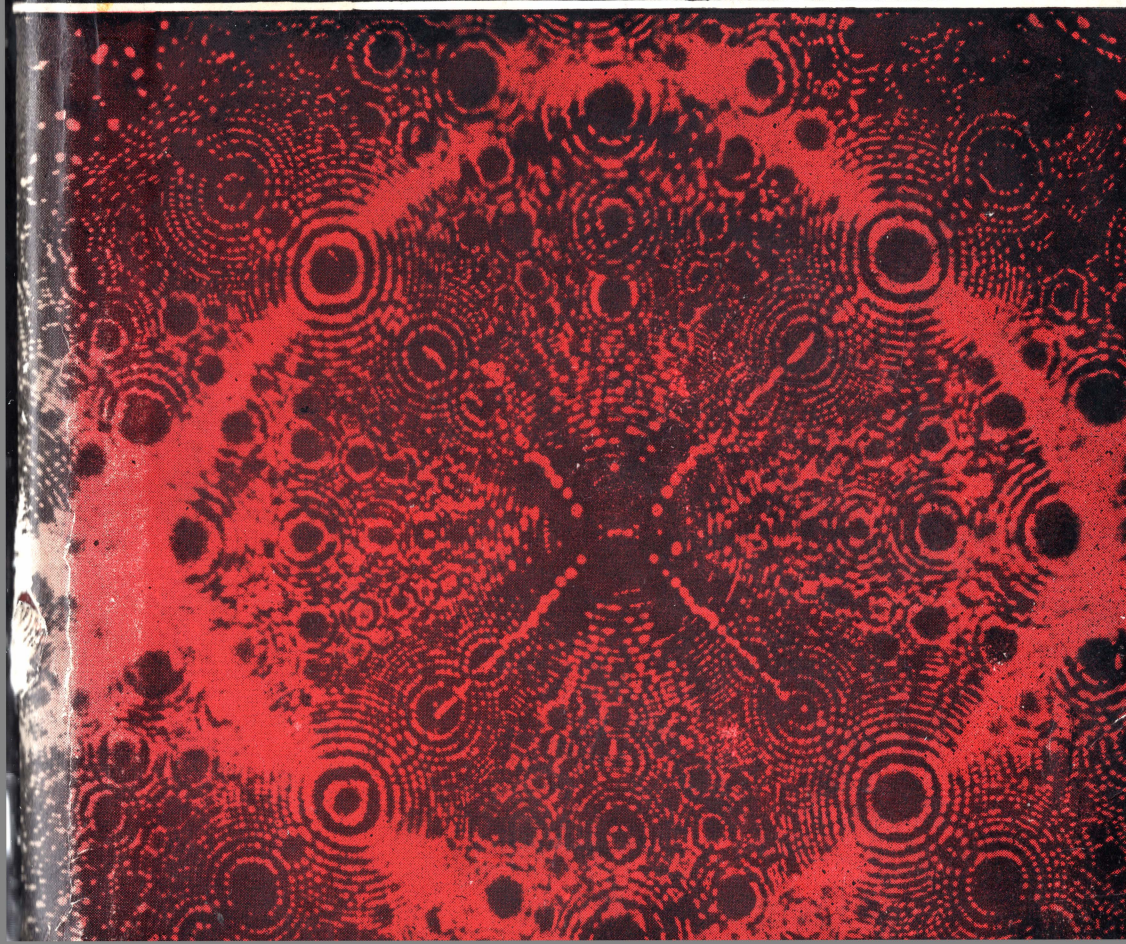


А. И. ВЕЙНИК

# ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ





**А. И. ВЕЙНИК**

**ТЕРМОДИНАМИКА  
НЕОБРАТИМЫХ  
ПРОЦЕССОВ**



А. И. ВЕЙНИК

# ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ



В книге систематически излагаются основы термодинамики необратимых процессов, базирующейся на пяти главных законах: сохранения, состояния, переноса, взаимности и диссипации. Из нее как частные случаи вытекают классическая термодинамика, термодинамика Онзагера, теория теплообмена, химическая кинетика и т. д. Дано принципиально иное (феноменологическое) обоснование науки. Устранены элементы формализма, характерные для ее аппарата и затрудняющие внедрение новых методов в инженерную практику. Найдены решения многих важных задач, в частности разработана теория термодинамической пары.

Круг практических приложений теории расширен автором многократно: подробно рассмотрены термические, механические, гидродинамические, фильтрационные, вибрационные (волновые) и поверхностные явления, термоупругость, пьезо- и пьезоэлектричество, электрострикция, поляризация, намагничивание, плавление и затвердевание, испарение и конденсация, капиллярность, термоэлектричество, термо- и электроосмос, термо- и электродиффузия, кнудсеновское течение, гальванический элемент и электрический аккумулятор, химические реакции и фазовые превращения и т. д. и т. п.

Книга написана в простой и доступной форме. Она рассчитана на широкие круги студентов, аспирантов, преподавателей, инженеров и исследователей.



---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	5
Основные обозначения . . . . .	7
Введение . . . . .	11

### ГЛАВА I

#### Основные положения теории

§ 1. Дифференциальное калорическое уравнение состояния . . . . .	13
§ 2. Дифференциальное уравнение состояния . . . . .	25
§ 3. Дифференциальное уравнение переноса . . . . .	36
§ 4. Дифференциальное соотношение взаимности . . . . .	55
§ 5. Дифференциальное уравнение диссипации . . . . .	67
§ 6. Условия однозначности . . . . .	72
§ 7. Статика . . . . .	74
§ 8. Кинетика . . . . .	80
§ 9. Статодинамика . . . . .	84
§ 10. Кинетодинамика . . . . .	103
§ 11. Теория Онзагера . . . . .	109
§ 12. Анализ теории . . . . .	111

### ГЛАВА II

#### Анализ основных законов

§ 13. Закон сохранения энергии . . . . .	115
§ 14. Закон состояния . . . . .	119
§ 15. Закон переноса . . . . .	127
§ 16. Закон взаимности . . . . .	131
§ 17. Закон диссипации . . . . .	144

### ГЛАВА III

#### Теория термодинамической пары

§ 18. Контактная разность потенциалов . . . . .	153
§ 19. Концентрационный эффект . . . . .	158
§ 20. Эффект разделения . . . . .	168
§ 21. Линейный эффект . . . . .	169
§ 22. Эффект увлечения . . . . .	172
§ 23. Эффект циркуляции заряда . . . . .	175
§ 24. Контактные эффекты . . . . .	178
§ 25. Теория обобщенной пары . . . . .	179
§ 26. Капилляр . . . . .	196

### ГЛАВА IV

#### Описание термодинамических пар

§ 27. Термоэлектрические явления . . . . .	205
§ 28. Термофильтрационные явления . . . . .	212



§ 29. Термодиффузионные явления . . . . .	231
§ 30. Электрофльтрационные явления . . . . .	234
§ 31. Электродиффузионные явления . . . . .	248
§ 32. Диффузионнофльтрационные явления . . . . .	251
§ 33. Поверхностнофльтрационные явления . . . . .	259
§ 34. Химикозлектрические явления . . . . .	266
§ 35. Виброповерхностнофльтрационные явления . . . . .	271
§ 36. Общий случай . . . . .	276

## ГЛАВА V

### Капиллярнопористое тело

§ 37. Термофльтрационные явления . . . . .	278
§ 38. Электрофльтрационные явления . . . . .	290
§ 39. Термоэлектрофльтрационные явления . . . . .	294
§ 40. Поверхностнотермодиффузионнофльтрационные явления . . . . .	297

## ГЛАВА VI

### Химия

§ 41. Стационарная равновесная система . . . . .	303
§ 42. Стационарная неравновесная система . . . . .	305
§ 43. Нестационарная равновесная система . . . . .	313
§ 44. Нестационарная неравновесная система . . . . .	324

## ГЛАВА VII

### Дальнейшее обсуждение принципов

§ 45. Термоэлектрические явления . . . . .	327
§ 46. Термофльтрационные явления . . . . .	337
§ 47. Химические явления . . . . .	341

Приложение I. Таблица перевода единиц измерений . . . . .	348
---	-----

Приложение II. Таблица приставок для образования кратных и дольных единиц измерений . . . . .	350
---	-----

Литература . . . . .	351
----------------------	-----

Алфавитный указатель . . . . .	355
--------------------------------	-----



---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

**М**оментом рождения термодинамики следует считать появление на свет в 1824 г. гениальной брошюры молодого французского поручика Сади Карно «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу». При ее написании автор исходил из теории теплорода. В 1865 г. после открытия закона сохранения энергии Клаузиус, спасая замечательные результаты, полученные Карно, дал новое толкование бывшему теплороду — теплоте (он ввел понятие энтропии), но сделал это так неудачно, что на сто лет предопределил развитие термодинамики как теории равновесных состояний. После работ Гиббса (который в 1874 г. ввел понятие химического потенциала), Планка и других титанов науки эта теория была доведена до совершенства, и с тех пор любая попытка подвергнуть ревизии какое-либо из ее положений рассматривается как святотатство и немедленно пресекается.

Но жизнь потребовала новых решений, и в 1931 г. появились две небольшие заметки Онзагера, в которых термодинамическим методом анализируются реальные необратимые процессы. По форме — это почти термостатика (термодинамика Онзагера изучает стационарные системы, находящиеся вблизи состояния равновесия), но по существу — это начало революционного переворота во взглядах, поскольку Онзагер (хотя он и пользуется понятиями и приемами термостатики) впервые серьезно углубился в запретную область необратимых явлений.

Автор настоящей монографии пошел по другому пути. Он с самого начала ввел в термодинамику идеи переноса, заимствованные из теорий теплообмена, химической кинетики и т. д. В основу термодинамики автора положены дифференциальные уравнения состояния, настолько общие, что с их помощью удастся изучать все разнообразные системы, встре-



чающиеся на практике,— равновесные и неравновесные, стационарные и нестационарные. В результате из теории автора как частные случаи вытекают классическая термодинамика, термодинамика Онзагера, теория теплообмена и теплопроводности, химическая кинетика и т. д.

В монографии много внимания уделяется самому трудному и запутанному вопросу теории — обратимости и необратимости реальных процессов. Для инженера бесполезны те определения понятия необратимости, которые содержит классическая термодинамика (в них нет количественных рекомендаций), и не очень полезны те, которые даются в термодинамике Онзагера (они усугубляют существующий культ энтропии и вследствие своей формальности не позволяют учитывать физические тонкости изучаемого явления). Приведенная в книге количественная мера необратимости (в виде закона диссипации) открывает перед инженером широкие перспективы для разработки различных расчетных методов, использующих энтропию (термический заряд) при исследовании реальных процессов.

В настоящее время термодинамика необратимых процессов выросла в науку, которая вторглась практически во все области человеческих знаний — кибернетику, биологию, экономику, сельское хозяйство, химию, металлургию, машиностроение и т. д. и т. п. С ее помощью изучаются процессы обмена в живом (животном и растительном) организме, в почвах и грунтах, в металлургических отливках и стенах зданий, в капиллярах и межзвездном пространстве и т. д. Ее уравнения используются даже для составления тканевых красителей (при наличии трех красок удастся подобрать практически любой необходимый цвет). В книге имеются примеры из большинства перечисленных областей.

При написании книги автор рискнул вместе с изложением новых идей изменить также многие понятия и существующую терминологию, поскольку таковая ни в одной из охватываемых термодинамикой дисциплин не обладает необходимой универсальностью. Однако автор надеется, что читатель не придаст этому излишне серьезного значения.

## ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A = \frac{1}{K}$  — коэффициент дифференциального уравнения состояния;

$a = \frac{dA}{dm} = \frac{1}{\kappa}$  — удельный коэффициент дифференциального уравнения состояния;

$a$  — амплитуда колебания,  $m$ ;

$B$  — обобщенная проводимость;

$b = \frac{\sigma}{P}$  — коэффициент в уравнении линейного эффекта;

$C$  — концентрация,  $кг/м^3$ ;

$C$  — теплоемкость системы,  $дж/град$ ;

$c = \frac{dC}{dm}$  — удельная массовая теплоемкость,  $дж/(кг \cdot град)$ ;

$D = \frac{L}{\rho \kappa}$  — диффузивность;

$d$  — диаметр,  $m$ ;

$E$  — обобщенный заряд (фактор экстенсивности, координата состояния);

$E$  — модуль упругости (Юнга),  $н/м^2$ ;

$E$  — напряженность электрического поля,  $в/м$ ;

$e = \frac{dE}{dm}$  — удельный обобщенный заряд;

$F, f$  — знак функции;

$F$  — площадь поверхности,  $м^2$ ;

$F$  — свободная энергия,  $дж$ ;

$G = \frac{dE}{Sdt}$  — линейный поток заряда;

$H = \frac{dE}{Vdt}$  — объемный поток заряда;

$H$  — напряженность внешнего магнитного поля,  $а/м$ ;

$H, h$  — высота,  $м$ ;

$I = \frac{dE}{dt}$  — полный поток заряда;

$I$  — энтальпия,  $дж$ ;



- $J = \frac{dE}{Fdt}$  — поверхностный поток заряда;  
 $j$  — число внешних степеней свободы системы;  
 $K$  — коэффициент фильтрации Дарси,  $м/сек$ ;  
 $K_d = \frac{dP}{P}$  — критерий необратимости процесса переноса заряда;  
 $K_{д.от} = \frac{\Delta P}{\delta P}$  — критерий относительной необратимости процессов проводимости и отдачи;  
 $K_{ин} = \frac{R_L}{R_a} = \frac{\alpha}{L} \Delta x$  — критерий относительной интенсивности процесса обмена зарядом;  
 $K_{dP} = \frac{dP}{P}$  — критерий неоднородности поля потенциала;  
 $K_W = \frac{W}{W + \Delta W}$  — критерий стационарности системы;  
 $K_{\Delta P} = \frac{dP}{P}$  — критерий неравновесности состояния системы;  
 $k$  — отношение величины заряда к его массе;  
 $L$  — поверхностная проводимость системы;  
 $L$  — механическая работа,  $дж$ ;  
 $l = \frac{dL}{dm}$  — удельная механическая работа,  $дж/кг$ ;  
 $l$  — длина,  $м$ ;  
 $l$  — число связанных внутренних степеней свободы системы;  
 $M$  — вектор намагничивания,  $вб/м^2$ ;  
 $M$  — полная проводимость системы;  
 $m$  — масса,  $кг$ ;  
 $N$  — объемная проводимость системы;  
 $n$  — отношение сопротивлений проводников  $b$  и  $a$  термодинамической пары;  
 $n$  — число внутренних степеней свободы системы;  
 $O$  — линейная проводимость системы;  
 $P$  — обобщенный потенциал (фактор интенсивности, обобщенная сила);  
 $P$  — вектор поляризации,  $к/м^2$ ;  
 $p$  — давление,  $н/м^2$ ;  
 $Q$  — обобщенная работа,  $дж$ ;  
 $Q$  — количество тепла,  $дж$ ;  
 $q = \frac{dQ}{dm}$  — удельное количество тепла,  $дж/кг$ ;  
 $R$  — газовая постоянная (обычного идеального газа),  $дж/(кг \cdot град)$ ;  
 $R$  — сопротивление переносу заряда;  
 $r$  — радиус,  $м$ ;  
 $r$  — удельная теплота парообразования или плавления,  $дж/кг$ ;  
 $S$  — длина,  $м$ ;

- $S$  — термический заряд (энтропия),  $\text{дж/град}$ ;  
 $s = \frac{dS}{dm}$  — удельная энтропия,  $\text{дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$ ;  
 $T$  — температура,  $^{\circ}\text{К}$  (или  $^{\circ}\text{С}$ );  
 $t$  — время,  $\text{сек}$ ;  
 $U = \rho x \frac{dP}{dt}$  — кинетодинамический поток;  
 $U = \frac{K}{F} \frac{dP}{dt}$  — статодинамический поток;  
 $U$  — внутренняя энергия системы,  $\text{дж}$ ;  
 $u$  — абсолютная влажность;  
 $u = \frac{dU}{dm}$  — удельная внутренняя энергия,  $\text{дж/кг}$ ;  
 $V = -CdP$  — обобщенная термодинамическая сила;  
 $V$  — объем,  $\text{м}^3$ ;  
 $v = \frac{dV}{dm} = \frac{1}{\rho}$  — удельный объем,  $\text{м}^3/\text{кг}$ ;  
 $W = DdE$  — обобщенный термодинамический поток;  
 $w$  — скорость,  $\text{м/сек}$ ;  
 $X = -\delta P$  — сила;  
 $x, y, z$  — координаты пространства,  $\text{м}$ ;  
 $\dot{Y} = -\frac{dP}{dx}$  — сила;  
 $Z = \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$  — кинетодинамическая сила;  
 $\alpha$  — коэффициент линейного расширения твердого тела,  $1/\text{град}$ ;  
 $\alpha$  — поверхностный коэффициент отдачи заряда;  
 $\alpha = \frac{dT}{dp}$  — температурный эффект дросселирования,  $\text{град} \cdot \text{м}^2/\text{н}$ ;  
 $\beta$  — коэффициент затухания,  $1/\text{м}$ ;  
 $\beta$  — полный коэффициент отдачи заряда;  
 $\gamma$  — удельный вес,  $\text{н/м}^3$ ;  
 $\Delta, \delta$  — знак разности;  
 $\Delta P$  — перепад потенциала в системе;  
 $\delta P$  — напор потенциала на поверхности системы;  
 $\varepsilon$  — диэлектрическая постоянная;  
 $\eta$  — динамическая вязкость,  $\text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ ;  
 $\eta$  — коэффициент полезного действия;  
 $K = \frac{1}{A}$  — емкость системы по отношению к заряду (обобщенная проводимость);  
 $\kappa = \frac{dK}{dm} = \frac{1}{a}$  — удельная емкость системы по отношению к заряду;  
 $\mu$  — молекулярная (или атомная) масса;  
 $\mu$  — химический потенциал,  $\text{дж/кг}$ ;  
 $\nu_i = \frac{dm_i}{dm}$  — удельная масса компонента  $i$ ,  $\text{кг/кг}$ ;



- $\xi$  — толщина пристеночного слоя вещества,  $m$ ;  
 $\xi_0$  — толщина капиллярного слоя вещества (радиус молекулярного действия),  $m$ ;  
 $\Pi$  — скачок потенциала в спайе пары;  
 $\pi = 3,14159$ ;  
 $\rho = \frac{dm}{dV} = \frac{1}{v}$  — плотность,  $кг/м^3$ ;  
 $\Sigma$  — знак суммы;  
 $\sigma = bP$  — коэффициент в уравнении линейного эффекта;  
 $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения,  $н/м$ ;  
 $\sigma$  — отношение проводимостей или емкостей в соответствующем законе;  
 $\sigma$  — удельная скорость возникновения энтропии диссипации,  $вт/(м^3 \cdot град)$ ;  
 $\tau$  — коэффициент в уравнении закона отношения проводимостей;  
 $\Phi$  — коэффициент в уравнении контактного эффекта;  
 $\varphi$  — коэффициент в уравнении закона отношения проводимостей;  
 $\varphi$  — относительная влажность воздуха;  
 $\varphi$  — электрический потенциал,  $в$ ;  
 $\Psi$  — электрический заряд,  $к$ ;  
 $\psi$  — линейный коэффициент отдачи заряда;  
 $\omega$  — круговая частота,  $1/сек$ ;  
 $\omega$  — объемный коэффициент отдачи заряда.

### Индексы

- |                                |                           |
|--------------------------------|---------------------------|
| в — волновой (вибрационный);   | н — насыщенный;           |
| г — гидравлический;            | ос — осмотический;        |
| д — диссипация;                | п — поверхность;          |
| зал — заливка;                 | р — равновесный;          |
| и — инвариантный (постоянный), | с — среда;                |
| ид — идеальный;                | сол — солидус;            |
| ин — интенсивность;            | сп — спай;                |
| ис — испарение;                | т — термодинамический;    |
| к — контактный;                | ф — фиктивный;            |
| кр — кристаллизация;           | ц — нитроцементированный; |
| л — линейный;                  | э — эффективный.          |
| лик — ликвидус;                |                           |

---

## ВВЕДЕНИЕ

**Т**ермодинамика необратимых процессов изучает феноменологические (макрофизические) свойства (состояние) тел природы и процессы их взаимодействия (процессы переноса).

Количественными мерами состояния и переноса служат особого рода физические величины, которые именуются обобщенными зарядами (факторы экстенсивности, или координаты состояния). К числу обобщенных зарядов относятся энтропия (термический заряд), объем, масса, электрический заряд и т. п. Величина заряда, содержащегося в теле, определяет его состояние, величина перенесенного заряда характеризует количественную сторону процесса взаимодействия. Перенос заряда осуществляется под действием разности значений соответствующего (сопряженного с зарядом) обобщенного потенциала (который называется также фактором интенсивности, или обобщенной силой). Обобщенными потенциалами являются температура, давление, химический потенциал, электрический потенциал и т. д.

Основу термодинамики необратимых процессов составляют пять главных законов: сохранения, состояния, переноса, взаимности и диссипации.

Первый закон объединяет в себе законы сохранения энергии и зарядов, в том числе термического (энтропии). В случае термического заряда в общее уравнение баланса включаются также количество возникшей энтропии (диссипации) и количество уничтоженной энтропии.

Закон состояния определяет изменения потенциалов через изменения зарядов. При этом в условиях наличия внутренних связей между различными формами движения материи (термической, механической, химической, электрической и т. д.) изменение каждого данного потенциала (например, температуры) складывается из величин, которые пропорциональны



изменениям всех зарядов (например, энтропии, объема и т. д.), относящихся к связанным формам движения (к связанным внутренним степеням свободы).

Закон переноса выражает потоки зарядов через имеющиеся разности потенциалов. Подобно закону состояния, для связанных между собой форм движения материи каждый данный поток определяется в виде суммы величин, пропорциональных разностям всех соответствующих потенциалов.

Согласно закону взаимности, относящемуся одновременно к явлениям состояния и переноса, имеет место симметрия во взаимном влиянии связанных форм движения материи. Например, изменение энтропии оказывает такое же количественное влияние на изменение давления, какое изменение объема оказывает на изменение температуры. Аналогичная симметрия наблюдается также во влиянии разностей потенциалов на величины потоков.

В соответствии с законом диссипации количество выделяющегося тепла диссипации пропорционально разности потенциалов и количеству переданного заряда. Теплота (энтропия) диссипации появляется вследствие наличия в теле сопротивления переносу заряда. Эффект возникновения энтропии диссипации представляет собой эффект необратимости процесса переноса заряда.

Все возможные состояния тела (системы) подразделяются на четыре больших класса, обладающих каждый такими специфическими особенностями, которые существенно облегчают применение к ним основных законов. Состояния систем классифицируются по признаку поведения обобщенного заряда. Если заряд находится в покое и не изменяется со временем, то система является стационарной равновесной. Свойства соответствующих систем изучаются в статике. Пронизывание системы зарядом при неизменном его количестве делает систему стационарной неравновесной (кинетика). Если заряд изменяется со временем, но систему не пронизывает, то она называется нестационарной равновесной (статодинамика). В нестационарной неравновесной системе происходит перенос заряда и одновременное его изменение со временем (кинетодинамика).

Особенности всех перечисленных систем изучаются с помощью пяти основных законов термодинамики, выраженных соответствующими дифференциальными уравнениями. Интегрирование этих уравнений совместно с условиями однозначности (состоящими из геометрических и физических свойств и начальных и граничных условий) позволяет решить любую конкретную задачу, возникающую на практике.

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ

### § 1. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ КАЛОРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

#### 1. Внутренние и внешние степени свободы системы

**О**бъектом изучения является термодинамическая система (или тело), мысленно отделенная от окружающей среды контрольной поверхностью. Размеры системы выбираются таким образом, чтобы во всех точках объема ее макрофизические (термодинамические) свойства были практически одинаковыми. В наиболее общем случае соответствующие условия возникают тогда, когда размеры системы весьма малы (объем системы равен  $dV$ , масса —  $dm$ ).

Ниже, если нет особых оговорок, везде предполагается, что система имеет настолько малые размеры, что изменением ее свойств в пределах изучаемого объема можно пренебречь. Благодаря такой постановке вопроса при рассмотрении основных законов термодинамики удастся избежать введения пространственных координат  $x$ ,  $y$  и  $z$ , что сильно упрощает задачу и придает законам необходимую общность.

Каждая конкретная система обладает той или иной совокупностью различных форм движения материи. В общем случае данная система располагает  $n$  существенными в термодинамическом отношении формами движения (термодинамическими формами движения) материи. В их число могут входить макродвижение (механическое, фильтрационное, гидродинамическое и т. д.) и микродвижение (термическое, химическое, диффузионное, электрическое, магнитное и т. д.).

Взаимодействие с окружающей средой сопровождается изменением присущих системе форм движения. Например, механическое взаимодействие связано с изменением механической формы движения, термическое — термической формы движения, электрическое — электрической формы движения и т. д. Следовательно, величина  $n$  определяет потенциально заложенные в структуре системы возможности взаимодействий с окружающей средой, т. е. характеризует число и род внутренних степеней свободы системы.



Если у системы нет какой-либо внутренней степени свободы (т. е. в системе не может изменяться какая-либо форма движения), то это означает, что она внутренне изолирована от воздействия соответствующего рода. Например, твердые тела и жидкости практически несжимаемы, поэтому они лишены механической внутренней степени свободы.

Фактическое число взаимодействий, в которых система принимает участие, равно  $j$ , причем

$$j \leq n. \quad (1)$$

Величина  $j$  характеризует внешние степени свободы, т. е. определяет число и род изоляций, которые сняты с контрольной поверхности системы. Например, если с системы снять механическую изоляцию (освободить закрепленный в цилиндре поршень), то система получит механическую внешнюю степень свободы, если снять термическую изоляцию, то — термическую степень свободы и т. д.

Очевидно, для внешне изолированной системы

$$j = 0, \quad (2)$$

т. е. внешне изолированная система не может принимать участия ни в каких взаимодействиях с окружающей средой, хотя ее внутренняя структура допускает  $n$  различных взаимодействий.

## 2. Количественная мера переноса и состояния

Для каждой термодинамической формы движения материи может быть найдена характерная физическая величина, изменение которой в системе сопровождается изменением соответствующей формы движения. Например, механическая форма движения изменяется при изменении объема  $V$  системы, термическая — при изменении энтропии  $S$ , химическая — при изменении массы  $m$ , электрическая — при изменении электрического заряда  $\Psi$  и т. д.

Величины типа  $V$ ,  $S$ ,  $m$ ,  $\Psi$  и т. д. объединяются в понятие обобщенного заряда и обозначаются через  $E$ . Обобщенную величину  $E$  называют также фактором экстенсивности и координатой состояния.

Таким образом, изменение обобщенного заряда является причиной изменения соответствующей формы движения материи системы, а следовательно, и причиной (признаком) взаимодействия между системой и окружающей средой.

Величина заряда системы изменяется вследствие его перехода (переноса) через контрольную поверхность (из окружающей среды в систему или из системы в окружающую среду). Следовательно, обобщенный заряд представляет собой субстрат обмена между системой и окружающей средой, т. е. является количественной мерой переноса. Необходимо сразу же оговориться, что в отдельных случаях процесс переноса заряда носит условный характер, однако эта условность никакого значения для всего дальнейшего не имеет [1—3].

Внутренне изолированная система обладает невосприимчивостью по отношению к обобщенному заряду, это обусловлено внутренними свойствами системы. Внешне изолированная система обладает способностью не пропускать обобщенный заряд через свою контрольную поверхность. Это объясняется свойством непроницаемости контрольной поверхности.

Состояние (термодинамические свойства) системы определяется всеми  $n$  формами движения материи, которыми располагает система. Но формы движения характеризуются обобщенными зарядами. Поэтому термодинамические свойства (все функции состояния) определяются совокупностью  $n$  обобщенных зарядов. Следовательно, обобщенный заряд представляет собой также количественную меру (параметр) состояния системы.

Итак, обобщенный заряд является количественной мерой переноса и состояния.

### 3. Общее калорическое уравнение состояния

Количественной мерой всех различных форм движения материи является энергия. Применительно к системе, располагающей  $n$  внутренними степенями свободы, энергия называется внутренней и определяется формулой

$$U = U_1 + U_2 + \dots + U_n \text{ дж}, \quad (3)$$

где  $U_1, U_2, \dots, U_n$  — отдельные составляющие внутренней энергии, соответствующие различным формам движения материи (внутренним степеням свободы), дж<sup>1</sup>.

Внутренняя энергия  $U$  является функцией состояния, поэтому ее величина может быть выражена через параметры

---

<sup>1</sup> В книге принята Международная система единиц измерений (СИ). В конце дается таблица перевода единиц измерений из прежней системы в международную (приложения I, II).

состояния (совокупность  $n$  обобщенных зарядов) следующим образом:

$$U = f(\mathbf{E}_1; \mathbf{E}_2; \dots; \mathbf{E}_n) \text{ дж.} \quad (4)$$

Это общее уравнение состояния, связывающее внутреннюю энергию с параметрами состояния, называется калорическим.

Если система имеет только одну внутреннюю степень свободы, то общее калорическое уравнение состояния принимает вид

$$U = f(\mathbf{E}) \text{ дж.} \quad (5)$$

В условиях двух внутренних степеней свободы имеем

$$U = U_1 + U_2 = f(\mathbf{E}_1; \mathbf{E}_2) \text{ дж.} \quad (6)$$

При сопоставлении уравнений (3) и (4) возникает вопрос о возможности выражения каждой частной составляющей внутренней энергии  $U_i$  через сопряженный с нею обобщенный заряд  $\mathbf{E}_i$ , т. е. о возможности выражения величины  $U_i$  через  $\mathbf{E}_i$  с помощью уравнения типа (5). Чтобы ответить на этот вопрос, надо рассмотреть некоторые свойства внутренних степеней свободы, имеющие первостепенное значение для всего последующего.

#### 4. Связанные внутренние степени свободы

Если внутренние степени свободы системы (термодинамические формы движения) не связаны между собой общим микрофизическим механизмом, то любая составляющая  $U_i$  внутренней энергии может быть выражена через сопряженный с нею обобщенный заряд  $\mathbf{E}_i$  независимо от других зарядов. В частности, для системы с двумя несвязанными внутренними степенями свободы получаем

$$U = f(\mathbf{E}_1; \mathbf{E}_2) = U_1 + U_2 = f_1(\mathbf{E}_1) + f_2(\mathbf{E}_2) \text{ дж,} \quad (7)$$

где

$$\left. \begin{aligned} U_1 &= f_1(\mathbf{E}_1) \text{ дж;} \\ U_2 &= f_2(\mathbf{E}_2) \text{ дж.} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

В таком виде общее калорическое уравнение можно записать, например, для термической и гравитационной форм движения материи, которые практически не влияют одна на другую.

Если внутренние степени свободы связаны между собой, то уравнение (7) оказывается несправедливым. Например, в газе, используемом в качестве термомеханической системы, органически связаны между собой термическая и механическая формы движения (носитель движения у них общий). Для газа каждая из составляющих внутренней энергии ( $U_1$  и  $U_2$ ) есть функция обоих зарядов ( $E_1$  и  $E_2$ ) одновременно. Следовательно, в случае газа общее уравнение (7) принимает вид

$$U = f(\mathbf{E}_1; \mathbf{E}_2) =: U_1 + U_2 = f_1(\mathbf{E}_1; \mathbf{E}_2) + f_2(\mathbf{E}_1; \mathbf{E}_2) \partial \mathcal{K}, \quad (9)$$

где

$$\left. \begin{aligned} U_1 &= f_1(\mathbf{E}_1; \mathbf{E}_2) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{H}}; \\ U_2 &= f_2(\mathbf{E}_1; \mathbf{E}_2) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{H}}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Индекс 1 можно отнести к термической, а индекс 2 — к механической внутренней степени свободы, т. е. положить

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E}_1 &= S \partial \kappa / \partial \rho \partial \partial; \\ \mathbf{E}_2 &= V \mathcal{M}^3. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Тогда конкретно для термомеханической системы (газа) уравнения (9) и (10) запишутся следующим образом:

$$U = f(S; V) = U_1 + U_2 = f_1(S; V) + f_2(S; V) \partial \mathcal{K}, \quad (12)$$

где

$$\left. \begin{aligned} U_1 &= f_1(S; V) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{H}}; \\ U_2 &= f_2(S; V) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{H}}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

В общем случае число связанных внутренних степеней свободы может достигать  $l$ , причем

$$l \leq n. \quad (14)$$

Если система располагает  $n$  степенями свободы, причем  $l$  из них связаны между собой, то общее калорическое уравнение состояния имеет вид

$$U = f(\mathbf{E}_1; \mathbf{E}_2; \dots; \mathbf{E}_n) = U_1 + U_2 + \dots + U_n \quad \partial \mathcal{H}, \quad (15)$$

где

$$\left. \begin{aligned} U_1 &= f_1(\mathbf{E}_1; \mathbf{E}_2; \dots; \mathbf{E}_l) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{H}}; \\ U_2 &= f_2(\mathbf{E}_1; \mathbf{E}_2; \dots; \mathbf{E}_l) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{H}}; \\ &\vdots \\ U_l &= f_l(\mathbf{E}_1; \mathbf{E}_2; \dots; \mathbf{E}_l) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{H}}; \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

$$\left. \begin{aligned} U_{l+1} &= f_{l+1}(\mathbf{E}_{l+1}) \partial \mathcal{H}; \\ U_{l+2} &= f_{l+2}(\mathbf{E}_{l+2}) \partial \mathcal{H}; \\ &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ U_n &= f_n(\mathbf{E}_n) \partial \mathcal{H}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Общее уравнение (15) тождественно выражениям (3) и (4), уравнения (16) относятся к связанным внутренним степеням свободы (написаны по типу выражений (10) и (13)), уравнения (17) соответствуют несвязанным степеням свободы (написаны по типу выражений (5) и (8)).

### 5. Дифференциальное калорическое уравнение состояния

Для практических целей важно знать не только абсолютное значение внутренней энергии, но и ее изменение. Изменение величины  $U$  находится по правилам дифференцирования функций. Из общего выражения (4) или (15) получаем следующее дифференциальное калорическое уравнение состояния:

$$dU = \mathbf{P}_1 d\mathbf{E}_1 + \mathbf{P}_2 d\mathbf{E}_2 + \dots + \mathbf{P}_n d\mathbf{E}_n \partial \mathcal{H}, \quad (18)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{P}_1 &= \left( \frac{\partial U}{\partial \mathbf{E}_1} \right)_{\mathbf{E}_n}; \\ \mathbf{P}_2 &= \left( \frac{\partial U}{\partial \mathbf{E}_2} \right)_{\mathbf{E}_n}; \\ &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \mathbf{P}_n &= \left( \frac{\partial U}{\partial \mathbf{E}_n} \right)_{\mathbf{E}_n}. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Индекс внизу у скобки указывает на то, какая величина при дифференцировании остается постоянной. Индекс  $\mathbf{E}_n$  означает, что остаются постоянными (инвариантными) все заряды, кроме данного, по которому дифференцируется функция.

В частном случае систем с одной и двумя внутренними степенями свободы из уравнений (5) и (6) находим

$$dU = \mathbf{P} d\mathbf{E} \partial \mathcal{H} \quad (20)$$





Для внешне изолированной системы уравнение закона сохранения энергии принимает вид

$$dU = 0 \quad (27)$$

или

$$U = \text{const.} \quad (28)$$

Внутренняя энергия изолированной системы есть величина постоянная.

## 6. Анализ дифференциального калорического уравнения

Из формул (18) — (22) видно, что каждому обобщенному заряду **Е** соответствует свой сопряженный с ним обобщенный потенциал **Р**. Например, для механических явлений зарядом и потенциалом служат объем  $V$  и давление  $p$  соответственно, для термических — энтропия  $S$  и абсолютная температура  $T$ , для химических — масса  $m$  и химический потенциал  $\mu$ , для электрических — электрические заряд  $\Psi$  и потенциал  $\phi$  и т. д. Величина обобщенного потенциала равна скорости изменения внутренней энергии с зарядом при постоянных прочих зарядах (формулы (19) и (22)).

Обобщенный потенциал **Р** (давление, температура, химический потенциал, электрический потенциал и т. д.) представляет собой движущую силу процесса переноса заряда **Е**. Разность значений потенциала определяет интенсивность (скорость) процесса переноса. Например, если на контрольной поверхности разность  $\delta \mathbf{P}$  (напор потенциала) равна нулю, то переноса заряда (взаимодействия между системой и окружающей средой) нет, если разность  $\delta \mathbf{P}$  не равна нулю, то перенос есть. С ростом разности  $\delta \mathbf{P}$  интенсивность (скорость) процесса возрастает. Аналогичная картина наблюдается внутри системы, где перенос заряда зависит от перепада  $\Delta \mathbf{P}$  значений потенциала (§ 3, 5).

Обобщенная работа  $dQ$  представляет собой количественную меру взаимодействия системы и окружающей среды. Работу  $dQ$  совершает обобщенный заряд  $d\mathbf{E}$ , проходя через контрольную поверхность. Величина обобщенной работы определяется через потенциал и изменение заряда (формула (23)). Например, механическая работа находится в виде произведения давления  $p$  на изменение объема  $dV$ :

$$dQ_v = -pdV \, \partial \mathbf{E}, \quad (29)$$

термическая (количество тепла) — температуры  $T$  на изменение энтропии  $dS$ :

$$dQ_s = T dS \quad \partial \mathcal{E}, \quad (30)$$

химическая — химического потенциала  $\mu$  на изменение массы  $dm$ :

$$dQ_m = \mu dm \quad \partial \mathcal{E}, \quad (31)$$

электрическая — электрического потенциала  $\varphi$  на изменение электрического заряда  $d\Psi$ :

$$dQ_\psi = \varphi d\Psi \quad \partial \mathcal{E} \quad (32)$$

и т. д. В формуле (29) знак минус стоит вследствие того, что приращения внутренней энергии  $dU$  и объема  $dV$  системы имеют противоположные знаки. Выражение (30) было введено в термодинамику Р. Клаузиусом в 1865 г. и получило наименование уравнения второго начала термодинамики, выражение (31) введено В. Гиббсом в 1874 г.

Найденные выражения для работы подставляются в уравнение (24) закона сохранения энергии. В результате оно принимает вид дифференциальных уравнений (18), (20) и (21), записанных для конкретных систем. Например, для термомеханической системы с помощью формул (24), (29) и (30) находим

$$dU = T dS - p dV \quad \partial \mathcal{E}. \quad (33)$$

Это выражение есть уравнение так называемого первого начала термодинамики (уравнение основного закона термодинамики). Оно является частной формой более общего уравнения (21), относящегося к любой системе с двумя внутренними степенями свободы.

Если система располагает тремя внутренними степенями свободы, то уравнения (18) и (24) закона сохранения энергии принимают вид

$$dU = dQ_1 + dQ_2 + dQ_3 \quad \partial \mathcal{E} \quad (34)$$

и

$$dU = P_1 dE_1 + P_2 dE_2 + P_3 dE_3 \quad \partial \mathcal{E}. \quad (35)$$

Например, для конкретной системы с термической, механической и химической внутренними степенями свободы получаем (формулы (29) — (31))

$$dU = T dS - p dV + \mu dm \quad \partial \mathcal{E}. \quad (36)$$

Это уравнение было впервые предложено Гиббсом [4].

## 7. О свободе выбора зарядов и потенциалов

При выборе обобщенного заряда  $E$  для конкретной задачи руководствуются физическим смыслом изучаемого явления — величина  $E$  должна представлять собой количественную меру (объект) переноса и состояния. По установленной таким образом величине  $E$  обобщенный потенциал находится с помощью правила, выраженного формулами (19) или уравнением (18): произведение обобщенного потенциала на изменение заряда должно быть равно обобщенной работе (изменению внутренней энергии).

Это правило накладывает довольно жесткие ограничения на выбор характера величин  $E$  и  $P$ . Однако оно допускает и некоторую свободу в этом выборе. Все зависит от природы изучаемых явлений. Например, для механических явлений вместо выражения (29) можно использовать формулу типа (31):

$$dq_p = \mu d\rho \text{ дж/м}^3, \quad (37)$$

где  $dq_p$  — удельная механическая работа, отнесенная к единице объема системы,  $\text{дж/м}^3$ ;  $\mu$  — химический потенциал,  $\text{дж/кг}$ ;  $\rho$  — плотность системы,  $\text{кг/м}^3$ :

$$\rho = m/V \text{ кг/м}^3. \quad (38)$$

В условиях постоянной массы системы ( $m = \text{const}$ ;  $V = \text{var}$ ) связь между химическим потенциалом и давлением определяется выражением

$$\mu = \frac{pV}{m} = \frac{p}{\rho} \text{ дж/кг}, \quad (39)$$

которое получено путем сопоставления формул (29) и (37).

Другим примером могут служить фильтрационные и гидродинамические явления (течение жидкости и газа в пористой среде или канале). Для них в качестве объекта переноса с равным основанием может быть выбран либо объем  $V$ , либо масса  $m$ . В первом случае фильтрационная и гидродинамическая работы определяются формулой типа (29):

$$dQ = p dV \text{ дж}, \quad (40)$$

во втором — формулой (31). Связь между химическим потенциалом и давлением для фильтрационных и гидродинамических явлений находится с помощью выражения (39).

Аналогичные примеры для большого числа различных явлений приводятся в работе [1].

### 8. Термодинамическая однородность системы

Рассмотрим еще один важный вопрос, имеющий принципиальное значение для всей теории.

Из предыдущего ясно, что состояние (термодинамические свойства) системы определяется обобщенными зарядами. Но в общем случае заряды могут быть распределены в объеме системы неравномерно. Отсюда следует, что состояние системы должно в сильной степени зависеть от конкретного характера распределения заряда внутри изучаемого тела (заметим, что среднее значение заряда неоднозначно характеризует состояние, так как одной и той же средней величины  $E$  могут отвечать самые различные свойства тела).

Чтобы сделать возможным однозначное суждение о свойствах изучаемой системы, рассматривают такую малую систему или ее часть  $dV$ , в пределах которой заряд распределен практически равномерно (термодинамически однородная система). При этом система должна быть макрофизически однородной (должна иметь одинаковые макрофизические свойства в различных точках объема).

