

Лекция 15

Линейная термодинамика необратимых процессов.

Реферат.

Коротко обсуждаются введенные ранее понятия и определения: *состояние равновесия, равновесный процесс, неравновесное состояние, самопроизвольный процесс.*

Вводится понятие *локального равновесия*. Показывается возможность представить *локальную скорость производства энтропии* в виде произведения обобщенной «силы» и обобщенного «потока». Рассматриваются два простейших примера: одномерная теплопроводность и химическая реакция.

Затем вводится представление о *линейной связи «потоков» и «сил»* вблизи состояния равновесия. Иллюстрациями опять служат теплопроводность и химическая реакция. Соответствующие *феноменологические коэффициенты* связываются, соответственно, с коэффициентом Фурье и константой скорости прямой (химической) реакции. На примере химической реакции обозначаются границы применимости линейного приближения. (Уравнение, связывающее скорость химической реакции со сродством будет подробно обсуждаться в следующем семестре).

Вводится представление о *перекрестных эффектах, соотношениях Онсагера, принципе Кюри.*

Вводится понятие *стационарного состояния*. Формулируется и доказывается *теорема о минимальном производстве энтропии* для стационарных состояний. Условие минимальности производства энтропии эквивалентно равенству нулю свободных потоков.

Вопросы в билетах:

1. Линейная термодинамика необратимых процессов. Производство энтропии. Перекрестные явления. Соотношение Онсагера.
2. Линейная термодинамика необратимых процессов. Производство энтропии. Феноменологические коэффициенты (теплопроводность, химическая реакция). Связь между сродством и скоростью химической реакции.
3. Основные постулаты термодинамики необратимых процессов. Скорость возникновения энтропии. Линейные законы. Теорема Пригожина.

Литература.

1. Полторак О.М. “Термодинамика в физической химии”
2. Еремин Е.Н. “Основы химической термодинамики”
3. Пригожин И., Кондепуди Д. «Современная термодинамика». Глава 4, разделы 15 (просмотреть!), 16 (особенно 16.1., 16.2), 17 (особенно 17.2).
4. Гленсдорф И., Пригожин И., Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. глава 3.
5. Агеев Е.П. «Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах».

Лекция.

Что мы уже знаем о равновесных и неравновесных состояниях, равновесных и неравновесных процессах?

Состояние равновесие. На первой лекции мы определили равновесие, как такое состояние, к которому система самопроизвольно стремится, и из которого она самопроизвольно не может выйти.

При термодинамическом равновесии должны выполняться условия

$$(dS)_{U,V,n_i} \leq 0;$$

$$(dG)_{T,p,n_i} \geq 0; \quad (dF)_{T,V,n_i} \geq 0; \quad (dU)_{S,V,n_i} \geq 0; \quad (dH)_{S,p,n_i} \geq 0$$

Если система выходит из состояния устойчивого равновесия (конечно, не самопроизвольно!), например, при постоянном давлении, температуре и числе молей, то ее энергия Гиббса возрастает:

$$(dG)_{T,p,n_i} > 0$$

В состоянии равновесие энергию Гиббса можно себе представить, как функцию

$$G = \varphi(p, T, n_i)$$

Это – уравнение состояния системы. Его можно называть калорическим уравнением состояния. Другой пример уравнения состояния - функция

$$V = f(p, T, n_i)$$

Такое уравнение состояния называется термическим. Термическое уравнение состояния можно вывести из калорического.

Определение. Состояние равновесие – это состояние, в котором все параметры системы постоянны во времени, интенсивные параметры (T , p , μ) одинаковы по всей системе, установились все химические равновесия.

В стационарном состоянии параметры системы также не зависят от времени, однако, возможно существование градиентов интенсивных параметров.

Равновесный процесс – это последовательность равновесных состояний. Для описания равновесного процесса не используется понятие *времени*.

Примеры равновесных процессов: расширение идеального газа против внешнего давления, равного внутреннему ($p_{внут} = p_{внеш}$); перенос тепла от температуры T_1 к T_2 при

$T_1 = T_2$, химическая реакция при $\Delta G = 0$. Это как бы «предельный случай процесса», такой процесс должен идти бесконечно медленно.

