

ИЗ ИСТОРИИ НАУКИ

УДК 536.7

Ф. М. Куни, А. К. Щекин, Т. Ю. Новожилова

СООТНОШЕНИЯ ВЗАИМНОСТИ ОНЗАГЕРА В НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Когда два или более неравновесных процесса (например, передача тепла, перенос электрического заряда, диффузия) происходят одновременно в макроскопической системе, они могут влиять друг на друга. Так, электрический ток в цепи, состоящей из различных металлических проводников, будет в общем случае вызывать выделение или поглощение тепла в местах соединений проводников (эффект Пельтье). Наоборот, если проводники поддерживаются при разной температуре, то в цепи возникает термоэлектродвижущая сила (эффект Зеебека).

Аналогично соотношениям взаимности, связывающим силы и смещения при равновесии в механике и термодинамике, можно ожидать существования соотношений взаимности и в неравновесной термодинамике. Открытие и обоснование таких соотношений как фундаментального закона симметрии для кинетических коэффициентов в уравнениях неравновесной термодинамики связано с именем Ларса Онзагера.

На поиск универсальных соотношений симметрии кинетических коэффициентов Онзагера первоначально подтолкнули проведенные им в 20-е годы XIX столетия исследования по теории проводимости электролитов в рамках обобщения модели Дебая–Хюккеля, из которых следовало, что перекрестные коэффициенты в соотношениях между потоками и силами остаются симметричными вне зависимости от используемых математических приближений. Для частных случаев термоэлектрических явлений в проводниках соотношения взаимности ранее постулировались В. Томсоном (Кельвином) в 1854 г.; для взаимодействия между электрическим током и диффузией в растворах электролитов между обратимыми электродами – Г. Л. Ф. Гельмгольцем в 1876 г.; для связи между потоком тепла и диффузией – Е. Д. Истманом в 1926 г. Важным шагом к созданию общей теории для Онзагера стал проведенный им анализ кинетики циклических химических реакций в задаче о взаимопревращениях сахаров, из которого вытекало, что соотношения взаимности эквивалентны соотношениям детального баланса на каждом звене превращений.

Опишем кратко содержание сделанного Онзагером открытия в наиболее общей формулировке, не обращаясь к конкретному механизму неравновесных процессов. Предполагая, что состояние рассматриваемой замкнутой макроскопической системы достаточно близко к равновесному, разобьем мысленно систему на большое число макроскопических же подсистем, каждая из которых, однако, находится в состоянии внутреннего равновесия. Средние энергии, импульсы, числа частиц разных сортов отдельных подсистем образуют набор $\{x_i\}$ термодинамических величин x_i , характеризующих неравновесное состояние всей системы. В предположении небольшого отклонения системы от равновесия последние мало меняются за времена, в течение которых все остальные величины системы меняются уже существенно и в результате успевают «подстроиться» под текущие значения термодинамических величин x_i .

Определяя состояние системы, термодинамические величины x_i определяют и развитие системы во времени. Это значит, что скорости \dot{x}_i изменения x_i во времени являются в каждый момент времени функциями набора $\{x_i\}$ самих x_i в тот же момент. Справедливы, следовательно, уравнения

$$\dot{x}_i = x_i(\{x_i\}), \quad (1)$$

которые имеют смысл уравнений неравновесной термодинамики.

Удобно считать, что из термодинамических величин x_i вычтены их значения в равновесном состоянии системы. Тогда при небольшом отклонении от равновесия x_i будут малыми. Разлагая $x_i(\{x_i\})$ по степеням x_i и ограничиваясь линейными членами, представим уравнения неравновесной термодинамики (1) в линеаризованном виде

$$\dot{x}_i = - \sum_k \alpha_{ik} x_k, \quad (2)$$

где α_{ik} — некоторые постоянные коэффициенты; члены нулевого порядка в уравнениях отсутствуют, поскольку в равновесии, когда $x_k = 0$, скорости \dot{x}_i должны обратиться в нуль.

Как показал Онзагер, уравнения (2) обладают глубокой внутренней симметрией. Чтобы вскрыть ее, нужно в правых частях (2) предварительно перейти от x_k к «термодинамически сопряженным» величинам

$$X_k = -\partial S / \partial x_k, \quad (3)$$

где S — энтропия системы, зависящая от $\{x_i\}$.