О термодинамической однородности можно судить по степени неоднородности поля потенциала, величина которого однозначно определяется зарядом. Критерий неоднородности поля потенциала имеет вид

$$K_{dP} = dP/P, \quad (41)$$

где  $dP$  — изменение потенциала в пределах объема  $dV$ ;  $P$  — значение потенциала в объеме  $dV$ .

Для термодинамически однородной системы должно соблюдаться следующее условие:

$$K_{dP} = dP/P \ll 1, \quad (42)$$

тождественное условию однородности поля потенциала.

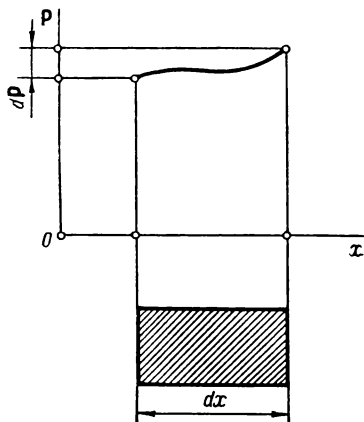


Рис. 1. Схема распределения обобщенного потенциала в сечении достаточно малой системы



Согласно требованию (42), изменение потенциала  $dP$  пренебрежимо мало по сравнению с самим потенциалом  $P$ . Для соблюдения этого требования выбирается достаточно малый объем  $dV$  (или в случае одномерного поля потенциала достаточно малая протяженность  $dx$  системы), в пределах которого потенциал с необходимой степенью точности может быть охарактеризован одним значением  $P$  (рис. 1).

В этих условиях справедливы все рассмотренные калорические уравнения состояния, а также уравнения, приводимые далее (§ 2—5).

### 9. Удельные параметры и функции состояния

Если с целью соблюдения условия (42) приходится рассматривать бесконечно малые системы (объемом  $dV$  и массой  $dm$ ), то часто прибегают к методу отнесения параметров и функций состояния к единице массы или объема тела (обычно пользуются массовыми удельными параметрами и функциями состояния). Соответствующие удельные величины обозначаются малыми буквами.

Например, удельная внутренняя энергия

$$u = dU/dm \quad \text{дж/кг}; \quad (43)$$

удельный обобщенный заряд

$$e = dE/dm; \quad (44)$$

удельная энтропия

$$s = dS/dm \quad \text{дж/(кг} \cdot \text{град)}; \quad (45)$$

удельный объем

$$v = dV/dm \quad \text{м}^3/\text{кг}; \quad (46)$$

удельная масса компонента  $i$  системы

$$v_i = dm_i/dm \quad \text{кг/кг} \quad (47)$$

и т. д. (если система однокомпонентная, то ее удельная масса  $v_i = dm/dm = 1$ ).

Необходимо подчеркнуть, что в формулы (43)—(47) входят не изменения величин, т. е. дифференциалы ( $dU$ ,  $dm$  и т. д.), а бесконечно малые значения этих величин, относящиеся к системе объемом  $dV$  и массой  $dm$ . В противоположность этому формулы (18)—(21), а также правые части формул (29)—(32) содержат дифференциалы (изменения) соответствующих величин.

Удельные параметры и функции состояния, относящиеся к бесконечно малой системе, являются величинами конечными, поэтому ими удобно пользоваться в практических расчетах. С помощью удельных величин могут быть переписаны все рассмотренные ранее общие и дифференциальные калорические уравнения состояния. Несколько иной аспект затронутого вопроса рассматривается в § 7.

Чтобы найти конкретную расчетную зависимость между параметрами и функциями состояния, входящими в дифференциальное калорическое уравнение состояния, надо проинтегрировать это уравнение и согласовать найденное решение с условиями однозначности. Более подробно вопрос об интегрировании дифференциальных уравнений затрагивается в § 6.

## § 2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

### 1. Общее уравнение состояния

Уравнением состояния называется формула, связывающая потенциалы с обобщенными зарядами. Из выражений (18)—(22), определяющих физический смысл потенциалов, непосредственно следует, что потенциалы, как и внутренняя энергия, являются функциями состояния, т. е. однозначно характеризуются параметрами состояния (обобщенными зарядами).

При определении вида уравнения состояния необходимо принять во внимание наличие связей между внутренними степенями свободы системы. С аналогичным требованием уже пришлось столкнуться ранее при составлении дифференциального калорического уравнения состояния (§ 1).

Если система располагает не связанными между собой внутренними степенями свободы, то для каждой такой степени свободы потенциал является однозначной функцией сопряженного с ним заряда:

$$P_i = f_i(E_i). \quad (48)$$

Например, для гравитационной степени свободы газа сила веса, играющая роль потенциала, является однозначной функцией высоты расположения тела, выполняющей роль заряда. Для проводника электричества величина электрического потенциала однозначно определяется количеством электрического заряда, подведенного к телу. Для твердого тела и жид-

кости, обладающих пренебрежимо малой сжимаемостью, температура определяется количеством термического заряда (энтропии), подведенного к телу, и т. д.

Вспомним, что аналогичную форму имеет общее калорическое уравнение состояния (5) для системы с одной внутренней степенью свободы и частные уравнения (8) для несвязанных внутренних степеней свободы.

Число уравнений состояния типа (48) равно  $n-l$  (числу несвязанных внутренних степеней свободы тела).

Для связанных внутренних степеней свободы уравнения состояния имеют вид

$$P_i = f_i(E_1; E_2; \dots; E_l). \quad (49)$$

Аналогичным образом были записаны общее калорическое уравнение состояния (4) и частные уравнения (10) для связанных внутренних степеней свободы.

Согласно выражению (49), каждый потенциал является однозначной функцией всех зарядов. Например, в газе, используемом в качестве термомеханической системы, органически связаны между собой общим микрофизическим механизмом термическая и механическая внутренние степени свободы, поэтому температура газа есть однозначная функция термического заряда (энтропии) и механического заряда (объема) одновременно, давление есть однозначная функция тех же параметров.

Впервые в форме (49) уравнение состояния записал Гухман в работе [5]. Теперь ясно, что такая форма записи справедлива только для связанных внутренних степеней свободы.

В общем случае для системы, располагающей  $n$  внутренними степенями свободы, должно быть написано  $n$  уравнений состояния, выражающих потенциалы через заряды, причем первые  $n-l$  уравнений имеют форму (48), остальные  $l$  уравнений — форму (49). Заметим, кстати, что в общем случае система может иметь несколько независимых групп ( $l_1, l_2$  и т. д.) связанных внутренних степеней свободы.

Если система располагает только одной внутренней степенью свободы, то для нее общее уравнение состояния имеет вид (формула (48))

$$P = f(E). \quad (50)$$

Для двух связанных внутренних степеней свободы из выражения (49) получаем

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= f_1(E_1; E_2); \\ P_2 &= f_2(E_1; E_2). \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

Похожий вид имеют частные калорические уравнения состояния (10) для связанных внутренних степеней свободы.

Конкретно для термомеханической системы имеем

$$\left. \begin{aligned} T &= f_1(S; V) \text{ } ^\circ\text{K}; \\ p &= f_2(S; V) \text{ н/м}^2. \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

Каждую совокупность общих уравнений состояния типа (49), (51) или (52) можно преобразовать, исключив все ряды, кроме одного. Тогда получится одно общее уравнение, связывающее между собой  $l$  потенциалов и один заряд. Имеем:

$$F(E_1; P_1; P_2; \dots; P_l) = 0; \quad (53)$$

$$F_1(E_1; P_1; P_2) = 0 \quad (54)$$

или

$$F_2(V; T; p) = 0. \quad (55)$$

Обычно из общего уравнения типа (52) изгоняется энтропия как величина, наиболее трудно поддающаяся определению (формула (55)). Этим самым косвенно подчеркивается исключительность роли энтропии.

## 2. Дифференциальное уравнение состояния

Центральное значение для всей последующей теории имеют дифференциальные уравнения состояния, которые выводятся из общих уравнений состояния на основе известных математических правил. Найдем соответствующие уравнения и рассмотрим их физический смысл и основные свойства. Начнем с простейшего случая системы, обладающей одной внутренней степенью свободы.

Из общего выражения (50) путем дифференцирования получаем

$$dP = AdE, \quad (56)$$

где  $A$  — коэффициент пропорциональности. В условиях одной степени свободы приращение потенциала пропорционально приращению заряда.

В форме (56) записываются дифференциальные уравнения состояния для каждой несвязанной внутренней степени свободы системы, т. е.

$$dP_i = A_i dE_i. \quad (57)$$

Аналогично выглядят также дифференциальные уравнения состояния и для связанных степеней свободы, но при

условии, что все остальные заряды (кроме рассматриваемого) остаются постоянными.

Из общих уравнений (51) для двух связанных внутренних степеней свободы по правилам дифференцирования функций получаем

$$\left. \begin{aligned} dP_1 &= A_{11}dE_1 + A_{12}dE_2; \\ dP_2 &= A_{21}dE_1 + A_{22}dE_2, \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A_{11} &= \left( \frac{\partial P_1}{\partial E_1} \right)_{E_2}; \\ A_{12} &= \left( \frac{\partial P_1}{\partial E_2} \right)_{E_1}; \\ A_{21} &= \left( \frac{\partial P_2}{\partial E_1} \right)_{E_2}; \\ A_{22} &= \left( \frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{E_1}. \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Согласно дифференциальным уравнениям состояния (58), приращение любого данного потенциала складывается из величин, каждая из которых пропорциональна приращению соответствующего заряда. Коэффициенты пропорциональности  $A_{11}$  и  $A_{22}$  есть основные коэффициенты дифференциальных уравнений состояния, коэффициенты пропорциональности  $A_{12}$  и  $A_{21}$  — перекрестные коэффициенты этих уравнений.

Аналогичным образом для термомеханической системы из выражения (52) находим

$$\left. \begin{aligned} dT &= A_{11}dS + A_{12}dV \text{ град}; \\ dp &= A_{21}dS + A_{22}dV \text{ н/м}^2, \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A_{11} &= \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \text{ град}^2/\partial \mathcal{J}; \\ A_{12} &= \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \text{ град}/\text{м}^3; \\ A_{21} &= \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \text{ н} \cdot \text{град}/(\partial \mathcal{J} \cdot \text{м}^2); \\ A_{22} &= \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \text{ н/м}^5. \end{aligned} \right\} \quad (61)$$



Заметим, что в формулах (60) и (61) коэффициенты  $A_{12}$  и  $A_{22}$  отрицательны, так как соответствующие производные имеют значения меньше нуля.

Для системы с  $l$  связанными внутренними степенями свободы получается совокупность  $l$  дифференциальных уравнений состояния типа (58) с  $l$  слагаемыми в каждом:

$$dP_i = \sum_{r=1}^l A_{ir} dE_r, \quad (62)$$

где  $i = 1, 2, \dots, l$ .

Это есть сокращенная форма записи общего дифференциального уравнения состояния системы с  $l$  связанными внутренними степенями свободы.

### 3. Анализ дифференциального уравнения состояния

Коэффициенты  $A$  дифференциального уравнения в общем случае представляют собой функции состояния и являются величинами переменными (они однозначно определяются обобщенными зарядами).

Основные коэффициенты  $A$ ,  $A_{11}$  и  $A_{22}$  дифференциальных уравнений (56), (58) и (60) характеризуют зависимость данного потенциала от сопряженного с ним заряда, причем приращение потенциала пропорционально приращению заряда (при постоянных прочих зарядах). Коэффициентом пропорциональности является основной коэффициент  $A$ ,  $A_{11}$  или  $A_{22}$ .

Перекрестные коэффициенты  $A_{12}$  и  $A_{21}$  являются принадлежностью дифференциальных уравнений состояния систем со связанными внутренними степенями свободы. Эти коэффициенты характеризуют количественную сторону влияния данного заряда на несопряженный с ним потенциал. При этом изменение данного потенциала пропорционально изменению несопряженного заряда (при постоянных прочих зарядах); коэффициентами пропорциональности служат перекрестные коэффициенты  $A_{12}$  и  $A_{21}$ .

Таким образом, в условиях связанных внутренних степеней свободы приращение каждого потенциала является функцией приращений всех зарядов одновременно. Влияние на данный потенциал различных зарядов подчиняется правилу (закону) аддитивности, выраженному дифференциальным уравнением состояния. Количественная сторона этого влияния определяется коэффициентами пропорциональности  $A$  (основными и перекрестными) дифференциального уравнения.

#### 4. Емкость системы

Физический смысл коэффициента пропорциональности  $A$  в дифференциальном уравнении состояния (56) устанавливается путем следующей записи уравнения:

$$K = \frac{1}{A} = \frac{dE}{dP}. \quad (63)$$

Как видим, величина  $K$  определяет количество заряда, изменяющего потенциал системы на единицу, т. е. представляет собой емкость системы по отношению к обобщенному заряду. Следовательно, коэффициент  $A$  есть величина, обратная емкости  $K$  системы.

В условиях двух связанных внутренних степеней свободы (дифференциальные уравнения состояния (58)) основные коэффициенты  $A_{11}$  и  $A_{22}$  обратны емкости системы по отношению к соответствующим зарядам (каждый при постоянном втором заряде), т. е.

$$\left. \begin{aligned} K_{11} &= \frac{1}{A_{11}} = \left( \frac{\partial E_1}{\partial P_1} \right)_{E_2}; \\ K_{22} &= \frac{1}{A_{22}} = \left( \frac{\partial E_2}{\partial P_2} \right)_{E_1}. \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

Конкретно для термомеханической системы (дифференциальные уравнения состояния (60)) емкости системы по отношению к энтропии (термический заряд) и объему (механический заряд) имеют вид

$$\left. \begin{aligned} K_{11} &= \frac{1}{A_{11}} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \text{ дж/град}^2; \\ K_{22} &= \frac{1}{A_{22}} = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \text{ м}^5/\text{н}. \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

Емкость  $K_{22}$  отрицательна, так как с увеличением объема ( $dV$  положительно) давление уменьшается ( $dp$  отрицательно).

Выражения, аналогичные (64) и (65), получаются для систем с любым числом связанных и несвязанных внутренних степеней свободы.

### 5. Уравнение состояния идеальной системы

Для идеальных тел — твердых, жидких и газообразных — конкретные расчетные уравнения состояния могут быть найдены путем соответствующего интегрирования дифференциальных уравнений состояния (56)—(58), (60) и (62). Например, для системы с одной степенью свободы при постоянном  $A$  из дифференциального уравнения состояния (56) получаем

$$P = AE. \quad (66)$$

Условно принимается, что нулевому значению заряда соответствует нулевое значение потенциала.

Дифференциальное уравнение состояния для рассматриваемых условий имеет прежний внешний вид

$$dP = AdE, \quad (67)$$

где  $A$  — константа.

Емкость идеальной системы (величина постоянная)

$$K = 1/A = E/P \quad (68)$$

или

$$K = 1/A = dE/dP. \quad (69)$$

Необходимо отметить, что такой же результат можно получить, если разложить общую функцию (50) в ряд Маклорена и воспользоваться первым слагаемым разложения.

Аналогичную форму уравнения состояния для не связанных внутренних степеней свободы, а также для каждой связанной степени свободы, если все остальные заряды, кроме данного, остаются постоянными.

Для двух связанных внутренних степеней свободы из дифференциальных уравнений состояния (58) при соответствующих условиях находим

$$\begin{cases} P_1 = A_{11}E_1 + A_{12}E_2; \\ P_2 = A_{21}E_1 + A_{22}E_2. \end{cases} \quad (70)$$

Коэффициенты  $A$  представляют собой константы уравнений состояния, определяемые по формулам типа (59):

$$\left. \begin{aligned} A_{11} &= (\partial P_1 / \partial E_1)_{E_2}; \\ A_{12} &= (\partial P_1 / \partial E_2)_{E_1}; \\ A_{21} &= (\partial P_2 / \partial E_1)_{E_2}; \\ A_{22} &= (\partial P_2 / \partial E_2)_{E_1}. \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

К такому же результату можно прийти путем разложения в ряд Маклорена общих уравнений состояния (51) и сохранения первых слагаемых.

Основные константы  $A_{11}$  и  $A_{22}$  по-прежнему имеют смысл величин, обратных емкостям системы, т. е.

$$\left. \begin{aligned} K_{11} &= \frac{1}{A_{11}} = (\partial \mathbf{E}_1 / \partial \mathbf{P}_1)_{\mathbf{E}_2}; \\ K_{22} &= \frac{1}{A_{22}} = (\partial \mathbf{E}_2 / \partial \mathbf{P}_2)_{\mathbf{E}_1}. \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

Аналогичные линейные уравнения состояния получаются из выражений (52) или (60) для термомеханической системы

$$\left. \begin{aligned} T &= A_{11}S + A_{12}V \text{ } ^\circ\text{K}; \\ p &= A_{21}S + A_{22}V \text{ н/м}^2, \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

где константы уравнений состояния

$$\left. \begin{aligned} A_{11} &= (\partial T / \partial S)_V \text{ град}^2 / \partial \text{ж}; \\ A_{12} &= (\partial T / \partial V)_S \text{ град} / \text{м}^3; \\ A_{21} &= (\partial p / \partial S)_V \text{ н} \cdot \text{град} / (\partial \text{ж} \cdot \text{м}^2); \\ A_{22} &= (\partial p / \partial V)_S \text{ н/м}^5 \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

и емкости по отношению к энтропии и объему

$$\left. \begin{aligned} K_{11} &= \frac{1}{A_{11}} = (\partial S / \partial T)_V \text{ дж/град}^2; \\ K_{22} &= \frac{1}{A_{22}} = (\partial V / \partial p)_S \text{ м}^5 / \text{н}. \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

Газ, подчиняющийся уравнениям состояния (73), будем называть особым идеальным газом в отличие от обычного идеального газа, свойства которого описываются известным уравнением Клапейрона (§ 13, 28, 46).

Таким же способом можно написать расчетные уравнения состояния для любого числа  $l$  связанных внутренних степеней свободы идеальной системы. Из выражения (62) в сокращенной записи получаем

$$\mathbf{P}_i = \sum_{r=1}^l A_{ir} \mathbf{E}_r, \quad (76)$$

где  $i = 1, 2, \dots, l$ .

Важным преимуществом приведенных уравнений является то, что они в числе аргументов содержат энтропию как равноправный параметр состояния. Интересно также отметить, что эти уравнения проливают новый свет на проблему абсолютного нуля температуры и других потенциалов. Для несвязанных степеней свободы потенциал стремится к нулю при стремлении к нулю сопряженного с ним заряда. Для связанных степеней свободы данный потенциал стремится к нулю при стремлении к нулю всех зарядов (либо в нуль должны обращаться все коэффициенты  $A$ ).

Отсюда ясно, что, например, при получении сверхнизких температур с помощью системы, располагающей несколькими связанными внутренними степенями свободы (включая термическую), надо, помимо отвода термического заряда, осуществлять также одновременный отвод всех остальных зарядов, относящихся к группе связанных степеней свободы.

## 6. Другая форма дифференциального калорического уравнения состояния

Дифференциальное калорическое уравнение состояния (18) (§ 1) можно преобразовать, используя связи, содержащиеся в обыкновенном дифференциальном уравнении состояния. Например, для системы с одной внутренней степенью свободы из выражений (20) и (63) находим

$$dU = K P dP \partial \mathcal{E}. \quad (77)$$

В данном случае внутренняя энергия выражена только через потенциал системы и ее емкость. Такая зависимость бывает очень удобной при практических расчетах.

Для двух несвязанных внутренних степеней свободы из уравнений (21) и (63) получаем

$$dU = K_1 P_1 dP_1 + K_2 P_2 dP_2 \partial \mathcal{E}. \quad (78)$$

В условиях несвязанных степеней свободы значение первого потенциала не зависит от значения второго потенциала (точнее, от значения второго заряда) и наоборот. Именно поэтому справедлива такая простая запись (78), основанная на использовании правила аддитивности. Аналогичным образом можно составить дифференциальное калорическое уравнение состояния для любого числа несвязанных степеней свободы. Например, для  $n$  несвязанных степеней свободы имеем

$$dU = \sum_n K_i P_i dP_i \partial \mathcal{E}. \quad (79)$$



Если система располагает связанными внутренними степенями свободы, то соотношения несколько усложняются, так как приходится сочетать (например, для двух связанных степеней свободы) дифференциальные уравнения (21) и (58):

$$dU = K_{11} \mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_1 + K_{22} \mathbf{P}_2 d\mathbf{P}_2 - \left( \frac{A_{12}}{A_{11}} \mathbf{P}_1 d\mathbf{E}_2 + \frac{A_{21}}{A_{22}} \mathbf{P}_2 d\mathbf{E}_1 \right) d\mathcal{J}. \quad (80)$$

Здесь в скобках комплекс величин  $\frac{A_{12}}{A_{11}} d\mathbf{E}_2$  имеет смысл добавки к первому заряду, которая обусловлена действием второго заряда. Аналогичным образом комплекс  $\frac{A_{21}}{A_{22}} d\mathbf{E}_1$  есть добавка ко второму заряду, обусловленная действием первого заряда.

Для систем со многими связанными внутренними степенями свободы получаются похожие уравнения.

### 7. Калорическое уравнение состояния идеальной системы

Для идеальных твердых, жидких и газообразных тел применительно к одной степени свободы путем интегрирования выражения (77) получаем ( $K$  — константа)

$$U = \frac{1}{2} K \mathbf{P}^2 d\mathcal{J}. \quad (81)$$

За начало отсчета внутренней энергии условно принята ее величина, соответствующая нулевому значению потенциала (и заряда).

Из формул (68) и (81) имеем

$$U = \frac{1}{2} \mathbf{P} \mathbf{E} d\mathcal{J} \quad (82)$$

или

$$U = \frac{1}{2} A \mathbf{E}^2 d\mathcal{J}. \quad (83)$$

Дифференциальное калорическое уравнение состояния для идеальной системы находится из формул (81) — (83):

$$dU = K \mathbf{P} d\mathbf{P} d\mathcal{J}; \quad (84)$$

$$dU = \frac{1}{2} \mathbf{P} d\mathbf{E} + \frac{1}{2} \mathbf{E} d\mathbf{P} \quad \partial \mathcal{J}; \quad (85)$$

$$dU = A \mathbf{E} d\mathbf{E} \quad \partial \mathcal{J}. \quad (86)$$

Такой же вид (выражения (81) — (86)) имеют калорические уравнения для каждой несвязанной внутренней степени свободы системы и для каждой связанной степени свободы при условии постоянства всех остальных зарядов.

Для двух несвязанных степеней свободы из уравнения (78) по типу выражений (81) — (83) получаем:

$$U = \frac{1}{2} K_1 \mathbf{P}_1^2 + \frac{1}{2} K_2 \mathbf{P}_2^2 \quad \partial \mathcal{J}; \quad (87)$$

$$U = \frac{1}{2} \mathbf{P}_1 \mathbf{E}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{P}_2 \mathbf{E}_2 \quad \partial \mathcal{J}; \quad (88)$$

$$U = \frac{1}{2} A_1 \mathbf{E}_1 + \frac{1}{2} A_2 \mathbf{E}_2^2 \quad \partial \mathcal{J}. \quad (89)$$

Дифференциальные калорические уравнения состояния находятся путем дифференцирования этих выражений:

$$dU = K_1 \mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_1 + K_2 \mathbf{P}_2 d\mathbf{P}_2 \quad \partial \mathcal{J}; \quad (90)$$

$$dU = \frac{1}{2} \mathbf{P}_1 d\mathbf{E}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{E}_1 d\mathbf{P}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{P}_2 d\mathbf{E}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{E}_2 d\mathbf{P}_2 \quad \partial \mathcal{J}; \quad (91)$$

$$dU = A_1 \mathbf{E}_1 d\mathbf{E}_1 + A_2 \mathbf{E}_2 d\mathbf{E}_2 \quad \partial \mathcal{J}. \quad (92)$$

В общем случае для  $n$  несвязанных внутренних степеней свободы имеем:

$$U = \sum_n \frac{1}{2} K_i \mathbf{P}_i^2 \quad \partial \mathcal{J}; \quad (93)$$

$$U = \sum_n \frac{1}{2} \mathbf{P}_i \mathbf{E}_i \quad \partial \mathcal{J}; \quad (94)$$

$$U = \sum_n \frac{1}{2} A_i \mathbf{E}_i^2 \quad \partial \mathcal{J}; \quad (95)$$

$$dU = \sum_n K_i \mathbf{P}_i d\mathbf{P}_i \quad \partial \mathcal{J}; \quad (96)$$

$$dU = \sum_n \frac{1}{2} \mathbf{P}_i d\mathbf{E}_i + \sum_n \frac{1}{2} \mathbf{E}_i d\mathbf{P}_i \quad \partial \mathcal{J}; \quad (97)$$

$$dU = \sum_n A_i \mathbf{E}_i d\mathbf{E}_i \quad \partial \mathcal{J}. \quad (98)$$

При наличии связанных внутренних степеней свободы приходится интегрировать уравнения типа (80) или сочетать уравнения типа (21) и (70). Например, для идеального тела в условиях связанных внутренних степеней свободы из выражений (21) и (70) находим

$$dU = A_{11} \mathbf{E}_1 d\mathbf{E}_1 + A_{22} \mathbf{E}_2 d\mathbf{E}_2 + A_{12} \mathbf{E}_2 d\mathbf{E}_1 + A_{21} \mathbf{E}_1 d\mathbf{E}_2 \quad \partial \mathcal{J}. \quad (99)$$

Это выражение отличается от уравнения (92) для несвязанных степеней свободы дополнительными слагаемыми. Такая же картина наблюдается в уравнениях (78) и (80).

Уравнения типа (99) могут быть составлены для любого числа связанных внутренних степеней свободы.

Для определения конкретных зависимостей между параметрами и функциями состояния необходимо проинтегрировать дифференциальное уравнение состояния и согласовать решение с условиями однозначности (§ 6). При этом могут быть использованы связи, заключенные в калорическом уравнении состояния.

### § 3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ПЕРЕНОСА

#### 1. Другой смысл дифференциального уравнения состояния

Детальный анализ физического существа дифференциальных уравнений состояния типа (56)—(58), (60) и (62) показывает, что они имеют также смысл обобщенных дифференциальных уравнений переноса.

Действительно, например, в уравнениях (56) и (58)

$$d\mathbf{P} = A d\mathbf{E}; \quad (100)$$

$$\left. \begin{aligned} d\mathbf{P}_1 &= A_{11} d\mathbf{E}_1 + A_{12} d\mathbf{E}_2; \\ d\mathbf{P}_2 &= A_{21} d\mathbf{E}_1 + A_{22} d\mathbf{E}_2 \end{aligned} \right\} \quad (101)$$

величина  $d\mathbf{P}$  определяет изменение потенциала, обусловленное изменением заряда системы на  $d\mathbf{E}$ . Но заряд системы изменяется в результате его переноса (перехода) через контрольную поверхность. Следовательно, дифференциальные

уравнения (100) и (101) допустимо трактовать как выражения, связывающие количество перенесенного заряда  $dE$  с возникающей разностью потенциалов, т. е. по сути дела как обобщенные дифференциальные уравнения переноса. Поэтому дифференциальные уравнения состояния можно именовать дифференциальными уравнениями состояния и переноса (они выражают обобщенные законы состояния и переноса).

## 2. Обобщенная проводимость системы

В соответствии с изложенным пониманием уравнений (100) и (101) новый смысл приобретают коэффициенты  $A$  и  $K$ . В частности, коэффициент пропорциональности  $A$  в уравнении (100) представляет собой величину, обратную обобщенной проводимости системы по отношению к соответствующему заряду. При этом емкость  $K$  системы приобретает смысл обобщенной проводимости.

В уравнении (101) основные коэффициенты  $A_{11}$  и  $A_{22}$  есть величины, обратные обобщенным проводимостям. Емкости  $K_{11}$  и  $K_{22}$  представляют собой обобщенные проводимости по отношению к первому и второму зарядам соответственно. Перекрестные коэффициенты  $A_{12}$  и  $A_{21}$  характеризуют взаимное влияние потоков (второго потока на первый и первого на второй).

## 3. Термодинамические поток и сила

Обобщенным дифференциальным уравнениям переноса (100) и (101) можно придать более привычный (и удобный для расчетов) вид. Для этого введем следующие понятия и обозначения:

термодинамический поток (или поток)

$$W = DdE; \quad (102)$$

термодинамическая сила (или сила)

$$V = -CdP; \quad (103)$$

простейший обобщенный закон переноса

$$W = BV, \quad (104)$$

откуда

$$dE = -\frac{BV}{D} dP. \quad (105)$$

Знак минус в выражениях (103) и (105) свидетельствует о том, что заряд распространяется в сторону убывающих значений потенциала.

Согласно простейшему дифференциальному уравнению (100) переноса, коэффициенты пропорциональности  $B$ ,  $C$  и  $D$  в формулах (102)—(105) связаны соотношениями

$$A = -D/BC \quad (106)$$

и

$$K = -BC/D. \quad (107)$$

Два из названных коэффициентов можно выбирать произвольно, третий находится из формулы (106) или (107).

Коэффициент  $B$  есть проводимость системы по отношению к данному заряду. В частном случае, когда

$$-C = D = 1,$$

проводимость

$$B = K = 1/A. \quad (108)$$

В новых обозначениях обобщенные дифференциальные уравнения переноса для системы с двумя связанными внутренними степенями свободы приобретают вид

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{W}_1 &= B_{11}\mathbf{V}_1 + B_{12}\mathbf{V}_2; \\ \mathbf{W}_2 &= B_{21}\mathbf{V}_1 + B_{22}\mathbf{V}_2, \end{aligned} \right\} \quad (109)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{W}_1 &= -B_{11}Cd\mathbf{P}_1; \\ \mathbf{W}_2 &= -B_{22}Cd\mathbf{P}_2; \end{aligned} \right\} \quad (110)$$

$$\left. \begin{aligned} B_{12} &= \frac{B_{11}}{A_{22}} A_{12}; \\ B_{21} &= \frac{B_{22}}{A_{11}} A_{21}. \end{aligned} \right\} \quad (111)$$

Они выводятся следующим образом. Из уравнений (101) и (103) при постоянном одном из зарядов имеем

$$\left. \begin{aligned} (d\mathbf{P}_1)_{E_2} &= A_{11}d\mathbf{E}_1 = -\frac{\mathbf{V}_1}{C}; \\ (d\mathbf{P}_2)_{E_1} &= A_{22}d\mathbf{E}_2 = -\frac{\mathbf{V}_2}{C}. \end{aligned} \right\} \quad (112)$$

Умножаем первую строчку уравнений (101) на  $B_{11}C$  и вторую на  $B_{22}C$ . Подставляем в найденные таким образом выражения величины  $d\mathbf{E}_1$  и  $d\mathbf{E}_2$  из формул (112). Приняв обо-

значения (110) и (111), приходим к искомым дифференциальным (линейным) уравнениям переноса (109).

Основные коэффициенты  $B_{11}$  и  $B_{22}$  в уравнениях (109) представляют собой проводимости системы по отношению к первому и второму зарядам соответственно. Перекрестные коэффициенты  $B_{12}$  и  $B_{21}$  характеризуют взаимное влияние потоков.

Уравнения (109) фактически не отличаются от исходных уравнений (101), однако они объединяют более удобные для расчетов процесса переноса зарядов понятия — поток, силу, проводимость.

Заметим, кстати, что произведение обобщенного потока на силу

$$\mathbf{WV} = -CD\mathbf{dPdE}. \quad (113)$$

Далее коэффициенты  $B$ ,  $C$  и  $D$  расшифровываются в соответствии с конкретными особенностями изучаемых явлений.

#### 4. Первый вариант выбора потоков и сил

Из предыдущего ясно, что путем соответствующего выбора величин  $B$ ,  $C$  и  $D$  можно получить бесконечное множество различных выражений, определяющих потоки и силы. Для практических целей автором рекомендуются восемь основных вариантов выбора потоков и сил (коэффициентов  $B$ ,  $C$  и  $D$ ). Эти варианты охватывают большинство встречающихся на практике случаев переноса.

Согласно первому варианту, обмен зарядом происходит во всем объеме  $V$  системы (или тела) под действием напора  $\delta P$  потенциала. Такие условия могут возникнуть при химических и фазовых превращениях, а также при обмене зарядом в дисперсных, сыпучих и капиллярнопористых телах.

Для первого варианта рассмотренные коэффициенты имеют следующие значения:

$$\left. \begin{aligned} B &= \omega; \\ C &= 1; \\ D &= \frac{1}{Vdt}; \\ A &= -\frac{1}{\omega Vdt}; \\ K &= -\omega Vdt, \end{aligned} \right\} \quad (114)$$

где  $\omega$  — коэффициент отдачи заряда в объеме системы (тела);  $V$  — объем системы,  $m^3$ .

Для потока  $\mathbf{W}$  примем обозначение  $\mathbf{H}$  (т. е.  $\mathbf{W} \equiv \mathbf{H}$ ), для силы  $\mathbf{V}$  — обозначение  $\mathbf{X}$  (т. е.  $\mathbf{V} \equiv \mathbf{X}$ ). При этом поток, сила и закон переноса запишутся в виде

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H} &= \frac{d\mathbf{E}}{Vdt}; \\ \mathbf{X} &= -\delta \mathbf{P}; \\ \mathbf{H} &= \omega \mathbf{X}, \end{aligned} \right\} \quad (115)$$

или

$$d\mathbf{E} = -\omega \delta \mathbf{P} V dt. \quad (116)$$

Произведение

$$\mathbf{H}\mathbf{X} = -\frac{1}{Vdt} \delta \mathbf{P} d\mathbf{E}. \quad (117)$$

Согласно выражениям (115), поток  $\mathbf{H}$  численно равен количеству заряда, отданного (или приобретенного) единицей объема системы за единицу времени. Сила  $\mathbf{X}$  равна напору потенциала, взятому с обратным знаком. Здесь, как и во всех остальных семи вариантах выбора потоков и сил, приняты новые обозначения. Это сделано для более четкого выделения данного конкретного частного случая переноса, ибо практика показывает, что отсутствие необходимой четкости часто приводит к путанице и служит причиной несоответствия физического существа изучаемой задачи характеру используемых потоков и сил.

Если система располагает двумя связанными внутренними степенями свободы, то с помощью введенного потока  $\mathbf{H}$  и силы  $\mathbf{X}$  из уравнений (109) и (115) могут быть получены следующие уравнения переноса:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H}_1 &= \omega_{11} \mathbf{X}_1 + \omega_{12} \mathbf{X}_2; \\ \mathbf{H}_2 &= \omega_{21} \mathbf{X}_1 + \omega_{22} \mathbf{X}_2, \end{aligned} \right\} \quad (118)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H}_1 &= -\omega_{11} \delta \mathbf{P}_1; \\ \mathbf{H}_2 &= -\omega_{22} \delta \mathbf{P}_2; \end{aligned} \right\} \quad (119)$$

$$\left. \begin{aligned} \omega_{12} &= \frac{\omega_{11}}{A_{22}} A_{12}; \\ \omega_{21} &= \frac{\omega_{22}}{A_{11}} A_{21}. \end{aligned} \right\} \quad (120)$$

Такой же результат получается из обобщенных дифференциальных уравнений (101) состояния.

Разновидностью первого варианта выбора потоков и сил являются выражения

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H}' &= \frac{d\mathbf{E}}{mdt}; \\ \mathbf{X} &= -\delta \mathbf{P}; \\ \mathbf{H}' &= \omega' \mathbf{X}, \end{aligned} \right\} \quad (121)$$

или

$$d\mathbf{E} = -\omega' \delta \mathbf{P} m dt; \quad (122)$$

$$\mathbf{H}' \mathbf{X} = -\frac{1}{mdt} \delta \mathbf{P} d\mathbf{E}; \quad (123)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H}'_1 &= \omega'_{11} \mathbf{X}_1 + \omega'_{12} \mathbf{X}_2; \\ \mathbf{H}'_2 &= \omega'_{21} \mathbf{X}_1 + \omega'_{22} \mathbf{X}_2; \end{aligned} \right\} \quad (124)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H}'_1 &= -\omega'_{11} \delta \mathbf{P}_1; \\ \mathbf{H}'_2 &= -\omega'_{22} \delta \mathbf{P}_2; \end{aligned} \right\} \quad (125)$$

$$\left. \begin{aligned} \omega'_{12} &= \frac{\omega'_{11}}{A_{22}} A_{12}; \\ \omega'_{21} &= \frac{\omega'_{22}}{A_{11}} A_{21}. \end{aligned} \right\} \quad (126)$$

Здесь поток  $\mathbf{H}'$  отнесен не к единице объема  $V$  системы, а к единице ее массы  $m$ .

Потоки  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{H}'$  и коэффициенты отдачи  $\omega$  и  $\omega'$  связаны соотношениями

$$\mathbf{H} = \frac{m}{V} \mathbf{H}' = \rho \mathbf{H}'; \quad (127)$$

$$\omega = \frac{m}{V} \omega' = \rho \omega', \quad (128)$$

где  $\rho$  — плотность системы,  $\text{кг/м}^3$ .

Новая разновидность потока ( $\mathbf{H}'$ ) удобна в случаях, когда массу системы определить легче, чем ее объем.



### 5. Второй вариант

В данном случае обмен зарядом происходит на контрольной поверхности  $F$  системы под действием напора  $\delta P$  потенциала. Для этого варианта

$$\left. \begin{aligned} B &= \alpha; \\ C &= 1; \\ D &= \frac{1}{Fdt}; \\ A &= -\frac{1}{\alpha Fdt}; \\ K &= -\alpha Fdt, \end{aligned} \right\} \quad (129)$$

где  $\alpha$  — коэффициент отдачи заряда на поверхности системы (тела);  $F$  — площадь поверхности,  $m^2$ ;  $t$  — время, *сек.*

Поток ( $\mathbf{W} \equiv \mathbf{J}$ ), сила ( $\mathbf{V} \equiv \mathbf{X}$ ) и закон переноса имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J} &= \frac{d\mathbf{E}}{Fdt}; \\ \mathbf{X} &= -\delta \mathbf{P}; \\ \mathbf{J} &= \alpha \mathbf{X}, \end{aligned} \right\} \quad (130)$$

или

$$d\mathbf{E} = -\alpha \delta \mathbf{P} Fdt. \quad (131)$$

Произведение

$$\mathbf{JX} = -\frac{1}{Fdt} \delta \mathbf{P} d\mathbf{E}. \quad (132)$$

Из формул (130) следует, что поток  $\mathbf{J}$  численно равен количеству заряда, перенесенного за единицу времени через единицу площади контрольной поверхности системы. Сила  $\mathbf{X}$  есть напор потенциала, взятый с обратным знаком.

Для системы с двумя связанными внутренними степенями свободы из уравнений (109) и (130) путем несложных подстановок получаем

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= \alpha_{11} \mathbf{X}_1 + \alpha_{12} \mathbf{X}_2; \\ \mathbf{J}_2 &= \alpha_{21} \mathbf{X}_1 + \alpha_{22} \mathbf{X}_2, \end{aligned} \right\} \quad (133)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -\alpha_{11} \delta \mathbf{P}_1; \\ \mathbf{J}_2 &= -\alpha_{22} \delta \mathbf{P}_2; \end{aligned} \right\} \quad (134)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{12} &= \frac{\alpha_{11}}{A_{22}} A_{12}; \\ \alpha_{21} &= \frac{\alpha_{22}}{A_{11}} A_{21}. \end{aligned} \right\} \quad (135)$$

Уравнения (133) переноса могут быть выведены также из обобщенных дифференциальных уравнений (101) состояния тем же способом, что и уравнения (109).

Для второго варианта могут быть предложены две другие разновидности потоков, отличающиеся методом определения площади  $F$  поверхности обмена.

Первая разновидность выглядит следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}' &= \frac{d\mathbf{E}}{F' dt}; \\ \mathbf{X} &= -\delta \mathbf{P}; \\ \mathbf{J}' &= \alpha' \mathbf{X}, \end{aligned} \right\} \quad (136)$$

или

$$d\mathbf{E} = -\alpha' \delta \mathbf{P} F' dt; \quad (137)$$

$$\mathbf{J}' \mathbf{X} = -\frac{1}{F' dt} \delta \mathbf{P} d\mathbf{E}; \quad (138)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}'_1 &= \alpha'_{11} \mathbf{X}_1 + \alpha'_{12} \mathbf{X}_2; \\ \mathbf{J}'_2 &= \alpha'_{21} \mathbf{X}_1 + \alpha'_{22} \mathbf{X}_2, \end{aligned} \right\} \quad (139)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}'_1 &= -\alpha'_{11} \delta \mathbf{P}_1; \\ \mathbf{J}'_2 &= -\alpha'_{22} \delta \mathbf{P}_2; \end{aligned} \right\} \quad (140)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha'_{12} &= \frac{\alpha'_{11}}{A_{22}} A_{12}; \\ \alpha'_{21} &= \frac{\alpha'_{22}}{A_{11}} A_{21}. \end{aligned} \right\} \quad (141)$$

Здесь площадь  $F'$  поверхности обмена находится из выражения

$$F' = \sqrt[3]{V^2} m^2, \quad (142)$$

где  $V$  — объем системы,  $m^3$ .

Условная площадь  $F'$  и фактическая площадь  $F$  в основном варианте связаны соотношением

$$F = k' F' = k' \sqrt[3]{V^2} m^2, \quad (143)$$

где  $k'$  — безразмерный коэффициент, зависящий от конфигурации системы. Например, для системы в виде шара

$$k' = \sqrt[3]{36\pi},$$

для куба  $k' = 6$  и т. д.

Коэффициенты отдачи  $\alpha$  и  $\alpha'$  связаны формулой

$$\alpha = \frac{1}{k'} \alpha'. \quad (144)$$

Рассмотренная разновидность потока применяется в условиях, когда фактическая площадь  $F$  обмена неизвестна (и, следовательно, коэффициент  $k'$  также неизвестен).