Равновесный процесс описывается фундаментальным уравнением (объединенным уравнением 1-ого и 2-ого закона):

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

Если условия равновесия нарушены, состояние системы называется неравновесным.

Неравновесный процесс проходит через неравновесные состояния.

Второй закон устанавливает направление неравновесных процессов. Он утверждает, что система самопроизвольно должна идти к состоянию равновесия. В самопроизвольном неравновесном процессе энтропия возникает или производится внутри системы:

$$dS_i > 0 \quad (2)$$

Это производство при определенных ограничениях выглядит как рост энтропии всей системы:

$$dS_{U,V,n} > 0,$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i, \text{ в этом случае } \delta Q = dU + pdV = 0 \text{ и}$$

$$dS_{U,V,n} = dS_i > 0 \quad (3)$$

или, например, как падение энергии Гиббса системы:

$$dG_{p,T,n} < 0, T, p, n = \text{const}$$

Рассмотрим этот случай чуть подробнее (см. лекции 5 и 6):

$$G = U - TS + pV, dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$\text{Если процесс неравновесный, то } dS = dS_i + \frac{\delta Q}{T} \text{ и}$$

$$dG = dU - \delta Q + pdV - TdS_i - SdT + Vdp$$

По 1-ому закону для закрытой системы сумма трех первых слагаемых в правой части равна нулю. (Мы считаем, что $p_{\text{внеш}} = p_{\text{внут}} = p$). При постоянных температуре, давлении и всех числах молей получаем

$$(dG)_{T,p,n_i} = -TdS_i \leq 0 \quad (4)$$

Таким образом, производство энтропии приводит к падению энергии Гиббса системы при $p, T, n_i = const$.

Уравнения (2-4) указывают направление неравновесных процессов, но ничего не говорят о скорости их протекания.

Это все, что мы пока знаем.

Основная задача термодинамики необратимых процессов состоит в получении выражений, связывающих dS_i с экспериментально измеряемыми величинами. Записываются уравнения для скорости производства (возникновения) энтропии P , в которые входит время:

$$P = dS_i/dt$$

Принцип локального равновесия.

Если состояние системы - неравновесное, это означает, что интенсивные параметры могут быть неодинаковыми в разных частях системы. А можем ли мы вообще говорить об интенсивных параметрах (температуре, давлении, химических потенциалах) в случае неравновесной системы?

Мы будем использовать принцип *локального равновесия*. Будем считать, что неравновесную систему можно разбить на *физически малые объемы*, внутри которых равновесие существует. Внутри таких объемов флуктуации физических величин должны быть существенно меньше самих этих величин. Можно показать, что для идеального газа при нормальной температуре данное условие выполняется в объемах до сотен кубических нанометров.

Внутри локальных областей справедливо фундаментальное уравнение:

$$du = Tds - pdv + \sum \mu_i dn_i \quad (5)$$

Экстенсивные параметры u, S, n_i – относятся к локальной области. Интенсивные параметры постоянны внутри локальной области. Однако, в соседней клеточке температура, давление и химический потенциал - уже другие.

Локальное производство (возникновение) энтропии – это скорость производства энтропии в малом объеме:

$$\sigma = ds_i/dt = J^*F > 0 \quad (6)$$

t -время.

(Говорят также о функции диссипации $\Psi = T \times \sigma$, однако, мы не будем использовать этого понятия!)

Локальное возникновение энтропии представляется, как произведение обобщенных «*потоков*» на обобщенные «*силы*». Возможность такого представления мы покажем на конкретных примерах.

«Силы» F в неравновесной термодинамике пропорциональны градиентам (или разностям) интенсивных переменных.

«Потоки» J – это величины, имеющие привычную размерность потоков {физическая величина/площадь/время}.