В состоянии равновесия системы энтропия S максимальна и $X_k = 0$. При небольших отклонениях от равновесия (при малых x_i) величины X_k будут, согласно (3), даваться линейными по x_i соотношениями с постоянными коэффициентами, образующими симметричную, положительно определенную матрицу. Потому можно разрешить эти соотношения относительно x_i . Подставляя затем результат в линеаризованные уравнения неравновесной термодинамики (2), сведем их к виду

$$\dot{x}_i = - \sum_k \gamma_{ik} X_k, \quad (4)$$

где γ_{ik} — новые постоянные коэффициенты. Их называют кинетическими коэффициентами.

Симметрия кинетических коэффициентов и была выявлена Онзагером, который показал, что она есть следствие инвариантности законов механики относительно обращения времени. Указанная инвариантность означает микроскопическую обратимость, т. е. что при изменении знака u времени и u всех скоростей частиц системы частицы будут проходить в обратном направлении пройденные ими ранее траектории, повторяя всю последовательность конфигураций. Вследствие этой инвариантности термодинамические величины x_i разделяются по времени на четные, т. е. такие, которые не меняют знак при изменении знака u времени и u всех скоростей частиц системы, и на нечетные, т. е. такие, которые меняют знак при изменении знака u времени и u всех скоростей частиц системы. Примерами четных по времени величин служат средние энергии и числа частиц разных сортов отдельных подсистем системы; нечетных — средние импульсы отдельных подсистем системы.

В рассуждениях Онзагера важную роль играла выдвинутая им гипотеза о том, что микроскопическое развитие во времени флуктуаций термодинамических величин происходит в среднем по тому же закону, что и макроскопическое развитие во времени этих величин, определяемое линеаризованными уравнениями неравновесной термодинамики (2). Эта гипотеза справедлива, когда термодинамические величины x_i (как уже отмечалось выше) мало меняются за времена, за которые остальные величины системы успевают «подстроиться» под текущие значения термодинамических величин. Гипотеза Онзагера подсказала общий путь использования

неравновесной термодинамики при изучении флуктуаций термодинамических величин.

Выявленная Онзагером симметрия кинетических коэффициентов выражается соотношениями

$$\gamma_{ik} = \epsilon_{ik} \gamma_{ki}, \quad (5)$$

где $\epsilon_{ik} = 1$, если термодинамические величины x_i и x_k обладают одинаковой четностью по времени (обе являются четными или нечетными функциями времени), и $\epsilon_{ik} = -1$, если они имеют противоположную четность по времени (одна из них — четная, а другая — нечетная функция времени).

В общем случае, когда система испытывает вращение с постоянной угловой скоростью Ω (на частицы системы действует сила Кориолиса) и, кроме того, находится во внешнем магнитном поле напряженности \mathbf{H} (на заряженные частицы системы действует сила Лоренца), инвариантность законов механики относительно обращения времени предполагает, помимо изменения знака у скоростей частиц, также и изменение знака у Ω и \mathbf{H} (при этом силы Кориолиса и Лоренца остаются неизменными). Тогда выявленная Онзагером симметрия кинетических коэффициентов выражается соотношениями

$$\gamma_{ik}(\Omega, \mathbf{H}) = \epsilon_{ik} \gamma_{ik}(-\Omega, -\mathbf{H}), \quad (6)$$

в которых указаны зависимости кинетических коэффициентов от Ω и \mathbf{H} как от параметров.

Формулы (6) и уже отмечавшиеся выше формулы (5) при $\Omega = 0$ и $\mathbf{H} = 0$ называют в научной литературе соотношениями взаимности Онзагера.

Проиллюстрируем общий подход на конкретном примере соотношений между электротермическими коэффициентами переноса в изотропном металле. Рассмотрим систему, состоящую из образца металла, присоединенного металлическим проводом к гораздо большему блоку из того же металла, который играет роль термостата (при температуре T) и резервуара электронов (с химическим потенциалом μ). Будем считать, что провод имеет поперечное сечение s и длину l , электростатическая емкость исследуемого образца металла в присутствии большого блока равна C .

В качестве термодинамических величин x_i , характеризующих неравновесное состояние рассматриваемой системы, выберем отклонение числа электронов Δn и отклонение энергии ΔE в образце металла. Поскольку полная система изолирована, то для большого блока металла они равны по величине, но противоположны по знаку отклонениям для образца. Поэтому для всей системы термодинамически сопряженными к величинам Δn и ΔE будут $X_1 = \Delta(\mu/T)$ и $X_2 = \Delta T/T^2$. Они определяются отклонениями температуры и химического потенциала в образце металла относительно большого блока.

