_{21}) X_1 X_2 + \gamma_{22} X_2^2 \geqslant 0. \tag{5}$$

В (4) подразумевается, что J_i и X_i обозначают как скалярные термодинамические потоки и силы, так и декартовы компоненты векторных и тензорных величин, описывающих соответствующие векторные и тензорные процессы [2].

Неотрицательная определенность квадратичной формы (5) следует из второго начала термодинамики и накладывает определенные ограничения на коэффициенты γ_{ij}, т.е. [6]:

$$\gamma_{11} > 0, \quad \gamma_{22} > 0, \quad (\gamma_{12} + \gamma_{21})^2 - 4\gamma_{11}\gamma_{22} \leqslant 0. \tag{6}$$

Прибавив к обеим частям неравенства (6) выражения $(-4\gamma_{12}\gamma_{21})$, имеем:

$$(\gamma_{12} + \gamma_{21})^2 - 4\gamma_{11}\gamma_{22} - 4_{12}\gamma_{21} \leqslant -4\gamma_{12}\gamma_{21}. \tag{7}$$

Преобразуя (7), находим

$$(\gamma_{12} - \gamma_{21})^2 \leqslant 4(\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{12}\gamma_{21}). \tag{8}$$

Рассмотрим возможные частные случаи соотношения (8).

1. Пусть

$$(\gamma_{12} - \gamma_{21})^2 = 4(\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{12}\gamma_{21}) \tag{9}$$

при $x_1 \square 0$ и $x_2 \square 0$. При этом могут представиться следующие два подслучая:

1) если

$$\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{12}\gamma_{21} = 0, \tag{10}$$

то

$$\gamma_{12} - \gamma_{21} = 0, \ \text{т.е.}\ \gamma_{12} = \gamma_{21}, \tag{11}$$

и наоборот. В этом случае, с учетом (11), условие (10) примет вид

$$\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{12}^2 = 0 \tag{12}$$

и гарантирует выполнение условий

$$J_1 = 0 \text{ и } J_2 = 0 \tag{13}$$

при соблюдении условий $x_1 \square 0$ и $x_2 \square 0$.

2) если

$$\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{12}\gamma_{21} \square 0, \tag{14}$$

то

$$\gamma_{12} - \gamma_{21} \square 0, \quad \text{т.е.} \quad \gamma_{12} \square \gamma_{21}, \tag{15}$$

и наоборот. В этом случае, вообще говоря, обобщенные термодинамические потоки одновременно не равны нулю из-за выполнения условия (14).

2. Пусть

$$(\gamma_{12} - \gamma_{21})^2 < 4(\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{12}\gamma_{21}) \tag{16}$$

при $x_1 \square 0$ и $x_2 \square 0$. При этом неравенство (16) представим в виде равенства

$$(\gamma_{12} - \gamma_{21})^2 = 4\alpha(\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{12}\gamma_{21}), \tag{17}$$

введя некоторый коэффициент α, величина которого наверняка находится в интервале

$$0 < \alpha < 1, \tag{18}$$

тогда, если

$$\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{12}\gamma_{21} \square 0, \tag{19}$$

то

$$\gamma_{12} - \gamma_{21} \square 0, \quad \text{т.е.} \quad \gamma_{12} \square \gamma_{21}, \tag{20}$$

и наоборот. В этом случае из-за выполнения условия (19) обобщенные термодинамические потоки одновременно не равны нулю.

Из изложенного феноменологического вывода соотношений взаимности Онзагера следует, что они справедливы не для любых значений обобщенных термодинамических потоков, как считали до сих пор в течение семидесяти лет (с 1931 г.), а только для их нулевых значений, что является существенно новым научным результатом.

В связи с этим традиционное утверждение о том, что в уравнениях системы (1), (2) перекрестные коэффициенты (3) равны, является неверным. А вместо этого должно быть утверждение следующего содержания — в уравнениях системы (1), (2) перекрестные коэффициенты (3) равны, если выполняется условие (12), т. е. все обобщенные термодинамические потоки одновременно равны нулю при отличных от нуля термодинамических силах.

Таким образом, оказывается, что классическая линейная неравновесная термодинамика, или, как иначе ее называют, линейная неравновесная термодинамика Онзагера, опирающаяся на соотношения взаимности Онзагера, была лишь термодинамикой сугубо частного случая, только для диссипативных систем с нулевыми обобщенными термодинамическими потоками.

В заключение отметим, что феноменологический вывод соотношений взаимности Онзагера для общего случая можно осуществить на основе теории матриц и определителей или же на основе принципа Пригожина о минимуме производства энтропии.

Список литературы

[1] *Onzager L.* // Phys. Rev. 1931. V. 37. P. 405–426; 1931. V. 38. P. 2265–2279.
[2] *Петров Н., Бранков Й.* Современные проблемы термодинамики. М., 1986. 285 с.
[3] *Денбиг К.* Термодинамика стационарных необратимых процессов. М.: ИЛ, 1954. 118 с.
[4] *Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970. 502 с.
[5] *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974. 304 с.
[6] *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.