Потоки и силы сопряжены. Разность температур приведет к возникновению сопряженного потока тепла J_Q . Разность химических потенциалов компонентов вызовет движение вещества из одной части системы в другую (сопряженный поток диффузии J_D) и т.д. Разность химических потенциалов между продуктами и реагентами вызовет «поток химической реакции» J_{chem} . Если в системе действуют различные потоки и силы, то суммарное локальное производство энтропии равно

$$\sigma = \sum_1^k J_i F_i \quad (6a)$$

Возможность выразить скорость производства энтропии в форме (6) или (6a), как мы увидим, следует из уравнения (3), (4) и т.п.

Уравнение (6) определяет только произведение «силы» на «поток». Разбить произведения на два сомножителя можно по-разному (см. ниже, случай теплопроводности), однако, в любом случае уравнения (6) должно выполняться.

Для обозначения скорости производства энтропии или источника энтропии используются две буквы σ и P . Это, соответственно, локальное и интегральное (для всей системы!) производство энтропии:

$$P = \int_V \sigma dV \quad (7)$$

Мы не будем подробно обсуждать переход от σ к P , но из осторожности все формулы станем писать для локального производства.

Получим конкретные выражения для потоков и сил в нескольких реальных процессах.

Одномерная теплопроводность, теплоперенос. (см. также лекцию 4)

Представим себе, что в изолированной системе существует градиент температуры вдоль оси координат X . Рассмотрим локальную область – параллелепипед объема V . Кубик разделен на две половины. В каждой выполняется принцип локального равновесия, и мы можем ввести понятие температуры. Однако, температуры двух частей куба – разные, $T_2 > T_1$. Из области 2 в область 1 переходит поток тепла $dQ(1) = -dQ(2)$.

Для локальной скорости производства энтропии получаем (см. рисунок 1):

$$\begin{aligned}
 ds_i &= \delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad \sigma = \frac{ds_i}{Vdt} = \frac{\delta Q_1}{\Omega dt} \times \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \times \frac{1}{\Delta x} \right) = \\
 &= \frac{\delta Q_1}{\Omega dt} \times \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \times \frac{1}{T^2} \right)
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

Если изменение температуры происходит непрерывно вдоль координаты X, то

$\frac{\Delta T}{\Delta x}$ заменяют на производную (dT/dx);.

$$\frac{\Delta T}{\Delta x} * \frac{1}{T^2} = \frac{dT}{dx} * \frac{1}{T^2} = -\frac{grad(T)}{T^2}$$

Градиент должен быть меньше нуля! Поэтому появляется знак «минус».

$\frac{-grad(T)}{T^2}$ - это «сила», $\frac{\delta Q_1}{\Omega dt}$ - это поток.

Окончательно, получаем

$$\sigma = \frac{ds_i}{Vdt} = \frac{\delta Q_1}{\Omega dt} \times \frac{-grad(T)}{T^2}
 \tag{9}$$