Для второй разновидности имеем

$$\left. \begin{aligned} J'' &= \frac{dE}{F'' dt}; \\ X &= -\delta P; \\ J'' &= \alpha'' X, \end{aligned} \right\} \quad (145)$$

или

$$dE = -\alpha'' \delta P F'' dt; \quad (146)$$

$$J'' X = -\frac{1}{F'' dt} \delta P dE; \quad (147)$$

$$\left. \begin{aligned} J''_1 &= \alpha''_{11} X_1 + \alpha''_{12} X_2; \\ J''_2 &= \alpha''_{21} X_1 + \alpha''_{22} X_2, \end{aligned} \right\} \quad (148)$$

где

$$\left. \begin{aligned} J''_1 &= -\alpha''_{11} \delta P_1; \\ J''_2 &= -\alpha''_{22} \delta P_2; \end{aligned} \right\} \quad (149)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha''_{12} &= \frac{\alpha''_{11}}{A_{22}} A_{12}; \\ \alpha''_{21} &= \frac{\alpha''_{22}}{A_{11}} A_{21}. \end{aligned} \right\} \quad (150)$$

В этой разновидности условная площадь

$$F'' = \sqrt[3]{m^2} \kappa z^{2/3}, \quad (151)$$

где  $m$  — масса системы,  $\kappa z$ .

Связь между основным (вторым) вариантом и второй разновидностью осуществляется с помощью формул

$$F = k'' F'' = k'' \sqrt[3]{m^2} m^2; \quad (152)$$

$$\alpha = \frac{1}{k''} \alpha'', \quad (153)$$

где  $k''$  — коэффициент,  $m^2/\kappa z^{2/3}$ .

Данная разновидность потока может быть использована в условиях, когда трудно определить площадь и объем системы.

## 6. Третий вариант

В третьем случае коэффициенты уравнения переноса имеют вид

$$\left. \begin{aligned} B &= \psi; \\ C &= 1; \\ D &= \frac{1}{Sdt}; \\ A &= -\frac{1}{\psi Sdt}; \\ K &= -\psi Sdt, \end{aligned} \right\} \quad (154)$$

где  $\psi$  — коэффициент отдачи заряда на единице длины (или толщины слоя) системы;  $S$  — длина (или толщина слоя) системы,  $m$ .

Применительно к третьему варианту поток и сила обозначаются через  $G$  и  $X$ . Получаем

$$\left. \begin{aligned} G &= \frac{dE}{Sdt}; \\ X &= -\delta P; \\ G &= \psi X, \end{aligned} \right\} \quad (155)$$

или

$$dE = -\psi \delta P Sdt; \quad (156)$$

$$\mathbf{GX} = - \frac{1}{Sdt} \delta P d\mathbf{E}. \quad (157)$$

В условиях двух связанных внутренних степеней свободы системы

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{G}_1 &= \psi_{11} \mathbf{X}_1 + \psi_{12} \mathbf{X}_2; \\ \mathbf{G}_2 &= \psi_{21} \mathbf{X}_1 + \psi_{22} \mathbf{X}_2, \end{aligned} \right\} \quad (158)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{G}_1 &= - \psi_{11} \delta \mathbf{P}_1; \\ \mathbf{G}_2 &= - \psi_{22} \delta \mathbf{P}_2; \end{aligned} \right\} \quad (159)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_{12} &= \frac{\psi_{11}}{A_{22}} A_{12}; \\ \psi_{21} &= \frac{\psi_{22}}{A_{11}} A_{21}. \end{aligned} \right\} \quad (160)$$

Третий вариант может найти применение в некоторых случаях химических и фазовых взаимодействий и т. д.

### 7. Четвертый вариант

В четвертом варианте коэффициенты имеют следующие значения:

$$\left. \begin{aligned} B &= \beta; \\ C &= 1; \\ D &= \frac{1}{dt}; \\ A &= - \frac{1}{\beta dt}; \\ K &= - \beta dt, \end{aligned} \right\} \quad (161)$$

где  $\beta$  — коэффициент отдачи заряда на всей поверхности системы (тела).

Поток ( $\mathbf{W} \equiv \mathbf{I}$ ), сила ( $\mathbf{V} \equiv \mathbf{X}$ ) и закон переноса имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{I} &= \frac{d\mathbf{E}}{dt}; \\ \mathbf{X} &= - \delta \mathbf{P}; \\ \mathbf{I} &= \beta \mathbf{X}, \end{aligned} \right\} \quad (162)$$

или

$$dE = -\beta \delta P dt; \quad (163)$$

произведение

$$IX = -\frac{1}{dt} \delta P dE. \quad (164)$$

Поток  $I$  численно равен количеству заряда, переданного через контрольную поверхность системы за единицу времени. Поток  $I$  связан с прежними потоками  $H$ ,  $J$  и  $G$  соотношениями

$$\left. \begin{aligned} I &= VH; \\ I &= FJ; \\ I &= SG; \end{aligned} \right\} \quad (165)$$

коэффициент отдачи заряда

$$\left. \begin{aligned} \beta &= V \omega; \\ \beta &= F \alpha; \\ \beta &= S \psi. \end{aligned} \right\} \quad (166)$$

Для двух связанных внутренних степеней свободы прежним способом находим

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \beta_{11} X_1 + \beta_{12} X_2; \\ I_2 &= \beta_{21} X_1 + \beta_{22} X_2, \end{aligned} \right\} \quad (167)$$

где

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= -\beta_{11} \delta P_1; \\ I_2 &= -\beta_{22} \delta P_2; \end{aligned} \right\} \quad (168)$$

$$\left. \begin{aligned} \beta_{12} &= \frac{\beta_{11}}{A_{22}} A_{12}; \\ \beta_{21} &= \frac{\beta_{22}}{A_{11}} A_{21}. \end{aligned} \right\} \quad (169)$$

Этот вариант выбора потоков и сил удобен при изучении процессов передачи заряда от одной системы к другой в условиях, когда площадь поверхности не остается постоянной. Такая картина часто наблюдается, например, при химических и фазовых превращениях.

Все четыре рассмотренных варианта — первый, второй, третий и четвертый — относятся к случаю обмена зарядом на поверхности системы.

### 8. Пятый вариант

Для изучения явлений проводимости заряда (внутри системы) рекомендуются пятый—восьмой варианты выбора потоков и сил.

Для пятого варианта коэффициенты в исходных уравнениях (102)—(109) переноса имеют вид

$$\left. \begin{aligned} B &= N; \\ C &= \frac{1}{dx}; \\ D &= \frac{1}{Vdt}; \\ A &= -\frac{1}{NV} \frac{dx}{dt}; \\ K &= -NV \frac{dt}{dx}, \end{aligned} \right\} \quad (170)$$

где  $N$  — проводимость системы (тела) по отношению к данному заряду;  $x$  — пространственная координата,  $m$ .

В пятом варианте поток имеет тот же вид, что и в первом варианте ( $\mathbf{W} = \mathbf{H}$ ), но сила приобретает новый смысл ( $\mathbf{V} = \mathbf{Y}$ ):

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H} &= \frac{d\mathbf{E}}{Vdt}; \\ \mathbf{Y} &= -\frac{d\mathbf{P}}{dx}; \\ \mathbf{H} &= N\mathbf{Y}, \end{aligned} \right\} \quad (171)$$

или

$$d\mathbf{E} = -N \frac{d\mathbf{P}}{dx} Vdt; \quad (172)$$

$$\mathbf{H}\mathbf{Y} = -\frac{1}{Vdxdt} d\mathbf{P}d\mathbf{E}; \quad (173)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H}_1 &= N_{11}\mathbf{Y}_1 + N_{12}\mathbf{Y}_2; \\ \mathbf{H}_2 &= N_{21}\mathbf{Y}_1 + N_{22}\mathbf{Y}_2, \end{aligned} \right\} \quad (174)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H}_1 &= -N_{11} \frac{d\mathbf{P}_1}{dx} ; \\ \mathbf{H}_2 &= -N_{22} \frac{d\mathbf{P}_2}{dx} ; \end{aligned} \right\} \quad (175)$$

$$\left. \begin{aligned} N_{12} &= \frac{N_{11}}{A_{22}} A_{12} ; \\ N_{21} &= \frac{N_{22}}{A_{11}} A_{21} . \end{aligned} \right\} \quad (176)$$

Пятый вариант может быть использован при изучении химических реакций, фазовых превращений и т. д.

### 9. Шестой вариант

Шестому варианту соответствуют значения коэффициентов

$$\left. \begin{aligned} B &= L ; \\ C &= \frac{1}{dx} ; \\ D &= \frac{1}{Fdt} ; \\ A &= - \frac{1}{LF} \frac{dx}{dt} ; \\ K &= - LF \frac{dt}{dx} , \end{aligned} \right\} \quad (177)$$

где  $L$  — проводимость системы (тела) по отношению к данному заряду.

Поток ( $\mathbf{W} \equiv \mathbf{J}$ ) и сила ( $\mathbf{V} \equiv \mathbf{Y}$ ) определяются выражениями

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J} &= \frac{d\mathbf{E}}{Fdt} ; \\ \mathbf{Y} &= - \frac{d\mathbf{P}}{dx} ; \\ \mathbf{J} &= L\mathbf{Y}, \end{aligned} \right\} \quad (178)$$



или

$$dE = -L \frac{dP}{dx} F dt. \quad (179)$$

Сила  $Y$  представляет собой градиент потенциала (отношение перепада  $dP$  потенциала к расстоянию  $dx$ ).

Произведение потока на силу

$$JY = - \frac{1}{F dx dt} dP dE, \quad (180)$$

или

$$JY = - \frac{1}{dV dt} dP dE, \quad (181)$$

где

$$dV = F dx \text{ м}^3.$$

Для двух связанных внутренних степеней свободы имеем

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= L_{11} Y_1 + L_{12} Y_2; \\ J_2 &= L_{21} Y_1 + L_{22} Y_2, \end{aligned} \right\} \quad (182)$$

где

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -L_{11} \frac{dP_1}{dx}; \\ J_2 &= -L_{22} \frac{dP_2}{dx}; \end{aligned} \right\} \quad (183)$$

$$\left. \begin{aligned} L_{12} &= \frac{L_{11}}{A_{22}} A_{12}; \\ L_{21} &= \frac{L_{22}}{A_{11}} A_{21}. \end{aligned} \right\} \quad (184)$$

В форме (179) обычно записываются законы теплопроводности Фурье, электропроводности Ома, диффузии Фика, движения вязкой жидкости [1] и т. д.

## 10. Седьмой вариант

Для седьмого варианта имеем

$$\left. \begin{aligned} B &= 0; \\ C &= \frac{1}{dx}; \end{aligned} \right\} \quad (185)$$

$$\left. \begin{aligned} D &= \frac{1}{Sdt} ; \\ A &= -\frac{1}{OS} \frac{dx}{dt} ; \\ K &= -OS \frac{dt}{dx} , \end{aligned} \right\} \quad (185)$$

где  $O$  — проводимость системы.

Поток  $W$  по-прежнему (третий вариант) обозначен через  $G$ . Закон переноса записывается в виде

$$\left. \begin{aligned} G &= \frac{dE}{Sdt} ; \\ Y &= -\frac{dP}{dx} ; \\ G &= O Y, \end{aligned} \right\} \quad (186)$$

или

$$dE = -O \frac{dP}{dx} Sdt; \quad (187)$$

$$GY = -\frac{1}{Sdxdt} dPdE; \quad (188)$$

$$\left. \begin{aligned} G_1 &= O_{11} Y_1 + O_{12} Y_2; \\ G_2 &= O_{21} Y_1 + O_{22} Y_2, \end{aligned} \right\} \quad (189)$$

где

$$\left. \begin{aligned} G_1 &= -O_{11} \frac{dP_1}{dx} ; \\ G_2 &= -O_{22} \frac{dP_2}{dx} ; \end{aligned} \right\} \quad (190)$$

$$\left. \begin{aligned} O_{12} &= \frac{O_{11}}{A_{22}} A_{12}; \\ O_{21} &= \frac{O_{22}}{A_{11}} A_{21}. \end{aligned} \right\} \quad (191)$$

Седьмой вариант может быть использован при изучении химических и фазовых превращений и т. д.

### 11. Восьмой вариант

Для восьмого варианта получаем коэффициенты

$$\left. \begin{aligned} B &= M; \\ C &= \frac{1}{dx}; \\ D &= \frac{1}{dt}; \\ A &= -\frac{1}{M} \frac{dx}{dt}; \\ K &= -M \frac{dt}{dx}. \end{aligned} \right\} \quad (192)$$

Поток ( $\mathbf{W} \equiv \mathbf{I}$ ), сила ( $\mathbf{V} \equiv \mathbf{Y}$ ) и закон переноса имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{I} &= \frac{d\mathbf{E}}{dt}; \\ \mathbf{Y} &= -\frac{d\mathbf{P}}{dx}; \\ \mathbf{I} &= M\mathbf{Y}, \end{aligned} \right\} \quad (193)$$

или

$$d\mathbf{E} = -M \frac{d\mathbf{P}}{dx} dt; \quad (194)$$

произведение

$$\mathbf{IY} = -\frac{1}{dxdt} d\mathbf{P}d\mathbf{E}, \quad (195)$$

где  $M$  — проводимость системы по отношению к соответствующему заряду.

В восьмом варианте поток  $\mathbf{I}$  относится ко всему сечению системы в целом. Он связан с предыдущими потоками соотношениями (165). Проводимости  $N$ ,  $L$ ,  $O$  и  $M$  связаны формулами

$$\left. \begin{aligned} M &= VN; \\ M &= FL; \\ M &= SO. \end{aligned} \right\} \quad (196)$$

Применительно к двум связанным внутренним степеням свободы имеем

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{I}_1 &= M_{11}\mathbf{Y}_1 + M_{12}\mathbf{Y}_2; \\ \mathbf{I}_2 &= M_{21}\mathbf{Y}_1 + M_{22}\mathbf{Y}_2, \end{aligned} \right\} \quad (197)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{I}_1 &= -M_{11} \frac{d\mathbf{P}_1}{dx}; \\ \mathbf{I}_2 &= -M_{22} \frac{d\mathbf{P}_2}{dx}; \end{aligned} \right\} \quad (198)$$

$$\left. \begin{aligned} M_{12} &= \frac{M_{11}}{A_{22}} A_{12}; \\ M_{21} &= \frac{M_{22}}{A_{11}} A_{21}. \end{aligned} \right\} \quad (199)$$

Перечисленные частные случаи (варианты) потоков и сил используются в кинетике и динамике (§ 8—10).

Здесь еще раз нелишне подчеркнуть, что при выборе потоков и сил целесообразно особое внимание обращать на конкретные физические особенности изучаемого явления.

## 12. Теорема Кюри

В некоторых задачах приходится рассматривать одновременно процессы отдачи и проводимости. В этих условиях возникает потребность вводить в уравнения переноса сразу обе силы —  $\mathbf{X}$  и  $\mathbf{Y}$ . Однако этого делать нельзя по следующим причинам.

Возможность сочетания в линейных уравнениях переноса различных сил определяется теоремой Кюри [6]. Согласно этой теореме, силы в линейных уравнениях переноса должны иметь одинаковый тензорный ранг или разница в рангах должна быть четной. В противном случае силы подставлять в уравнения нельзя.

Различают тензоры нулевого, первого и второго рангов. К тензорам нулевого ранга относятся скалярные величины (температура, давление, химический потенциал, электрический потенциал и т. д.), к тензорам первого ранга — векторные величины, каковыми являются градиенты скаляров (градиенты температуры, давления, химического потенциала, электрического потенциала и т. д.), к тензорам второго ранга — обычные тензоры (вязкий поток, определяемый законом вязкостного трения Ньютона, является тензорным потоком).



Аналогичным образом явление проводимости можно заменить явлением отдачи; при этом фиктивный коэффициент отдачи и фиктивный напор потенциала определяются выражениями (200) — (203).

После соответствующей замены явлений в уравнения переноса подставляются либо только силы  $\mathbf{X}$ , либо только силы  $\mathbf{Y}$ . Благодаря этому удовлетворяются требования теоремы Кюри.

Рассмотренные в настоящем параграфе дифференциальные уравнения переноса выражают третий основной закон термодинамики — закон переноса. При решении конкретных задач приходится интегрировать эти уравнения совместно с условиями однозначности (§ 6).

#### § 4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ СООТНОШЕНИЕ ВЗАИМНОСТИ

##### 1. Дифференциальные тождества

Из дифференциального калорического уравнения состояния можно получить очень важные для дальнейшей теории соотношения между потенциалами и зарядами. Рассмотрим эти соотношения на примере системы с двумя внутренними степенями свободы.

Продифференцировав в уравнении (21) потенциал  $\mathbf{P}_1$  по  $\mathbf{E}_2$  и потенциал  $\mathbf{P}_2$  по  $\mathbf{E}_1$  (формулы (22)), найдем:

$$\left( \frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial \mathbf{E}_2} \right)_{\mathbf{E}_1} = \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{E}_1 \partial \mathbf{E}_2} ;$$

$$\left( \frac{\partial \mathbf{P}_2}{\partial \mathbf{E}_1} \right)_{\mathbf{E}_2} = \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{E}_1 \partial \mathbf{E}_2} .$$

Отсюда непосредственно следует, что

$$\left( \frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial \mathbf{E}_2} \right)_{\mathbf{E}_1} = \left( \frac{\partial \mathbf{P}_2}{\partial \mathbf{E}_1} \right)_{\mathbf{E}_2} . \quad (204)$$

Это равенство выражает известное правило взаимности: производные от  $\mathbf{P}_1$  и  $\mathbf{P}_2$  в дифференциальном калорическом уравнении (21), взятые накрест, равны между собой.

Например, конкретно для термической и механической степеней свободы имеем (формула (33))

$$dU = TdS - pdV \quad \partial \mathbf{x},$$

откуда

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V. \quad (205)$$

Равенства (204) и (205) называются дифференциальными тождествами (соотношениями) термодинамики. Они характеризуют связи, существующие между зарядами и потенциалами в условиях, когда система взаимодействует с окружающей средой при постоянных зарядах (первый тип тождеств).

Первый тип тождеств (204) используется для установления закона взаимности (для доказательства теоремы взаимности). Однако в термодинамике применяются еще два других типа тождеств.

Если вместо внутренней энергии  $U$  (называемой характеристической функцией) ввести некоторые другие характеристические функции, то можно получить второй и третий типы дифференциальных тождеств.

Второй характеристической функцией является энтальпия

$$I = U + pV \quad \partial \mathcal{E}, \quad (206)$$

или

$$dI = dU + pdV + Vdp \quad \partial \mathcal{E}, \quad (207)$$

третьей — свободная энергия

$$F = U - TS \quad \partial \mathcal{E}, \quad (208)$$

или

$$dF = dU - TdS - SdT \quad \partial \mathcal{E}, \quad (209)$$

и четвертой — свободная энтальпия (так называемый изобарный, или термодинамический, потенциал)

$$\Phi = U + pV - TS \quad \partial \mathcal{E}, \quad (210)$$

или

$$d\Phi = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad \partial \mathcal{E}. \quad (211)$$

Из выражений (33) и (211) находим:

$$d\Phi = Vdp - SdT \quad \partial \mathcal{E} \quad (212)$$

и

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (213)$$

или (в общем виде)

$$\left( \frac{\partial \mathbf{E}_1}{\partial \mathbf{P}_2} \right)_{\mathbf{P}_1} = \left( \frac{\partial \mathbf{E}_2}{\partial \mathbf{P}_1} \right)_{\mathbf{P}_2}. \quad (214)$$

Это второй тип дифференциальных тождеств. Они соответствуют взаимодействию системы и окружающей среды при постоянных значениях потенциалов.

Третий тип дифференциальных тождеств отвечает перекрестным условиям взаимодействия системы и окружающей среды (постоянными сохраняются обобщенный заряд и не сопряженный с ним потенциал). Из формул (33) и (207) находим:

$$dI = TdS + Vdp \quad \partial ж \quad (215)$$

и

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (216)$$

или (в общем виде)

$$\left( \frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial \mathbf{P}_2} \right)_{\mathbf{E}_1} = - \left( \frac{\partial \mathbf{E}_2}{\partial \mathbf{E}_1} \right)_{\mathbf{P}_2}. \quad (217)$$

Аналогичным образом из формул (33) и (209) получаем:

$$dF = -SdT - pdV \quad \partial ж \quad (218)$$

и

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (219)$$

или (в общем виде)

$$\left( \frac{\partial \mathbf{E}_1}{\partial \mathbf{E}_2} \right)_{\mathbf{P}_1} = - \left( \frac{\partial \mathbf{P}_2}{\partial \mathbf{P}_1} \right)_{\mathbf{E}_2}. \quad (220)$$

Это выражение преобразуется в выражение (217), если поменять местами индексы 1 и 2.

Дифференциальные тождества, содержащие важные связи между зарядами и потенциалами, находят широкое применение в термодинамике.

## 2. Закон взаимности для явлений состояния

В дифференциальных уравнениях состояния для систем связанных внутренними степенями свободы содержатся перекрестные коэффициенты типа  $A_{ir}$  (формулы (62) и (76)) или  $A_{12}$  и  $A_{21}$  (формулы (58), (60), (70), (73) и т. д.). Эти коэффициенты характеризуют количественную сторону взаимного влияния связанных форм движения материи.



Например, перекрестный коэффициент  $A_{12}$  определяет влияние второго заряда на первый (не сопряженный с ним) потенциал, а коэффициент  $A_{21}$  — влияние первого заряда на второй потенциал. Величина  $A_{12}$  численно равна изменению первого потенциала  $P_1$  при изменении второго заряда  $E_2$  на единицу и постоянном первом заряде  $E_1$ , величина  $A_{21}$  — изменению второго потенциала  $P_2$  при изменении первого заряда  $E_1$  на единицу и постоянном втором заряде  $E_2$  (формулы (59), (61), (71) и (74)).

Физическая суть изучаемых явлений такова, что взаимное влияние связанных внутренних степеней свободы системы подчиняется закону взаимности (закону симметрии). В соответствии с этим законом влияние второго заряда на первый потенциал в точности равно влиянию первого заряда на второй потенциал, т. е. соблюдается равенство

$$A_{12} = A_{21}, \quad (221)$$

называемое дифференциальным соотношением взаимности (закон взаимности). Докажем справедливость этого соотношения.

В дифференциальных уравнениях состояния (58), а также в уравнениях состояния (70) для идеальных тел перекрестные коэффициенты (формулы (59) и (71))

$$A_{12} = \left( \frac{\partial P_1}{\partial E_2} \right)_{E_1}$$

и

$$A_{21} = \left( \frac{\partial P_2}{\partial E_1} \right)_{E_2}.$$

Согласно правилу взаимности (204),

$$\left( \frac{\partial P_1}{\partial E_2} \right)_{E_1} = \left( \frac{\partial P_2}{\partial E_1} \right)_{E_2}.$$

Следовательно,

$$A_{12} = A_{21},$$

что и требовалось доказать.

Конкретно для термомеханической системы из выражений (61) и (205) находим

$$A_{12} = -A_{21}. \quad (222)$$

В общем случае для  $l$  связанных внутренних степеней свободы дифференциальные соотношения взаимности имеют вид

$$A_{ir} = A_{ri}. \quad (223)$$

Это равенство справедливо для любой пары связанных внутренних степеней свободы системы.

### 3. Закон взаимности для явлений переноса

Закон взаимности распространяется также на дифференциальное уравнение переноса, записанное в форме (109):

$$W_1 = B_{11}V_1 + B_{12}V_2;$$

$$W_2 = B_{21}V_1 + B_{22}V_2.$$

Действительно, подставим в обобщенный закон переноса (104) значения величин  $W$  и  $V$  из формул (102) и (103) или воспользуемся выражениями (102) и (110). Для каждой данной степени свободы при постоянном другом заряде получаем

$$\left. \begin{aligned} B_{11} &= -\frac{D}{C} \frac{1}{\left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1}\right)_{E_2}}; \\ B_{22} &= -\frac{D}{C} \frac{1}{\left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2}\right)_{E_1}}. \end{aligned} \right\} \quad (224)$$

Входящие сюда производные выражаются через коэффициенты  $A_{11}$  и  $A_{22}$  с помощью формул (59). Учитывая (111), окончательно найдем

$$\left. \begin{aligned} B_{12} &= -\frac{D}{C} \frac{A_{12}}{A_{11}A_{22}}; \\ B_{21} &= -\frac{D}{C} \frac{A_{21}}{A_{11}A_{22}}. \end{aligned} \right\} \quad (225)$$

Здесь в соответствии с законом взаимности коэффициент  $A_{12} = A_{21}$  (формула (221)). Следовательно, перекрестные коэффициенты (проводимости) между собой равны, т. е.

$$B_{12} = B_{21}. \quad (226)$$

Равенство (226) есть следствие общего закона взаимности.

Аналогичным образом для рассмотренных в § 3 восьми конкретных вариантов выбора потоков и сил путем простых

подстановок получаем (уравнения (118), (124), (133), (139), (148), (158), (167), (174), (182), (189) и (197)).

$$\left. \begin{aligned} \omega_{12} = \omega_{21}; \quad \omega'_{12} = \omega'_{21}; \quad \alpha_{12} = \alpha_{21}; \quad \alpha'_{12} = \alpha'_{21}; \quad \alpha''_{12} = \alpha''_{21}; \\ \psi_{12} = \psi_{21}; \quad \beta_{12} = \beta_{21}; \quad N_{12} = N_{21}; \quad L_{12} = L_{21}; \quad O_{12} = O_{21}; \quad M_{12} = M_{21}. \end{aligned} \right\} (227)$$

Справедливость закона взаимности для исходных дифференциальных уравнений состояния (58) и уравнений переноса (109) свидетельствует о его инвариантности по отношению к преобразованиям (102)—(104). Он инвариантен также в условиях, когда меняются местами потенциалы и заряды или потоки и силы. Например, записав уравнения состояния типа (54) в форме:

$$E_1 = f_1(P_1; P_2);$$

$$E_2 = f_2(P_1; P_2)$$

или

$$\left. \begin{aligned} dE_1 &= K_{11} dP_1 + K_{12} dP_2; \\ dE_2 &= K_{21} dP_1 + K_{22} dP_2, \end{aligned} \right\} (228)$$

где

$$\begin{aligned} K_{11} &= \left( \frac{\partial E_1}{\partial P_1} \right)_{P_2}; \quad K_{22} = \left( \frac{\partial E_2}{\partial P_2} \right)_{P_1}; \\ K_{12} &= \left( \frac{\partial E_1}{\partial P_2} \right)_{P_1}; \quad K_{21} = \left( \frac{\partial E_2}{\partial P_1} \right)_{P_2}, \end{aligned}$$

получаем

$$K_{12} = K_{21}.$$

Это равенство вытекает из второго типа дифференциальных тождеств (214).

Легко показать инвариантность закона взаимности также по отношению ко многим другим, в частности смешанным (перекрестным) преобразованиям. Например, уравнения типа (51) и (54) можно преобразовать к виду:

$$P_1 = f_1(E_1; P_2);$$

$$E_2 = f_2(E_1; P_2)$$

или

$$dP_1 = A_{11} dE_1 + A_{12} dP_2;$$

$$dE_2 = K_{21} dE_1 + K_{22} dP_2,$$

где

$$A_{11} = \left( \frac{\partial P_1}{\partial E_1} \right)_{P_2}; \quad K_{22} = \left( \frac{\partial E_2}{\partial P_2} \right)_{E_1};$$

$$A_{12} = \left( \frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial \mathbf{P}_2} \right)_{\mathbf{E}_1}; \quad K_{21} = \left( \frac{\partial \mathbf{E}_2}{\partial \mathbf{E}_1} \right)_{\mathbf{P}_2};$$

$$A_{12} = -K_{21}.$$

Это соотношение взаимности вытекает из тождества (217).  
Уравнения (51) и (54) преобразуются также к виду:

$$\mathbf{E}_1 = f_1(\mathbf{P}_1; \mathbf{E}_2);$$

$$\mathbf{P}_2 = f_2(\mathbf{P}_1; \mathbf{E}_2)$$

или

$$d\mathbf{E}_1 = K_{11} d\mathbf{P}_1 + K_{12} d\mathbf{E}_2;$$

$$d\mathbf{P}_2 = A_{21} d\mathbf{P}_1 + A_{22} d\mathbf{E}_2,$$

где

$$K_{11} = \left( \frac{\partial \mathbf{E}_1}{\partial \mathbf{P}_1} \right)_{\mathbf{E}_2}; \quad A_{22} = \left( \frac{\partial \mathbf{P}_2}{\partial \mathbf{E}_2} \right)_{\mathbf{P}_1};$$

$$K_{12} = \left( \frac{\partial \mathbf{E}_1}{\partial \mathbf{E}_2} \right)_{\mathbf{P}_1}; \quad A_{21} = \left( \frac{\partial \mathbf{P}_2}{\partial \mathbf{P}_1} \right)_{\mathbf{E}_2};$$

$$K_{12} = -A_{21}.$$

Это соотношение взаимности следует из тождества (220).

Необходимо отметить, что уравнения состояния (228) позволяют более строго вывести дифференциальные уравнения переноса (109) [7]. Действительно, из равенств (102) — (104) и (228) получаем (109), причем

$$B_{11} = -\frac{D}{C} K_{11}; \quad B_{22} = -\frac{D}{C} K_{22};$$

$$B_{12} = -\frac{D}{C} K_{12}; \quad B_{21} = -\frac{D}{C} K_{21}.$$

Как видим,  $B_{12} = B_{21}$ , так как  $K_{12} = K_{21}$ . Отсюда непосредственно вытекают также законы отношения проводимостей (240) и

$$\frac{B_{12}}{B_{11}} = \frac{A_{11}}{A_{12}} = \frac{K_{12}}{K_{11}}.$$

Во все эти соотношения входят емкости при постоянных значениях потенциалов.

#### 4. Анализ дифференциального соотношения взаимности

В математическом плане равенства (221)—(223) составляют содержание теоремы взаимности, которую можно сформулировать следующим образом.

Если некоторая величина  $U$  есть функция определенной совокупности аргументов  $E_i$  и каждая частная производная  $P_i$  этой величины по одному из аргументов в свою очередь является функцией тех же аргументов, то перекрестные коэффициенты  $A_{ir}$  и  $A_{ri}$  в выражениях для полных дифференциалов от  $P_i$  между собой равны.

В физическом плане закон взаимности определяет чрезвычайно важную особенность связанных форм движения материи — симметрию в их взаимном влиянии. С его помощью устанавливаются многие частные законы, характеризующие различные стороны состояния (свойств) системы и особенности процессов переноса.

Закон взаимности, как и два других закона, следствием которых он является (имеются в виду закон сохранения энергии и закон состояния), справедлив для самых общих условий взаимодействия системы и окружающей среды. Поэтому он находит широкое применение во всех разделах термодинамики (в статике, кинетике, динамике).

В качестве примера проинтегрируем, пользуясь законом взаимности, дифференциальное калорическое уравнение состояния (99) для идеального тела с двумя связанными внутренними степенями свободы. Из выражений (99) и (221) получаем

$$dU = A_{11}E_1dE_1 + A_{22}E_2dE_2 + A_{12}d(E_1E_2)\partial\mathcal{J},$$

откуда

$$U = \frac{1}{2}A_{11}E_1^2 + \frac{1}{2}A_{22}E_2^2 + A_{12}E_1E_2\partial\mathcal{J} \quad (229)$$

или

$$U = \frac{1}{A_{11}A_{22} - A_{12}^2} \left( \frac{1}{2}A_{22}P_1^2 + \frac{1}{2}A_{11}P_2^2 - A_{12}P_1P_2 \right) \partial\mathcal{J}. \quad (230)$$

Точно такой же результат получается при интегрировании уравнения (78) совместно с (70).

Сравнение выражения (89) для несвязанных степеней свободы с выражением (229) показывает, что наличие внутренних связей приводит к появлению дополнительного слагаемого  $A_{12}E_1E_2$ , характеризующего взаимное влияние форм движения материи.

Аналогичным образом в уравнении (230) появляется слагаемое  $A_{12}\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2$ . Если внутренние связи отсутствуют ( $A_{12} = A_{21} = 0$ ), то из уравнения (230) получается частное уравнение (87).

Для особого идеального газа из выражений (33), (73) и (222) получаем

$$dU = A_{11}SdS - A_{22}VdV + A_{12}d(SV) \quad \partial \mathcal{J}, \quad (231)$$

откуда

$$U = \frac{1}{2} A_{11}S^2 - \frac{1}{2} A_{22}V^2 + A_{12}SV \quad \partial \mathcal{J} \quad (232)$$

или

$$U = \frac{1}{A_{11}A_{22} + A_{12}^2} \left( \frac{1}{2} A_{22}T^2 - \frac{1}{2} A_{11}p^2 - A_{12}Tp \right) \quad \partial \mathcal{J}. \quad (233)$$

В данном случае коэффициенты  $A_{22}$  и  $A_{12}$  отрицательны. Как и прежде, величина внутренней энергии существенно зависит от наличия связей между внутренними степенями свободы системы. Это выражается в появлении дополнительных слагаемых в калорическом уравнении состояния.

### 5. Связь между перекрестными и основными коэффициентами

Для практических расчетов важно уметь выражать перекрестные коэффициенты через основные и наоборот. Рассмотрим этот вопрос на примере системы с двумя связанными внутренними степенями свободы.

Из первого равенства дифференциальных уравнений состояния (58) при постоянном первом потенциале и из второго равенства при постоянном втором потенциале находим

$$\left. \begin{aligned} A_{12} &= -A_{11} \left( \frac{\partial E_1}{\partial E_2} \right)_{\mathbf{P}_1}; \\ A_{21} &= -A_{22} \left( \frac{\partial E_2}{\partial E_1} \right)_{\mathbf{P}_2}. \end{aligned} \right\} \quad (234)$$

С помощью дифференциальных тождеств третьего типа (217) и (220) найденные равенства можно переписать в виде

$$\left. \begin{aligned} A_{12} &= A_{11} \left( \frac{\partial \mathbf{P}_2}{\partial \mathbf{P}_1} \right)_{\mathbf{E}_2}; \\ A_{21} &= A_{22} \left( \frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial \mathbf{P}_2} \right)_{\mathbf{E}_1}. \end{aligned} \right\} \quad (235)$$

Выражения (234) и (235) устанавливают связь между перекрестными и основными коэффициентами дифференциальных уравнений состояния.

В частном случае термомеханической системы имеем:

$$\left. \begin{aligned} A_{12} &= -A_{11} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T; \\ A_{21} &= -A_{22} \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \end{aligned} \right\} \quad (236)$$

и

$$\left. \begin{aligned} A_{12} &= -A_{11} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V; \\ A_{21} &= -A_{22} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \end{aligned} \right\} \quad (237)$$

Для большего числа связанных внутренних степеней свободы получаются аналогичные равенства.

## 6. Связь между основными коэффициентами

С помощью дифференциальных соотношений взаимности (221) и равенств (234) и (235) находится следующая связь между основными коэффициентами дифференциальных уравнений состояния:

$$\left. \begin{aligned} A_{11} &= A_{22} \frac{\left( \frac{\partial E_2}{\partial E_1} \right)_{P_2}}{\left( \frac{\partial E_1}{\partial E_2} \right)_{P_1}}; \\ A_{11} &= A_{22} \frac{\left( \frac{\partial P_1}{\partial P_2} \right)_{E_1}}{\left( \frac{\partial P_2}{\partial P_1} \right)_{E_2}} \end{aligned} \right\} \quad (238)$$

Аналогичным образом из выражений (222), (236) и (237) для термомеханической системы получаем

$$\left. \begin{aligned} A_{11} &= -A_{22} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}; \\ A_{11} &= -A_{22} \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}. \end{aligned} \right\} \quad (239)$$

Найденные равенства справедливы для реальных и идеальных систем. Они дают возможность в каждом конкретном случае определить необходимые коэффициенты  $A$ .

### 7. Связь между коэффициентами переноса и емкостями

С помощью дифференциальных соотношений (221) и (226) можно установить интересную связь между основными коэффициентами уравнений состояния и переноса. Из выражений (111), (221) и (226) получаем

$$\frac{B_{11}}{B_{22}} = \frac{A_{22}}{A_{11}} = \frac{K_{11}}{K_{22}}. \quad (240)$$

Точно таким же способом из дифференциальных уравнений переноса, записанных в форме (118), (124), (133), (139), (148), (158), (167), (174), (182), (189) и (197), и соотношений взаимности (227) находим

$$\begin{aligned} \frac{\omega_{11}}{\omega_{22}} &= \frac{\omega'_{11}}{\omega'_{22}} = \frac{\alpha_{11}}{\alpha_{22}} = \frac{\alpha'_{11}}{\alpha'_{22}} = \\ &= \frac{\alpha''_{11}}{\alpha''_{22}} = \frac{\psi_{11}}{\psi_{22}} = \frac{\beta_{11}}{\beta_{22}} = \frac{N_{11}}{N_{22}} = \frac{L_{11}}{L_{22}} = \\ &= \frac{O_{11}}{O_{22}} = \frac{M_{11}}{M_{22}} = \frac{A_{22}}{A_{11}} = \frac{K_{11}}{K_{22}}. \end{aligned} \quad (241)$$

Отношение основных коэффициентов переноса (коэффициентов отдачи и проводимостей) для любой пары связанных внутренних степеней свободы равно отношению соответствующих емкостей. Частным случаем этого общего закона является известный закон Видемана—Франца (§ 16).



## 8. Химический потенциал

Рассмотренные ранее характеристические функции позволяют найти конкретные правила для определения химического потенциала, входящего в выражения (31) и (36).

Анализ показывает, что во всех случаях переноса массы движущей силой процесса является химический потенциал  $\mu$ , введенный впервые Гиббсом [4]. В отдельных случаях он применим и для явлений, где видимого переноса массы нет (формула (37)). Большой интерес представляет возможность определения этой величины для различных условий взаимодействия системы и окружающей среды.

Уравнение закона сохранения энергии для трех степеней свободы имеет вид (35). Конкретно для термической, механической и химической степеней свободы оно записывается в форме (36)

$$dU = TdS - pdV + \mu dm \quad \partial \mathcal{J}.$$

Из этого выражения при постоянных  $S$  и  $V$  находим

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial m} \right)_{S, V} \quad \partial \mathcal{J}/\text{кг}. \quad (242)$$

Из формул (36) и (207) при постоянных  $S$  и  $p$  получаем

$$\mu = \left( \frac{\partial I}{\partial m} \right)_{S, p} \quad \partial \mathcal{J}/\text{кг}. \quad (243)$$

Из (36) и (209) при постоянных  $V$  и  $T$  имеем

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial m} \right)_{V, T} \quad \partial \mathcal{J}/\text{кг}. \quad (244)$$

Из (36) и (211) при постоянных  $T$  и  $p$  находим

$$\mu = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial m} \right)_{T, p} \quad \partial \mathcal{J}/\text{кг}. \quad (245)$$

Правило (242) есть частный случай соотношений (19). Выражения (243)—(245) позволяют определять химический потенциал через энтальпию, свободную энергию и свободную энтальпию.

## § 5. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ДИССИПАЦИИ

### 1. Работа диссипации

При наличии разности значений потенциала  $\delta P$  (напор потенциала на поверхности системы) или  $\Delta P$  (перепад потенциала в системе) происходит перенос (распространение)

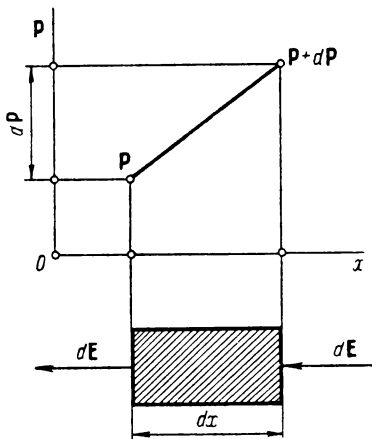


Рис. 3. Схема переноса обобщенного заряда через систему

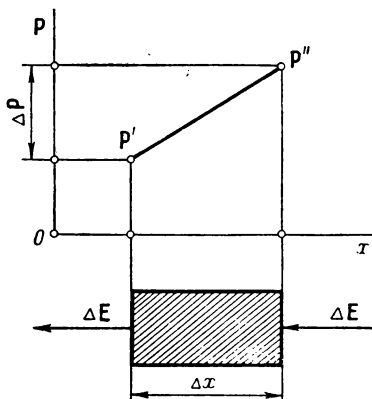


Рис. 4. Схема переноса обобщенного заряда для конечной разности потенциалов

обобщенного заряда (§ 1 и 3). Этот процесс сопровождается эффектом диссипации. Суть эффекта диссипации заключается в следующем.

Предположим, что заряд в количестве  $dE$  переносится под действием разности потенциалов  $dP$  (рис. 3). В общем случае в условиях стационарного режима количество вошедшего заряда равно количеству вышедшего заряда (особенности термических явлений рассматриваются ниже). Работа входа заряда в систему (формула (23))

$$dQ'' = (P + dP) dE \quad \partial \mathcal{E}, \quad (246)$$

работа выхода

$$dQ' = P dE \quad \partial \mathcal{E}. \quad (247)$$

Разность указанных работ

$$dQ_d = dQ' - dQ'' = -dP dE = \frac{D}{BC} dE^2 = \frac{1}{BCD} W^2 \partial \mathcal{E} \quad (248)$$

затрачивается на преодоление зарядом внутреннего сопротивления системы.

Величина  $dQ_d$  есть работа диссипации. Она равна разности потенциалов, умноженной на количество перенесенного заряда. Величина  $dQ_d$  положительна, так как разность потенциалов  $dP$  отрицательна.

В условиях конечной разности потенциалов формула (248) принимает вид (рис. 4)

$$Q_d = Q' - Q'' = (P' - P'') \Delta E = -\Delta P \Delta E \, d\mathcal{J}, \quad (249)$$

где  $\Delta P = P' - P''$ .

Работа диссипации всегда превращается в теплоту. Например, при движении электрического заряда в проводнике выделяется так называемая джоулева теплота, при движении жидкости или газа в капиллярнопористом теле или канале выделяется теплота трения и т. д.

## 2. Энтропия диссипации

Количество термического заряда (энтропии) диссипации, возникающего при течении обобщенного заряда с трением, находится с помощью формул (30) и (248). Имеем

$$dS_d = \frac{dQ_d}{T} = -\frac{dP dE}{T} = \frac{D}{BC} \frac{dE^2}{T} = \frac{1}{BCD} \frac{W^2}{T} \, d\mathcal{J}/\text{град}, \quad (250)$$

где  $T$  — температура системы, °К.