Линеаризованные уравнения неравновесной термодинамики (4) в рассматриваемом примере с учетом симметрии кинетических коэффициентов γ_{ik} , выражаемой равенством $\gamma_{12} = \gamma_{21}$, могут быть записаны в виде

$$\Delta n = -\gamma_{11} \Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) - \gamma_{12} \frac{\Delta T}{T^2}, \quad (7)$$

$$\Delta E = -\gamma_{12} \Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) - \gamma_{22} \frac{\Delta T}{T^2}. \quad (8)$$

Покажем, что они эквивалентны уравнениям, связывающим плотности электрического тока и потока тепла в изотропном металле с градиентами электрического потенциала ϕ и температуры T . Для плотности электрического тока j и плотности потока тепла q имеем

$$j = -e\Delta n/s, \quad q = -\Delta E/s, \quad (9)$$

где e – заряд электрона. Учитывая в (7), (8) формулы (9), равенство

$$\Lambda\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)_n \Delta T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T \Delta n$$

и то, что для рассматриваемой системы $(\partial \mu / \partial n)_T = e^2/C$, $\partial T / \partial z = \Delta T/l$, $\partial \varphi / \partial z = \Delta \varphi/l = e\Delta n/lC$ (z – координата вдоль проводника), находим

$$j = \frac{e^2 l}{sT} \gamma_{11} \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{el}{s} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right)_n \gamma_{11} + \frac{\gamma_{12}}{T^2} \right] \frac{\partial T}{\partial z},$$

$$q = \frac{el}{sT} \gamma_{12} \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{l}{s} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right)_n \gamma_{12} + \frac{\gamma_{22}}{T^2} \right] \frac{\partial T}{\partial z}.$$

Отсюда видна связь кинетических коэффициентов γ_{ik} с экспериментально измеряемыми коэффициентами переноса в металлах. В частности, коэффициент γ_{11} может быть выражен через электропроводность металла σ : $\gamma_{11} = -(sT/e^2 l)\sigma$.

Соотношения взаимности Онзагера (6) вскрывают в фундаментальном виде взаимную связь между имеющими разную физическую природу необратимыми процессами в сложной макроскопической системе – процессами вязкого трения, теплопроводности и электропроводности, диффузии, химических превращений, а также между процессами одной природы, но протекающими в различных направлениях в анизотропной системе. Эта связь отражает перекрестный характер происходящих в системе необратимых процессов и обязана микроскопической обратимости законов механики.

Онзагер также показал, что его соотношения взаимности в линейной неравновесной термодинамике эквивалентны вариационному принципу «наименьшей диссипации энергии». Этот принцип обобщил сформулированные ранее аналогичные принципы Эрэля и Гельмгольца на произвольные линейные необратимые процессы и стал первым успехом на пути вариационной формулировки феноменологической неравновесной термодинамики, продолженной в дальнейшем в исследованиях Т. де Донде, Х. Казимира, С. Р. де Гроота и Р. Мазура, И. Пригожина.

Развернутое исследование соотношений взаимности было опубликовано Онзагером в двух статьях в «Physical Review» в 1931 г. [1, 2], однако впервые результаты своего исследования он доложил на конференции в Копенгагене уже в 1929 г. Значение его открытия было понято далеко не сразу. Когда в 1933 г. Онзагер обратился в университет г. Тронхейма (Норвегия) с просьбой о рассмотрении работ по соотношениям взаимности в качестве диссертации на ученую степень доктора философии, ему было отказано [3]. Лишь после Второй мировой войны эти работы были оценены по достоинству, что и отмечалось при вручении Онзагеру Нобелевской премии по химии в 1968 г. с формулировкой «за открытие соотношений взаимности, носящих его имя, фундаментальных для термодинамики необратимых процессов». В современной научной литературе эти соотношения нередко называют четвертым началом термодинамики.

Summary

Kuni F. M., Shchekin A. K., Novozhilova T. Yu. Onsager reciprocal relations in nonequilibrium thermodynamics.

On the invention and significance of the fundamental Onsager reciprocal relations in contemporary nonequilibrium thermodynamics and statistical physics.

Литература

1. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I // Phys. Rev. 1931. Vol. 37. P. 405–426.

2. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes. II // *Phys. Rev.* 1931. Vol. 38. P. 2265–2279. 3. *Longuet-Higgins H. C., Fisher M. E.* Lars Onsager // *Biographical memoirs of fellows of Royal Society*. Vol. 24. London, 1978. P. 443–471.

Статья поступила в редакцию 1 февраля 2005 г.