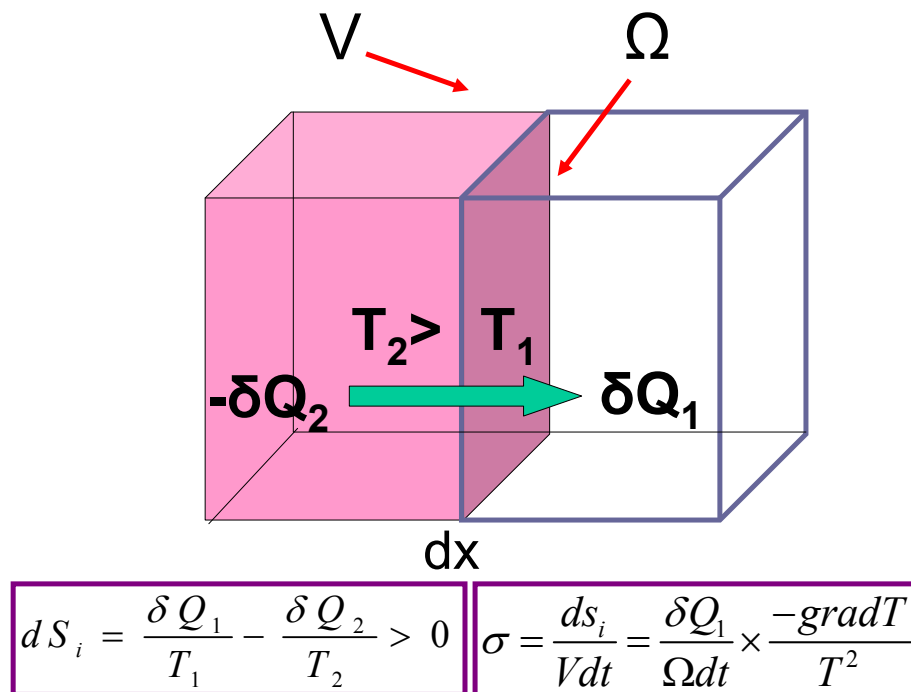


Рисунок 1. Схематическое изображение процесса переноса тепла вдоль оси X.
 Ω — площадь поверхности, через которую проходит поток тепла. Величина dX стремится к нулю.

Размерность силы - (1/температура/ см), размерность потока - {энергия / время / см²}
 Размерность σ - {энергия / температура / время / см³}

Химическая реакция (см. также лекцию 6).

Для химической реакции при $p, T = \text{const}$ получаем:

$$\begin{aligned} (dG)_{T,p,n} &= -T dS_i = \{ \Sigma(\nu_{\text{прод}} \mu_{\text{прод}}) - \Sigma(\nu_{\text{реак}} \mu_{\text{реак}}) \} d\xi = \\ &= \Delta G_{\text{реакции}} d\xi = -A d\xi \end{aligned} \quad (10)$$

$\Delta G_{\text{реакции}} = -A$. Разделим (10) на температуру и объем системы V и про дифференцируем по времени, получим выражение (11)

$$\sigma = dS_i/dt/V = A/T d\xi/dt/V \quad (11)$$

Здесь A - химическое сродство, A/T — «сила», $d\xi/dt/V$ — наблюдаемая скорость химической реакции, т.е. разность между скоростью прямой и обратной реакции, «поток».

Размерность силы - (энергия/температура), размерность потока - {моль / время/ объем}
 Размерность σ - {энергия / T / время / см³}

В отличие от градиента температуры, сродство A - скаляр. Оно не зависит от пространственных координат. В случае химической реакции рассматривается неравновесная система, в которой отсутствуют градиенты. Такая система называется *однородной*. Единственное неравновесие, которое здесь наблюдается – химическое: не достигнуто равновесие в химической реакции! Это простейшая неравновесная система. Поскольку система однородна, нам нет необходимости рассматривать её маленькую область, вспоминать о локальном равновесии и т.д. Сразу рассматривается система в целом, и V – объем всей системы.

Выражение, подобное (9), можно получить и для диффузии, например, компонента 1:

$$\sigma = ds_i/dt/V = - \text{grad } \mu_1/T * dn_1/dt/\Omega \quad (12)$$

И т.п.

Таким образом, мы видим, что скорость возникновения энтропии можно условно представить, как произведение потока, на силу, вызывающую этот поток.

Что же дальше?

Линейная связь между силами и потоками.

Следующий ход в термодинамике необратимых процессов - это установление связи между потоками и силами. Откуда берется эта связь? Она существует вблизи равновесия, при малых значениях сил, т.е. когда малы градиенты и разности между интенсивными параметрами в системе. Вблизи равновесия линейная связь между потоками и силами выглядит разумным приближением. Например, можно представить «поток», как функцию «силы», и разложить в ряд Маклорена

$$J_i = J_i(F_i = 0) + \left(\frac{dJ_i}{dF_i} \right) F_i + \left(\frac{d^2 J_i}{dF_i^2} \right) F_i^2 + \dots$$

При нулевой силе поток обращается в нуль. Это – состояние равновесия. Первое слагаемое в правой части равно нулю. Вблизи равновесия можно пренебречь всеми членами ряда в

правой части, кроме второго, т.е. можно записать $J_i = \left(\frac{dJ_i}{dF_i} \right) F_i$.

Однако, теоретическая (математическая) возможность существования линейных законов малоинтересна.