Термический заряд диссипации равен работе (теплу) диссипации, поделенной на температуру системы.

Общий закон диссипации, выраженный формулами (248) и (250), справедлив для всех явлений, включая термические.

## 3. Особенность термических явлений

Во всех явлениях (механических, электрических, химических, диффузионных, магнитных и т. д.), кроме термических, возникающая диссипативная форма движения (тепловая) отличается от основной и поэтому легко может быть обнаружена (например, джоулева теплота в электрических явлениях). В противоположность этому в термических явлениях заряд диссипации неотличим от основного заряда (энтропии); он присоединяется к энтропии и распространяется вместе с ней.

Никаких внешних признаков выделения теплоты диссипации не наблюдается.

Количественная сторона рассматриваемой особенности термических явлений оценивается прежним методом (рис. 5). Термическая работа входа энтропии в систему (количество вошедшего тепла)

$$Q'' = T'' \Delta S = (T' + \Delta T) \Delta S \text{ дж}, \quad (251)$$

термическая работа выхода энтропии из системы (количество вышедшего тепла)

$$\begin{aligned} Q' &= T' (\Delta S + \Delta S_d) = \\ &= T' \left( \Delta S + \frac{\Delta T \Delta S}{T'} \right) = \\ &= (T' + \Delta T) \Delta S = Q'' \text{ дж}, \quad (252) \end{aligned}$$

где  $\Delta S_d$  — количество термического заряда диссипации, возникшего в системе, *дж/град*.

Как видим, при переносе термического заряда его величина возрастает таким образом, что термическая работа входа равна термической работе выхода (во всех остальных явлениях обобщенный заряд остается неизменным, а работа входа больше работы выхода на величину тепла диссипации). Эта отличительная особенность термических явлений есть непосредственное следствие того, что термические явления, как и все другие явления, подчиняются общему закону диссипации (248). Она длительное время служила препятствием для правильной расшивки истинного физического механизма термических явлений и наводила на мысль об их исключительности.

Именно эта особенность явилась причиной того, что теория теплорода и возникшая на ее базе теория теплопроводности приводят к правильным количественным результатам (в этих теориях предполагается, что субстратом переноса является теплород — невесомая неуничтожимая жидкость — или тепло, т. е. термическая работа, количество которой не изменяется от сечения к сечению).

Некоторые другие явления обладают своими характерными особенностями. Например, при течении жидкости и газа

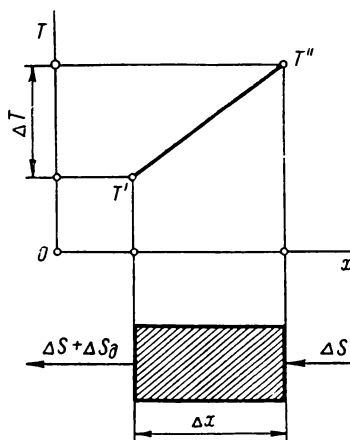


Рис. 5. Схема переноса термического заряда (энтропии) через систему

теплота диссипации остается в системе и идет на повышение внутренней энергии потока. Это обстоятельство долго затрудняло правильное толкование классического опыта Джоуля и эффекта Джоуля—Томсона (§ 17).

#### 4. Необратимость процесса

Эффект диссипации, обусловленный наличием внутреннего трения в системе, делает процесс распространения обобщенного заряда необратимым. Суть необратимости состоит в том, что при течении заряда с трением все различные формы движения превращаются в термическую, но обратного процесса преобразования никогда не наблюдается. Именно выделение термического заряда диссипации есть главный признак (и причина) необратимости различных процессов. Количественной мерой необратимости является величина возникающего термического заряда диссипации.

Степень необратимости процесса оценивается с помощью критерия необратимости

$$K_d = \frac{Q_d}{Q''} = \frac{\Delta P \Delta E}{P'' \Delta E} = \frac{\Delta P}{P''}, \quad (253)$$

который определяет количество тепла диссипации, приходящегося на единицу работы входа заряда в систему.

С уменьшением критерия необратимости степень необратимости процесса переноса заряда (выделение теплоты диссипации) снижается.

Условие обратимости процесса имеет вид

$$K_d = \frac{\Delta P}{P''} \ll 1. \quad (254)$$

В обратимых процессах работа диссипации ничтожно мала в сравнении с основной работой входа (или выхода) заряда в систему.

#### 5. Определение эффекта диссипации через поток и силу

Сопоставление формул (113) и (248) показывает, что теплота диссипации может быть выражена через поток и силу:

$$WV = CDdQ_d \quad (255)$$

или

$$dQ_d = \frac{1}{CD} WV \, d\mathcal{J}. \quad (256)$$

Произведение потока на силу пропорционально количеству тепла диссипации. Коэффициент пропорциональности  $1/CD$  имеет различные значения в зависимости от конкретной формы выражения потоков и сил. Например, для рассмотренных в § 3 восьми вариантов потоков и сил произведение коэффициентов (формулы (117), (123), (132), (138), (147), (157), (164), (173), (181), (188) и (195)):

$$CD = \frac{1}{Vdt} 1/(\text{м}^3 \cdot \text{сек}); \quad (257)$$

$$CD = \frac{1}{mdt} 1/(\text{кг} \cdot \text{сек}); \quad (258)$$

$$CD = \frac{1}{Fdt} 1/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \quad (259)$$

$$CD = \frac{1}{F'dt} 1/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \quad (260)$$

$$CD = \frac{1}{F''dt} 1/(\text{кг} \cdot \text{сек}^{2/3}); \quad (261)$$

$$CD = \frac{1}{Sdt} 1/(\text{м} \cdot \text{сек}); \quad (262)$$

$$CD = \frac{1}{dt} 1/\text{сек}; \quad (263)$$

$$CD = \frac{1}{Vdxdt} 1/(\text{м}^4 \cdot \text{сек}); \quad (264)$$

$$CD = \frac{1}{Fdxdt} 1/(\text{м}^3 \cdot \text{сек}); \quad (265)$$

$$CD = \frac{1}{Sdxdt} 1/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \quad (266)$$

$$CD = \frac{1}{dxdt} 1/(\text{м} \cdot \text{сек}). \quad (267)$$

Этими выражениями определяется физический смысл коэффициента пропорциональности  $1/CD$ .

Энтропия диссипации находится путем деления величины  $dQ_d$  на  $T$ :

$$\frac{WV}{T} = CDdS_d \quad (268)$$

или

$$dS_d = \frac{1}{CD} \frac{WV}{T} d\text{ж/град}. \quad (269)$$

При решении различных практических задач необходимо обязательно определять количество выделяющегося тепла диссипации и в соответствии со спецификой изучаемого явления относить его к тем телам и системам, которые усваивают это тепло диссипации. Величина  $Q_d$  находится в соответствии с законом (248).

Рассмотренные законы — сохранения энергии, состояния и переноса, взаимности, а также диссипации, — выраженные соответствующими дифференциальными уравнениями, лежат в основе термодинамической теории. С их помощью удастся решить большинство задач, возникающих на практике.

## § 6. УСЛОВИЯ ОДНОЗНАЧНОСТИ

### 1. Интегрирование дифференциального уравнения

Решение различных термодинамических задач связано с интегрированием (решением) дифференциальных уравнений состояния (калорических и обыкновенных), переноса и диссипации, а также дифференциального соотношения взаимности. В результате такого интегрирования может быть найдена зависимость внутренней энергии, потенциала, заряда, количества тепла диссипации и т. д. от координат и времени или любая другая зависимость между перечисленными величинами.

Решение дифференциальных уравнений позволяет найти общий вид функции, описывающей (как и само дифференциальное уравнение) целый класс (бесчисленное множество) явлений данного рода. Чтобы решение (интеграл) дифференциального уравнения превратить в решение конкретной задачи, надо найденную общую функцию согласовать с условиями однозначности, выделяющими из класса данное конкретное явление.

## 2. Условия однозначности

Условия однозначности содержат все сведения, необходимые для выделения из класса конкретного явления. Они включают в себя геометрические и физические свойства и начальные и граничные условия.

Под геометрическими свойствами понимаются конфигурация и размеры изучаемой системы.

Задание физических свойств предусматривает задание всех физических коэффициентов (емкость, проводимость, плотность и т. д.), характерных для явления.

Для определения временного (начального) условия задают все величины, характеризующие состояние системы для некоторого момента времени, условно принимаемого за начальный.

Граничное условие определяет закон взаимодействия системы с окружающей средой. Различают следующие граничные условия.

Граничное условие первого рода. Задаются значения потенциала для любой точки контрольной поверхности и любого момента времени. В частном случае потенциал может иметь постоянное значение, одинаковое для всех точек поверхности.

Граничное условие второго рода. Задается величина потока  $\mathbf{W}_n$  для любой точки поверхности и любого момента времени. В частном случае поток  $\mathbf{W}_n$  может быть постоянным и одинаковым для всех точек поверхности.

Граничное условие третьего рода. Задаются потенциал  $P_c$  окружающей среды и закон обмена зарядом между поверхностью и средой для любой точки поверхности и любого момента времени. В наиболее простом случае в качестве закона обмена может быть использован один из четырех (первых) вариантов выбора потоков и сил (§ 3).

## 3. Решение конкретной термодинамической задачи

Решение любой задачи сводится к нахождению интеграла одного или нескольких дифференциальных уравнений, выражающих основные законы термодинамики, и согласованию найденного интеграла (или интегралов) с условиями однозначности. В результате получают необходимые для практических расчетов связи между физическими величинами (параметры и функции состояния, функции процесса, геометрические и физические характеристики системы, координаты,



время и т. д.). Интеграл дифференциального уравнения в совокупности с условиями однозначности (т. е. решение поставленной задачи) определяет все свойства данного конкретного явления.

Особенности любого явления зависят от специфических свойств изучаемой системы и конкретных условий, в которые она поставлена. В этом смысле весьма важное значение приобретает поведение обобщенного заряда, которым определяются термодинамические свойства (состояние) системы и характер ее взаимодействия с окружающей средой. Обобщенный заряд может находиться в состоянии покоя или движения, его величина может со временем изменяться или оставаться постоянной, распределение заряда в пространстве может быть равномерным или неравномерным — все это накладывает определенный отпечаток на свойства системы и сказывается на частном виде основных дифференциальных уравнений и условий однозначности.

Далее рассматриваются наиболее характерные частные случаи поведения обобщенного заряда, относящиеся к различным областям приложения термодинамической теории. Во всех случаях свойства системы изучаются изложенным выше методом: интегрируются дифференциальные уравнения, выражающие основные законы термодинамики, и полученные интегралы согласуются с соответствующими условиями однозначности. Найденные решения содержат все необходимые связи между физическими величинами, существенными для явления.

## § 7. СТАТИКА

### 1. Классификация состояний системы

Для изучения с помощью основных законов термодинамики — сохранения энергии, состояния, переноса, взаимности и диссипации — состояний (свойств) системы в различных условиях ее взаимодействия с окружающей средой надо знать конкретные особенности этого взаимодействия. В соответствии с названными особенностями система приобретает те или иные характерные свойства.

В общем случае можно различать четыре специфических состояния системы (напомним, что под состоянием понимаются значения всех функций состояния — внутренней энергии, обобщенного потенциала, энтальпии, свободной энергии, сво-

бодной энтальпии и т. д., — однозначно определяемых параметрами состояния, т. е. обобщенными зарядами), которые зависят от особенностей поведения обобщенного заряда.

Если обобщенный заряд находится в покое и его величина не изменяется со временем, то соответствующая система называется стационарной равновесной. В ней эффектов диссипации не наблюдается. Стационарные равновесные системы изучаются в статике.

Если заряд в системе перемещается, но его количество от времени не зависит (в каждый данный момент количество вошедшего заряда равно количеству вышедшего заряда), то соответствующая система именуется стационарной неравновесной. В ней выделяется теплота диссипации. Стационарные неравновесные системы рассматриваются в кинетике.

В динамике изучаются нестационарные системы, в которых количество обобщенного заряда изменяется со временем. Если величина заряда зависит от времени, а эффектами переноса и диссипации можно пренебречь, то система является нестационарной равновесной. Такие системы изучаются в статодинамике.

В нестационарной неравновесной системе перенос обобщенного заряда сопровождается изменениями его количества и появлением эффектов диссипации. Соответствующие процессы рассматриваются в кинетодинамике.

Применение основных законов термодинамики к каждой из перечисленных четырех разновидностей систем характеризуется своими специфическими особенностями (§ 7—10).

## 2. Стационарная равновесная система

В стационарной (не изменяющейся со временем) равновесной системе обобщенный заряд находится в состоянии покоя. О покое (отсутствии переноса) заряда судят по отсутствию разности (перепада)  $\Delta P$  значений потенциала внутри системы.

Критерий неравновесности состояния

$$K_{\Delta P} = \Delta P/P, \quad (270)$$

где  $P$  — значение потенциала произвольной точки тела, для равновесной системы стремится к нулю, т. е.

$$K_{\Delta P} = \Delta P/P \ll 1. \quad (271)$$

Перепад потенциала в системе пренебрежимо мал по сравнению с самим потенциалом. Следовательно, равновес-

ной системе отвечает не поле (бесчисленное множество), а одно значение потенциала. Благодаря этому рассмотренные выше законы могут быть отнесены к системе в целом или если система однородная, то в качестве объекта исследования может быть выбрана некоторая часть системы, равная, например, единице массы ( $1 \text{ кг}$ ) или единице объема ( $1 \text{ м}^3$ ).

Обычно в расчетах параметры и функции состояния относятся к  $1 \text{ кг}$  равновесной однородной системы. При этом удельные параметры и функции состояния обозначаются малыми буквами (§ 1). Например, удельная внутренняя энергия

$$u = U/m \text{ дж/кг}; \quad (272)$$

удельный обобщенный заряд

$$e = E/m; \quad (273)$$

удельная энтропия

$$s = S/m \text{ дж/(кг} \cdot \text{град)}; \quad (274)$$

удельный объем

$$v = V/m \text{ м}^3/\text{кг} \quad (275)$$

и т. д., где  $m$  — масса системы,  $\text{кг}$ .

Заметим, что критерий неравновесности состояния (270) очень похож на критерий неоднородности поля потенциала (41) и необратимости процесса (253), а условие равновесности (271) напоминает условия однородности поля (42) и обратимости процесса (254).

### 3. Калорическое уравнение состояния статики

Как уже отмечалось, дифференциальные уравнения, которые отображают основные законы термодинамики (§ 1—5), справедливы для любых, в том числе для стационарных равновесных систем, изучаемых в статике. В частности, дифференциальное калорическое уравнение состояния (21) для двух степеней свободы записывается в форме

$$du = P_1 de_1 + P_2 de_2 \text{ дж/кг}. \quad (276)$$

Здесь использованы удельные значения внутренней энергии и зарядов.

Аналогичный вид имеет уравнение (35) для трех степеней свободы. Если при этом одна из степеней свободы связа-

на с изменением массы (формула (36)), то слагаемое  $\mu dm$  приобретает вид

$$\frac{\mu dm_i}{m} = \mu d\left(\frac{m_i}{m}\right) = \mu dv_i \text{ Дж/кг}, \quad (277)$$

где  $v_i$  — относительная масса данного компонента:

$$v_i = m_i/m; \quad (278)$$

$m_i$  — масса этого компонента, кг.

#### 4. Уравнение состояния статики

Дифференциальные уравнения состояния (58) можно переписать следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} d\mathbf{P}_1 &= a_{11}d\mathbf{e}_1 + a_{12}d\mathbf{e}_2; \\ d\mathbf{P}_2 &= a_{21}d\mathbf{e}_1 + a_{22}d\mathbf{e}_2, \end{aligned} \right\} \quad (279)$$

где

$$\left. \begin{aligned} a_{11} &= \left( \frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial \mathbf{e}_1} \right)_{\mathbf{e}_2}; \\ a_{12} &= \left( \frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial \mathbf{e}_2} \right)_{\mathbf{e}_1}; \\ a_{21} &= \left( \frac{\partial \mathbf{P}_2}{\partial \mathbf{e}_1} \right)_{\mathbf{e}_2}; \\ a_{22} &= \left( \frac{\partial \mathbf{P}_2}{\partial \mathbf{e}_2} \right)_{\mathbf{e}_1}. \end{aligned} \right\} \quad (280)$$

Коэффициенты  $a$  в выражениях (279) и (280) отличаются от соответствующих коэффициентов  $A$  в (58) и (59) тем, что в первом случае они относятся к системе, масса которой равна 1 кг, а во втором случае — к системе с массой  $dm$ .

Для термомеханической системы из (60) и (61) имеем

$$\left. \begin{aligned} dT &= a_{11}ds + a_{12}dv \text{ град}; \\ dp &= a_{21}ds + a_{22}dv \text{ н/м}^2, \end{aligned} \right\} \quad (281)$$

где

$$\left. \begin{aligned} a_{11} &= \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_v \text{ кг} \cdot \text{град}^2/\text{дж}; \\ a_{12} &= \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s \text{ кг} \cdot \text{град}/\text{м}^3; \end{aligned} \right\} \quad (282)$$

$$\left. \begin{aligned} a_{21} &= \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_v \text{ кг} \cdot \text{н} \cdot \text{град} / (\text{дж} \cdot \text{м}^2); \\ a_{22} &= \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \text{ кг} \cdot \text{н} / \text{м}^5. \end{aligned} \right\} \quad (282)$$

Для идеальной стационарной равновесной системы (твердое тело, жидкость или газ) из выражения (70) находим

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{P}_1 &= a_{11}\mathbf{e}_1 + a_{12}\mathbf{e}_2; \\ \mathbf{P}_2 &= a_{21}\mathbf{e}_1 + a_{22}\mathbf{e}_2, \end{aligned} \right\} \quad (283)$$

где константы  $a$  определяются формулами типа (280).

Для идеальной термомеханической системы (особый идеальный газ) из (73) получим

$$\left. \begin{aligned} T &= a_{11}s + a_{12}v \text{ } ^\circ\text{K}; \\ p &= a_{21}s + a_{22}v \text{ н/м}^2. \end{aligned} \right\} \quad (284)$$

Константы  $a$  находятся по формулам типа (282).

### 5. Соотношение взаимности статики

В уравнениях состояния (279) и (283) статики перекрестные коэффициенты  $a_{12}$  и  $a_{21}$  между собой равны, т. е.

$$a_{12} = a_{21}. \quad (285)$$

Это равенство вытекает из общего дифференциального соотношения взаимности (221). Оно называется соотношением взаимности статики.

Применительно к термомеханической системе, состояние которой описывается уравнениями (281) и (284), соотношение взаимности статики приобретает вид

$$a_{12} = -a_{21}. \quad (286)$$

Оно является частным случаем более общего выражения (222).

### 6. Уравнение диссипации статики

Для стационарной равновесной системы характерны пренебрежимо малые перепады (разности)  $\Delta \mathbf{P}$  потенциалов — требование (271). В рассматриваемых условиях, согласно об-

шему дифференциальному уравнению диссипации (248),

$$dQ_d = -d\mathbf{P}d\mathbf{E} \partial \mathcal{J},$$

или (249)

$$Q_d = -\Delta \mathbf{P} \Delta \mathbf{E} \partial \mathcal{J},$$

количество тепла диссипации практически равно нулю ( $Q_d=0$ ).

Это означает, что в стационарных равновесных условиях все возможные изменения состояния системы происходят обратимо. В результате при определении состояния величина  $Q_d$  не учитывается.

### 7. Совместное применение основных законов

Совместное рассмотрение дифференциальных уравнений (276), (279) и (285) или уравнений (276), (283) и соотношения (285) приводит к следующим калорическим уравнениям состояния для идеального (твердого, жидкого и газообразного) тела (формулы (229) и (230)):

$$du = a_{11}\mathbf{e}_1 d\mathbf{e}_1 + a_{22}\mathbf{e}_2 d\mathbf{e}_2 + a_{12}d(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2) \partial \mathcal{J}/\text{кг}; \quad (287)$$

$$u = \frac{1}{2} a_{11}\mathbf{e}_1^2 + \frac{1}{2} a_{22}\mathbf{e}_2^2 + a_{12}\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 \partial \mathcal{J}/\text{кг}; \quad (288)$$

$$u = \frac{1}{a_{11}a_{22} - a_{12}^2} \times \\ \times \left( \frac{1}{2} a_{22}\mathbf{P}_1^2 + \frac{1}{2} a_{11}\mathbf{P}_2^2 - a_{12}\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2 \right) \partial \mathcal{J}/\text{кг}. \quad (289)$$

Для особого идеального газа (идеальная термомеханическая система) получаем из (231)—(233):

$$du = a_{11}s ds - a_{22}v dv + a_{12}d(sv) \partial \mathcal{J}/\text{кг}; \quad (290)$$

$$u = \frac{1}{2} a_{11}s^2 - \frac{1}{2} a_{22}v^2 + a_{12}sv \partial \mathcal{J}/\text{кг}; \quad (291)$$

$$u = \frac{1}{a_{11}a_{22} + a_{12}^2} \times \\ \times \left( \frac{1}{2} a_{22}T^2 - \frac{1}{2} a_{11}p^2 - a_{12}Tp \right) \partial \mathcal{J}/\text{кг}. \quad (292)$$

В уравнениях (287) — (292) слагаемые, содержащие перекрестный коэффициент, характеризуют составляющую внутренней энергии, обусловленную влиянием связанных

внутренних степеней свободы системы. Если число связанных степеней свободы больше двух, то любой паре этих степеней свободы в калорическом уравнении состояния будет отвечать одно соответствующее слагаемое. Например, для идеальной системы с тремя связанными внутренними степенями свободы вместо уравнения (288) будем иметь

$$u = \frac{1}{2} a_{11} \mathbf{e}_1^2 + \frac{1}{2} a_{22} \mathbf{e}_2^2 + a_{33} \mathbf{e}_3^2 + a_{12} \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 + a_{13} \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_3 + a_{23} \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_3 \quad \partial \mathcal{J} / \partial \mathbf{e}_i. \quad (293)$$

Аналогичная картина наблюдается при любом числе связанных внутренних степеней свободы.

## § 8. КИНЕТИКА

### 1. Стационарная неравновесная система

В кинетике изучаются стационарные (не изменяющиеся со временем) неравновесные системы. В таких системах обобщенный заряд находится в движении, но его величина от времени не зависит, так как в каждый данный момент количество вошедшего заряда равно количеству вышедшего заряда (система как бы пронизывается зарядом). При этом потенциал любой точки системы сохраняет постоянные значения.

В целом система является неравновесной, ибо для нее не удовлетворяется условие (271) равновесности. Чтобы применить к такой системе основные законы термодинамики (дифференциальное калорическое уравнение состояния, уравнения состояния и переноса, соотношение взаимности, уравнение диссипации), рассматривают достаточно малый ее участок  $dx$  (или  $\Delta x$ ), для которого удовлетворяется требование (42) или (271). Соответствующий участок называется квазиравновесным (квазиравновесная система). В данном случае квазиравновесность обусловлена наличием подвижного заряда, пронизывающего систему.

### 2. Калорическое уравнение состояния кинетики

Для квазиравновесной системы справедливы все калорические уравнения состояния (уравнения закона сохранения энергии), в том числе выражение (276)

$$du = \mathbf{P}_1 d\mathbf{e}_1 + \mathbf{P}_2 d\mathbf{e}_2 \quad \partial \mathcal{J} / \partial \mathbf{e}_i. \quad (294)$$

Применительно к идеальным телам (твердым, жидким и газообразным) с двумя связанными внутренними степенями свободы уравнение (294) преобразуется к виду (288) и (289):

$$u = \frac{1}{2} a_{11} \mathbf{e}_1^2 + \frac{1}{2} a_{22} \mathbf{e}_2^2 + a_{12} \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 \text{ Дж/кг}; \quad (295)$$

$$u = \frac{1}{a_{11}a_{22} - a_{12}^2} \times \\ \times \left( \frac{1}{2} a_{22} \mathbf{P}_1^2 + \frac{1}{2} a_{11} \mathbf{P}_2^2 - a_{12} \mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 \right) \text{ Дж/кг}. \quad (296)$$

В частном случае особого идеального газа из формул (291) и (292) получаем:

$$u = \frac{1}{2} a_{11} s^2 - \frac{1}{2} a_{22} v^2 + a_{12} sv \text{ Дж/кг}; \quad (297)$$

$$u = \frac{1}{a_{11}a_{22} + a_{12}^2} \times \\ \times \left( \frac{1}{2} a_{22} T^2 - \frac{1}{2} a_{11} p^2 - a_{12} Tp \right) \text{ Дж/кг}. \quad (298)$$

Необходимо отметить, что состояние (в том числе величина внутренней энергии) практически не зависит от количества обобщенного заряда, пронизывающего в единицу времени квазиравновесную систему [1].

### 3. Уравнение переноса кинетики

В качестве основных уравнений переноса используются восемь вариантов потоков и сил, рассмотренных в § 3. Например, для систем с одной и двумя связанными внутренними степенями свободы применительно к явлениям отдачи зарядов имеем (второй вариант):

$$\mathbf{J} = \alpha \mathbf{X}; \quad (299)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= a_{11} \mathbf{X}_1 + a_{12} \mathbf{X}_2; \\ \mathbf{J}_2 &= a_{21} \mathbf{X}_1 + a_{22} \mathbf{X}_2. \end{aligned} \right\} \quad (300)$$



Для явлений проводимости зарядов (шестой вариант):

$$\mathbf{J} = L\mathbf{Y}; \quad (301)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= L_{11}\mathbf{Y}_1 + L_{12}\mathbf{Y}_2; \\ \mathbf{J}_2 &= L_{21}\mathbf{Y}_1 + L_{22}\mathbf{Y}_2. \end{aligned} \right\} \quad (302)$$

Приведенные в § 3 варианты дифференциальных уравнений переноса (так называемых линейных уравнений переноса) позволяют изучать состояние стационарных неравновесных систем в различных условиях взаимодействия их с окружающей средой. Если система располагает несвязанными внутренними степенями свободы, то используются уравнения типа (299) и (301), если связанными внутренними степенями свободы, — то уравнения типа (300) и (302). В более общем случае могут сочетаться уравнения обоих типов. В каждом отдельном случае дифференциальные уравнения переноса приспособляются (интегрируются) применительно к конкретным условиям задачи.

#### 4. Соотношение взаимности кинетики

В соответствии с общим законом взаимности для перечисленных в § 3 восьми вариантов потоков и сил справедливы соотношения взаимности (227). Применительно к стационарным необратимым процессам, рассмотренным ранее (формулы (300) и (302)), соотношения взаимности кинетики имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{12} &= \alpha_{21}; \\ L_{12} &= L_{21}. \end{aligned} \right\} \quad (303)$$

Эти равенства носят также название соотношений взаимности Онзагера [8—12]. Они справедливы для любой пары связанных внутренних степеней свободы системы.

#### 5. Уравнение диссипации кинетики

Общий закон диссипации, выраженный формулами (248) и (250), может быть непосредственно использован для определения количества тепла и энтропии диссипации. В этих формулах под  $d\mathbf{P}$  можно понимать как напор  $\delta\mathbf{P}$  (явления отдачи), так и перепад  $d\mathbf{P}$  (явления проводимости) потенциала.

В расчетах особое внимание следует обращать на правильное определение объекта, который усваивает энтропию диссипации. Этим объектом может служить система или окружающая среда. В зависимости от конкретных особенностей явления энтропия диссипации либо остается в системе (поток газа), либо делится между системой и окружающей средой, либо полностью переходит в окружающую среду (джоулева теплота при переносе электрического заряда).

Степень необратимости процесса переноса заряда, обусловленная выделением энтропии диссипации, оценивается с помощью критерия необратимости  $K_d$  (формула (253)). Обратимый процесс подчиняется требованию (254).

### 6. Относительная необратимость процесса

Если изучаются одновременно явления проводимости (внутри системы) и отдачи (на контрольной поверхности), то можно ввести характеристику (критерий) относительной необратимости процесса переноса.

Действительно, критерий необратимости (253) для процессов проводимости и отдачи имеет вид (рис. 2):

$$K'_d = \frac{\Delta P}{P''} \quad (304)$$

и

$$K''_d = \frac{\delta P}{P''}. \quad (305)$$

Разделив первую величину на вторую, получим критерий относительной необратимости процессов проводимости и отдачи

$$K_{d.от} = \frac{K'_d}{K''_d} = \frac{\Delta P}{\delta P}. \quad (306)$$

Относительная необратимость процесса переноса заряда равна отношению перепада потенциала к его напору.

### 7. Относительная интенсивность процесса

Критерий  $K_{d.от}$  играет очень важную роль в теории переноса. В частности, он определяет относительную интенсивность обмена зарядом на поверхности системы. Чтобы в этом

убедиться, заменим в выражении (306) разности потенциалов соответствующими величинами из формул (131) и (179), относящихся к явлениям отдачи (второй вариант, § 3) и проводимости (шестой вариант). Для конечных значений  $\Delta P$  и  $\Delta x$  получаем

$$K_{\text{д. от}} = \frac{\Delta P}{\delta P} = \frac{R_L}{R_\alpha} = \frac{\alpha}{L} \Delta x, \quad (307)$$

где  $R_L$  — сопротивление проводимости (переносу заряда через систему):

$$R_L = \frac{\Delta x}{L}; \quad (308)$$

$R_\alpha$  — сопротивление отдаче (переходу заряда на поверхности системы):

$$R_\alpha = \frac{1}{\alpha}. \quad (309)$$

Безразмерный комплекс  $\frac{R_L}{R_\alpha} = \frac{\alpha}{L} \Delta x$  представляет собой критерий, характеризующий относительную интенсивность обмена зарядом на поверхности системы. Он обозначается через

$$K_{\text{ин}} = \frac{R_L}{R_\alpha} = \frac{\alpha}{L} \Delta x. \quad (310)$$

Величина этого критерия равна отношению сопротивления  $R_L$  системы к сопротивлению  $R_\alpha$  на поверхности.

Из формулы (307) видно, что в условиях стационарного режима и одномерного поля критерии  $K_{\text{д. от}}$  и  $K_{\text{ин}}$  между собой равны. При нестационарном режиме критерий  $K_{\text{ин}}$  не равен точно отношению  $\Delta P / \delta P$ , но сохраняет смысл меры этого отношения. В теории теплообмена соответствующий критерий носит название критерия Био [2, 13—15].

## § 9. СТАТОДИНАМИКА

### 1. Нестационарная равновесная система

В динамике изучаются процессы нестационарного переноса обобщенного заряда (нестационарные равновесные и неравновесные системы). В нестационарной системе коли-

чество заряда изменяется со временем. Это вызывает изменение потенциала.

Для нестационарной системы критерий стационарности

$$K_W = \frac{W}{W + \Delta W}, \quad (311)$$

где  $W$  — поток заряда, пронизывающий систему (под обобщенным потоком  $W$  можно понимать любую конкретную величину, рассмотренную в § 3, —  $H, H', J, J', J'', G, I$  и т. д.);  $\Delta W$  — поток, усваиваемый (аккумулируемый) или выделяемый системой, имеет значения меньше единицы (величина  $\Delta W$  не равна нулю), т. е.

$$K_W < 1. \quad (312)$$

В частном случае стационарного режима

$$K_W = 1. \quad (313)$$

Если для всей системы в целом удовлетворяется условие (271) равновесности, то такая система является нестационарной квазиравновесной (квазиравновесной она становится вследствие изменения количества заряда со временем). Рассматриваемый вид квазиравновесности имеет несколько иную природу, чем тот, который изучается в кинетике (§ 8).

Для нестационарной квазиравновесной системы критерий стационарности

$$K_W \ll 1. \quad (314)$$

Весь заряд аккумулируется или выделяется системой; пронизывающий поток  $W$  равен нулю.

Нестационарные квазиравновесные системы применяются в тепловых двигателях для преобразования теплоты в работу. С ними приходится сталкиваться также при химических и фазовых превращениях и т. д.

## 2. Калорическое уравнение состояния статодинамики

Для нестационарной квазиравновесной системы справедливы все основные законы термодинамики (сохранения энергии, состояния, переноса, взаимности и диссипации). Рассмотрим несколько характерных примеров использования этих законов, выраженных соответствующими дифференциальными уравнениями.

В частности, дифференциальное калорическое уравнение состояния для системы, обладающей двумя внутренними степенями свободы, имеет вид (21)

$$dU = P_1 dE_1 + P_2 dE_2 \quad \partial \mathcal{J}. \quad (315)$$

Здесь использованы полные значения величин, относящихся ко всей системе в целом. Это оправдывается тем, что система находится в равновесном состоянии, и поэтому ее удобно рассматривать как одно целое.

### 3. Уравнения состояния и переноса статодинамики

При изучении состояния нестационарной равновесной системы целесообразно пользоваться приведенными в § 3 вариантами потоков и сил. В зависимости от конкретных условий взаимодействия системы и окружающей среды уравнения состояния и переноса статодинамики приобретают те или иные особенности.

Если система обменивается зарядом с окружающей средой (явления отдачи) и в целом удовлетворяет требованию (271), то изменение ее состояния происходит с малой интенсивностью (при малых значениях критерия  $K_{ин}$ ). Для такой системы (формулы (307) и (310))

$$K_{ин} = \frac{\alpha}{L} \Delta x \ll 1. \quad (316)$$

Это соответствует крайне малой относительной необратимости процесса, т. е. критерий

$$K_{д.от} = \frac{\Delta P}{\delta P} \ll 1. \quad (317)$$

Низкая интенсивность процесса отдачи заряда получается при малых  $\alpha$  и  $\Delta x$  и больших  $L$ . При этом процесс усвоения заряда системой оказывается практически обратимым, а процесс подвода (или отвода) — необратимым.

### 4. Первый частный случай

Основываясь на отмеченной специфике процесса обмена зарядом на поверхности нестационарной квазиравновесной системы, рассмотрим несколько конкретных примеров переноса.

Наиболее простой частный случай соответствует необратимому подводу (или отводу) заряда к системе (явления отдачи) при постоянном значении потенциала  $P_c$  окружающей среды (рис. 6). В условиях малой интенсивности обмена распределение потенциала в системе отвечает горизонтальной прямой, точка  $H$  (рис. 2), называемая направляющей [1], находится в бесконечности, так как перепад  $\Delta P$  стремится к нулю. Выведем статодинамическое уравнение состояния (и переноса) для второго варианта потоков и сил (§ 3).

За время  $dt$  к системе через поверхность подводится заряд (формула (131))

$$\begin{aligned} dE &= -\alpha \delta P F dt = \\ &= \alpha (P_c - P) F dt, \end{aligned} \quad (318)$$

где  $\delta P$  — напор потенциала на поверхности системы:

$$-\delta P = X = P_c - P. \quad (319)$$

Под влиянием этого заряда потенциал системы возрастает на величину  $dP$ , причем из формулы (63) имеем

$$dE = K dP, \quad (320)$$

где  $K$  — емкость системы.

Приравняв правые части выражений (318) и (320), найдем искомое статодинамическое (линейное) уравнение состояния (и переноса)

$$U = \alpha X, \quad (321)$$

где

$$U = \frac{K}{F} \frac{dP}{dt}. \quad (322)$$

Статодинамический поток  $U$  характеризует скорость изменения потенциала системы со временем; он равен произведению коэффициента отдачи  $\alpha$  на силу  $X$ .

Но из формул (130) и (299) видно, что поток  $U$  численно равен потоку  $J$ . Следовательно, статодинамическое уравнение (321) можно переписать также в виде

$$J = \alpha X. \quad (323)$$

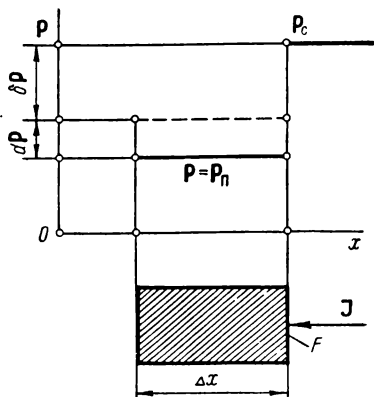


Рис. 6. Схема подвода заряда в условиях малой интенсивности обмена

Разница между уравнениями (299) и (323) заключается в том, что первое уравнение содержит величины  $\mathbf{J}$  и  $\mathbf{X}$ , не зависящие от времени, а второе — величины  $\mathbf{J}$  и  $\mathbf{X}$ , изменяющиеся со временем.

Статодинамическое уравнение (321) или (323) представляет собой дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными. Поэтому, решив его, можно непосредственно связать поток и силу со временем.

После несложных преобразований находим

$$\frac{d\mathbf{X}}{\mathbf{X}} = -\frac{\alpha F}{K} dt, \quad (324)$$

где

$$d\mathbf{X} = -d\mathbf{P}.$$

Интегрирование этого выражения дает:

$$\ln \frac{\mathbf{X}}{\mathbf{X}_0} = -\frac{\alpha F}{K} t; \quad (325)$$

$$\frac{\mathbf{X}}{\mathbf{X}_0} = e^{-\frac{\alpha F}{K} t}; \quad (326)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_0 e^{-\frac{\alpha F}{K} t}, \quad (327)$$

где

$$\mathbf{X}_0 = -\delta \mathbf{P}_0 = \mathbf{P}_c - \mathbf{P}_0; \quad (328)$$

$$\mathbf{J}_0 = \alpha \mathbf{X}_0; \quad (329)$$

$\mathbf{P}_0$  — значение потенциала системы в начальный момент времени (при  $t = 0$ ).

Статодинамические уравнения состояния и переноса (325)—(327) выражают поток и силу через время.

## 5. Второй частный случай

Второй характерный частный случай соответствует необратимому обмену зарядом между двумя квазиравновесными системами  $A$  и  $B$  (рис. 7), обладающими одной степенью свободы. В рассматриваемых условиях (явления отдачи, второй вариант потоков и сил, § 3) каждая данная система играет роль окружающей среды по отношению к другой системе.

Заметим, что второй частный случай может быть сведен к первому, если емкость одной из систем принять равной бесконечности.

За время  $dt$  от системы  $B$  к системе  $A$  через поверхность  $F$  подводится количество заряда

$$dE = -\alpha \delta P F dt = \alpha (P_B - P_A) F dt, \quad (330)$$

где

$$-\delta P = X = P_B - P_A. \quad (331)$$

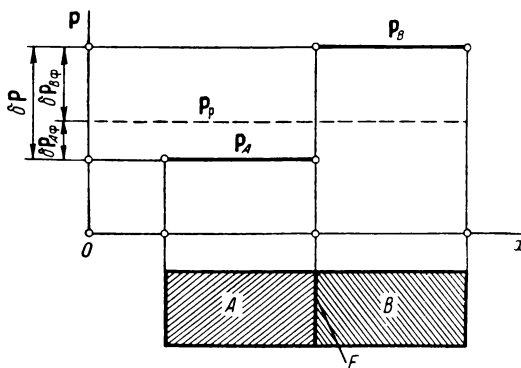


Рис. 7. Схема необратимого обмена зарядом между двумя квазиравновесными системами

Индекс  $A$  означает принадлежность данной величины системе  $A$ , индекс  $B$  — системе  $B$ .

В результате обмена потенциал системы  $A$  возрастает на величину  $dP_A$ , а потенциал системы  $B$  уменьшается на величину  $dP_B$ . При этом

$$dE = K_A dP_A; \quad (332)$$

$$dE = K_B dP_B. \quad (333)$$

Приравняв правые части выражений (330), (332) и (333), как и прежде, найдем статодинамическое уравнение

$$U_A = U_B = \alpha X \quad (334)$$

или

$$J = \alpha X, \quad (335)$$

где

$$U_A = \frac{K_A}{F} \frac{dP_A}{dt}; \quad (336)$$

$$U_B = \frac{K_B}{F} \frac{dP_B}{dt}. \quad (337)$$



Скорости  $dP_A/dt$  и  $dP_B/dt$  изменения потенциалов систем  $A$  и  $B$  не равны между собой, они обратно пропорциональны емкостям  $K_A$  и  $K_B$ .

Зависимость между потоком, силой и временем находится путем соответствующего интегрирования уравнений (330) — (333). Например, приравняв правые части выражений (332) и (333) и сделав подстановку

$$\pi = \frac{P_B}{P_A}, \quad (338)$$

получим дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными, решение которого связывает потенциалы  $P_A$  и  $P_B$ . Имеем

$$\pi = \frac{P_B}{P_A} = \frac{K_A}{K_B} - \left( \frac{K_A}{K_B} - \frac{P_{B0}}{P_{A0}} \right) e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{1}{P_{A0}^2} - \frac{1}{P_A^2} \right)}, \quad (339)$$

где  $P_{A0}$  и  $P_{B0}$  — начальные значения потенциалов.

С помощью формулы (339) по заданному значению  $P_A$  находится отношение  $\pi$ , а затем и  $P_B$ .

Сопоставление формул (330) — (333) и (339) позволяет найти зависимость всех величин от времени.

## 6. Приближенный метод

Анализ показывает, что с течением времени потенциал каждой системы стремится к некоторому промежуточному равновесному (среднему калориметрическому) значению  $P_p$  (рис. 7), т. е. при  $t = \infty$

$$P_A = P_B = P_p. \quad (340)$$

Эта закономерность может быть использована для упрощения расчетных формул. Действительно, потенциалы всех систем стремятся к значению  $P_p$ . Следовательно, величину  $P_p$  можно условно рассматривать как потенциал  $P_c$  окружающей среды, до которого изменяется потенциал любой данной системы (или подсистемы). Это означает, что каждую систему допустимо изучать независимо от других и вместо формул, выведенных для второго частного случая, можно пользоваться формулами, выведенными для первого частного случая. Рассмотрим этот приближенный прием более подробно на примере второго частного случая.

Среднее калориметрическое (равновесное) значение потенциала  $P_p$  находится из уравнения баланса заряда; оно не зависит от особенностей процесса, а целиком определяется

свойствами систем. Например, для двух систем из формул (332) и (333), записанных в конечных разностях (для момента  $t = 0$ ), получаем:

$$\Delta E_0 = K_A (P_p - P_{A0}) = K_B (P_{B0} - P_p) \quad (341)$$

и

$$P_p = \frac{K_A P_{A0} + K_B P_{B0}}{K_A + K_B}. \quad (342)$$

Из выражения (342) видно, что величина  $P_p$  зависит от начальных значений потенциалов систем и их емкостей. Именно эта величина рассматривается в качестве потенциала  $P_c$  условной окружающей среды для всех систем, участвующих в процессе обмена.