Мы подтверждаем линейную связь между потоками и силами вблизи равновесия экспериментально, с помощью известных законов экспериментальной физики и химии. Например, для теплопроводности существует закон Фурье:

$$\frac{\delta Q_1}{\Omega dt} = -\alpha_T \times grad(T) \quad (13)$$

где α_T - коэффициент теплопроводности, не зависящий от градиента (разности) температур.

Размерность α_T – {энергия/температура/время/длина}

Перед нами пример экспериментального линейного закона. «Поток» связан с «силой» неким постоянным коэффициентом. В линейной неравновесной термодинамике говорят о феноменологических коэффициентах L , которые связывают силы и потоки:

$$J_i = L_i * F_i \quad (14)$$

Соединяя соотношение (6) с уравнением (14) получаем

$$\sigma = L_i F_i^2 \quad (15)$$

В случае теплопроводности, сравнивая (9) и (13), получим

$$\frac{\delta Q_1}{\Omega dt} = -\alpha_T \times grad(T) = -T^2 \alpha_T \times \frac{grad(T)}{T^2}; \quad (16)$$

$$L_Q = T^2 \alpha_T$$

$$\sigma = \alpha_T \times grad(T) \frac{grad(T)}{T^2} = \alpha_T \times \left(\frac{grad(T)}{T} \right)^2 = L_Q \times \left(\frac{grad(T)}{T^2} \right)^2 \quad (17)$$

α_T - в законе Фурье - константа, может быть лучше ее саму принять за феноменологический коэффициент ?

Итак, если «силой» считать $(grad T)/T$, а потоком - $dQ(1)/dt/\Omega/T$ - соответственно, то феноменологический коэффициент $L_Q = \alpha_T$.

Если сила и поток – это, соответственно, $(grad T)/T^2$ и $dQ(1)/\Omega/dt$, то феноменологический коэффициент, $L_Q = \alpha_T * T^2$.

Мы видим, что правая часть уравнения (9) и общего уравнения (6) может быть разбита на «поток» и «силу» по-разному.

Линейная связь между потоками и силами - вещь весьма распространенная. Еще один пример линейного соотношения - известный закон Ома.

$$dq/dt / \Omega = I = U/R = - (\text{grad } \Phi) / R; \quad (18)$$

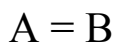
Здесь $1/R$ - феноменологический коэффициент для электропроводности.

Для химической реакции (важнейший для нас случай!), однако, экспериментальный закон, связывающий силу и поток, не является линейным.

Скорость производства энтропии (11) выражена как произведение силы (A/T) на поток ($d\xi/dt/V$). Поток представляет собой обычную скорость химической реакции Γ , равную разности скоростей прямой Γ_1 и обратной Γ_{-1} реакций

$$\left(\frac{d\xi}{dt} / V \right)_{p,T} = r = r_1 - r_{-1}.$$

Найдем теперь связь между потоком и силой в случае химической реакции. Рассмотрим простейшую реакцию с участием идеальных газов



и получим выражение для скоростей прямой и обратной реакции с помощью *кинетического закона действующих масс* (это тот экспериментальный закон, на который мы опираемся в данном случае!):

$$r_1 = k_1[A]; \quad r_{-1} = k_{-1}[B] \quad (19)$$

Здесь k_1, k_{-1} - константы скорости прямой и обратной реакции, $[A]; [B]$ - концентрации реагента и продукта.

Уравнение изотермы химической реакции может быть записано в виде

$$\Delta G = -A = -RT \ln K + RT \ln \frac{p_B}{p_A} = -RT \ln K + RT \ln \frac{[B]}{[A]} \quad (20)$$

Замена давлений на концентрации делается с помощью уравнения Менделеева – Клапейрона. Предполагая, как это делается в химической кинетике, что

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}};$$

получим

$$\Delta G = -A = RT \ln \frac{k_{-1}[B]}{k_1[A]} = RT \ln \frac{r_{-1}}{r_1}$$

$$e^{\frac{\Delta G}{RT}} = \frac{r_{-1}}{r_1}; \quad r = r_1 - r_{-1}$$

$$\frac{d\xi}{dt} \times \frac{1}{V} = r = r_1 - r_{-1} = r_1 \times \left(1 - e^{-\frac{A}{RT}} \right) \quad (21)$$

Это важнейшее соотношение мы будем подробно обсуждать на будущий год в курсе химической кинетики.

Уравнение (21) показывает, что между силой и потоком в случае химической реакции нет очевидной линейной связи. Только при малых значениях сродства ($A \ll RT$) можно записать:

$$1 - e^{-\frac{A}{RT}} \approx 1 - 1 + \frac{A}{RT} = \frac{A}{RT} \quad (22)$$

$$r = r_1 \times \frac{A}{RT} = \frac{r_1}{R} \times \frac{A}{T} = L_{chem} \times \frac{A}{T}$$

Для того, чтобы выполнялось соотношение (22) необходимо, чтобы сродство химической реакции при температурах 300К было меньше 2.5 кДж/моль. Простой расчет

показывает, что отношение $\frac{p_B}{p_A}$ должно отличаться от константы равновесия K меньше,

чем в полтора раза. Таким образом, очерчена область, в которой выполняется линейное соотношение (22). Понятно, что химику весьма часто приходится работать и вне этой линейной области!

Другой предельный случай, ($A \gg RT$), описывает состояния, далекие от равновесия. Здесь скорость процесса определяется скоростью прямой реакции:

$$r \approx r_1; \quad e^{-\frac{A}{RT}} \rightarrow 0$$

Самопроизвольное протекание реакции слева направо возможно только при положительных значениях сродства A , т.е. отрицательных значениях энергии Гиббса реакции, $\Delta G < 0$ (см. лекцию 6).

Уравнение (22) можно сравнить с выражением для потока теплопроводности (15). Феноменологический $L_Q = a_T * T^2$ (коэффициент теплопроводности) формально соответствует коэффициенту $L_{chem} = r_1/R$. Этот последний коэффициент не зависит от сродства химической реакции. Даже при большом A скорость химической реакции может быть низкой из-за кинетических затруднений (r_1/R близко к нулю), что по смыслу напоминает случай плохой теплопроводности. В результате линейное уравнение для скорости производства энтропии в химической реакции можно записать как

$$\sigma = \frac{ds_i}{Vdt} = \frac{A}{T} \times \frac{d\xi}{Vdt} = \frac{r_1}{R} \times \left(\frac{A}{T} \right)^2 \quad (23)$$

Правое равенство выполняется только в линейном приближении.

Здесь (A/T) - сила, $r_1/R = L_{chem}$ — феноменологический коэффициент.

Являются ли феноменологические коэффициенты константами? На примере уравнений (21,22) мы видим, что это не всегда так. Величина r_1 — это скорость прямой реакции, которая должна меняться при движении системы к равновесию.

Перекрестные эффекты.

Линейная термодинамика описывает возникновение перекрестных эффектов.

Что это такое?

Пусть в системе есть две силы и два связанных с ними потока, соответственно, J_1, F_1 и J_2, F_2 .

Оказывается, что сила провоцирует не только «свой» поток (т.е. F_1 - поток J_1), но и поток, сопряженный с другой силой (F_1 – поток J_2) и т.п. Возникают *перекрестные эффекты* и можно для линейных процессов записать:

$$J_1 = L_{11} * F_1 + L_{12} * F_2$$

$$J_2 = L_{21} * F_1 + L_{22} * F_2$$

$$L_{11}, L_{22} > 0$$

Например, если в системе есть градиенты температуры (сила F_1) и химического потенциала (сила F_2), то возникнет дополнительный поток тепла, вызванный разностью химических потенциалов (эффект Дюфура) и поток вещества, вызванный разностью температур (термодиффузия).

Феноменологические коэффициенты L_{12}, L_{21} называются *перекрестными*.

Соотношения Онсагера и принцип Кюри.