Движущей силой переноса считается не фактическая разность потенциалов (сила)

$$X = -\delta P = P_B - P_A,$$

а две фиктивные разности (силы):

$$X_{A\phi} = -\delta P_{A\phi} = P_p - P_A \quad (343)$$

и

$$X_{B\phi} = -\delta P_{B\phi} = P_B - P_p. \quad (344)$$

Заметим, что

$$X = X_{A\phi} + X_{B\phi}. \quad (345)$$

Чтобы количество заряда, передаваемого под действием силы  $X$ , было равно количеству заряда, передаваемого под действием фиктивных сил  $X_{A\phi}$  и  $X_{B\phi}$ , надо соблюсти следующие условия:

$$dE = \alpha (P_B - P_A) F dt = \alpha_{A\phi} (P_p - P_A) F dt$$

и

$$dE = \alpha (P_B - P_A) F dt = \alpha_{B\phi} (P_B - P_p) F dt,$$

где  $\alpha_{A\phi}$  и  $\alpha_{B\phi}$  — фиктивные коэффициенты отдачи для систем  $A$  и  $B$ .

Это легко сделать для начального момента времени, причем

$$\alpha_{A\phi} = \frac{P_{B0} - P_{A0}}{P_p - P_{A0}} \alpha \quad (346)$$

и

$$\alpha_{B\phi} = \frac{P_{B0} - P_{A0}}{P_{B0} - P_p} \alpha. \quad (347)$$

Формулы (346) и (347) используются для определения величин  $\alpha_{A\Phi}$  и  $\alpha_{B\Phi}$ , обеспечивающих одинаковость потоков для реальной и фиктивной схем переноса.

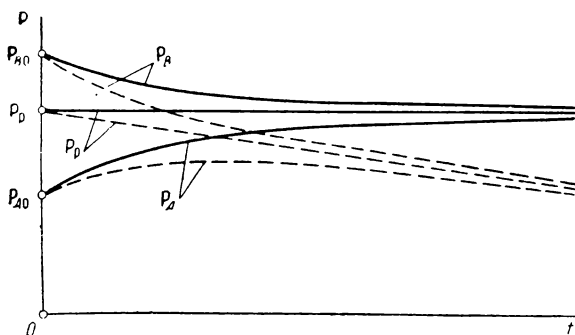


Рис. 8. Схема изменения потенциалов систем  $A$  и  $B$  при отсутствии и наличии (пунктир) потерь заряда в окружающую среду

В соответствии с описанным приемом для двух систем с одной степенью свободы получаются следующие линейные уравнения переноса:

$$\left. \begin{aligned} U_A &= \alpha_{A\Phi} X_{A\Phi}; \\ U_B &= \alpha_{B\Phi} X_{B\Phi} \end{aligned} \right\} \quad (348)$$

или

$$\left. \begin{aligned} J_A &= \alpha_{A\Phi} X_{A\Phi}; \\ J_B &= \alpha_{B\Phi} X_{B\Phi}, \end{aligned} \right\} \quad (349)$$

где, как и прежде (формулы (336) и (337)),

$$\left. \begin{aligned} U_A &= \frac{K_A}{F} \frac{dP_A}{dt}; \\ U_B &= \frac{K_B}{F} \frac{dP_B}{dt}. \end{aligned} \right\} \quad (350)$$

Скорости (потоки)  $U_A$  и  $U_B$ , а также потоки  $J_A$  и  $J_B$  между собой приближенно равны. Степень точности решений уменьшается с ростом величины критерия (310). Еще удовлетворительные результаты получаются при значениях

$$K_{ин} = \frac{\alpha}{L} \Delta x \approx 1. \quad (351)$$

Соответствующий метод применительно к тепловым явлениям изложен в работах [2, 13—15], где решаются различные задачи теплообмена для системы тел. Там же учитывается понижение равновесной (средней калориметрической) температуры со временем, обусловленное наличием потерь тепла в окружающую среду. В изучаемых выше задачах также может наблюдаться изменение величины  $P_p$  со временем вследствие отвода (или подвода) заряда в окружающую среду (рис. 8). Это изменение может быть учтено, например, методом наложения полей [14].

Приближенный метод дает результаты, сходные с результатами метода (в работе [1] он назван квазидинамическим), описанного Денбигом [9] (§ 47).

### 7. Третий частный случай

В случае трех квазиравновесных систем  $A$ ,  $B$  и  $C$ , обладающих одной степенью свободы и обменивающихся между собой зарядом (явления отдачи, второй вариант потоков

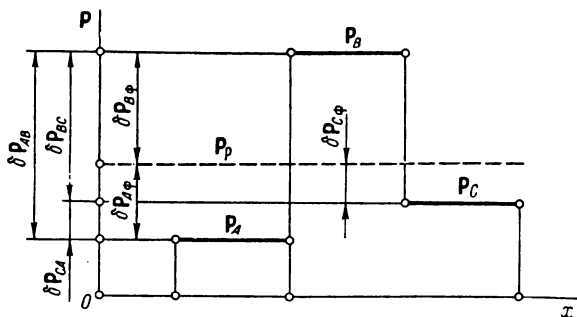


Рис. 9. Схема необратимого обмена зарядом между тремя квазиравновесными системами

и сил, § 3), количество переданного заряда определяется формулами (рис. 9 и 10)

$$\left. \begin{aligned} dE_{AB} &= J_{AB} F_{AB} dt = \alpha_{AB} (P_A - P_B) F_{AB} dt; \\ dE_{BC} &= J_{BC} F_{BC} dt = \alpha_{BC} (P_B - P_C) F_{BC} dt; \\ dE_{CA} &= J_{CA} F_{CA} dt = \alpha_{CA} (P_C - P_A) F_{CA} dt. \end{aligned} \right\} \quad (352)$$

Изменения потенциалов систем находятся из выражений

$$\left. \begin{aligned} dE_A &= dE_{AB} + dE_{CA} = K_A dP_A; \\ dE_B &= dE_{AB} + dE_{BC} = K_B dP_B; \\ dE_C &= dE_{BC} + dE_{CA} = K_C dP_C. \end{aligned} \right\} \quad (353)$$

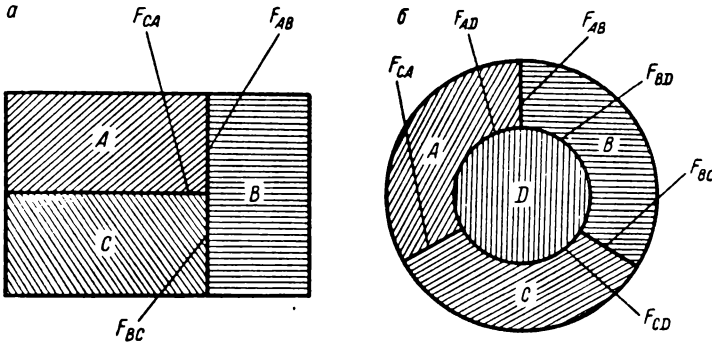


Рис. 10. Схема взаимного расположения трех (а) и четырех (б) взаимодействующих систем

Сравнив формулы (352) и (353), будем иметь (при  $F_{AB} = F_{BC} = F_{CA} = F$ ):

$$\left. \begin{aligned} U_A &= \alpha_{AB} X_{AB} + \alpha_{CA} X_{CA}; \\ U_B &= \alpha_{AB} X_{AB} + \alpha_{BC} X_{BC}; \\ U_C &= \alpha_{BC} X_{BC} + \alpha_{CA} X_{CA} \end{aligned} \right\} \quad (354)$$

или

$$\left. \begin{aligned} J_A &= \alpha_{AB} X_{AB} + \alpha_{CA} X_{CA}; \\ J_B &= \alpha_{AB} X_{AB} + \alpha_{BC} X_{BC}; \\ J_C &= \alpha_{BC} X_{BC} + \alpha_{CA} X_{CA}, \end{aligned} \right\} \quad (355)$$

где

$$\left. \begin{aligned} U_A &= \frac{K_A}{F} \frac{dP_A}{dt}; \\ U_B &= \frac{K_B}{F} \frac{dP_B}{dt}; \\ U_C &= \frac{K_C}{F} \frac{dP_C}{dt}; \end{aligned} \right\} \quad (356)$$

$$\left. \begin{aligned} J_A &= J_{AB} + J_{CA}; \\ J_B &= J_{AB} + J_{BC}; \\ J_C &= J_{BC} + J_{CA}; \end{aligned} \right\} \quad (357)$$

$$\left. \begin{aligned} X_{AB} &= P_A - P_B; \\ X_{BC} &= P_B - P_C; \\ X_{CA} &= P_C - P_A. \end{aligned} \right\} \quad (358)$$

Заметим, что

$$X_{CA} = -X_{AB} - X_{BC}. \quad (359)$$

Получились значительно более сложные уравнения, чем в предыдущем (втором) случае, так как теперь поток от каждой системы распределяется между двумя другими системами. Еще более громоздкие решения связывают потоки и силы со временем.

Задача существенно упрощается, если применить приближенный метод. Равновесное (среднее калориметрическое) значение  $P_p$  потенциала для трех систем находится из равенства

$$\Delta E_A + \Delta E_B + \Delta E_C = 0, \quad (360)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_A &= K_A (P_p - P_{A0}); \\ \Delta E_B &= K_B (P_p - P_{B0}); \\ \Delta E_C &= K_C (P_p - P_{C0}). \end{aligned} \right\} \quad (361)$$

Формула (360) выражает закон сохранения заряда в процессе перераспределения его между системами. Из нее получаем

$$P_p = \frac{K_A P_{A0} + K_B P_{B0} + K_C P_{C0}}{K_A + K_B + K_C}. \quad (362)$$

Фиктивные движущие силы

$$\left. \begin{aligned} X_{A\phi} &= -\delta P_{A\phi} = P_p - P_A; \\ X_{B\phi} &= -\delta P_{B\phi} = P_p - P_B; \\ X_{C\phi} &= -\delta P_{C\phi} = P_p - P_C. \end{aligned} \right\} \quad (363)$$

Заметим, что фиктивные силы могут быть непосредственно выражены через фактические силы.

Фиктивные коэффициенты отдачи находятся с помощью формул (352) и выражений

$$\left. \begin{aligned} dE_A &= \alpha_{A\Phi} (\mathbf{P}_p - \mathbf{P}_A) F_{A\Phi} dt; \\ dE_B &= \alpha_{B\Phi} (\mathbf{P}_p - \mathbf{P}_B) F_{B\Phi} dt; \\ dE_C &= \alpha_{C\Phi} (\mathbf{P}_p - \mathbf{P}_C) F_{C\Phi} dt, \end{aligned} \right\} \quad (364)$$

где

$$\left. \begin{aligned} dE_A &= dE_{AB} + dE_{CA}; \\ dE_B &= dE_{AB} + dE_{BC}; \\ dE_C &= dE_{BC} + dE_{CA}. \end{aligned} \right\} \quad (365)$$

При этом в формулы (352) и (364) подставляются начальные значения потенциалов. Получаем (индекс 0 свидетельствует о том, что данная величина берется для момента  $t=0$ )

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{A\Phi} &= \frac{\alpha_{AB} (\mathbf{P}_{A0} - \mathbf{P}_{B0}) F_{AB} + \alpha_{CA} (\mathbf{P}_{C0} - \mathbf{P}_{A0}) F_{CA}}{(\mathbf{P}_p - \mathbf{P}_{A0}) F_{A\Phi}}; \\ \alpha_{B\Phi} &= \frac{\alpha_{AB} (\mathbf{P}_{A0} - \mathbf{P}_{B0}) F_{AB} + \alpha_{BC} (\mathbf{P}_{B0} - \mathbf{P}_{C0}) F_{BC}}{(\mathbf{P}_p - \mathbf{P}_{B0}) F_{B\Phi}}; \\ \alpha_{C\Phi} &= \frac{\alpha_{BC} (\mathbf{P}_{B0} - \mathbf{P}_{C0}) F_{BC} + \alpha_{CA} (\mathbf{P}_{C0} - \mathbf{P}_{A0}) F_{CA}}{(\mathbf{P}_p - \mathbf{P}_{C0}) F_{C\Phi}}. \end{aligned} \right\} \quad (366)$$

Фиктивные площади  $F_{A\Phi}$ ,  $F_{B\Phi}$  и  $F_{C\Phi}$  выбираются в соответствии с конкретными условиями задачи. В отдельных случаях может удовлетворяться равенство

$$F_{AB} = F_{BC} = F_{CA} = F_{A\Phi} = F_{B\Phi} = F_{C\Phi} = F \text{ м}^2, \quad (367)$$

где  $F$  — площадь поверхности данной системы, участвующая в обмене со всеми остальными системами одновременно.

Для химических реакций и фазовых превращений, когда площадь  $F$  есть величина переменная (или трудно поддается определению), вместо потоков  $\mathbf{J}$  можно пользоваться потоками  $\mathbf{I}$  (четвертый вариант выбора потоков и сил, § 3). При этом площадь  $F$  выпадает из расчетных формул (они сохраняют прежний вид, но уже содержат не коэффициенты отдачи  $\alpha$ , а коэффициенты отдачи  $\beta$ ). Иногда проблема выбора площади удачно решается путем отнесения потока заряда к условной площади  $F'$  или  $F''$ , определяемой формулами (142) или (151). В других случаях можно воспользоваться потоками типа  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{G}$ , которые вместо площади  $F$  содержат

объем  $V$  (или массу  $m$ ) или линейный размер  $S$  системы (первый и третий варианты выбора потоков и сил, § 3).

Вернемся к определению вида приближенных статодинамических уравнений состояния (и переноса). Через фиктивные силы и коэффициенты отдачи эти уравнения выражаются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} U_A &= \alpha_{A\Phi} X_{A\Phi}; \\ U_B &= \alpha_{B\Phi} X_{B\Phi}; \\ U_C &= \alpha_{C\Phi} X_{C\Phi} \end{aligned} \right\} \quad (368)$$

или

$$\left. \begin{aligned} J_A &= \alpha_{A\Phi} X_{A\Phi}; \\ J_B &= \alpha_{B\Phi} X_{B\Phi}; \\ J_C &= \alpha_{C\Phi} X_{C\Phi}, \end{aligned} \right\} \quad (369)$$

где

$$\left. \begin{aligned} U_A &= \frac{K_A}{F_{A\Phi}} \frac{dP_A}{dt}; \\ U_B &= \frac{K_B}{F_{B\Phi}} \frac{dP_B}{dt}; \\ U_C &= \frac{K_C}{F_{C\Phi}} \frac{dP_C}{dt}. \end{aligned} \right\} \quad (370)$$

Приближенные уравнения (368) и (369) оказываются значительно проще полных уравнений (354) и (355). Они фактически не отличаются от простейших уравнений (321) и (323) (первый частный случай).

### 8. Четвертый частный случай

Рассмотрим теперь систему, располагающую двумя связанными внутренними степенями свободы. При зарядании такой системы двумя зарядами вместо уравнения (318) надо написать

$$\left. \begin{aligned} dE_1 &= J_1 F dt = (\alpha_{11} X_1 + \alpha_{12} X_2) F dt; \\ dE_2 &= J_2 F dt = (\alpha_{21} X_1 + \alpha_{22} X_2) F dt, \end{aligned} \right\} \quad (371)$$

где

$$\left. \begin{aligned} X_1 &= -\delta P_1 = P_{1c} - P_1; \\ X_2 &= -\delta P_2 = P_{2c} - P_2. \end{aligned} \right\} \quad (372)$$



Под действием этих зарядов потенциалы системы изменяются на  $dP_1$  и  $dP_2$ , причем

$$\left. \begin{aligned} dE_1 &= K_{11} dP_1; \\ dE_2 &= K_{22} dP_2. \end{aligned} \right\} \quad (373)$$

Сопоставление формул (371) и (373) дает

$$\left. \begin{aligned} U_1 &= J_1 = \alpha_{11} X_1 + \alpha_{12} X_2; \\ U_2 &= J_2 = \alpha_{21} X_1 + \alpha_{22} X_2, \end{aligned} \right\} \quad (374)$$

где

$$\left. \begin{aligned} U_1 &= \frac{K_{11}}{F} \frac{dP_1}{dt}; \\ U_2 &= \frac{K_{22}}{F} \frac{dP_2}{dt}. \end{aligned} \right\} \quad (375)$$

Величины  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{22}$  представляют собой основные коэффициенты отдачи,  $\alpha_{12}$  и  $\alpha_{21}$  — перекрестные коэффициенты отдачи, характеризующие взаимное влияние потоков.

Статодинамические уравнения переноса (374) похожи на уравнения (300) кинетики. Однако в уравнениях (374) потоки и силы являются величинами переменными (изменяются со временем).

Связь между потоком, силой и временем находится путем интегрирования выражений (371) — (375).

### 9. Пятый частный случай

При наличии двух систем  $A$  и  $B$  и двух связанных внутренних степеней свободы количества переданных зарядов

$$\left. \begin{aligned} dE_1 &= J_1 F dt = (\alpha_{11} X_1 + \alpha_{12} X_2) F dt; \\ dE_2 &= J_2 F dt = (\alpha_{21} X_1 + \alpha_{22} X_2) F dt, \end{aligned} \right\} \quad (376)$$

где

$$\left. \begin{aligned} X_1 &= -\delta P_1 = P_{1A} - P_{1B}; \\ X_2 &= -\delta P_2 = P_{2A} - P_{2B}. \end{aligned} \right\} \quad (377)$$

В результате переноса зарядов потенциалы систем изменяются со временем. Величина этого изменения определяется формулами

$$\left. \begin{aligned} dE_{1A} &= K_{11A} dP_{1A}; \\ dE_{2A} &= K_{22A} dP_{2A}; \\ dE_{1B} &= K_{11B} dP_{1B}; \\ dE_{2B} &= K_{22B} dP_{2B}, \end{aligned} \right\} \quad (378)$$

где

$$\left. \begin{aligned} dE_{1A} &= dE_{1B} = dE_1; \\ dE_{2A} &= dE_{2B} = dE_2. \end{aligned} \right\} \quad (379)$$

Путем сопоставления выражений (376), (378) и (379) находим следующие уравнения переноса:

$$\left. \begin{aligned} U_{1A} = U_{1B} = J_1 &= \alpha_{11} X_1 + \alpha_{12} X_2; \\ U_{2A} = U_{2B} = J_2 &= \alpha_{21} X_1 + \alpha_{22} X_2, \end{aligned} \right\} \quad (380)$$

где

$$\left. \begin{aligned} U_{1A} &= \frac{K_{11A}}{F} \frac{dP_{1A}}{dt}; \\ U_{2A} &= \frac{K_{22A}}{F} \frac{dP_{2A}}{dt}; \\ U_{1B} &= \frac{K_{11B}}{F} \frac{dP_{1B}}{dt}; \\ U_{2B} &= \frac{K_{22B}}{F} \frac{dP_{2B}}{dt}. \end{aligned} \right\} \quad (381)$$

Уравнения (380) отличаются от (374) тем, что в них силы изменяются со временем по более сложному закону, чем в уравнениях (374), в связи с одновременным изменением потенциалов тел  $A$  и  $B$  (формулы (377)). Зависимость потоков и сил от времени находится путем соответствующего интегрирования уравнений (376) — (381).

Приближенный метод, основанный на использовании среднего калориметрического (равновесного) значения потенциала, для рассматриваемых условий дает:

$$\left. \begin{aligned} U_{1A} = J_{1A} &= \alpha_{11A\Phi} X_{1A\Phi} + \alpha_{12A\Phi} X_{2A\Phi}; \\ U_{2A} = J_{2A} &= \alpha_{21A\Phi} X_{1A\Phi} + \alpha_{22A\Phi} X_{2A\Phi}; \end{aligned} \right\} \quad (382)$$

$$\left. \begin{aligned} U_{1B} = J_{1B} &= \alpha_{11B\Phi} X_{1B\Phi} + \alpha_{12B\Phi} X_{2B\Phi}; \\ U_{2B} = J_{2B} &= \alpha_{21B\Phi} X_{1B\Phi} + \alpha_{22B\Phi} X_{2B\Phi}, \end{aligned} \right\} \quad (383)$$

где

$$\left. \begin{aligned} X_{1A\Phi} &= -\delta P_{1A\Phi} = P_{1p} - P_{1A}; \\ X_{2A\Phi} &= -\delta P_{2A\Phi} = P_{2p} - P_{2A}; \\ X_{1B\Phi} &= -\delta P_{1B\Phi} = P_{1p} - P_{1B}; \\ X_{2B\Phi} &= -\delta P_{2B\Phi} = P_{2p} - P_{2B}; \end{aligned} \right\} \quad (384)$$

$$\left. \begin{aligned} X_1 &= X_{1A\Phi} + X_{1B\Phi}; \\ X_2 &= X_{2A\Phi} + X_{2B\Phi}. \end{aligned} \right\} \quad (385)$$

Потоки  $U_{1A}$  и  $U_{1B}$ , а также  $U_{2A}$  и  $U_{2B}$  между собой приблизительно равны. Равновесные значения потенциалов  $P_{1p}$  и  $P_{2p}$ , как и прежде, находятся из условия сохранения суммарной величины заряда, находящегося в обоих телах. Фиктивные значения коэффициентов переноса определяются на основе равенства реального потока фиктивному:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{11A\Phi} &= \frac{X_{10}}{X_{1A\Phi 0}} \alpha_{11}; \\ \alpha_{12A\Phi} &= \frac{X_{20}}{X_{2A\Phi 0}} \alpha_{12}; \\ \alpha_{21A\Phi} &= \frac{X_{10}}{X_{1A\Phi 0}} \alpha_{21}; \\ \alpha_{22A\Phi} &= \frac{X_{20}}{X_{2A\Phi 0}} \alpha_{22}; \\ \alpha_{11B\Phi} &= \frac{X_{10}}{X_{1B\Phi 0}} \alpha_{11}; \\ \alpha_{12B\Phi} &= \frac{X_{20}}{X_{2B\Phi 0}} \alpha_{12}; \\ \alpha_{21B\Phi} &= \frac{X_{10}}{X_{1B\Phi 0}} \alpha_{21}; \\ \alpha_{22B\Phi} &= \frac{X_{20}}{X_{2B\Phi 0}} \alpha_{22}. \end{aligned} \right\} \quad (386)$$

Индекс 0 соответствует начальным значениям величин (при  $t=0$ ).

Приближенный метод особенно эффективен при изучении процессов обмена зарядами между многими подсистемами (§ 47).

Если система располагает большим числом подсистем и связанных внутренних степеней свободы, то вид статодинамических уравнений переноса усложняется, но ход вывода этих уравнений остается неизменным.

Заметим, что для теории небезразличны относительные свойства участвующих в обмене тел и среды, разделяющей эти тела (если таковая имеется), а также существование взаимного влияния между различными направлениями потоков. Например, взаимное влияние может наблюдаться в пределах каждого из направлений  $AB$ ,  $BC$  и  $CA$  (предполагается, что система состоит из трех тел —  $A$ ,  $B$  и  $C$ ). Но оно может наблюдаться также между отдельными направлениями ( $AB$  и  $BC$ ,  $AB$  и  $CA$ ,  $BC$  и  $CA$ ). В последнем случае картина взаимодействия (а следовательно, и статодинамические уравнения состояния и переноса) существенно усложняется (§ 47).

#### 10. Соотношение взаимности статодинамики

Согласно общему закону взаимности (§ 4), существует симметрия во взаимном влиянии потоков  $U_1$  и  $U_2$  — четвертый частный случай, уравнения (374). Эта симметрия находит свое выражение в равенстве перекрестных коэффициентов переноса:

$$\alpha_{12} = \alpha_{21}. \quad (387)$$

Точно так же для пятого частного случая из уравнений (380), (382) и (383) находим

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{12} &= \alpha_{21}; \\ \alpha_{12A\Phi} &= \alpha_{21A\Phi}; \\ \alpha_{12B\Phi} &= \alpha_{21B\Phi}. \end{aligned} \right\} \quad (388)$$

Эти равенства получаются как следствие общих соотношений взаимности (226) для явлений переноса.

### 11. Уравнение диссипации статодинамики

Из общего дифференциального уравнения (248) диссипации (закона диссипации) могут быть получены формулы, позволяющие определять количество тепла диссипации в каждом конкретном случае переноса. Например, для первого частного случая необратимого заряжания системы из выражения (248)

$$dQ_d = -dP dE \text{ дж}$$

находим

$$dQ_d = \delta P \alpha \delta P F dt \text{ дж} \quad (389)$$

или (формула (326))

$$dQ_d = \alpha F X_0^2 e^{-2 \frac{\alpha F}{K} t} dt \text{ дж}, \quad (390)$$

откуда после интегрирования получаем

$$Q_d = \frac{1}{2} K X_0^2 \left( 1 - e^{-2 \frac{\alpha F}{K} t} \right) \text{ дж}. \quad (391)$$

В начальный момент (при  $t = 0$ ) количество тепла диссипации  $Q_d = 0$ . При полном зарядании системы до потенциала  $P_c$  окружающей среды ( $t = \infty$ )

$$Q_d = \frac{1}{2} K X_0^2 = \frac{1}{2} X_0 \Delta E_0 = \frac{1}{2} A \Delta E_0^2 \text{ дж}, \quad (392)$$

где  $\Delta E_0$  — количество заряда, потребного для изменения потенциала системы от начального значения  $P_0$  до конечного значения  $P_c$ ;

$$\Delta E_0 = K X_0 = K (P_c - P_0). \quad (393)$$

Теплота диссипации  $Q_d$  выделяется на поверхности системы, на участке изменения потенциала от значения  $P_c$  до значения  $P$ .

Формулу (392), определяющую количество тепла диссипации, интересно сравнить с выражениями (81) — (83) для внутренней энергии.

Применительно ко второму частному случаю (необратимый обмен зарядом между двумя телами с одной степенью свободы) полная работа (теплота) диссипации подсчитывается по формулам типа (392) и (393):

$$Q_d = \frac{1}{2} (P_{B0} - P_p) \Delta E_0 + \frac{1}{2} (P_p - P_{A0}) \Delta E_0 \text{ дж},$$

или

$$Q_d = \frac{1}{2} (P_{B0} - P_{A0}) \Delta E_0 \, дж, \quad (394)$$

где

$$\Delta E_0 = K_A (P_p - P_{A0}) = K_B (P_{B0} - P_p). \quad (395)$$

Из формулы (394) следует, что при необратимом обмене зарядом между телами количество тепла диссипации определяется начальной разностью потенциалов и количеством переданного заряда. Равенство (395) выражает закон сохранения заряда: количество заряда, потерянного системой  $B$ , равно количеству заряда, приобретенного системой  $A$ .

По аналогичной схеме количество тепла диссипации вычисляется для других частных условий обмена.

Здесь необходимо подчеркнуть, что величина  $Q_d$ , как уже упоминалось ранее (§ 5), придается тем телам, которые аккумулируют теплоту диссипации. В соответствии с этим при рассмотрении термических явлений приходится учитывать их специфику, т. е. вместо закона сохранения заряда пользоваться законом возрастания энтропии на величину  $dS_d$  (формула (250)). Такая задача возникает, например, при определении среднего калориметрического (равновесного) значения температуры  $T_p$ . При этом иногда уравнение баланса заряда типа (360) или (395) целесообразно составлять не для энтропии (термический заряд), а для тепла (термическая работа), количество которого в процессе переноса сохраняется неизменным (§ 5).

## § 10. КИНЕТОДИНАМИКА

### 1. Нестационарная неравновесная система

Кинетодинамика изучает нестационарные неравновесные системы, для которых критерий  $K_w$  стационарности (311) имеет значения меньше единицы и больше нуля. При этом условие (271) равновесности не удовлетворяется. Обобщенный заряд частично понижает такую систему ( $W \neq 0$  и частично остается в ней ( $\Delta W \neq 0$ ).

Чтобы применить основные законы термодинамики (сохранения энергии, состояния, переноса, взаимности и диссипации) к нестационарной неравновесной системе, в ней выделяют небольшой участок объемом  $dV$  (и массой  $dm$ ), для ко-

торого удовлетворяется требование (42). Соответствующий участок представляет собой квазиравновесную систему. В данном случае квазиравновесность обусловлена тем, что количество заряда в системе (а следовательно, и ее потенциал) изменяется со временем (этот вид квазиравновесности изучается в статодинамике), а также тем, что система пронизывается зарядом (этот вид квазиравновесности изучается в кинетике).

Нестационарные неравновесные системы рассматриваются в теориях теплообмена, диффузии, химических и фазовых превращений и т. д., в тех их разделах, которые можно определить словами «теория нестационарного переноса».

## 2. Калорическое уравнение состояния кинетодинамики

Для нестационарной квазиравновесной системы справедливы все рассмотренные калорические уравнения состояния. В частности, при наличии двух связанных внутренних степеней свободы имеем:

$$du = \mathbf{P}_1 d\mathbf{e}_1 + \mathbf{P}_2 d\mathbf{e}_2 \quad \text{дж/кг}; \quad (396)$$

$$u = \frac{1}{2} a_{11} \mathbf{e}_1^2 + \frac{1}{2} a_{22} \mathbf{e}_2^2 + a_{12} \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 \quad \text{дж/кг}; \quad (397)$$

$$u = \frac{1}{a_{11}a_{22} - a_{12}^2} \left( \frac{1}{2} a_{22} \mathbf{P}_1^2 + \frac{1}{2} a_{11} \mathbf{P}_2^2 - a_{12} \mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 \right) \quad \text{дж/кг}; \quad (398)$$

$$u = \frac{1}{2} a_{11} s^2 - \frac{1}{2} a_{22} v^2 + a_{12} sv \quad \text{дж/кг}; \quad (399)$$

$$u = \frac{1}{a_{11}a_{22} + a_{12}^2} \left( \frac{1}{2} a_{22} T^2 - \frac{1}{2} a_{11} p^2 - a_{12} Tp \right) \quad \text{дж/кг}. \quad (400)$$

Формулы (397) и (398) относятся к идеальному телу (твердому, жидкому или газообразному), формулы (399) и (400) — к особому идеальному газу.

## 3. Уравнение переноса кинетодинамики

Рассмотренные в § 3 дифференциальные уравнения используются для вывода общих дифференциальных уравнений переноса, учитывающих специфику распространения заряда в различных конкретных условиях. Особой сложностью

отличаются уравнения для сжимаемой жидкости (газы), несколько проще они для несжимаемой жидкости (в определенных условиях газы обладают свойствами несжимаемой жидкости) и наиболее просты для твердых тел, в которых не наблюдается относительного перемещения макрофизических объемов среды.

В качестве примера выведем дифференциальные уравнения распространения заряда в твердом теле, обладающем одной, а также двумя связанными внутренними степенями свободы. Для этого предположим, что перенос заряда подчиняется закону (179) — шестой вариант выбора потоков и сил — и поле потенциала является одномерным.

В первом частном случае (одна внутренняя степень свободы) поток  $\mathbf{J}$  на пути  $dx$  изменяется на величину (рис. 11)

$$\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial x} dx.$$

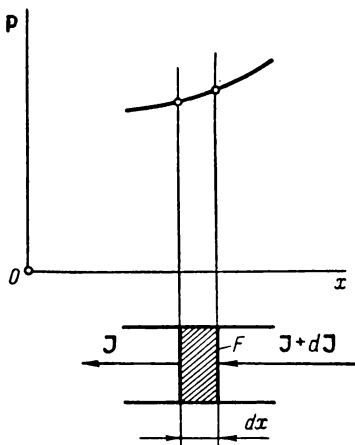


Рис. 11. Схема распространения заряда при нестационарном режиме

Аккумулируемый квазиравновесной системой, обладающей объемом

$$dV = Fdx \text{ м}^3,$$

заряд (формула (179))

$$dE = \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial x} dx F dt = L \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial x^2} dV dt. \quad (401)$$

Он повышает потенциал системы на величину  $\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} dt$ ,

причем

$$dE = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} dt dV \rho_{\kappa}, \quad (402)$$

где  $\rho$  — плотность материала системы,  $\text{кг/м}^3$ ;  $\kappa$  — удельная массовая емкость материала по отношению к рассматриваемому заряду:  $\kappa = dK/dm$ ;  $\rho_{\kappa}$  — удельная объемная емкость материала:  $\rho_{\kappa} = dK/dV$ .



Приравняв правые части выражений (401) и (402), найдем

$$\mathbf{U} = L\mathbf{Z}, \quad (403)$$

где  $\mathbf{U}$  — кинетодинамический поток:

$$\mathbf{U} = \rho\kappa \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}; \quad (404)$$

$\mathbf{Z}$  — кинетодинамическая сила:

$$\mathbf{Z} = \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial x^2}. \quad (405)$$

Кинетодинамическое линейное уравнение (403) переноса иногда записывают в виде

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial x^2}, \quad (406)$$

где  $D$  — так называемая диффузивность:

$$D = L/\rho\kappa. \quad (407)$$

Кинетодинамический поток  $\mathbf{U}$  в уравнении (403) принципиально не отличается от статодинамического потока в (322). В противоположность этому кинетодинамическая сила  $\mathbf{Z}$  существенно отлична от статодинамической силы  $\mathbf{X}$  (или  $\mathbf{Y}$ ).

В форме (406) обычно представляют дифференциальное уравнение теплопроводности Фурье, уравнение диффузии (второй закон Фика) и т. д.

Во втором частном случае (две связанные внутренние степени свободы) составляются аналогичные предыдущему уравнения баланса заряда.

Изменения первого и второго потоков на участке  $dx$  квазиравновесной системы объемом  $dV$  равны (рис. 12)

$$\frac{\partial \mathbf{J}_1}{\partial x} dx$$

и

$$\frac{\partial \mathbf{J}_2}{\partial x} dx.$$

Количества аккумулированных системой зарядов

$$\left. \begin{aligned} dE_1 &= \frac{\partial J_1}{\partial x} dx F dt = \left( L_{11} \frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2} + L_{12} \frac{\partial^2 P_2}{\partial x^2} \right) dV dt; \\ dE_2 &= \frac{\partial J_2}{\partial x} dx F dt = \left( L_{21} \frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2} + L_{22} \frac{\partial^2 P_2}{\partial x^2} \right) dV dt. \end{aligned} \right\} \quad (408)$$

Эти формулы получены с помощью уравнений (182). Потенциалы системы возрастают на величины

$$\frac{\partial P_1}{\partial t} dt$$

и

$$\frac{\partial P_2}{\partial t} dt.$$

При этом

$$\left. \begin{aligned} dE_1 &= \frac{\partial P_1}{\partial t} dt dV \rho \kappa_{11}; \\ dE_2 &= \frac{\partial P_2}{\partial t} dt dV \rho \kappa_{22}, \end{aligned} \right\} \quad (409)$$

где  $\kappa_{11}$  и  $\kappa_{22}$  — удельные массовые емкости по отношению к первому и второму зарядам соответственно.

Сопоставление выражений (408) и (409) дает

$$\left. \begin{aligned} U_1 &= L_{11} Z_1 + L_{12} Z_2; \\ U_2 &= L_{21} Z_1 + L_{22} Z_2, \end{aligned} \right\} \quad (410)$$

где потоки

$$\left. \begin{aligned} U_1 &= \rho \kappa_{11} \frac{\partial P_1}{\partial t}; \\ U_2 &= \rho \kappa_{22} \frac{\partial P_2}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (411)$$

и силы

$$\left. \begin{aligned} Z_1 &= \frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2}; \\ Z_2 &= \frac{\partial^2 P_2}{\partial x^2}. \end{aligned} \right\} \quad (412)$$

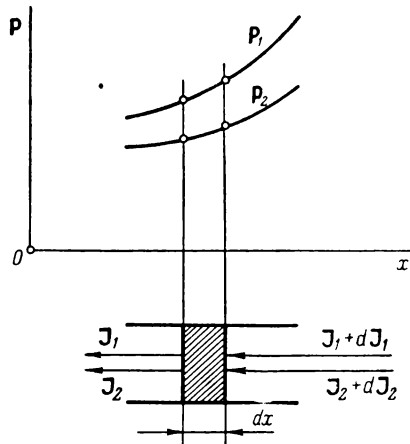


Рис. 12. Схема распространения зарядов при наличии двух связанных внутренних степеней свободы

Кинетодинамические линейные уравнения (410) переноса справедливы для систем с двумя связанными внутренними степенями свободы. Таким же способом выводятся уравнения для любого числа  $l$  степеней свободы [1].

#### 4. Соотношение взаимности кинетодинамики

Для исходных уравнений (182) переноса справедливо соотношение взаимности (см. (227))

$$L_{12} = L_{21}, \quad (413)$$

которое характеризует симметрию во взаимном влиянии потоков  $\mathbf{J}_1$  и  $\mathbf{J}_2$ . Из хода вывода уравнений (410) следует, что для них также сохраняет свою силу кинетодинамическое соотношение взаимности (413).

Равенство (413) свидетельствует о том, что и в нестационарных условиях переноса зарядов действует общий закон взаимности.

#### 5. Уравнение диссипации кинетодинамики

В нестационарной неравновесной системе напор и перепад потенциала не равны нулю. Следовательно, процесс заряджания сопровождается выделением теплоты диссипации как на контрольной поверхности, так и в самой системе. Чтобы найти количество тепла диссипации, выделяющегося на контрольной поверхности, надо проинтегрировать выражение

$$dQ_d = -\delta \mathbf{P} d\mathbf{E} \, \partial \mathbf{x} \quad (414)$$

(где  $\delta \mathbf{P}$  — напор потенциала на контрольной поверхности системы) в пределах от начального значения  $\mathbf{P}_{\text{он}}$  потенциала до конечного (равновесного) его значения  $\mathbf{P}_{\text{р.п.}}$ .

Внутри системы теплота диссипации выделяется в соответствии с законом

$$dQ_d = -d\mathbf{P} d\mathbf{E} \, \partial \mathbf{x}, \quad (415)$$

где  $d\mathbf{P}$  — перепад потенциала на участке  $d\mathbf{x}$  системы. Выражение (415) интегрируется в пределах от  $\mathbf{P}_0$  до  $\mathbf{P}_\text{р.}$

Интегрирование выражений (414) и (415) возможно, если известна зависимость, связывающая величины  $\delta \mathbf{P}$  и  $d\mathbf{E}$ , а

также  $dP$  и  $dE$ . Для многих частных случаев заряжания системы такая зависимость может быть найдена, поэтому вычисление величины  $Q_d$  не вызывает затруднений.

## § 11. ТЕОРИЯ ОНЗАГЕРА

### 1. Основные положения теории

Теория необратимых процессов Л. Онзагера (так называемая термодинамика необратимых процессов, изучающая стационарные неравновесные системы) базируется на двух принципах — линейности и взаимности. Согласно принципу линейности, поток  $\mathbf{J}$  и сила  $\mathbf{X}$  связаны между собой линейной зависимостью

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3; \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3; \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3. \end{aligned} \right\} \quad (416)$$

Эта система линейных уравнений была впервые записана применительно к процессу распространения тепла в анизотропном кристалле (вдоль трех направлений— $x$ ,  $y$  и  $z$ ). Здесь каждое из направлений испытывает влияние со стороны двух других. Онзагер распространил линейную зависимость типа (416) на любые явления и любое число потоков [8].

Принцип взаимности заключается в равенстве перекрестных коэффициентов:

$$\left. \begin{aligned} L_{12} &= L_{21}; \\ L_{13} &= L_{31}; \\ L_{23} &= L_{32}. \end{aligned} \right\} \quad (417)$$

Эти равенства (соотношения взаимности Онзагера) свидетельствуют о наличии симметрии во взаимном влиянии потоков теплоты в анизотропном кристалле.

Впервые предположение о справедливости соотношений (417) для уравнений (416) было высказано Стоксом в 1851 г. В 1893 г. Соре и в 1903 г. Фойгт экспериментально подтвердили эти соотношения.

Онзагер в своей теории доказал справедливость соотношений взаимности типа (417) на основе принципа микроскопической обратимости, заимствованного из теории детального равновесия химических реакций. Согласно этому принципу

(формулировка Толмена), в условиях равновесия любой молекулярный процесс и процесс, обратный данному, протекают в среднем с одинаковой скоростью. Доказательство было выполнено методами статистической физики.

В соответствии с теорией Онзагера, если опыт подтверждает справедливость линейных уравнений типа (416) и потоки **J** и силы **X** выбраны согласно правилу, изложенному ниже, то соблюдаются равенства (417). Этот результат представляется настолько существенным, что Д. Миллер в 1956 г. предложил назвать его четвертым началом термодинамики [12].

## 2. Выбор потоков и сил по Онзагеру

Потоки и силы выбираются из условия, что произведение **JX** равно скорости возникновения теплоты  $dQ_d$  диссипации в единице объема системы за единицу времени, т. е.

$$\frac{dQ_d}{dVdt} = \frac{TdS_d}{dVdt} = T\sigma = \mathbf{JX} \text{ вт/м}^3, \quad (418)$$

где  $\sigma$  — удельная скорость возникновения энтропии диссипации (в единице объема системы за единицу времени),  $\text{вт}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$ :

$$\sigma = \frac{dS_d}{dVdt} \text{ вт}/(\text{м}^3 \cdot \text{град}); \quad (419)$$

$$dQ_d = TdS_d \text{ дж.}$$

Правило (418) допускает бесчисленное множество различных вариантов выбора величин **J** и **X**. Этим правилом пользуются следующим образом.

На основе анализа физической сути изучаемого явления находят произведение  $T\sigma$ . Затем полученное выражение произвольным образом расчлениают на два множителя, одному из которых присваивают наименование потока и обозначают его символом **J**, а другой называют силой и обозначают через **X**. На выбор величин **J** и **X** накладывает известные ограничения лишь теорема Кюри (§ 3).