Соотношения Онсагера накладывают ограничения на перекрестные феноменологические коэффициенты:

$$L_{12} = L_{21} \text{ (соотношение Онсагера)} \quad (24)$$

и тогда

$$\sigma = L_{11} * F_1^2 + L_{22} * F_2^2 + 2L_{21} * F_1 * F_2$$

Соотношения Онсагера следуют из принципа микроскопической обратимости.

Бывает, что из высших соображений симметрии

$$L_{12} = L_{21} = 0 \text{ (принцип Кюри)} \quad (25)$$

Согласно принципу Кюри, для возникновения перекрестных эффектов силы должны иметь одинаковый тензорную размерность, т.е. должны быть обе либо скалярами, либо векторами, либо тензорами. Например, химическое сродство - скаляр, а градиент температуры - вектор, поэтому, в этом случае перекрестных эффектов не возникает, и для перекрестных коэффициентов выполняется соотношение (25). А, вот, градиенты температуры и химического потенциала взаимно влияют друг на друга. В этом случае выполняется соотношение (24), но не (25).

Принцип минимального производства энтропии и теорема Пригожина.

Равновесная термодинамика построена на экстремальных принципах. Второй закон представляет собой экстремальный принцип. В линейной термодинамике необратимых процессов был сформулирован принцип минимального производства энтропии в стационарных состояниях.

В стационарном состоянии производство энтропии достигает минимального значения, совместимого с наложенными на систему ограничениями.

Стационарными называются такие состояния системы, в которых

- а) переменные состояния не меняются со временем,
- б) некоторые силы F_i искусственно поддерживаются на заданном уровне, то есть внутри системы принудительно сохраняются градиенты некоторых интенсивных параметров.

Например, можно искусственно поддерживать постоянную разность температур между двумя частями системы. Другой пример – химический реактор, в который постоянно подаются реагенты и откуда выводятся продукты. В реакторе поддерживается постоянное, не равное нулю химическое сродство A .

Условие б) объясняет, почему система не может достичь равновесия и останавливается в стационарном состоянии. Если снять принуждение и сделать силы F_i «свободными», система со временем перейдет в равновесное состояние.

В стационарном состоянии (в отличие от равновесного!) производство энтропии не прекращается.

На систему кроме сил F_i , на которые наложено ограничение $F_i = const$, действуют и силы F_k , которые могут меняться свободно.

Докажем следующую теорему:

Для того, чтобы производство энтропии в стационарном состоянии было минимальным относительно возможных изменений свободных сил F_k , необходимо и достаточно, чтобы потоки J_k , сопряженные этим силами, были равны нулю.

Доказательство проведем для простейшего случая, когда на систему действуют только две силы. Одну из них (F_i) поддерживают постоянной. Пусть производная от производства энтропии по свободной силе F_2 обращается в нуль

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial F_2} \right)_{F_1} = 0 \quad (26)$$

Покажем, что в этом случае в системе выполняется условие

$$J_2 = 0 \quad (26a)$$

и наоборот.

Пусть в системе нет перекрестных потоков, тогда

$$\sigma = L_{11}F_1^2 + L_{22}F_2^2$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial F_2} \right)_{F_1} = 0 = 2F_2; J_2 = 2L_{22}F_2 = 0 \quad (27)$$

Результат – тривиальный. Одна сила, F_1 , поддерживается постоянной, а другая, свободная сила F_2 , исчезнет вместе со своим потоком J_2 . Мы доказали необходимость (26a), достаточность – очевидна. Заметим, что соотношение (26) обеспечивает также выполнение условия (a) в определении стационарного состояния.