Например, для явлений теплопроводности, описываемых законом Фурье, произведение

$$T\sigma = - \frac{dQ}{Fdt} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \text{ вт/м}^3. \quad (420)$$

Правую часть этого выражения можно расчленить следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} J &= \frac{dQ}{Fdt} \text{ вт/м}^2; \\ X &= -\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \text{ 1/м,} \end{aligned} \right\} \quad (421)$$

или

$$\left. \begin{aligned} J &= \frac{dQ}{TFdt} \text{ вт/(м}^2 \cdot \text{град)}; \\ X &= -\frac{dT}{dx} \text{ град/м,} \end{aligned} \right\} \quad (422)$$

или

$$\left. \begin{aligned} J &= \frac{dQ}{dVdt} \text{ вт/м}^3; \\ X &= -\frac{dT}{T} \end{aligned} \right\} \quad (423)$$

и т. д. и т. п.

При расчленении правой части выражения типа (420) и составлении линейных уравнений переноса типа (416) принимается во внимание, как уже упоминалось, теорема Кюри. Согласно теории Онзагера, все найденные таким образом потоки и силы являются совершенно равноценными (приводят к тождественным окончательным результатам).

## § 12. АНАЛИЗ ТЕОРИИ

### 1. Недостатки теории Онзагера

Главный недостаток теории Онзагера заключается в том, что она развита для условий, близких к равновесным. Только при этих условиях удовлетворяются требования принципа микроскопической обратимости и оказываются справедливыми соотношения взаимности (417) кинетики (Онзагера). Отмеченный недостаток резко сужает границы применимости теории.

Другой недостаток теории Онзагера состоит в том, что она не позволяет заранее судить о числе слагаемых в линейных уравнениях переноса. Это число определяется из опыта путем непосредственного выяснения взаимного влияния различных потоков. Такие опыты отличаются большой слож-

ностью и не исключают возможности упустить некоторые существенные связи между внутренними степенями свободы системы.

Немаловажное значение для инженера имеет также вопрос о формализме теории Онзагера. Особенно это касается предлагаемого им метода выбора потоков и сил с помощью выражения для скорости выделения теплоты диссипации. При таком подходе потоки и силы часто не могут иметь доступной для понимания физической интерпретации, что затрудняет постановку \*соответствующих экспериментов, не способствует широкому распространению на практике замечательного аппарата термодинамики необратимых процессов, а также может привести к прямым ошибкам (гл. VII).

Факт существования потоков и сил оказывается органически связанным с вопросом о возникновении энтропии диссипации, хотя оба эти вопроса представляют собой две различные проблемы, независимые одна от другой. В результате усугубляется тот культ энтропии, который существует в теории уже сто лет и сильно сдерживает развитие термодинамики.

## 2. Сопоставление теорий

Теория термодинамики обратимых и необратимых процессов, развитая в § 1—10, представляет собой общую феноменологическую теорию кинетики физических и химических процессов, или, иными словами, общую феноменологическую теорию переноса. Из нее как частные случаи вытекают классическая термодинамика, термодинамика необратимых процессов (Онзагера), общая теория переноса тепла и вещества, химическая кинетика и т. д.

Действительно, в классической термодинамике изучаются равновесные стационарные и равновесные нестационарные системы. С системами первого типа приходится иметь дело при расчете свойств различных тел с помощью уравнений состояния, а также в теории равновесия химических реакций. Второго типа системы изучаются в теории теплового двигателя и теории химических реакций и фазовых превращений. Общая теория, развитая автором, полностью охватывает все перечисленные системы. В частности, равновесная стационарная система рассматривается в § 7 (статика), равновесная нестационарная — в § 9 (статодинамика).

Термодинамика стационарных необратимых процессов, разработанная Онзагером для условий, близких к равновесным, вытекает как частный случай из теории, развитой в § 8

(кинетика). При этом потоки и силы выбираются в ней наиболее простым и естественным образом исходя из калорического уравнения состояния (§ 1). Вместе с тем она допускает значительно большую свободу в выборе потоков и сил, чем теория Онзагера. Это следует из сопоставления выражений (113), (255) и (418). Общая теория четко определяет число взаимодействующих потоков — оно равно числу связанных внутренних степеней свободы системы.

Теория переноса тепла и вещества имеет дело с нестационарными неравновесными системами. Аналогичные системы рассматриваются также в теории химической кинетики. Соответствующие закономерности в этих теориях вытекают как частные случаи из общих закономерностей, изучаемых в § 10 (кинетодинамика).

### 3. Границы применимости теории

Общая теория термодинамики обратимых и необратимых процессов, развитая в § 1—10, как уже упоминалось, справедлива для любых условий и систем — равновесных и неравновесных, стационарных и нестационарных. Однако, подобно всякой другой теории, она должна иметь определенные ограничения, связанные с особенностями изучаемых явлений.

Следует различать два аспекта в вопросе о границах применимости упомянутой теории. Первый аспект касается общих ограничений, налагаемых на любую феноменологическую теорию. Согласно этим ограничениям, должны рассматриваться системы, объем которых велик по сравнению с размерами элементарных частиц и расстояниями между ними. Кроме того, должны сопоставляться некоторые другие макро- и микрофизические характеристики процесса. В частности, разность (перепад потенциала)  $\Delta P$ , взятая на расстоянии  $\Delta x$  (среднее расстояние между молекулами или средний свободный пробег), должна быть много меньше самого потенциала  $P$ , т. е. должно соблюдаться требование

$$\frac{\Delta P}{P} \ll 1. \quad (424)$$

Более подробно этого рода ограничения рассмотрены в общем виде в работе [1]. Применительно к термическим и некоторым другим явлениям соответствующий анализ выполнен Мейкснером, Энскога, Пригожиным, Эккартом, Толменом, Файном и др. [9].

Заметим, что условие (424) только по форме напоминает условие (271) равновесности. По существу неравенства (271)



и (424) относятся к различному кругу идей, хотя каждое из них по-своему характеризует степень отклонения системы от равновесного состояния.

Второй аспект проблемы касается частных ограничений, накладываемых на теорию конкретными специфическими особенностями данного явления. Например, в отдельных случаях важное значение приобретает степень отклонения системы от равновесного (в смысле неравенства (271)) и стационарного состояний. Проиллюстрируем эту мысль на нескольких явлениях.

Покоящийся электрический заряд создает вокруг себя электростатическое, а движущийся — электромагнитное поле. Это означает, что вблизи состояния равновесия распространение электрического заряда допустимо рассматривать с помощью изложенной теории без учета электромагнитного поля. При этом возникающая погрешность будет тем выше, чем больше скорость переноса заряда (чем сильнее отклонение системы от равновесия). В условиях значительного отклонения системы от равновесного состояния теория оказывается неверной. Для правильного решения поставленной задачи приходится принимать во внимание новую электромагнитную степень свободы.

Другой пример касается случаев, когда носитель заряда обладает существенной массой или сам заряд представляет собой массу. В этих конкретных условиях иногда важное значение приобретает вопрос о степени отклонения системы от стационарного состояния, ибо эффект нестационарности (наличие ускорений) приводит к появлению инерционных сил, которые тем больше, чем выше масса и ускорение (изменение скорости) заряда. Очевидно, при значительных отклонениях системы от стационарного состояния (при больших ускорениях) надо учитывать дополнительную инерционную степень свободы системы.

Во многих других конкретных случаях имеются свои специфические особенности, которые оказывают соответствующее влияние на границы применимости общей теории и которые, следовательно, приходится учитывать при расчетах. В дальнейшем не раз придется столкнуться с подобного рода ограничениями.

## АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОВ

### § 13. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

#### 1. О применении закона для необратимых процессов

**А**нализ рассмотренных основных законов термодинамики позволяет сделать некоторые важные в теоретическом отношении выводы, а также получить определенные новые результаты. Начнем с обсуждения особенностей уравнения закона сохранения энергии (дифференциального калорического уравнения состояния). Оно применяется чрезвычайно широко в самых различных областях знаний, поэтому здесь придется ограничиться лишь самыми общими замечаниями. Определенность и четкость, которые вносятся в теорию законом диссипации (§ 5), позволяют хорошо уяснить роль энтропии диссипации и на этой основе дать недвусмысленные рекомендации, касающиеся использования уравнения для необратимых процессов.

Как известно, закон сохранения энергии справедлив для любых явлений — обратимых и необратимых. Его уравнение, записанное в форме (18), (21), (33), (35) или (36), обычно применяется для изучения обратимых процессов. Для необратимых процессов в правую часть каждого уравнения должно быть введено дополнительное слагаемое

$$dQ_d = T dS_d \text{ дж},$$

где  $T$  — температура рассматриваемого участка контрольной поверхности системы, °К;  $dS_d$  — энтропия диссипации, проходящая через этот участок поверхности (из окружающей среды в систему или из системы в окружающую среду), дж/град.

Например, для системы с двумя степенями свободы, участвующей в необратимом взаимодействии с окружающей средой, из уравнения (21) получаем

$$dU = P_1 dE_1 + P_2 dE_2 + T dS_d \text{ дж}. \quad (425)$$

Если одно из основных взаимодействий (например, отмеченное индексом 1) имеет термический характер, то уравнение (425) преобразуется к виду

$$dU = TdS_{\Sigma} + P_2 dE_2 \partial \mathcal{J}, \quad (426)$$

где

$$dS_{\Sigma} = dS + dS_{\mathcal{A}} \partial \mathcal{J} / \partial \mathcal{A}. \quad (427)$$

К основной энтропии  $dS$  присоединяется энтропия диссипации  $dS_{\mathcal{A}}$ . Состояние системы характеризуется полным (суммарным) значением  $dS_{\Sigma}$  энтропии независимо от того, какая ее часть обусловлена действием эффекта диссипации. Суммарный эффект прохождения всех зарядов (включая термический  $dS_{\Sigma}$ ) через контрольную поверхность определяет полную работу, совершаемую над системой, а следовательно, и полное изменение внутренней энергии  $dU$  системы.

Величина  $dS_{\mathcal{A}}$  находится с помощью закона диссипации (§ 5) с учетом специфики изучаемого взаимодействия. Особенности термических процессов переноса рассмотрены в § 5. Некоторые другие примеры приведены в § 17.

## 2. Энтропиемкость и теплоемкость

Для одной внешней степени свободы системы из выражений (23), (24) и (63) получаем

$$dU = dQ = P dE = K P dP \partial \mathcal{J}. \quad (428)$$

Емкость  $K$  по отношению к обобщенному заряду имеет простой и ясный физический смысл (§ 2). Например, для электрических явлений — это электроемкость, для кинетических явлений перемещения — масса, для термических — термоемкость (энтропиемкость) и т. д. [1]. Но в термодинамике широко используется также другое понятие емкости — теплоемкость  $C$  (по существу это емкость по отношению к термической работе — теплоте), возникшее на базе теории теплорода. Рассмотрим связь, существующую между величинами  $K$  и  $C$ .

Выражение (428) для термических явлений дает

$$dU = dQ = T dS = K_S T dT \partial \mathcal{J}, \quad (429)$$

где  $K_S$  — термоемкость системы (по отношению к энтропии),  $\partial \mathcal{J} / \partial T$ .

Понятие теплоемкости вводится с помощью известной формулы

$$dQ = C dT \partial \mathcal{J}, \quad (430)$$

где  $C$  — теплоемкость системы (по отношению к теплоте),  $\partial \mathcal{J} / \partial T$ .

Из сопоставления формул (429) и (430) находим:

$$\left. \begin{aligned} K_S &= \frac{C}{T} \text{ дж/град}^2 \\ C &= T K_S \text{ дж/град.} \end{aligned} \right\} \quad (431)$$

и

Теплоемкость пропорциональна термоемкости (энтропиемкости), причем коэффициентом пропорциональности слу-

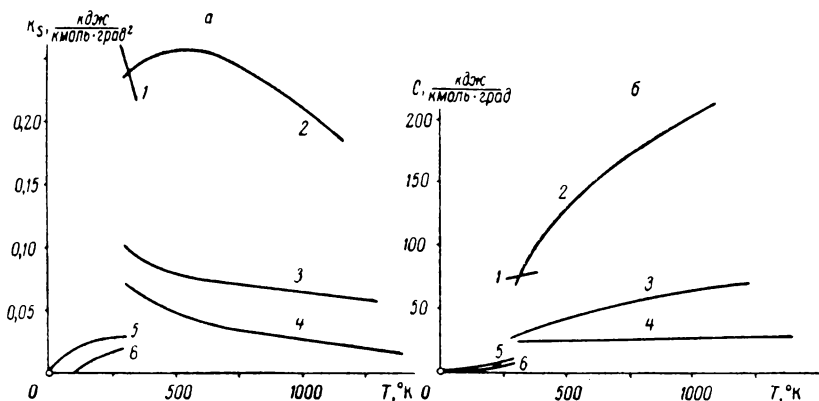


Рис. 13. Зависимость мольной энтропиемкости (а) и теплоемкости (б) некоторых твердых, жидких и газообразных веществ от температуры:

1 — вода; 2 — бензол ( $C_6H_6$ ); 3 — метан ( $CH_4$ ); 4 — воздух; 5 — графит; 6 — алмаз

жит абсолютная температура. Для сравнения величин  $K_S$  и  $C$  обратимся к опытным данным.

Из рис. 13 видно [16, 17], что для всех веществ теплоемкость с температурой, как правило, возрастает, а термоемкость убывает. Анализ показывает, что использование в приближенных расчетах постоянного значения  $C$  дает возрастающую погрешность при увеличении сложности строения молекулы. В противоположность этому термоемкость  $K_S$  больше изменяется с температурой для простых молекул. С помощью термоемкости состояние системы оценивается несколько не хуже, чем с помощью теплоемкости.

Следовательно, в практических расчетах допустимо пользоваться как величиной  $C$ , так и величиной  $K_S$ . Только при этом надо иметь в виду, что понятие термоемкости непосредственно вытекает из основных законов термодинамики, а по-

нятие теплоемкости чуждо всему ее духу — оно случайно привнесено в термодинамику из отжившей свой век теории теплорода и приводит к неверному представлению о возможности содержания в системе запасов работы (теплоты).

### 3. Идеальное тело

Для идеального тела (твердого, жидкого или газообразного) в условиях одной степени свободы из калорического уравнения состояния (81)

$$U = \frac{1}{2} K P^2 \text{ дж}$$

следует, что внутренняя энергия пропорциональна квадрату обобщенного потенциала. Эта зависимость подтверждается для бесчисленного множества явлений — кинетических (внутренняя энергия пропорциональна квадрату скорости), упругого растяжения, сжатия и кручения (внутренняя энергия пропорциональна квадрату действующей силы или момента), электрических, поляризационных, магнитных и т. д. [1]. Исключения составляют лишь термические явления, для которых считается, что внутренняя энергия пропорциональна температуре.

Указанная концепция для термических явлений органически связана с понятием теплоемкости. Она была узаконена также в элементарной молекулярно-кинетической теории газов, где кинетическая энергия поступательного движения молекул сопоставляется с абсолютной температурой на основе уравнения Клапейрона для идеального газа. Поясним эту мысль более подробно.

В условиях одной степени свободы выражение (430) дает

$$dU = dQ = CdT \text{ дж.} \quad (432)$$

Отсюда следует, что изменение внутренней энергии пропорционально изменению температуры.

Уравнение состояния обычного идеального газа (Клапейрона) имеет вид

$$pv = RT \text{ дж/кг,} \quad (433)$$

где  $p$  — давление газа,  $\text{н/м}^2$ ;  $v$  — его удельный объем,  $\text{м}^3/\text{кг}$ ;  $R$  — газовая постоянная,  $\text{дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$ ;  $T$  — абсолютная температура,  $^\circ\text{К}$ .

Согласно молекулярно-кинетической теории, произведение  $pv$  пропорционально кинетической энергии поступательного движения молекул. Следовательно, на основании формулы (433) кинетическая энергия молекул оказывается связанной с температурой в первой степени.

Изложенное показывает, что упомянутое исключение для термических явлений есть следствие в большой степени случайных причин — теории теплорода (формула (430)) и частных свойств обычного идеального газа (формула 433)). Логика развития термодинамических идей приводит к необходимости распространения соотношения (81) также на термические явления (в частности, в работе [18] автором сделана попытка применить это соотношение для развития элементарной молекулярно-кинетической теории газов). Данные, приведенные на рис. 14 (они получены из рис. 13), показывают, что в общем случае для реальных тел квадратичная зависимость оказывается несколько не хуже линейной.

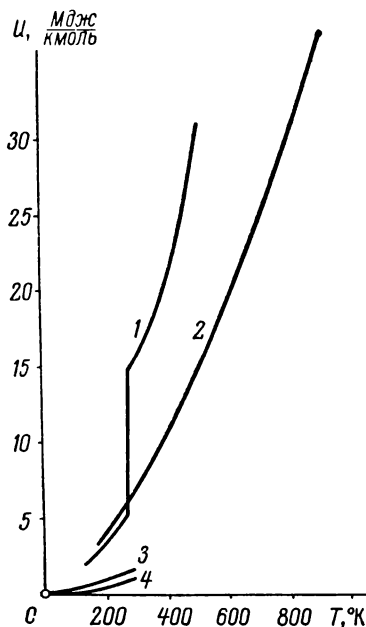


Рис. 14. Зависимость термической составляющей внутренней энергии различных веществ от температуры:

1 — вода; 2 — метан ( $\text{CH}_4$ ); 3 — графит; 4 — алмаз

## § 14. ЗАКОН СОСТОЯНИЯ

### 1. Термические явления

Согласно закону состояния (§ 2), в условиях одной степени свободы каждый потенциал есть однозначная функция сопряженного с ним заряда. Для идеального тела потенциал линейно изменяется с зарядом (формула (66)). Эта зависимость хорошо подтверждается для различных явлений [1].

Применительно к термическим явлениям функция

$$T = f(S)^\circ\text{K}$$

приведена на рис. 15 (данные заимствованы из рис. 13). Из рисунка видно, что общий характер изменения температуры  $T$  с энтропией  $S$  для реальных твердых, жидких и газообраз-

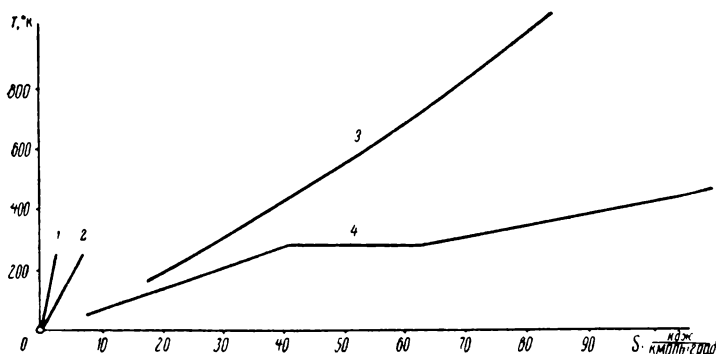


Рис. 15. Зависимость температуры от энтропии для различных веществ:

1 — алмаз; 2 — графит; 3 — метан ( $\text{CH}_4$ ); 4 — вода

ных веществ удовлетворительно согласуется с линейной зависимостью (66).

## 2. Явления термоупругости

Представляет интерес более детально рассмотреть уравнения состояния со связанными внутренними степенями свободы. Обратимся к примеру твердого тела с двумя степенями свободы, для которого уравнения состояния записываются в виде (58)

$$dP_1 = A_{11}dE_1 + A_{12}dE_2;$$

$$dP_2 = A_{21}dE_1 + A_{22}dE_2,$$

где

$$A_{12} = A_{21}.$$

Для конкретности предположим, что одна степень свободы термическая, а вторая деформационная (явления растяжения и сжатия). Тогда эти уравнения можно переписать следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} dT &= A_{11}dS + A_{12}dx \text{ } ^\circ\text{K}; \\ dp &= A_{21}dS + A_{22}dx \text{ н/м}^2, \end{aligned} \right\} \quad (434)$$

где  $S$  — удельная (объемная) энтропия,  $\partial \mathcal{J}/(\text{град} \cdot \text{м}^3)$ ;  $dx$  — безразмерное (относительное) удлинение стержня длиной  $l$ :

$$dx = \frac{dl}{l};$$

$$A_{12} = -A_{21} \text{ град}.$$

В уравнениях (434) коэффициенты  $A_{12}$  и  $A_{22}$  отрицательны. Основным коэффициент  $A_{11}$  представляет собой величину, обратную удельной (объемной) энтропиемкости  $K_{11}$  тела, причем

$$A_{11} = \frac{1}{K_{11}} = \frac{T}{C} \text{ м}^3 \cdot \text{град}^2 / \partial \mathcal{J},$$

где  $C$  — удельная (объемная) теплоемкость тела,  $\partial \mathcal{J}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$ .

Рассмотрим несколько характерных состояний тела и найдем формулы, описывающие эти состояния. Например, при нулевой деформации ( $dx=0$ ,  $x=\text{const}$ ), что соответствует нагреву и охлаждению защемленного по концам тела, из уравнений (434) получаем

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_x = \frac{A_{21}}{A_{11}} \text{ н}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}).$$

Величину  $dp$  можно приближенно выразить через коэффициент  $\alpha$  линейного расширения и модуль упругости  $E$  (Юнга) тела. Имеем:

$$dl = \alpha l dT \text{ м};$$

$$dp = E \frac{dl}{l} \text{ н}/\text{м}^2.$$

Из трех последних формул получаем выражение для перекрестного коэффициента

$$A_{21} = A_{11} E \alpha = \frac{E \alpha}{C} T \text{ град}.$$

Второе состояние соответствует адиабатным условиям упругой деформации тела ( $dS=0$ ,  $S=\text{const}$ ). При этом из уравнений (434) имеем:

$$dT = A_{12} dx \text{ }^\circ\text{К};$$

$$dp = A_{22} dx = A_{22} \frac{dl}{l} \text{ н}/\text{м}^2$$

и

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_S = \frac{A_{22}}{A_{12}} \text{ н}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}).$$



Как видим, здесь вторая строчка эквивалентна закону упругости Гука, причем основной коэффициент  $A_{22}$  есть модуль упругости  $E$  (Юнга), а величина

$$K_{22} = \frac{1}{A_{22}} = \frac{1}{E} \text{ м}^2/\text{н}$$

представляет собой так называемый коэффициент упругости.

Учитывая, что  $A_{12} = -A_{21}$ , получаем:

$$A_{11} \left( \frac{dp}{dT} \right)_x = -A_{22} \left( \frac{dT}{dp} \right)_S \text{ град}$$

или

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_x = -\frac{CE}{T} \left( \frac{dT}{dp} \right) \text{ дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град}).$$

Эти соотношения связывают основные характеристики первого и второго состояний тела.

Изложенное показывает, что из общего закона упругости, выраженного уравнениями (434), вытекает закон Гука как частный случай, относящийся к адиабатным условиям сжатия и растяжения тела. Следовательно, основной коэффициент  $A_{22}$  в уравнении (434) равен модулю упругости только при том непременном условии, что величина  $E$  определяется при отсутствии теплообмена между телом и окружающей средой.

Третье состояние отвечает изотермическим условиям деформации ( $dT=0$ ,  $T=\text{const}$ ). При этом из уравнений (434) находим:

$$\left( \frac{dS}{dx} \right)_T = -\frac{A_{12}}{A_{11}} = E \alpha \text{ дж}/(\text{град} \cdot \text{м}^3)$$

и

$$dp = \left( A_{22} + \frac{A_{21}^2}{A_{11}} \right) dx = \left( 1 + T \frac{E \alpha^2}{C} \right) E dx \text{ н}/\text{м}^2.$$

Четвертое состояние соответствует деформации тела при отсутствии напряжений ( $dp=0$ ,  $p=\text{const}$ ). Для этого случая из уравнений (434) получаем:

$$\left( \frac{dS}{dx} \right)_p = -\frac{A_{22}}{A_{21}} = -\frac{C}{T \alpha} \text{ дж}/(\text{град} \cdot \text{м}^3)$$

и

$$dT = \frac{A_{12}A_{21} - A_{11}A_{22}}{A_{21}} dx = -\left( \frac{1}{\alpha} + \frac{E \alpha}{C} T \right) dx \text{ град}.$$

Из третьего и четвертого случаев находим:

$$A_{11} \left( \frac{dS}{dx} \right)_T = -A_{22} \left( \frac{dx}{dS} \right)_p \text{ град}$$

или

$$\left( \frac{dS}{dx} \right)_T = -\frac{CE}{T} \left( \frac{dx}{dS} \right)_p \text{ дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град}).$$

Модуль упругости, входящий в выведенные формулы, изменяется с температурой. В работе [1] показано, что скорость этого изменения для различных металлов может быть приближенно выражена с помощью формулы

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{k}{V_\mu} \text{ н}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}),$$

где  $V_\mu$  — объем одного киломоля тела,  $\text{м}^3/\text{кмоль}$ ;  $k = 10^6 \text{ дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$ .

Таблица 1

Коэффициенты уравнений (434) закона термоупругости

Материал	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\alpha \cdot 10^6$ , 1/град	$c$ , дж/(кг·град)
Алмаз	3510	1,2	510
Алюминий	2700	23,9	880
Графит	2260	0,63	670
Железо	7860	11,8	440
Золото	19300	14,2	130
Медь	8920	16,9	380
Платина	21450	9	133
Свинец	11337	28,8	130
Серебро	10500	19,6	233
Стекло мягксе	2500	8,5	670
Цинк	7140	39,5	379

Материал	$C=\rho c$ , Мдж/(м <sup>3</sup> ·град)	$A_{11} \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> ·град <sup>2</sup> /дж	$-A_{22}=-E$ , Гн/м <sup>2</sup>	$-A_{12}=A_{21}$ , град
Алмаз	1,79	152	—	—
Алюминий	2,38	115	70,6	194
Графит	1,52	180	—	—
Железо	3,46	79	206	192
Золото	2,51	109	77,5	120
Медь	3,39	80,5	110	150
Платина	2,86	95,5	167	144
Свинец	1,47	185	16,7	89
Серебро	2,45	111	79,5	173
Стекло мягкое	1,68	162	61	84
Цинк	2,7	101	128	511

В табл. 1 приведены значения основных и перекрестных коэффициентов для различных твердых тел. При вычислении этих коэффициентов были использованы найденные формулы и справочные данные, приведенные в работах [14, 17, 19, 20]. Соответствующие величины можно отнести не к  $1 \text{ м}^3$ , а к объему  $V_\mu$  одного киломоля тела. Тогда получатся более характерные их значения.

Отметим, что найденные соотношения оценивают состояние системы безотносительно к способам его изменения. Если состояние изменяется в неравновесном процессе, то надо учитывать возникающую теплоту диссипации. Для этого надо записать соответствующие уравнения переноса с помощью закона переноса (§ 3).

### 3. Явления термоэлектروупругости

Если тело располагает тремя связанными внутренними степенями свободы — термической, электрической и деформационной, то соответствующие дифференциальные уравнения состояния принимают вид

$$\left. \begin{aligned} dT &= A_{11}dS + A_{12}dx + A_{13}d\Psi \text{ град}; \\ dp &= A_{21}dS + A_{22}dx + A_{23}d\Psi \text{ н/м}^2; \\ d\varphi &= A_{31}dS + A_{32}dx + A_{33}d\Psi \text{ в}, \end{aligned} \right\} \quad (435)$$

где

$$A_{12} = -A_{21}; \quad A_{13} = A_{31}; \quad A_{23} = A_{32}.$$

Характерные состояния рассматриваемой системы отвечают случаям отсутствия теплообмена ( $dS=0$ ), деформации ( $dx=0$ ), обмена электрическим зарядом ( $d\Psi=0$ ), изменения температуры ( $dT=0$ ), изменения давления ( $dp=0$ ) и изменения электрического потенциала ( $d\varphi=0$ ). Перечисленные условия могут сочетаться между собой.

Из общего закона (435) термоэлектроупругости следует, что в общем случае упругая деформация тела сопровождается изменением его температуры и электризацией (так называемый пьезоэлектрический эффект). Нагрев тела сопровождается изменением линейных размеров и электризацией (пироэлектрический эффект). Электризация приводит к изменению температуры и размеров (электрострикция) тела. Количественная сторона всех этих эффектов определяется уравнениями закона (435).

Пьезоэлектрический эффект заметно проявляется у кристаллов сегнетовой соли, кварца, турмалина, сахара, цинко-

вой обманки и т. д., пьезоэлектрический — почти у всех кристаллов, электрострикционный — у кварца и других твердых и жидких диэлектриков. Эти эффекты находят широкое применение на практике.

#### 4. Термополяризационные явления

Поляризационная внутренняя степень свободы у твердых, жидких и газообразных диэлектриков обычно связана с термической. Поэтому для них справедлив следующий общий закон поляризации:

$$\left. \begin{aligned} dT &= A_{11}dS + A_{12}dP \text{ град}; \\ dE &= A_{21}dS + A_{22}dP \text{ в/м}, \end{aligned} \right\} \quad (436)$$

где  $P$  — вектор поляризации,  $\kappa/\text{м}^2$ ;  $E$  — напряженность электростатического поля,  $\text{в/м}$ ;

$$A_{12} = A_{21} \text{ град} \cdot \text{м}^2/\kappa.$$

В рассматриваемых условиях возможны такие же частные состояния системы, как и в случае закона (434).

При поляризации ионных кристаллов приходится составлять систему уравнений:

$$\begin{aligned} dE_x &= A_{11x}dP_x + A_{12x}dP_y + A_{13x}dP_z \text{ в/м}; \\ dE_y &= A_{21y}dP_x + A_{22y}dP_y + A_{23y}dP_z \text{ в/м}; \\ dE_z &= A_{31z}dP_x + A_{32z}dP_y + A_{33z}dP_z \text{ в/м}, \end{aligned}$$

где

$$A_{12x} = A_{21y}; \quad A_{13x} = A_{31z}; \quad A_{23y} = A_{32z},$$

которая отражает взаимное влияние зарядов и потенциалов между тремя направлениями  $x, y, z$ . Связь между термической, деформационной и поляризационной степенями свободы внутри каждого данного направления учитывается с помощью аналогичных уравнений, написанных для этого направления. В результате получается наиболее полная система уравнений состояния для поляризационных явлений. Более подробно о методе учета взаимного влияния внутренних степеней свободы между отдельными направлениями и в пределах каждого данного направления говорится в § 43.

#### 5. Термомагнитные явления

У магнетиков магнитная внутренняя степень свободы связана с термической. Для них справедлив следующий общий закон намагничивания:

$$\left. \begin{aligned} dT &= A_{11}dS + A_{12}dM \text{ град}; \\ dH &= A_{21}dS + A_{22}dM \text{ а/м}, \end{aligned} \right\} \quad (437)$$

где  $M$  — вектор намагничивания,  $\text{вб/м}^2$ ;  $H$  — напряженность внешнего магнитного поля,  $\text{а/м}$ ;

$$A_{12} = -A_{21} \text{ град} \cdot \text{м}^2/\text{вб}.$$

Здесь возможны такие же частные состояния системы, как и в случае закона (434). Многие важные детали термомангнитных явлений рассмотрены в работе [21].

## 6. Термомеханические явления

Для термомеханической системы (газа) дифференциальные уравнения состояния имеют вид (60):

$$\begin{aligned} dT &= A_{11\mu} dS_{\mu} + A_{12\mu} dV_{\mu} \text{ град}; \\ dp &= A_{21\mu} dS_{\mu} + A_{22\mu} dV_{\mu} \text{ н/м}^2. \end{aligned}$$

Здесь все величины отнесены к одному молю газа.

Таблица 2

Коэффициенты уравнений состояния (60) для водяного пара

$T, \text{ }^{\circ}\text{K}$	$\frac{S_{\mu}, \text{ кдж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$	$p, \text{ бар}$	$v_{\mu} = 1/\rho_{\mu}, \text{ м}^3/\text{кмоль}$
473	126	5,7	6,65
773	126	48	1,30
1073	126	220	0,38
473	134	2,13	18
773	148	3,6	18
1073	159	4,9	18

$T, \text{ }^{\circ}\text{K}$	$\frac{A_{11\mu}, \text{ град}^2 \cdot \text{кмоль}}{\text{дж}}$	$\frac{-A_{22\mu}, \text{ Мн} \cdot \text{кмоль}}{\text{м}^5}$	$\frac{-A_{12\mu}, \text{ град} \cdot \text{кмоль}}{\text{м}^3}$	$\frac{A_{21\mu}, \text{ град} \cdot \text{кмоль}}{\text{м}^3}$
473	0,0159	0,10	20	20,2
773	0,0246	4,64	166	167
1073	0,0293	76,00	740	740
473	0,0163	0,0164	8,3	9,5
773	0,0260	0,0268	11,9	11,8
1073	0,0337	0,0324	14,4	14,1

В табл. 2 приведены значения коэффициентов уравнений (60) для водяного пара. Эти коэффициенты найдены с помощью формул (61) по данным работ [22—24] (для углекис-

лого газа подробные сведения о его свойствах можно найти в работе [25]). Напомним, что в таблицах и диаграммах для водяного пара энтропия условно отсчитывается от температуры  $T=0^\circ\text{C}$  как от нуля.

Заметим также, что основной коэффициент  $A_{11\mu}$  связан с мольной теплоемкостью  $C_{11\mu}$  (при постоянном объеме) соотношением типа (431)

$$A_{11\mu} = \frac{1}{K_{11\mu}} = \frac{T}{C_{11\mu}} \text{ град}^2 \cdot \text{моль/дж}.$$

Жидкости тоже можно рассматривать как термомеханическую систему. При этом состояние жидкостей определяется либо с помощью уравнений (60), либо — условно для явлений сжатия — с помощью уравнений (434). Данные, необходимые для определения соответствующих коэффициентов в уравнениях состояния, можно найти в работах [16, 17, 19, 20, 22, 26—29].

## § 15. ЗАКОН ПЕРЕНОСА

### 1. Термические явления

Согласно закону теплопроводности Фурье (1822 г.), поток тепла (термической работы) определяется уравнением

$$\mathbf{J}_Q = -L_Q \frac{dT}{dx} \text{ вт/м}^2, \quad (438)$$

количество переданного тепла

$$dQ_Q = \mathbf{J}_Q F dt = -L_Q \frac{dT}{dx} F dt \text{ дж}, \quad (439)$$

где  $L_Q$  — проводимость тепла по отношению к теплоте (так называемый коэффициент теплопроводности),  $\text{вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$ .

Эти формулы похожи на общие выражения (178) и (179), принятые для определения количества переданного заряда (шестой вариант). Из выражений (178) и (179) применительно к потоку энтропии (термический заряд) имеем:

$$\mathbf{J}_S = -L_S \frac{dT}{dx} \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}) \quad (440)$$

и

$$dS = \mathbf{J}_S F dt = -L_S \frac{dT}{dx} F dt \text{ дж/град}, \quad (441)$$

где  $L_S$  — проводимость тела по отношению к энтропии (так называемый коэффициент теплопроводности, или энтропиепроводности),  $\text{вт}/(\text{м} \cdot \text{град}^2)$ .

Сопоставление формул (30) и (438) — (441) позволяет установить связь между коэффициентами теплопроводности и энтропиепроводности

$$\left. \begin{aligned} L_S &= L_Q / T \text{ вт}/(\text{м} \cdot \text{град}^2); \\ L_Q &= T L_S \text{ вт}/(\text{м} \cdot \text{град}). \end{aligned} \right\} \quad (442)$$

Из рис. 16 видно, что оба коэффициента —  $L_S$  и  $L_Q$  — заметно изменяются с температурой. Для газов большим посто-

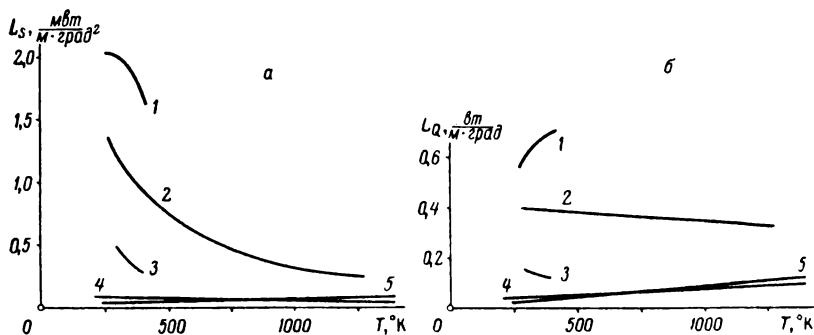


Рис. 16. Зависимость коэффициентов  $L_S$  (а) и  $L_Q$  (б) от температуры:

1 — вода; 2 — медь ( $L_S \cdot 10^{-8}$ ;  $L_Q \cdot 10^{-8}$ ); 3 — бензол ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ); 4 — воздух; 5 — углекислый газ ( $\text{CO}_2$ )

яньством обладает коэффициент энтропиепроводности, для жидкостей и особенно для твердых тел — коэффициент теплопроводности. В практических расчетах можно с равным успехом пользоваться как законом (440), так и законом Фурье. Первый отличается большей строгостью исходных термодинамических идей, второй — удобством применения (§ 5).

## 2. Фильтрационные явления

Фильтрация жидкости или газа через пористую среду подчиняется общим уравнениям (178) и (179). В качестве субстрата обмена может рассматриваться объем или масса протекающей жидкости (§ 1). В соответствии с этим закон фильтрации может быть записан в виде [1]:

$$J_V = -L_V \frac{dp}{dx} \text{ м/сек} \quad (443)$$

и

$$dV = J_V F dt = -L_V \frac{dp}{dx} F dt \text{ м}^3, \quad (444)$$

или

$$J_m = -L_m \frac{d\mu}{dx} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}) \quad (445)$$

и

$$dm = J_m F dt = -L_m \frac{d\mu}{dx} F dt \text{ кг}, \quad (446)$$

где  $J_V$  — поток фильтрующегося объема,  $\text{м}/\text{сек}$ ;  $L_V$  — проводимость системы по отношению к объему,  $\text{м}^4/(\text{н} \cdot \text{сек})$ ;  $p$  — давление,  $\text{н}/\text{м}^2$ ;  $dV$  — объем жидкости или газа, профильтрованного за время  $dt$  через площадку  $F$ ,  $\text{м}^3$ ;  $J_m$  — поток профильтровавшейся массы,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек})$ ;  $L_m$  — проводимость системы по отношению к массе,  $\text{кг}^2/(\text{н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{сек})$ ;  $\mu$  — фильтрационный (химический) потенциал (§ 1),  $\text{дж}/\text{кг}$ ;  $dm$  — масса профильтровавшейся жидкости или газа,  $\text{кг}$ .

Формула (443) представляет собой видоизмененное уравнение закона фильтрации Дарси (1856 г.). Связь между проводимостью  $L_V$  и известным коэффициентом фильтрации  $K$  Дарси осуществляется с помощью выражения

$$L_V = \frac{K}{\gamma} \text{ м}^4/(\text{н} \cdot \text{сек}), \quad (447)$$

где  $\gamma$  — удельный вес жидкости или газа,  $\text{н}/\text{м}^3$ .

### 3. Гидродинамические явления

Движение жидкости или газа также подчиняется общему закону (178) и (179). Поток объема и массы определяется с помощью следующих частных выражений:

$$J_V = -L_V \frac{dp}{dx} \text{ м}/\text{сек}; \quad (448)$$

$$dV = J_V F dt = -L_V \frac{dp}{dx} F dt \text{ м}^3; \quad (449)$$

$$J_m = -L_m \frac{d\mu}{dx} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \quad (450)$$

$$dm = J_m F dt = -L_m \frac{d\mu}{dx} F dt \text{ кг}. \quad (451)$$



Здесь приняты те же обозначения, что и в формулах (443) — (446).

В первом издании книги [1] (1961 г.) подробно определяется смысл проводимостей, входящих в формулы (448) — (451). В частности, там показано, что в условиях ламинарного движения несжимаемой жидкости (газ в общем случае является жидкостью сжимаемой, но при определенных условиях он ведет себя как несжимаемая жидкость) проводимость  $L_V$  может быть очень просто выражена через динамическую вязкость. Имеем

$$L_V = \frac{1}{\eta} \frac{d^2}{32} = \frac{1}{\eta} \frac{F}{8\pi} \text{ м}^4/(\text{н} \cdot \text{сек}), \quad (452)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость,  $\text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ ;  $d$  — диаметр трубопровода,  $\text{м}$ ;  $F$  — площадь сечения потока,  $\text{м}^2$ .

Несколько сложнее выражается проводимость  $L_V$  для турбулентного движения жидкости.

#### 4. Диффузионные явления

Процесс диффузии вещества описывается формулами типа (445), (446) и (450), (451):

$$J_m = -L_m \frac{d\mu}{dx} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек});$$

$$dm = J_m F dt = -L_m \frac{d\mu}{dx} F dt \text{ кг},$$

где  $\mu$  — химический потенциал,  $\partial \mu / \partial x$ .

В отличие от закона Фика, где берется градиент концентрации вещества, в этих формулах использован градиент химического потенциала. Благодаря этому коэффициент диффузии  $L_m$  отличается большим постоянством при изменении состава смеси [9].

#### 5. Химические и фазовые превращения

В условиях химических реакций и фазовых превращений используются законы переноса, соответствующие первым четырем вариантам выбора потоков и сил (§ 3). Например, второй вариант (формулы (130) и (131)) дает:

$$J_m = \alpha_m \delta \mu \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек});$$

$$dm = J_m F dt = \alpha_m \delta \mu F dt \text{ кг},$$

где  $\alpha_m$  — коэффициент отдачи массы на поверхности системы,  $\text{кг}^2/(\text{дж} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{сек})$ ;  $\delta\mu$  — разность химических потенциалов между компонентами,  $\text{дж}/\text{кг}$ .

Воспользовавшись подстановкой (200), можно от этих формул перейти к шестому варианту выбора потоков и сил (к формулам типа (445), (446) и (450), (451)):

$$\mathbf{J}_m = -L_m \frac{d\mu}{dx} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек});$$

$$dm = \mathbf{J}_m F dt = -L_m \frac{d\mu}{dx} F dt \text{ кг},$$

где проводимость  $L_m$  и расстояние  $dx$  для химических и фазовых превращений имеют условный смысл.

Аналогичным образом записываются законы переноса для различных других явлений. Приведенные примеры иллюстрируют применение общих законов переноса, описанных в § 3, к конкретным явлениям, обладающим определенными специфическими особенностями.

## § 16. ЗАКОН ВЗАИМНОСТИ

### 1. Явления состояния

Закон взаимности для явлений состояния (§ 4) вытекает из законов сохранения энергии (§ 1) и состояния (§ 2). В общем случае закон взаимности определяется равенством (223)

$$A_{ir} = A_{ri},$$

где

$$\left. \begin{aligned} A_{ir} &= \left( \frac{\partial P_i}{\partial E_r} \right)_{E_i}; \\ A_{ri} &= \left( \frac{\partial P_r}{\partial E_i} \right)_{E_r}. \end{aligned} \right\} \quad (453)$$

В частном случае термомеханической системы эти соотношения приобретают вид (222)

$$A_{12} = -A_{21},$$

где

$$\left. \begin{aligned} A_{12} &= \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \text{ град}/\text{м}^3; \\ A_{21} &= \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \text{ н} \cdot \text{град}/(\text{дж} \cdot \text{м}^2). \end{aligned} \right\} \quad (454)$$

Проверить справедливость соотношений взаимности для явлений состояния легко на примере конкретных термомеханических систем, для которых имеются подробные таблицы и диаграммы состояния. К числу таких систем относятся вода, воздух, углекислый газ, ртуть и т. д. В основу соответствующих таблиц и диаграмм положены опытные данные, они содержат

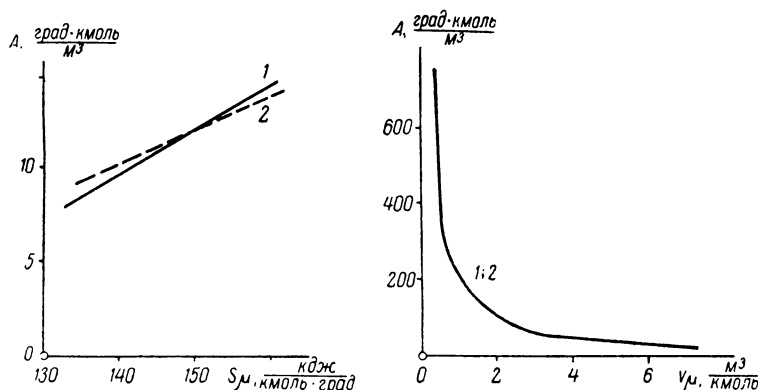


Рис. 17. Значения перекрестных коэффициентов для водяного пара:

1 —  $A_{12\mu}$ ; 2 —  $A_{21\mu}$ .

все сведения, необходимые для непосредственного определения производных (454).

На рис. 17 для водяного пара приведены значения перекрестных коэффициентов  $A_{12\mu}$  и  $A_{21\mu}$  в функции энтропии (при  $v_\mu = 18 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ ) и объема (при  $S_\mu = 126 \text{ кдж}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$ ). Соответствующие данные взяты из табл. 2. Из рис. 17 и табл. 2 видно, что имеет место хорошее (в пределах ошибки опыта и графических построений) согласование между собой коэффициентов  $A_{12\mu}$  и  $A_{21\mu}$ , что подтверждает справедливость закона взаимности и (косвенно) закона состояния.

## 2. Явления переноса

В общем случае закон взаимности для явлений переноса записывается в форме соотношения (226)

$$B_{12} = B_{21}.$$

Для конкретных способов выбора потоков и сил (§ 3) этот закон выражается соотношениями (227).

Значения коэффициентов  $B_{12}$  и  $B_{21}$  определяются формулами (225). Величины  $B_{12}$  и  $B_{21}$ , помимо коэффициентов  $A$  (из уравнений состояния), содержат также множитель  $D/C$ , который привносится в теорию гипотезой, определяющей поток и силу через заряд и потенциал (формулы (102) и (103)). Поэтому требуется специальная опытная проверка закона взаимности для явлений переноса.

Очень хорошей проверкой может служить, например, экспериментальное подтверждение соотношений (240) и (241), вытекающих из закона взаимности (точнее, из законов сохранения энергии, состояния и переноса). Рассмотрим несколько конкретных примеров для различных явлений.

### 3. Термоэлектрические явления

Классическим примером, подтверждающим найденные общие соотношения, является закон Видемана — Франца, открытый в 1853 г. Согласно этому закону, отношение коэффициента теплопроводности  $L_{11Q}$  к коэффициенту электропроводности  $L_{22\Psi}$  имеет одно и то же значение для всех металлов, взятых при одинаковой температуре [30], т. е.

$$\frac{L_{11Q}}{L_{22\Psi}} = \sigma_{Q\Psi} \vartheta^2 / \text{град}. \quad (455)$$

Лоренц в 1872 г. расширил закон, добавив, что это отношение пропорционально абсолютной температуре [30], т. е.

$$\frac{L_{11Q}}{L_{22\Psi}} = \sigma_{S\Psi} T \vartheta^2 / \text{град}. \quad (456)$$

В табл. 3 значения коэффициента  $\sigma_{S\Psi}$  заимствованы из работы [30], где приведены данные Лиса и Егера и Диссельхорста. Согласно классической электронной теории проводимости Друде и Лоренца, этот коэффициент имеет значение

$$\sigma_{S\Psi} = 2 \cdot 10^{-8} \vartheta^2 / \text{град}^2 = 20 \text{ нв}^2 / \text{град}^2.$$

В соответствии с общим законом (240) или (241) для термоэлектрических явлений получаем

$$\frac{L_{11S}}{L_{22\Psi}} = \frac{L_{11Q}}{L_{22\Psi}} = \sigma_{S\Psi} = \frac{A_{22\Psi}}{A_{11S}} = \frac{K_{11S}}{K_{22\Psi}} \vartheta^2 / \text{град}^2, \quad (457)$$

где коэффициенты энтропиепроводности и теплопроводности связаны соотношением (442).

Таблица 3

Коэффициенты  $\sigma$  ( $\text{нв}^2/\text{град}^2$ ) для различных металлов

Металл	$\sigma_{S\Psi_T}$	$\sigma_{S\Psi}$	$\sigma_{S\Psi_T}$	$\sigma_{S\Psi}$	$\sigma_{S\Psi_T}$	$\sigma_{S\Psi}$	$\sigma_{S\Psi_T}$	$\sigma_{S\Psi}$
	$T, ^\circ\text{K}$							
	103		173		223		273	
Алюминий	11	15	18	18,1	19,5	19,8	20,9	20,9
Железо	13	31	21,4	29,8	24,8	29,3	26,5	29,7
Манганин	—	59,4	—	41,6	—	35,8	—	34,1
Медь	15,7	18,5	21	21,7	22,5	22,6	23,3	23,0
Свинец	25,2	25,5	25,5	25,4	26	25,2	26,4	25,3
Серебро	20,1	20,4	23,2	22,9	24	23,6	24,1	23,3
Цинк	18,7	22,0	22,6	23,9	23,6	24	24	24,5

Металл	$\sigma_{S\Psi_T}$	$\sigma_{S\Psi}$	$\sigma_{S\Psi_T}$	$\sigma_{S\Psi}$	$\tau_{\Psi},$ $T \text{ град} \cdot \text{ф}/\text{кг-}$ $\text{атом}$	$\theta, \text{ град}$
	$T, \text{ }^{\circ}\text{K}$					
	291		373			
Алюминий	21,2	21,3	22,2	22,7	1,07	398
Железо	27,2	29,9	29,2	28,5	0,93	453
Манганин	—	33,4	—	29,7	—	—
Медь	23,5	23,2	24,0	23,2	1,0	315
Свинец	26,5	25,1	27	25,1	1,0	88
Серебро	24,2	23,3	24,5	23,7	1,0	215
Цинк	24,1	24,3	24,2	23,3	1,0	235

Как видим, левая половина равенства (457) в точности соответствует закону Видемана — Франца и Лоренца. Правая половина равенства

$$\sigma_{S\Psi_T} = \frac{A_{22\Psi}}{A_{11S}} = \frac{K_{11S}}{K_{22\Psi}} \sigma^2/\text{град}^2 \quad (458)$$

объясняет, почему коэффициент  $\sigma_{S\Psi}$  является функцией температуры. Чтобы определить вид этой функции, надо знать зависимость энтропиемкости  $K_{11S}$  (эта величина хорошо известна) и электроемкости  $K_{22\Psi}$  от температуры.

Если пренебречь изменением электроемкости, то коэффициент  $\sigma_{S\Psi}$  должен изменяться с температурой по тому же закону, что и энтропиемкость. Данные, приведенные на рис. 18, иллюстрируют это. Кривая 1 соответствует изменению коэф-

фициента  $\sigma_{S\Psi}$  с температурой для меди. Эта кривая заимствована из работы [30], где она построена по опытным данным Мейснера (кружочки), а также Лиса и Егера и Диссельхорста (крестики). Кривая 2 относится к энтропиеемкости (найдена по данным работы [30]).

Сопоставление кривых 1 и 2 показывает, что при низких температурах общий ход изменения величин  $\sigma_{S\Psi}$  и  $K_{11S}$  оди-

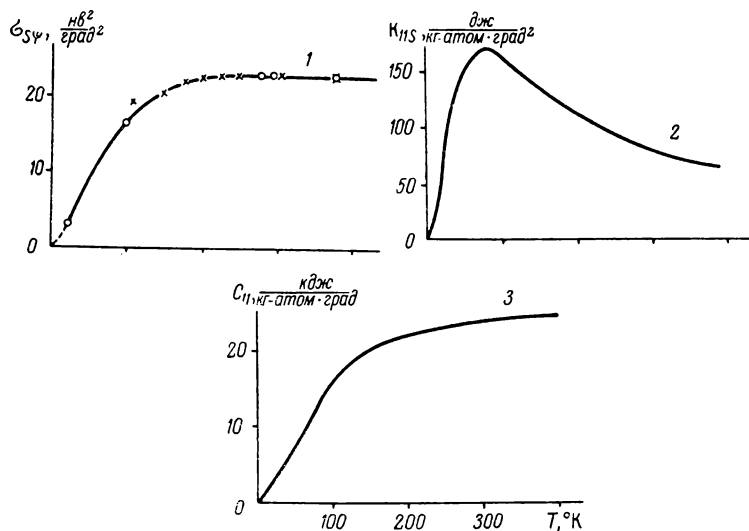


Рис. 18. Влияние температуры на коэффициент  $\sigma_{S\Psi}$ , энтропиеемкость и теплоемкость для меди

наков. Однако при наложении кривые в целом не совпадают. Следовательно, предположение о независимости электроемкости  $K_{22\Psi}$  от температуры является недостаточно точным.

Хорошие результаты получаются, если принять, что электроемкость обратно пропорциональна температуре, т. е.

$$K_{22\Psi} = \frac{\tau_{\Psi}}{T} \text{ ф/кг-атом}, \quad (459)$$

где  $\tau_{\Psi}$  — коэффициент пропорциональности,  $\text{град} \cdot \text{ф/кг-атом}$ . В рассматриваемых условиях формула (458) с учетом (431) приобретает вид

$$\sigma_{S\Psi T} = \frac{A_{22\Psi}}{A_{11S}} = \frac{K_{11S}}{K_{22\Psi}} = \frac{K_{11S} T}{\tau_{\Psi}} = \frac{C_{11}}{\tau_{\Psi}} \text{ в}^2/\text{град}^2. \quad (460)$$

Как видим, коэффициент  $\sigma_{\Psi T}$  оказывается пропорциональным теплоемкости тела. Из рис. 18 следует, что найденная закономерность (460), отвечающая гипотезе (459), хорошо согласуется с опытом, так как кривые 1 и 3 легко совмещаются. Соответствующая совмещенная кривая для меди показана на рис. 19. Там же приведены аналогичные кривые для не-

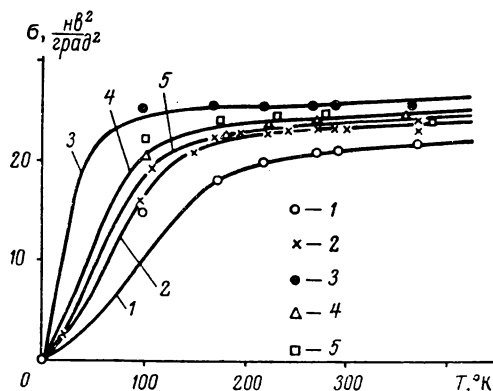


Рис. 19. Зависимость коэффициентов  $\sigma_{\Psi}$  (точки) и  $\sigma_{\Psi T}$  (кривые) от температуры:

1 — алюминий; 2 — медь; 3 — свинец; 4 — серебро; 5 — цинк

которых других металлов. Теоретические кривые подсчитаны по формуле (460), а точки соответствуют опытным данным, заимствованным из работы [30]. В табл. 3, кроме опытных значений коэффициента  $\sigma_{\Psi}$  и теоретических значений  $\sigma_{\Psi T}$ , подсчитанных по формуле (460), помещены также значения величины  $\tau_{\Psi}$ .

Если ввести понятие характеристической температуры  $\Theta$ , фигурирующей в теории теплоемкости Дебая (постоянна для каждого данного вещества), то все кривые, изображенные на рис. 19, можно собрать в одну кривую (рис. 20). При расчете коэффициента  $\sigma_{\Psi T}$  взяты значения теплоемкостей, использованные Шредингером [30]. Исключение составляют свинец и железо, для которых теплоемкости заимствованы из справочника [17].

На рис. 20 теоретическая кривая  $\sigma_{\Psi T}$  найдена по формуле (460) для среднего значения коэффициента

$$\tau_{\Psi} = 10^{12} \text{ град} \cdot \text{ф/кг-атом} = 1,0 \text{ Тград} \cdot \text{ф/кг-атом}. \quad (461)$$

Эта величина мало изменяется от металла к металлу (табл. 3).

Приведенные результаты подтверждают справедливость закона взаимности для термоэлектрических явлений. Частной формой этого общего закона (точнее, закона отношения проводимостей) является закон Видемана — Франца, дополненный равенствами (458) и (460). Найденные соотношения разъясняют смысл температурной зависимости коэффициента  $\sigma_{S\Psi}$

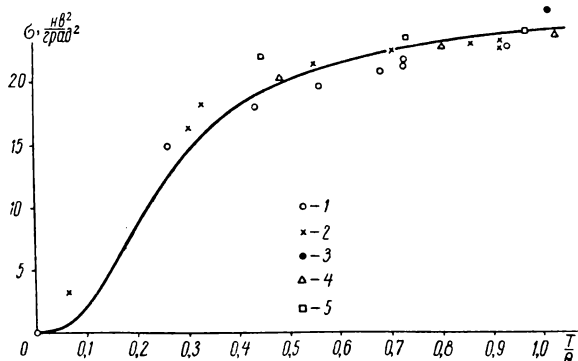


Рис. 20. Зависимость коэффициентов  $\sigma_{S\Psi}$  (точки) и  $\sigma_{S\Psi T}$  (кривая) от относительной температуры:

1 — алюминий; 2 — медь; 3 — свинец; 4 — серебро; 5 — цинк

в законе Видемана—Франца и лишний раз подчеркивают общность природы таких понятий, как проводимость и емкость.

#### 4. Дискретность энтропии

Чтобы закончить обсуждение круга вопросов, связанных с законом Видемана — Франца, обратим внимание на физический смысл электроемкости  $K_{22\Psi}$  тела. Если под  $K_{22\Psi}$  понимать обычную емкость уединенного проводника, то отношение  $\frac{K_{11S}}{K_{22\Psi}}$  (т. е. коэффициент  $\sigma_{S\Psi T}$ ) в формуле (460) будет зависеть от выбора размеров тела (энтропиемкость  $K_{11S}$  пропорциональна массе тела, т. е. кубу линейного размера, а электроемкость  $K_{22\Psi}$  пропорциональна линейному размеру — радиусу шара, если вообразить, что тело имеет форму шара). При этом рассмотрение макrofизических объемов проводника приводит к явно абсурдным результатам.

Например, для килограмм-атома меди (63,57 кг) емкость (рассматриваем проводник как уединенный шар, находящийся в пустоте)

$$K_{22\Psi} = 1,32 \cdot 10^{-11} \text{ ф/кг-атом.}$$



Для этого значения емкости при  $T = 300^\circ \text{ К}$  из формул (459) и (460) получаем

$$\tau_{\Psi} = 1,32 \cdot 10^{-11} \cdot 300 = 3,96 \cdot 10^{-9} \text{ град} \cdot \phi / \text{кг} \cdot \text{атом};$$

$$\sigma_{S\Psi T} = \frac{24000}{3,96 \cdot 10^{-9}} = 6,06 \cdot 10^{12} \text{ в}^2 / \text{град}^2.$$

Эта величина  $\sigma_{S\Psi T}$  больше фактической в  $2,5 \cdot 10^{20}$  раз (фактическое значение  $K_{22\Psi} = 3,33 \cdot 10^9 \text{ ф/кг} \cdot \text{атом}$ ).

Однако если обратиться к рассмотрению микрофизических объемов тела, то можно получить нужное значение  $\sigma_{S\Psi T}$ , а также прийти к весьма интересным заключениям.

Действительно, радиус  $r$  соответствующего шара находится из следующих соображений.

Энтропиемкость шара объемом  $V$  определяется формулой

$$K_{11S} = \frac{C_{11}}{T} \frac{\rho V}{\mu} = \frac{C_{11}}{T} \frac{\rho}{\mu} \frac{4}{3} \pi r^3 \text{ Дж/град}^2,$$

где  $\rho$  — плотность тела,  $\text{кг/м}^3$ ;  $\mu$  — молекулярная масса,  $\text{кг/кмоль}$ .

Емкость того же шара

$$K_{22\Psi} = r \cdot m = \frac{1}{9} 10^{-9} r \phi.$$

Отношение

$$\sigma_{S\Psi T} = \frac{K_{11S}}{K_{22\Psi}} = 37,7 \cdot 10^9 \frac{C_{11}}{T} \frac{\rho}{\mu} r^2 \text{ в}^2 / \text{град}^2,$$

откуда

$$r = 5,15 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{T}{C_{11}} \frac{\mu}{\rho} \sigma_{S\Psi T}} \text{ м.}$$

Для меди при  $T = 300^\circ \text{ К}$

$$\begin{aligned} r &= 5,15 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{300}{24000} \cdot \frac{63,57}{8920}} 2,4 \cdot 10^{-8} = \\ &= 0,75 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,75 \cdot 10^{-9} \text{ см.} \end{aligned}$$

Медному шару такого радиуса отвечают следующие значения величин:

$$K_{22\Psi} = 0,083 \cdot 10^{-20} \phi;$$

$$\tau_{\Psi} = K_{22\Psi} T = 0,25 \cdot 10^{-18} \text{ град} \cdot \phi;$$

$$K_{11S} = 1,98 \cdot 10^{-29} \text{ Дж/град}^2;$$

$$C_{11} = K_{11S} T = 5,95 \cdot 10^{-27} \text{ дж/град};$$

$$\sigma_{S\Psi T} = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ в}^2/\text{град}^2 = 24 \text{ нв}^2/\text{град}^2.$$

Найденный радиус  $r$  соизмерим с размерами атома. Поэтому величина  $\sigma_{S\Psi T}$  приобретает смысл отношения энтропиемкости и электроемкости для отдельного атома.

При таком подходе электроемкость проводника в целом допустимо рассматривать как совокупность электроемкостей отдельных атомов (с учетом их взаимного влияния). В этой связи становится понятным физический смысл величины  $K_{22\Psi}$ , определяемой выражением (459).

Не лишен также смысла вопрос о температуре и электрическом потенциале атома, поскольку эта частица обладает определенными энтропиеемкостью и электроемкостью и поэтому может заряжаться термическим и электрическим зарядами.

В связи с дискретностью электрического заряда оказывается возможным говорить о дискретности термического заряда, минимальная величина которого может быть найдена на основе изложенных соображений путем определения отношения величины элементарного термического заряда к величине элементарного электрического заряда.

Приведенный числовой пример является грубо приближенным, однако, несмотря на это, он раскрывает некоторые интересные стороны проявления термических и электрических явлений.

## 5. Закон отношения проводимостей для неметаллов

Дополним анализ термоэлектрических явлений примерами для неметаллических твердых тел, жидкостей и газов. При этом должны выявиться новые закономерности, вытекающие из общего закона взаимности.

У всех известных тел термическая внутренняя степень свободы связана с электрической, поэтому для них справедливы общие соотношения (240) и (241), а также вытекающее из них равенство (457)

$$\frac{L_{11S}}{L_{22\Psi}} = \frac{L_{11Q}}{L_{22\Psi} T} = \sigma_{S\Psi} = \frac{A_{22\Psi}}{A_{11S}} = \frac{K_{11S}}{K_{22\Psi}} \text{ в}^2/\text{град}^2. \quad (462)$$

Для диэлектриков проводимость  $L_{22\Psi}$  обычно невелика. Для электролитов и сильно ионизированных газов электропроводность имеет большие значения.

В случае диэлектриков, как и для металлов, возникает вопрос о выборе надлежащего значения электроемкости  $K_{22\Psi}$ . Этот вопрос решается исходя из тех соображений, что при прочих равных условиях емкость системы пропорциональна диэлектрической постоянной  $\epsilon$  среды (тела). Поэтому примем

$$K_{22\Psi} = \tau'_{\Psi} \epsilon \text{ ф/кг-атом}, \quad (463)$$

где  $\tau'_{\Psi}$  — коэффициент пропорциональности, ф/кг-атом. Для полярных жидкостей и газов диэлектрическая постоянная связана с температурой соотношением [1]

$$\epsilon = \frac{\tau''_{\Psi}}{T} + 1, \quad (464)$$

где  $\tau''_{\Psi}$  — постоянный коэффициент, °K.

Таблица 4

Коэффициенты  $\sigma_{S\Psi}$  для неметаллов

Материал	$\rho, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	$\frac{L_{11Q'}}{\text{вт} \cdot \text{м} \cdot \text{град}}$	$\frac{L_{11S'}}{\text{м} \cdot \text{град}^2}$	$\frac{L_{22\Psi'}}{\text{ом} \cdot \text{м}}$	$\sigma_{S\Psi'}, \frac{\text{в}^2}{\text{град}^2}$	$\frac{C_{11}, \text{дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$
Вода	1000	0,56	0,00205	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$1,72 \cdot 10^3$	4187
Воздух	1,31	0,0244	$9 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-13}$	$1,12 \cdot 10^8$	715
Кварц $\perp$ оси	2500	7,2	0,0264	$0,5 \cdot 10^{-12}$	$5,28 \cdot 10^{10}$	838
Лед	916,8	2,21	0,0081	$1,74 \cdot 10^{-6}$	$4,65 \cdot 10^3$	2120
Стекло	2500	0,745	0,00273	$0,2 \cdot 10^{-9}$	$1,36 \cdot 10^7$	670
Масло трансформаторное	892,5	0,112	0,00041	$10^{-15} - 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^7 - 4,1 \cdot 10^{11}$	1550
Фарфор	2400	1,03	0,00377	$10^{-13} - 10^{-10}$	$3,77 \cdot 10^{-7} - 3,77 \cdot 10^{-10}$	1090

Материал	$\frac{\tau_{\Psi'}}{\text{град} \cdot \text{ф} / \text{кг}}$	$\epsilon$	$\frac{\tau''_{\Psi}}{\text{°K}}$	$\frac{\tau'_{\Psi}}{\text{ф} / \text{кг}}$	$\frac{K_{22\Psi'}}{\text{ф} / \text{кг}}$
Вода	2,43	81	22100	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$
Воздух	$6,4 \cdot 10^{-6}$	1,00059	0,161	$2,33 \cdot 10^{-8}$	$2,33 \cdot 10^{-8}$
Кварц $\perp$ оси	$1,58 \cdot 10^{-8}$	4,55	970	$1,63 \cdot 10^{-11}$	$5,8 \cdot 10^{-11}$
Лед	0,46	80	21900	$0,21 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$
Стекло	$4,92 \cdot 10^{-5}$	7,5	1780	$2,76 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
Масло трансформаторное	$3,78 \cdot 10^{-5} - 3,78 \cdot 10^{-9}$	2,2	328	$1,15 \cdot 10^{-7} - 1,15 \cdot 10^{-11}$	$1,38 \cdot 10^{-7} - 1,38 \cdot 10^{-11}$
Фарфор	$2,89 \cdot 10^{-5} - 2,89 \cdot 10^{-8}$	7	1640	$1,76 \cdot 10^{-8} - 1,76 \cdot 10^{-11}$	$1,06 \cdot 10^{-7} - 1,06 \cdot 10^{-10}$

Из выражений (462) — (464) можно получить:

$$\sigma_{S\Psi} = \frac{L_{11Q}}{L_{22\Psi}T} \vartheta^2/\text{град}^2; \quad (465)$$

$$\sigma_{S\Psi T} = \frac{K_{11S}}{K_{22\Psi}} = \frac{C_{11}}{\tau'_{\Psi}(\tau''_{\Psi} + T)} = \frac{C_{11}}{\tau_{\Psi}} \vartheta^2/\text{град}^2, \quad (466)$$

где

$$\tau_{\Psi} = \tau'_{\Psi}(\tau''_{\Psi} + T) \text{ град} \cdot \text{ф/кг-атом};$$

$$K_{22\Psi} = \frac{\tau_{\Psi}}{T} \text{ ф/кг-атом}.$$

В случае достаточно большого  $\varepsilon$  в равенстве (464) единицей можно пренебречь по сравнению с отношением  $\tau''_{\Psi}/T$ , т. е.

$$\varepsilon = \frac{\tau''_{\Psi}}{T}. \quad (467)$$

Тогда формула (466) перепишется в виде

$$\sigma_{S\Psi T} = \frac{K_{11S}}{K_{22\Psi}} = \frac{C_{11}}{\tau_{\Psi}} \vartheta^2/\text{град}^2, \quad (468)$$

где

$$\tau_{\Psi} = \tau'_{\Psi} \tau''_{\Psi} \text{ град} \cdot \text{ф/кг-атом}. \quad (469)$$

Формулы (466) и (468) имеют тот же вид, что и выражение (460) для металлов.

В табл. 4 приведены значения коэффициента  $\sigma_{S\Psi}$  (найден по формуле (465)) для различных веществ. Необходимые данные заимствованы из справочников [17], [20] и [22]. На рис. 21 представлено влияние температуры на коэффициент  $\sigma_{S\Psi}$ .

Заметим, что у неметаллических материалов не наблюдается такого постоянства коэффициента  $\sigma$ , как у металлов. Однако если пользоваться более надежными экспериментальными данными (особенно это касается электрических измерений), то можно подметить определенные закономерности для отдельных групп веществ (все тепловые и электрические величины целесообразно определять на одном и том же образце).

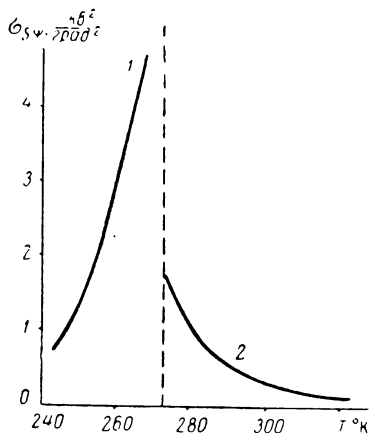


Рис. 21. Зависимость коэффициента  $\sigma_{S\Psi}$  от температуры:

1 — лед; 2 — вода

## 6. Термогидродинамические явления

Термическая внутренняя степень свободы в жидкостях и газах связана с гидродинамической и фильтрационной. Поэтому справедливо следующее соотношение, вытекающее из общих законов (240) и (241):

$$\frac{L_{11S}}{L_{22V}} = \frac{L_{11Q}}{L_{22V}T} = \sigma_{SV} = -\frac{A_{22V}}{A_{11S}} = -\frac{K_{11S}}{K_{22V}} \text{ н}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{град}^2). \quad (470)$$

Здесь использована проводимость по отношению к объему — формулы (444) и (449).

В условиях ламинарного течения несжимаемой жидкости проводимость  $L_{22V}$  и динамическая вязкость  $\eta$  связаны формулой типа (452)

$$L_{22V} = \frac{\Phi_V}{\eta} \text{ м}^4/(\text{н} \cdot \text{сек}), \quad (471)$$

где  $\Phi_V$  — коэффициент пропорциональности,  $\text{м}^2$ .

С учетом этой зависимости равенство (470) можно представить в виде:

$$\sigma_{SV} = \frac{L_{11Q} \eta}{\Phi_V T} \text{ н}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{град}^2); \quad (472)$$

$$\sigma_{SV_T} = -\frac{K_{11S}}{K_{22V}} \text{ н}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{град}^2). \quad (473)$$

Таблица 5

Коэффициенты в законе отношения проводимостей для различных жидкостей и газов ( $T = 273^\circ \text{K}$ ,  $p = 1 \text{ бар}$ )

Материал	$\frac{K_{11S}}{\frac{\text{дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}^2}}$	$-\frac{K_{22V}}{\frac{\text{м}^3}{\text{н} \cdot \text{кг}}}$	$\frac{\sigma_{SV_T}}{\frac{\text{н}^2}{\text{м}^4 \cdot \text{град}^2}}$
Вода	15,3	$0,496 \cdot 10^{-12}$	$30,9 \cdot 10^{12}$
Водяной пар ( $T = 573^\circ \text{K}$ )	2,5	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^5$
Глицерин	8,25	$0,195 \cdot 10^{-12}$	$42,3 \cdot 10^{12}$
Спирт этиловый	8,4	$0,942 \cdot 10^{-12}$	$8,9 \cdot 10^{12}$
Углекислый газ	2,29	$0,437 \cdot 10^{-5}$	$5,25 \cdot 10^5$
Материал	$\frac{L_{11S}}{\frac{\text{вт}}{\text{м} \cdot \text{град}^2}}$	$\frac{\eta}{\frac{\text{н} \cdot \text{сек}}{\text{м}^2}}$	$\Phi_V, \text{ м}^2$
Вода	$2,02 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$0,117 \cdot 10^{-18}$
Водяной пар ( $T = 573^\circ \text{K}$ )	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$9,65 \cdot 10^{-15}$
Глицерин	$10^{-3}$	12,1	$0,286 \cdot 10^{-15}$
Спирт этиловый	$0,89 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$0,177 \cdot 10^{-18}$
Углекислый газ	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-15}$

В табл. 5, а также на рис. 22 и 23 приведены значения коэффициента  $\sigma_{SVT}$  для различных веществ. Необходимые данные заимствованы из работ [17], [20], [22], [24] и [25].

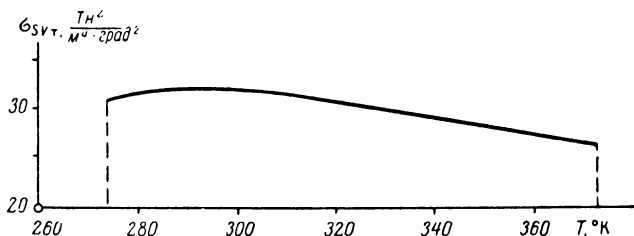


Рис. 22. Зависимость коэффициента  $\sigma_{SVT}$  от температуры для воды ( $p=1$  бар)

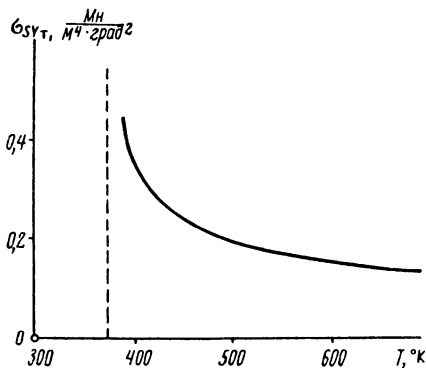


Рис. 23. Зависимость коэффициента  $\sigma_{SVT}$  от температуры для водяного пара ( $p=1$  бар)

Здесь, как и для термоэлектрических явлений, могут быть подмечены определенные закономерности. Однако уверенные выводы можно делать только при наличии надежных экспериментальных данных.

## 7. Электрогидродинамические явления

В жидкостях и газах электрическая внутренняя степень свободы связана с гидродинамической и фильтрационной. На этом основании можно записать

$$\frac{L_{11\Psi}}{L_{22V}} = \sigma_{\Psi V} = - \frac{A_{22V}}{A_{11\Psi}} = - \frac{K_{11\Psi}}{K_{22V}} \frac{\text{н}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с}^2)}{.} \quad (474)$$

Выразим проводимость  $L_{22V}$  по отношению к объему с помощью выражения (471), емкость  $K_{11\Psi}$  — с помощью выражений (463), (464) и (467). Тогда равенство (474) можно будет переписать в виде:

$$\sigma_{\Psi V} = \frac{L_{11\Psi} \eta}{\Phi_V} \quad \text{н}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с}^2) \quad (475)$$

и

$$\sigma_{\Psi VT} = \frac{\tau'_{\Psi}(\tau''_{\Psi} + T)}{K_{22V}T} = \frac{\tau_{\Psi}}{K_{22V}T} \quad \text{н}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с}^2). \quad (476)$$

Заметим, что коэффициенты  $\sigma_{S\Psi}$ ,  $\sigma_{SV}$  и  $\sigma_{\Psi V}$  связаны между собой соотношением

$$\sigma_{SV} = \sigma_{S\Psi} \sigma_{\Psi V} \quad \text{н}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{град}^2). \quad (477)$$

Это равенство можно использовать, например, для определения коэффициента  $\sigma_{\Psi V}$  по значениям двух других коэффициентов.

Перечень примеров, для которых справедлив закон взаимности, можно было бы продолжить до бесконечности. Во всех этих случаях законом устанавливается связь между коэффициентами переноса и соответствующими емкостями. Это означает, что найденные закономерности могут быть широко использованы в расчетах при вычислении одних величин по известным другим величинам, а также при разработке методов экспериментального определения коэффициентов переноса, включая явления проводимости и отдачи (формула (241)), или емкостей. Примером может служить метод опытного определения коэффициента теплопроводности металлов при высоких температурах путем измерения электропроводности, основанный на законе Видемана — Франца. Таких методов может быть предложено бесконечное множество.

## § 17. ЗАКОН ДИССИПАЦИИ

### 1. Термические явления

Обобщенный закон диссипации, выраженный дифференциальными уравнениями (248) и (250), справедлив для любых явлений переноса. Например, в форме (249) обычно определяется джоулево тепло при расчете электрических цепей (количество выделяющегося в проводнике джоулева тепла равно

произведению разности потенциалов на количество протекшего электрического заряда). В такой же форме находятся потери на трение при движении жидкостей и газов по трубам, каналам и другим устройствам (работа трения равна произведению разности давлений на объем протекшей жидкости или газа).

Приведенные примеры вполне убедительны сами по себе, и поэтому нет никакой надобности предпринимать какую-либо специальную проверку общего выражения (248). Представляется значительно более важным обратить внимание на те специфические особенности, которые привносит в различные конкретные явления выделяющаяся теплота диссипации. Начнем с выяснения роли теплоты диссипации в термических явлениях.

Ранее (§ 5) было установлено, что при распространении по проводнику термического заряда (энтропии) термическая работа (количество тепла) остается постоянной (именно это в свое время дало основание рассматривать потоки термической работы), а величина заряда возрастает. Это возрастание  $J_S$  в направлении уменьшения температуры (формула (440)) должно сопровождаться увеличением энтропиепроводности  $L_S$  (при постоянном градиенте температуры  $dT/dx$ ) или градиента температуры (при постоянной энтропиепроводности).

На первый взгляд может показаться, что в этой особенности процесса заключается слабое звено концепции распространения термического заряда. Однако более внимательное рассмотрение вопроса показывает, что аналогичная особенность присуща также концепции распространения термической работы (теплоты) в условиях, когда теплопроводность  $L_Q$  (формула (438)) не остается постоянной вдоль проводника (изменяется с температурой). Именно такая картина обычно наблюдается на практике. Поэтому при расчетах в каждом конкретном случае надо пользоваться той из формул (438) и (440), которая дает меньшую погрешность и приводит к более простым результатам.

## 2. Фильтрационные явления

Наиболее показательные примеры, связанные с выделением теплоты диссипации и характеризующие ее важную роль, можно найти при изучении фильтрационных, гидродинамических и диффузионных явлений. Во всех этих случаях теплота диссипации остается в жидкости или газе, аккумулируется



средой и приводит к появлению ряда эффектов, которые длительное время не находили должного толкования.

Необходимо подчеркнуть, что перенос вещества при фильтрации, в гидродинамическом потоке и при диффузии — это типичные необратимые процессы, требующие для своего количественного анализа применения закона диссипации. Между тем к этим процессам часто прилагается аппарат классической термодинамики, не приспособленный для оценки эффекта необратимости. Речь идет о методе квазистатических аналогий, предложенном Вант-Гоффом. Согласно этому методу, реальный необратимый (неравновесный) процесс переноса заменяется его квазистатической аналогией. Квазистатический процесс подбирается таким образом, чтобы начальные и конечные состояния реальной (неравновесной) и воображаемой (равновесной) систем были бы одинаковыми. Затем вычисляются все необходимые величины (изменение энтропии, работа, количество тепла, изменение внутренней энергии и т. д.) для квазистатического процесса (по формулам классической термодинамики) и принимается, что эти величины справедливы также для реальной (неравновесной) системы.

Детальный анализ показывает, что метод квазистатических аналогий, подменяя реальный процесс переноса воображаемым идеальным (имеющим совсем другую физическую природу), затемняет истинную картину явления и иногда даже приводит к ошибкам. Рассмотрим этот вопрос на трех упомянутых выше примерах (фильтрационные, гидродинамические и диффузионные явления). Начнем с обсуждения явлений фильтрации.<sup>1</sup>

В известном совместном опыте Джоуля и Томсона (Кельвина) через тампон из ваты (рис. 24) пропускается газ (процесс течения жидкости и газа сквозь пористое тело именуется фильтрацией, или дросселированием; этот последний термин употребляется во всех случаях прохождения газа через местное препятствие). Из-за большого гидродинамического сопротивления ваты резко падает давление газа (с  $p''$  до  $p'$ ) и выделяется большое количество тепла диссипации.

Джоуль и Томсон обнаружили также, что при фильтрации (дросселировании) газа его температура изменяется. Этот эффект назван эффектом Джоуля—Томсона. Величина эффекта уменьшается по мере приближения свойств реального газа к свойствам обычного идеального газа, состояние которого описывается уравнением (433). Для идеального газа эффект (изменение температуры) равен нулю. Обсудим полученный результат с двух точек зрения — метода квазистатических аналогий и закона диссипации.

Согласно методу квазистатических аналогий, рассматривается изотермическое расширение некоторой порции газа от объема  $V''$  до объема  $V'$ , причем

$$\begin{aligned} dV &= V'' - V' \text{ м}^3, \\ dp &= p'' - p' \text{ н/м}^2. \end{aligned}$$

Расширение сопровождается подводом теплоты извне и совершением внешней работы. Изменение энтропии в идеаль-

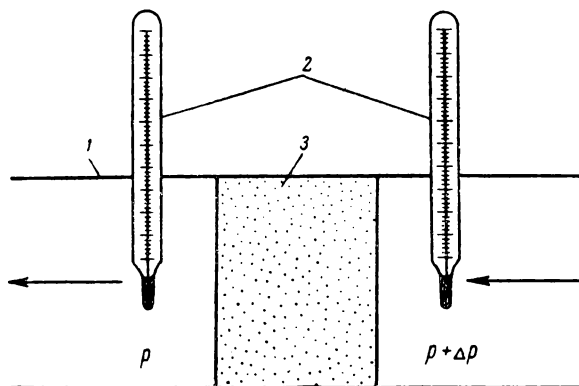


Рис. 24. Схема установки в опыте Джоуля и Томсона:

1 — бамбуковая труба; 2 — термометры; 3 — вата

ном изотермическом процессе расширения определяется формулой [1, 2]

$$ds_{\text{ид}} = s'' - s' = R \ln \frac{V'}{V''} = R \ln \frac{p''}{p'} \text{ дж/(кг} \cdot \text{град)}, \quad (478)$$

где  $R$  — газовая постоянная уравнения (433),  $\text{дж/(кг} \cdot \text{град)}$ .

Предполагается, что такое же изменение энтропии имеет место в реальном процессе фильтрации. Аналогичным образом находятся все другие необходимые величины.

При анализе задачи методом квазистатических аналогий нет возможности объяснить суть эффекта Джоуля—Томсона, не говоря уже о количественной его оценке, ибо в воображаемом изотермическом процессе исключено возникновение разности температур

$$dT = T'' - T' \text{ } ^\circ\text{К},$$

а следовательно, и температурного эффекта дросселирования, который определяется отношением

$$\alpha = dT/dp \text{ град} \cdot \text{м}^2/\text{н}. \quad (479)$$

Согласно закону диссипации, действительное изменение энтропии газа составляет

$$ds_d = s'' - s' = - \frac{d\rho v}{T} \partial \mathcal{E} / (\text{кг} \cdot \text{град}), \quad (480)$$

где  $v$  — удельный объем протекшего газа,  $\text{м}^3/\text{кг}$ :

$$v = dV/dm \text{ м}^3/\text{кг},$$

где  $dm$  — масса газа,  $\text{кг}$ .

Величина  $ds_d$  в общем случае не равна величине  $ds_{ид}$ . Именно это вызывает появление разности температур  $dT$ .

Действительно, фактическое возрастание энтропии системы обусловлено выделением теплоты диссипации  $dq_d$  и определяется работой диссипации

$$dl_d = - d\rho v \partial \mathcal{E} / \text{кг}, \quad (481)$$

причем по абсолютной величине

$$dq_d = dl_d \partial \mathcal{E} / \text{кг}.$$

В процессе фильтрации газа его внутренняя энергия уменьшается на величину  $dl_d$  (механическая форма движения) и одновременно возрастает на величину  $dq_d$  (термическая форма движения). Температурные эффекты в газе, вызываемые потерей работы диссипации и аккумулятированием теплоты диссипации, неодинаковы. Поэтому

$$ds_{ид} \neq ds_d \partial \mathcal{E} / (\text{кг} \cdot \text{град}). \quad (482)$$

Возникшую ситуацию можно пояснить путем привлечения понятия емкости газа по отношению к работам  $dl_d$  и  $dq_d$ . В общем случае емкость

$$c_{ld} \neq c_{qd} \partial \mathcal{E} / (\text{кг} \cdot \text{град}), \quad (483)$$

где

$$c_{ld} = dl_d / dT_{ld} \partial \mathcal{E} / (\text{кг} \cdot \text{град}); \quad (484)$$

$$c_{qd} = dq_d / dT_{qd} \partial \mathcal{E} / (\text{кг} \cdot \text{град}); \quad (485)$$

$dT_{ld}$  и  $dT_{qd}$  — изменения температуры газа, вызванные потерей работы диссипации и аккумулятированием теплоты диссипации,  $\text{град}$ .