Чуть сложнее обстоит дело в случае, когда перекрестные потоки возможны. Тогда, если на систему действуют две силы, получим:

$$\sigma = L_{11}F_1^2 + 2L_{21}F_1F_2 + L_{22}F_2^2 \quad (28)$$

и

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial F_2} \right)_{F_1} = 2L_{22}F_2 + L_{12}F_1 = 0 \quad (29)$$

или

$$F_2 = -\frac{L_{12}}{L_{22}} F_1 \quad (30)$$

Посмотрим, что при этом произойдет с потоками:

$$J_1 = L_{11}F_1 + L_{12}F_2 = \left(L_{11} - \frac{(L_{12})^2}{L_{22}} \right) F_1 \quad (31)$$

$$J_2 = L_{21}F_1 + L_{22}F_2 = \left(L_{21} - L_{22} \frac{L_{12}}{L_{22}} \right) F_1 = 0 \quad (32)$$

Проведя рассуждение в обратном направлении, можно доказать необходимость условия (26а). Условия (30-32) обеспечат выполнение пункта (а) из определения стационарного состояния.

Таким образом, нам удалось доказать теорему, согласно которой при $F_1 = \text{const}$ минимум производства энтропии достигается в стационарном состоянии, когда исчезает поток, соответствующий свободной силе F_2 . Условия (26) и (26а) эквивалентны. Для доказательства нам были необходимы линейные соотношения и принцип Онсагера. Феноменологические коэффициенты считались независимыми от F_2 . В отсутствие линейных соотношений наше доказательство невозможно.

Комментарий.

Отметим, что выполнение условия (26а) экспериментально подтверждено для многих стационарных состояний. Оно может быть выведено из эмпирических физических законов. Однако если считать условие (26а) необязательным атрибутом стационарного состояния, условие минимума производства энтропии также не выглядит обязательным.

Пример. «Схематическая» термодиффузия.

Рассмотрим простейшую неравновесную систему, подверженную действию разности температур (сила F_1) и разности химических потенциалов (F_2). Система разбита на две части, соединенные капилляром. Каждая из частей находится в термодинамическом равновесии. Между этими частями наблюдаются потоки тепла (J_1) и диффузии (J_2). Если в системе искусственно поддерживать постоянную разность температур между частями, $F_1 = const$, то минимум производства энтропии будет соответствовать ситуации, когда, несмотря на наличие градиента химического потенциала, диффузии не будет. Поток обычной диффузии (J_{22}) будет скомпенсирован потоком термодиффузии (J_{21}).

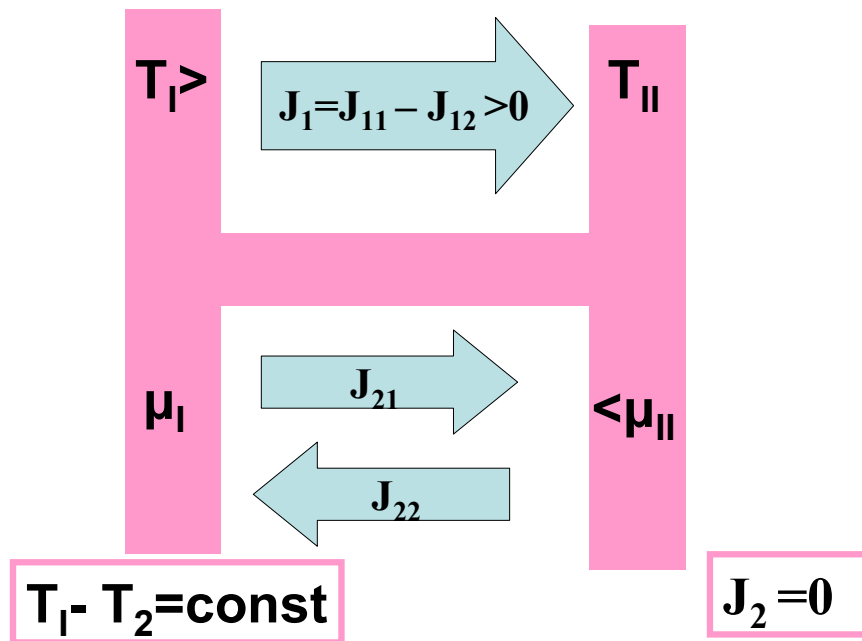


Рисунок 2. Схематическое изображение системы, на которую действуют силы F_1 (принудительно поддерживаемый градиент температуры) и F_2 - свободно меняющийся градиент химического потенциала компонента. Показаны потоки в стационарном состоянии с минимальным производством энтропии.