Очевидно, в формуле (479) величина

$$dT = dT_{qd} - dT_{ld} \text{ град}.$$

В условиях идеального газа неравенства (482) и (483) превращаются в равенства.

Между прочим, из неравенств (482) и (483) следует, что в реальном изотермическом процессе расширения газа совершаемая работа не равна количеству подведенного тепла.

Как видим, изучить эффект Джоуля—Томсона методом квазистатических аналогий невозможно, так как возникающая при этом погрешность в точности равна величине самого эффекта. Для количественного анализа эффекта надо обращаться к закону диссипации.

### 3. Гидродинамические явления

Второй пример связан с расширением газа в пустоту. Впервые такой опыт проделал Гей-Люссак (1807 г.), затем более точно — Джоуль (классический опыт Джоуля). Суть опыта заключается в следующем.

Два цилиндра, соединенных трубкой с краном, помещаются в калориметр. Из обоих цилиндров выкачивается воздух, а затем в один из них нагнетается испытуемый газ до давления 20 бар. Кран открывается и происходит истечение газа в пустоту (из одного цилиндра в другой).

Опыт показывает, что температура воды калориметра до и после истечения газа остается почти неизменной [1, 2, 31, 32]. Отсюда делается заключение, что теплообмена между газом и водой калориметра нет, т. е. в уравнении закона сохранения энергии

$$du = dq - dl \text{ Дж/кг} \quad (486)$$

слагаемое  $dq=0$ .

Газ внешней работы не совершает (стенки цилиндров жесткие), поэтому  $dl=0$ . Следовательно, из уравнения (486) получается  $du=0$ .

Внутренняя энергия газа до и после истечения остается одинаковой, но давление и объем газа изменяются существенно. Это должно означать, что внутренняя энергия практически не зависит ни от объема, ни от давления, а может быть функцией одной только температуры.

Таковыми свойствами обладает обычный идеальный газ, описываемый уравнением (433). Чем сильнее реальный газ отличается от идеального, тем больше отклоняются его свойства от отмеченной закономерности и тем заметнее изменение температуры калориметра в опыте Джоуля.

Принципиально классический опыт Джоуля не отличается от опыта Джоуля—Томсона. Это видно из рис. 25, где первоначальная порция газа  $V''$  расширяется до объема  $V'$  благодаря мгновенному перемещению поршня из положения  $A$  в по-

ложение  $B$ . При этом происходит истечение газа в пустоту (заполняется образовавшийся дополнительный объем  $dV = V' - V''$ ). Разница между обоими опытами заключается только в том, что в первом случае газ фильтруется через вату,

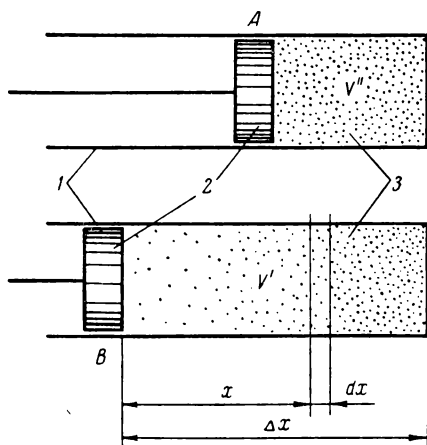


Рис. 25. Схема расширения газа в пустоту:

1 — цилиндр; 2 — поршень; 3 — газ

а во втором свободно течет по цилиндру (гидродинамическое явление).

Как и прежде, согласно методу квазистатических аналогий, изменение энтропии в идеальном изотермическом процессе расширения газа определяется формулой (478).

Согласно закону диссипации, фактическое изменение энтропии определяется выражением типа (480)

$$ds_d = - dpv/T$$

$$dj/(кг \cdot град),$$

которое надо проинтегрировать во времени от  $t = 0$  до  $t = \infty$  и в пространстве от  $x = 0$  до  $x = \Delta x$  (рис. 25).

В общем случае фактическое количество возникшей в газовом потоке энтропии диссипации не равно энтропии, которую подводят к газу при изотермическом процессе его расширения. Именно этим объясняется некоторое изменение температуры воды калориметра в опыте Джоуля.

#### 4. Диффузионные явления

Третий пример касается процессов смешения различных газов. Этот пример интересен в том смысле, что здесь метод квазистатических аналогий приводит к явной ошибке.

Предположим, что два различных газа изолированы в тепловом (на сосуд наложена термическая изоляция) и механическом (стенки сосуда жесткие) отношении (рис. 26). Первоначально они занимают объемы  $V_1$  и  $V_2$  (рис. 26, а) и имеют температуру  $T$  и давление  $p$ . Затем перегородка удаляется (рис. 26, б) и происходит взаимная диффузия газов. Через длительное время каждый газ растекается по всему объему обоих сосудов

$$V_{\Sigma} = V_1 + V_2 \text{ м}^3.$$

Подлежит определению энтропия газа до и после смешения.

По методу квазистатических аналогий (рассматриваются идеальные изотермические процессы расширения газов от объемов  $V_1$  и  $V_2$  до суммарного объема  $V_\Sigma$ ) изменение энтропии первого газа в соответствии с выражением (478)

$$\Delta s_{1\text{нд}} = s_1'' - s_1' = R_1 \ln \frac{V_\Sigma}{V_1} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathcal{E}} / (\text{кг} \cdot \text{град}), \quad (487)$$

где индекс внизу относится к номеру газа, штрих вверх — к состоянию газа до смешения и два штриха вверх — к состоянию газа после смешения.

Изменение энтропии второго газа

$$\Delta s_{2\text{нд}} = s_2'' - s_2' = R_2 \times \ln \frac{V_\Sigma}{V_2} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathcal{E}} / (\text{кг} \cdot \text{град}). \quad (488)$$

Суммарное изменение энтропии обоих газов

$$\begin{aligned} \Delta s_{\Sigma \text{нд}} &= \Delta s_{1\text{нд}} + \Delta s_{2\text{нд}} = \\ &= R_1 \ln \frac{V_\Sigma}{V_1} + R_2 \ln \frac{V_\Sigma}{V_2} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathcal{E}} / (\text{кг} \cdot \text{град}) \end{aligned} \quad (489)$$

называется энтропией смешения. Согласно методу квазистатических аналогий, предполагается, что в результате необратимости процесса смешения происходит возрастание энтропии смеси газов на величину  $\Delta s_{\Sigma \text{нд}}$ .

Нетрудно показать ошибочность полученного результата. Предположим, что разница между свойствами смешиваемых газов исчезает, т. е. рассматриваются два одинаковых газа, для которых

$$R_1 = R_2 = R \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathcal{E}} / (\text{кг} \cdot \text{град}).$$

В этих условиях из формулы (489) находим

$$\Delta s_{\Sigma \text{нд}} = R \ln \frac{V_\Sigma^2}{V_1 V_2} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathcal{E}} / (\text{кг} \cdot \text{град}). \quad (490)$$

Энтропия смешения однородных газов не равна нулю. Этот абсурдный вывод получил наименование парадокса Гиббса [31, 32].

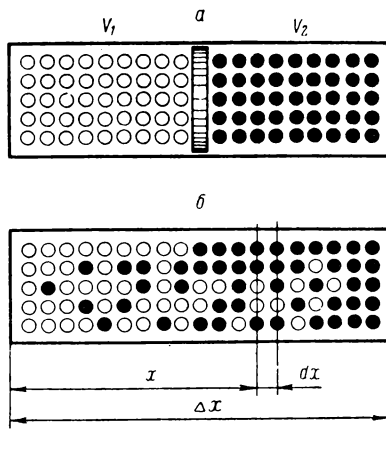


Рис. 26. Схема взаимной диффузии двух газов

В действительности, с уменьшением различия между смешиваемыми газами энтропия смешения постепенно уменьшается и в пределе (для одинаковых газов) обращается в нуль. Необходимое значение энтропии смешения (диссипации) определяется с помощью закона диссипации

$$dS_d = - \frac{d\mu \, dm}{T} \partial j / \partial x, \quad (491)$$

где  $d\mu$  — разность химических потенциалов на участке  $dx$  сосуда (рис. 26),  $\partial j / \partial x$  — масса газа, диффундирующего через сечение  $x$  за время  $dt$ , кг.

Полная энтропия смешения  $\Delta S_{\Sigma d}$  находится путем интегрирования выражения (491) в пределах от  $t=0$  до  $t=\infty$  и от  $x=0$  до  $x=\Delta x$ . Из формулы (491) видно, что по мере уменьшения различия между газами снижается разность химических потенциалов  $d\mu$ , а следовательно, и  $\Delta S_{\Sigma d}$ . В пределе (для одинаковых газов)  $d\mu=0$  и  $\Delta S_{\Sigma d}=0$  (взаимная диффузия одинаковых газов обратима, т. е. не сопровождается эффектами диссипации).

## ТЕОРИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ПАРЫ

### § 18. КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ

#### 1. Равновесная цепь систем с одной степенью свободы

**О**сновные законы термодинамики можно прилагать к изучению свойств самых разнообразных систем — равновесных и неравновесных, стационарных и нестационарных. При этом могут быть получены все известные, а также много новых результатов, представляющих большой теоретический и практический интерес.

Последующие главы книги посвящены систематическому изучению стационарных и нестационарных процессов переноса зарядов в условиях нескольких связанных внутренних степеней свободы системы. Эти процессы сопровождаются большим количеством различных стационарных и нестационарных эффектов, возникающих как в отдельно взятом теле, так и в цепи контактирующих между собой тел. Некоторые из этих эффектов известны давно и нашли широкое практическое применение, многие открыты совсем недавно, и поэтому требуется детальное рассмотрение физической сути этих эффектов, чтобы облегчить им путь в практику.

Анализ процессов переноса начнем с изучения простейших эффектов, которые возникают в цепи родственных тел, находящихся во взаимном контакте. Под родственными (одного рода) понимаются тела, обладающие совпадающими внутренними степенями свободы. Под контактом понимается такое взаимное соприкосновение тел, которое допускает проникновение через поверхность контакта одного или нескольких зарядов.

Предположим, что имеются несколько (например, два) родственных тел, обладающих различными начальными значениями потенциалов  $P_{a0}$  и  $P_{b0}$  (рис. 27). После соприкосновения тел образуется цепь, по которой заряд перетекает от тела с большим потенциалом к телу с меньшим потенциалом (предполагается, что внешняя поверхность цепи изолирована). Через некоторое время (в общем случае бесконечно дли-



тельное) устанавливается равновесное значение потенциала  $P_p$ , одинаковое для всей цепи. Величина  $P_p$  находится исходя из закона сохранения заряда с учетом емкостей тел  $a$  и  $b$  и конкретного уравнения состояния, которому подчиняются рас-

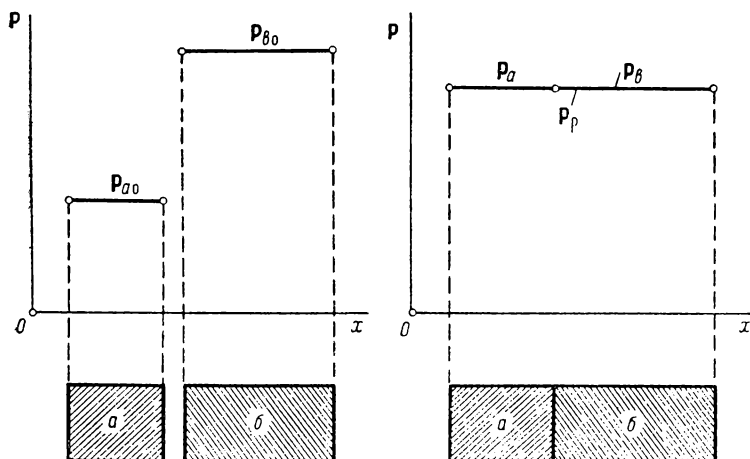


Рис. 27. Схема распределения потенциала в сечении тел до (а) и после замыкания цепи (б)

считываемые тела. Более детально соответствующий процесс обмена изучен в § 9, поэтому здесь нет надобности останавливаться на нем подробнее.

## 2. Равновесная цепь систем с несколькими степенями свободы

Если тела располагают несколькими (например, двумя) связанными внутренними степенями свободы, то картина заметно усложняется, причем в процессе переноса зарядов появляются новые характерные черты. Чтобы лучше разобраться в этом вопросе, выпишем дифференциальные уравнения состояния (58) применительно к телам  $a$  и  $b$ :

$$\left. \begin{aligned} dP_{1a} &= A_{11a} dE_{1a} + A_{12a} dE_{2a}; \\ dP_{2a} &= A_{21a} dE_{1a} + A_{22a} dE_{2a}; \\ dP_{1b} &= A_{11b} dE_{1b} + A_{12b} dE_{2b}; \\ dP_{2b} &= A_{21b} dE_{1b} + A_{22b} dE_{2b}. \end{aligned} \right\} \quad (492)$$

Если оба тела имеют одинаковые первоначальные значения первого и второго потенциалов ( $P_{1a0} = P_{1b0}$ ;  $P_{2a0} = P_{2b0}$ ), то после замыкания цепи никакого перетока зарядов не происходит ( $E_{1a} = \text{const}$ ;  $E_{1b} = \text{const}$ ;  $E_{2a} = \text{const}$ ;  $E_{2b} = \text{const}$ ), состояние тел до и после замыкания остается одинаковым (рис. 28, а и б).

Если до замыкания один из потенциалов (например, первый) имеет различные значения в телах  $a$  и  $b$  ( $P_{1a0} \neq P_{1b0}$ ), то после замыкания цепи происходит перенос обоих зарядов одновременно (хотя второй потенциал имеет одинаковые начальные значения в обоих телах, т. е.  $P_{2a0} = P_{2b0}$ ). Это объясняется тем, что перенос первого заряда из тела  $b$  в тело  $a$  (рис. 28, в) приводит к изменению как потенциала  $P_{1b}$ , так и потенциала  $P_{2b}$  (из четвертой строчки уравнений (492) видно, что при  $dE_{1b} \neq 0$  и  $dE_{2b} = 0$  изменение потенциала  $dP_{2b} \neq 0$ ). Изменение второго потенциала сопровождается переносом второго заряда. Отмеченная особенность процесса есть следствие связей, существующих между внутренними степенями свободы системы и нашедших свое отражение в дифференциальных уравнениях состояния (492). Спустя определенное время в цепи устанавливаются равновесные (средние калориметрические) значения потенциалов  $P_{1p}$  и  $P_{2p}$ , одинаковые для всех тел, причем величина  $P_{2p}$  в общем случае не совпадает с первоначальным значением второго потенциала, т. е.  $P_{2p} \neq P_{2a0} = P_{2b0}$  (рис. 28, г).

Таким образом, в рассмотренном втором примере взаимодействия тел в цепи (рис. 28, в и г) обращают на себя внимание два весьма интересных эффекта. Первый эффект характеризуется переносом второго заряда под действием разности значений первого потенциала. Второй эффект обусловлен смещением равновесного значения второго потенциала на величину

$$\Delta P_{2p} = P_{2p} - P_{2a0} \quad (493)$$

(так называемый эффект смещения равновесного значения обобщенного потенциала). Отмеченные эффекты наблюдаются не только при установлении в цепи равновесного состояния. С ними придется еще не раз столкнуться при изучении стационарных и нестационарных неравновесных систем. Природа этих эффектов хорошо понятна на основе изложенных соображений.

Если первоначальные значения потенциалов неодинаковы, то в результате перераспределения обоих зарядов устанавливаются новые равновесные значения  $P_{1p}$  и  $P_{2p}$ , изображенные на рис. 28, д и е.

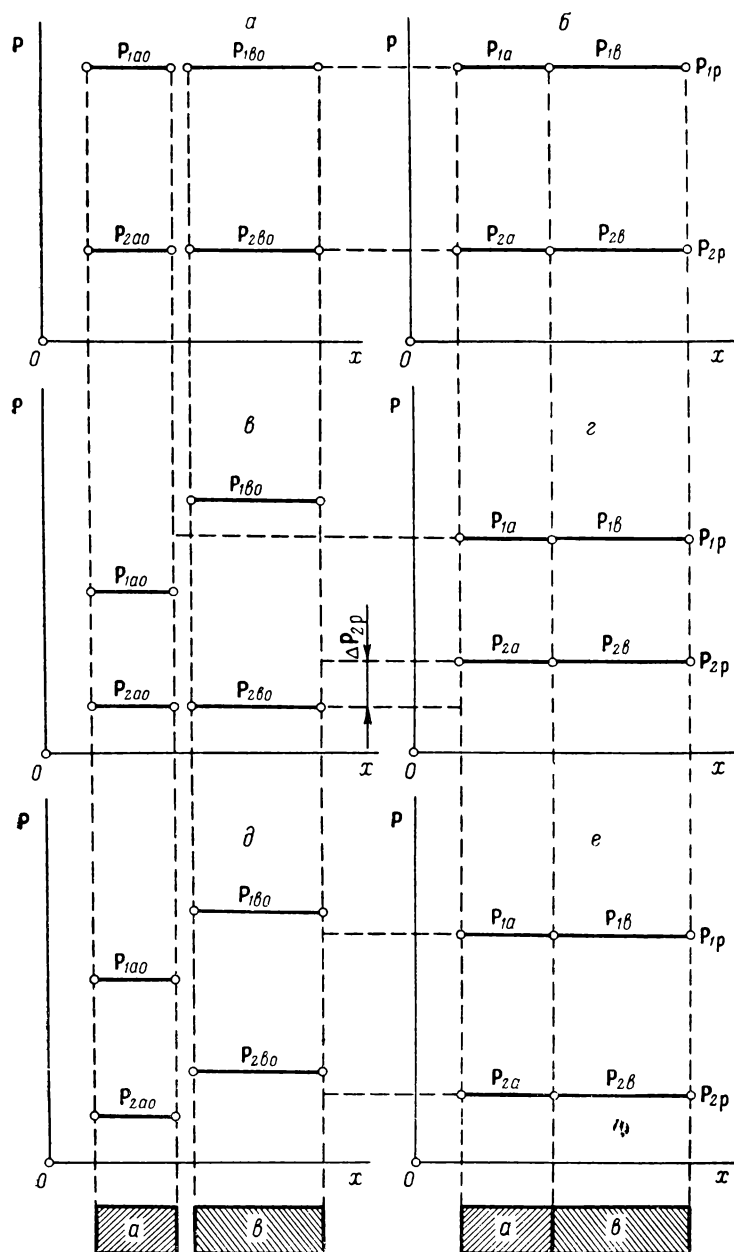


Рис. 28. Схема распределения потенциалов в цепи до и после ее замыкания

Подведем некоторые итоги. В цепи систем при одной степени свободы заряд перемещается только в условиях наличия между телами разности сопряженных с ним потенциалов. При связанных внутренних степенях свободы данный заряд перемещается при отсутствии разности сопряженных потенциалов. Разумеется, перенос зарядов сопровождается выделением теплоты диссипации.

Во всех случаях после установления равновесия потенциалы приобретают значения, общие для всех тел цепи.

### 3. Контактная разность потенциалов

Иногда после замыкания цепи не наблюдается выравнивания некоторого потенциала между телами. При этом возникают скачки этого потенциала в местах контакта тел.

Наличие контактной разности некоторого потенциала есть непосредственное следствие того, что данный потенциал выбран неудачно, т. е. он не сопрягается с рассматриваемым обобщенным зарядом (не является движущей силой для этого заряда). В условиях равновесия некоторый другой, иногда неизвестный потенциал имеет одинаковые значения во всех точках цепи, его-то и следует выбирать в качестве сопряженного с данным обобщенным зарядом.

Например, длительное время считалось (первый закон Фика), что диффузия вещества происходит под действием разности концентраций этого вещества. Затем, много позднее, было установлено, что в процессах диффузии движущей силой служит химический потенциал [9].

Аналогичным образом при переносе влаги в капиллярно-пористом теле обобщенным потенциалом является не абсолютная влажность  $u$  (масса влаги, отнесенная к массе сухого тела), а химический потенциал  $\mu$ . Именно поэтому в цепи, состоящей из фильтровальной бумаги и торфа (рис. 29), влажность  $u$  претерпевает скачкообразное изменение в месте контакта, а химический потенциал  $\mu$  имеет равновесное значение  $\mu_p$ , общее для обоих тел (напомним, что во всех случаях переноса массы в качестве обобщенного потенциала следует выбирать именно химический потенциал — § 4).

Еще один пример неудачного выбора потенциала касается электрических явлений в условиях, близких к равновесным. При этом в местах контакта проводников наблюдаются скачки электрического потенциала (контактная разность электрического потенциала).

В связи с последним примером необходимо отметить, что правильный выбор заряда и сопряженного с ним потенциала иногда зависит не только от природы данного явления, но и от состояния изучаемой системы (т. е. от количества содержащегося в ней заряда). С изменением состояния может изменяться как характер обобщенного потенциала, так и характер самого заряда.

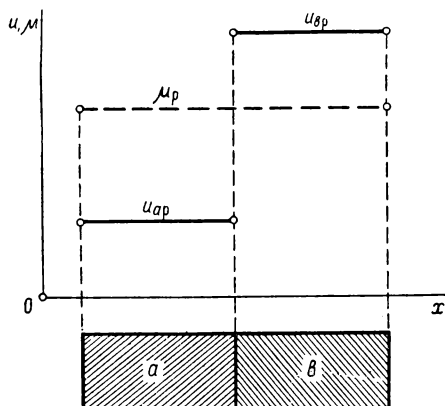


Рис. 29. Равновесная цепь капиллярнопористых тел, состоящая из фильтровальной бумаги (а) и торфа (б)

Изложенное показывает, что цепь родственных систем может быть с успехом использована на практике для проверки правильности выбора потенциала, сопряженного с данным зарядом. Кроме того, такая цепь может применяться для целей измерения (установления шкалы) потенциала по косвенным признакам, если рассматриваемый

потенциал не поддается непосредственному измерению. Например, с помощью цепи тел можно установить связь между химическим потенциалом (который нельзя непосредственно измерить) и концентрацией вещества (которая легко определяется в опыте).

## § 19. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

### 1. Неравновесная система с одной степенью свободы

Предположим, что система располагает одной степенью свободы и на ее концах поддерживаются постоянные значения  $P'$  и  $P''$  потенциала. При этом независимо от характера начального распределения потенциала в объеме системы через некоторое время устанавливается новое стационарное распределение, характеризуемое величинами  $P'$  и  $P''$  (рис. 30).

Постоянство величин  $P'$  и  $P''$  обеспечивается путем подвода к системе заряда в количестве  $\Delta E$ , с одной стороны, и отвода этого же количества заряда — с другой. Перенос за-

ряда через систему происходит под действием разности потенциалов

$$\Delta P = P'' - P'.$$

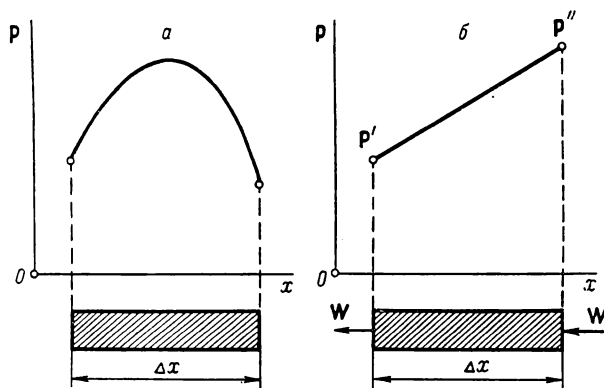


Рис. 30. Начальное (а) и конечное (б) распределение потенциала вдоль проводника

В объеме системы выделяется термический заряд (энтропия) диссипации в количестве

$$\Delta S_d = - \frac{\Delta P \Delta E}{T} \text{ дж/град.} \quad (494)$$

Никаких других эффектов не наблюдается.

## 2. Неравновесная система с несколькими степенями свободы

Предположим теперь, что система располагает несколькими (например, двумя) связанными внутренними степенями свободы и одной внешней (система с одним потоком). Первоначальное распределение обоих потенциалов в объеме системы равномерное (рис. 31, а). В некоторый момент на концах проводника устанавливаются значения первого потенциала, равные  $P_1'$  и  $P_1''$ , которые затем поддерживаются постоянными (путем пропускания через проводник потока  $W_1$ ). В рассматриваемых условиях в проводнике возникает несколько стационарных и нестационарных эффектов, суть которых предстоит разобрать.

Прежде всего обратим внимание на эффект смещения равновесного значения второго потенциала на величину (рис. 31, б)

$$\Delta P_{2p} = P_{2p} - P_{20}. \quad (495)$$

Разность  $\Delta P_{2p}$  может быть положительной, отрицательной или равной нулю — все зависит от начальных значений

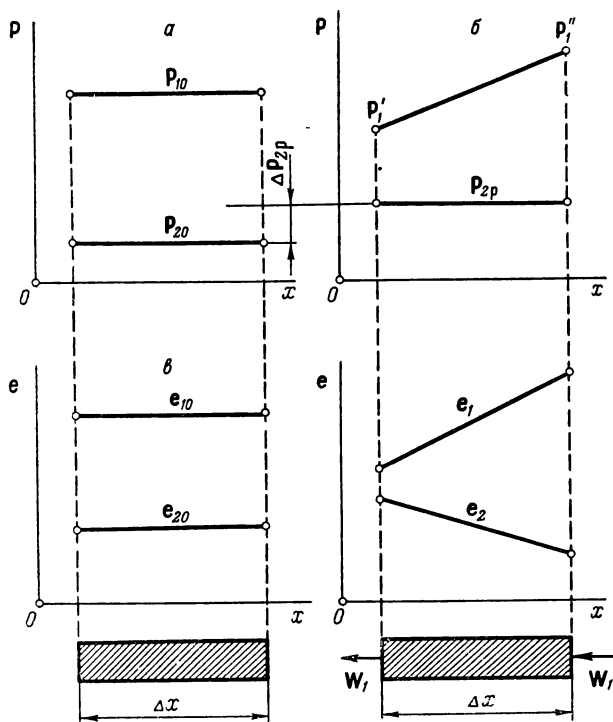


Рис. 31. Распределение потенциалов и зарядов вдоль проводника, обладающего двумя связанными внутренними степенями свободы

$P_{10}$ ,  $P_{20}$ , установившихся значений  $P'_1$  и  $P''_1$  и конкретного вида уравнения состояния. Этот эффект принципиально не отличается от рассмотренного в § 18 (формула (493)).

Второй потенциал не сразу приобретает равновесное значение  $P_{2p}$ . Вначале происходит его изменение на концах проводника (после установления первого потенциала на значениях  $P'_1$  и  $P''_1$ ), т. е. в проводнике вначале образуются градиенты второго потенциала, не равные нулю. Эти гради-

енты приводят к перераспределению вдоль проводника второго заряда. Установившемуся (равновесному) распределению второго заряда отвечает равновесное значение  $P_{2p}$  второго потенциала (стационарный эффект смещения потенциала). Начальный период изменения второго потенциала называется нестационарным эффектом смещения потенциала. В начальном периоде градиент второго потенциала не равен нулю.

Следует заметить, что в некоторых случаях (например, при переносе массы) второй заряд может не достигнуть равновесного распределения (вследствие малой проводимости системы по отношению ко второму заряду) и соответственно второй потенциал может не выровняться по длине проводника. При этом установившемуся режиму соответствует градиент второго потенциала, не равный нулю. Нестационарный эффект смещения потенциала как бы застывает, фиксируется, эффект приобретает квазистационарный характер (неразвитый эффект смещения потенциала). Такие случаи упоминаются далее при рассмотрении примеров.

### 3. Концентрационный эффект

Большой интерес представляет вопрос о характере распределения второго заряда вдоль проводника. Этот вопрос исключительно просто решается с помощью уравнения состояния, связывающего между собой величины  $e_1$ ,  $e_2$ ,  $P_1$  и  $P_2$ . В качестве примера можно привести уравнения типа (70) или (283)

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= a_{11}e_1 + a_{12}e_2; \\ P_2 &= a_{21}e_1 + a_{22}e_2. \end{aligned} \right\} \quad (496)$$

Они прилагаются к некоторому участку идеального проводника длиной  $dx$  и объемом  $dV$  (массой  $dm$ ).

На рис. 31, *в* показано начальное распределение зарядов. После установления стационарного режима первый заряд  $e_1$  возрастает с координатой  $x$  (рис. 31, *г*). Об этом можно судить по следующей формуле, полученной из выражений (496):

$$P_1 = \frac{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}}{a_{22}} e_1 + \frac{a_{12}}{a_{22}} P_{2p} \quad (497)$$

или

$$\frac{dP_1}{dx} = \frac{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}}{a_{22}} \frac{de_1}{dx}. \quad (498)$$

Здесь градиент  $dP_1/dx = \text{const}$  (потенциал  $P_1$  распределен вдоль проводника по линейному закону).



Величина второго заряда  $e_2$  с координатой  $x$  уменьшается, так как постоянное  $P_2$  при возрастающем  $e_1$  может получиться только благодаря уменьшению  $e_2$  (вторая строчка уравнений (496)). Соответствующая формула, определяющая градиент концентрации второго заряда, имеет вид:

$$\frac{de_2}{dx} = - \frac{a_{21}}{a_{22}} \frac{de_1}{dx} \quad (499)$$

или

$$\frac{de_2}{dx} = - \frac{a_{21}}{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}} \frac{dP_1}{dx}. \quad (500)$$

Изменение величины (концентрации) второго заряда вдоль координаты  $x$  проводника, по которому течет первый заряд, называется концентрационным эффектом. Начальное перераспределение второго заряда (после создания разности потенциалов  $\Delta P_1 = P_1'' - P_1'$ ) соответствует нестационарному концентрационному эффекту, равновесное (установившееся) распределение второго заряда — стационарному концентрационному эффекту.

Необходимо отметить, что все связанные внутренние степени свободы системы равноценны (симметричны) в смысле образования рассмотренных эффектов. Так, под действием разности значений первого потенциала в проводнике возникают следующие нестационарные и стационарные эффекты: концентрационный (по отношению ко второму заряду) и смещения потенциала (второго). Под действием разности значений второго потенциала в проводнике возникают аналогичные эффекты, но теперь они относятся уже к первому заряду и первому потенциалу.

#### 4. Примеры явлений

Рассмотрим несколько конкретных примеров возникновения концентрационного эффекта и эффекта смещения потенциала.

Термомеханическая система (газ) заполняет вертикальный сосуд (рис. 32). Начальные значения энтропии  $s_0$ , температуры  $T_0$ , объема  $v_0$ , давления  $p_0$ . С некоторого момента верхнее сечение сосуда поддерживается при температуре  $T''$ , нижнее — при температуре  $T'$ , т. е. под действием разности температур

$$\Delta T = T'' - T' \text{ град}$$

через газ сверху вниз проходит поток энтропии  $J_S$  (или поток теплоты  $J_Q$ ).

Предположим вначале, что газ подчиняется уравнению состояния типа (73) или (284) особого идеального газа

$$\left. \begin{aligned} T &= a_{11}s + a_{12}v \text{ } ^\circ\text{K}; \\ p &= a_{21}s + a_{22}v \text{ н/м}^2. \end{aligned} \right\} \quad (501)$$

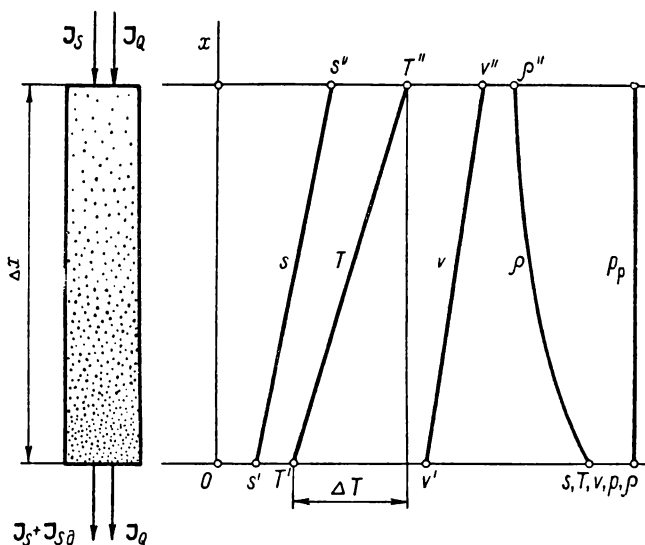


Рис. 32. Распределение свойств особого идеального газа вдоль сосуда при наличии потока энтропии

Распределение температуры по высоте сосуда отвечает линейному закону, т. е.  $dT/dx = \text{const}$ . Температура и удельная энтропия связаны уравнением типа (497)

$$T = \frac{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}}{a_{22}} s + \frac{a_{12}}{a_{22}} p \text{ } ^\circ\text{K} \quad (502)$$

или типа (498)

$$\frac{dT}{dx} = \frac{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}}{a_{22}} \frac{ds}{dx} \text{ град/м.} \quad (503)$$

Здесь коэффициенты  $a_{12}$  и  $a_{21}$  отрицательны, они определяются формулами (282).

Удельный объем определяется через энтропию (термический заряд) и температуру с помощью выражений типа (499) и (500):

$$\frac{dv}{dx} = - \frac{a_{21}}{a_{22}} \frac{ds}{dx} \text{ м}^2/\text{кг}; \quad (504)$$

$$\frac{dv}{dx} = - \frac{a_{21}}{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}} \frac{dT}{dx} \text{ м}^2/\text{кг}. \quad (505)$$

Соответствующая зависимость величин  $s$ ,  $T$ ,  $v$  и  $p$  от координаты  $x$  приведена на рис. 32. Неравномерное распределение объема  $v$  (или плотности  $\rho = 1/v$ ) вдоль проводника (сосуда) под действием потока энтропии есть стационарный концентрационный эффект. В общем случае равновесное значение  $p_p$  давления не равно его начальному значению  $p_0$  (стационарный эффект смещения потенциала), причем

$$\Delta p_p = p_p - p_0 \text{ н/м}^2.$$

Величина  $p_p$  находится с помощью уравнения состояния.

В начальный период после установления температур  $T'$  и  $T''$  в проводнике образуется градиент давления, который приводит к перераспределению объема. Начальное изменение давления газа есть нестационарный эффект смещения потенциала, а начальное перераспределение объема — это нестационарный концентрационный эффект. Градиент давления легко наблюдать, если заполнить сосуд песком или каким-нибудь капиллярнопористым телом, обладающим большим гидродинамическим сопротивлением. При стационарном режиме градиент давления обращается в нуль.

Если предположить, что газ, заполняющий сосуд, подчиняется уравнению состояния

$$pv = RT \text{ Дж/кг} \quad (506)$$

обычного идеального газа, то соответствующая формула, связывающая градиенты температуры и объема, приобретает вид

$$\frac{dv}{dx} = \frac{R}{p} \frac{dT}{dx} \text{ м}^2/\text{кг}. \quad (507)$$

Из формулы (505) и (507), а также рис. 32 и 33 видно, что характер изменения свойств вдоль координаты  $x$  у обычного идеального газа практически такой же, как и у особого идеального газа. Характер возникающих эффектов у обоих газов также одинаков.

Рассмотрим теперь второй пример, в котором поменялись местами термическая и механическая степени свободы (рис. 34). Через упомянутый выше сосуд (трубу) адиабатно протекает газ под действием разности давлений

$$\Delta p = p'' - p' \text{ н/м}^2.$$

Давление изменяется вдоль сосуда по линейному закону ( $dp/dx = \text{const}$ ). Для особого идеального газа из выражений

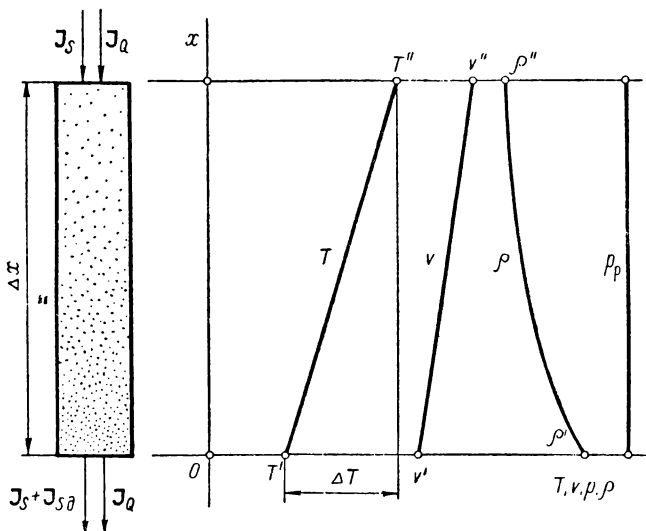


Рис. 33. Распределение свойств обычного идеального газа

(501) находим связь между градиентами соответствующих величин

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= a_{11} \frac{ds}{dx} + a_{12} \frac{dv}{dx} \text{ град/м;} \\ \frac{dp}{dx} &= a_{21} \frac{ds}{dx} + a_{22} \frac{dv}{dx} \text{ н/м}^3. \end{aligned} \right\} \quad (508)$$

Энтропия некоторой порции движущегося газа возрастает на величину термического заряда диссипации по линейному закону (формула (480)). Следовательно, объем изменяется также по линейному закону (вторая строчка выражения (508)). Температура проводника вдоль координаты  $x$  либо возрастает (по линейному закону), либо уменьшается, либо

остается постоянной (для обычного идеального газа) — все зависит от конкретных свойств газа (§ 17).

Из этого примера видно, что в случае изменения температуры газа с координатой  $x$  выравнивания  $T_p$  вдоль проводника не происходит. Это объясняется малой теплопроводностью газа. Возникает как бы неразвитый (квазистационарный)

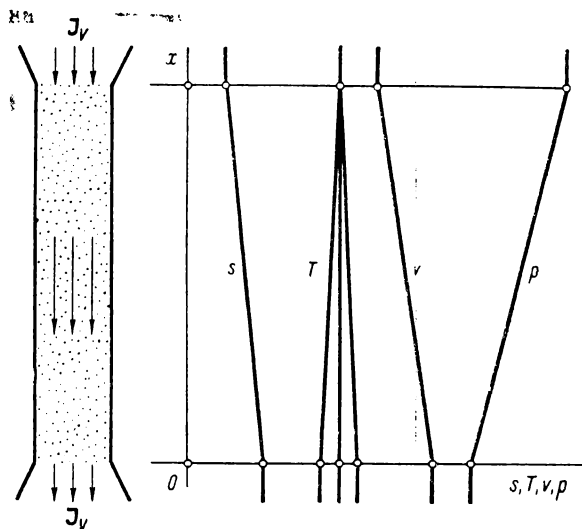


Рис. 34. Распределение свойств газа в потоке

эффект смещения потенциала. О такой особенности эффекта говорилось выше.

Температуру потока можно выровнять, если изготовить трубу (сосуд) из высокотеплопроводного материала, снабженного тонкими профильными отверстиями или щелями. При этом температура выравнивается благодаря перетокам теплоты в материале трубы (но не газа).

Каждый из рассмотренных примеров является симметричным (обратным) по отношению к другому, так как в обоих случаях используется одна и та же термомеханическая система, изменяется лишь роль степеней свободы. В первом случае поток принадлежит термической степени свободы, а эффекты относятся к механической, во втором случае поток относится к механической степени свободы, а эффекты затрагивают термическую.

В подобных ситуациях можно говорить, что происходит обращение (изменение направления) процесса. Но ни в коем

случае нельзя говорить об обратимости процесса. Употребление термина «обратимый процесс» строго ограничивается случаями, когда выделяется пренебрежимо малое количество тепла диссипации.

Рассмотрим еще несколько примеров. Третий пример касается термодиффузионной системы. В 1856 г. Людвиг обнаружил, что концентрация раствора на участках, имеющих разную температуру, неодинакова. В 1879—1881 гг. Соре дал объяснение этому эффекту, после чего за ним утвердилось наименование эффекта Соре [33].

Суть эффекта Соре состоит в том, что градиент температуры в растворе вызывает появление градиента концентрации растворенного вещества. Это в точности соответствует тому, что было рассмотрено в первом примере, если механическую степень свободы заменить диффузионной (рис. 32), поэтому здесь нет надобности углубляться в подробности. Отметим лишь, что концентрация вещества уменьшается в направлении возрастания температуры (на рис. 32 плотность  $\rho$  можно рассматривать в качестве объемной концентрации газа).

Четвертый пример связан с диффузией газов. В 1873 г. Дюфор наблюдал при диффузии одного газа в другой возникновение градиента температуры (эффект Дюфора [33]).

В эффекте Дюфора градиент концентрации вызывает появление градиента температуры, поэтому обычно его считают обратным по отношению к эффекту Соре (в последнем градиент температуры приводит к появлению градиента концентрации). В этой связи целесообразно обратить внимание на рис. 32 и 34, где изображены действительно симметричные (обратные) явления. Сопоставление этих рисунков показывает, что фактическим эффектом, обратным концентрационному эффекту Соре, является неравномерное распределение энтропии (термического заряда) вдоль потока диффундирующего вещества под действием градиента химического потенциала.

По существу эффект Дюфора представляет собой нестационарный (или квазистационарный, неразвитый) эффект смещения второго потенциала (температуры). Под действием возникшего градиента температуры энтропия стремится достичь своего стационарного распределения, но этому мешают малая теплопроводность газа и наличие потока вещества. Нестационарный характер эффекта Дюфора затрудняет его экспериментальное исследование и приводит к большому разбросу опытных данных. Картина усложняется также из-за выделения теплоты диссипации.

Эффектом, обратным эффекту Дюфора, является нестационарное изменение химического потенциала (появление градиента химического потенциала) в растворе под действием разности температур. Этот эффект пропадает после установления стационарного распределения концентрации вещества (эффекта Соре).

Можно упомянуть еще большое число других явлений, в которых определенный данный поток вызывает перераспределение соответствующих связанных (смежных) зарядов. Например, в явлении Хитторфа поток электрического заряда вызывает перенос вещества. В другом явлении [1] поток теплоты вызывает перенос электрического заряда и т. д.

Перечисленные примеры хорошо иллюстрируют рассмотренные выше общие правила поведения обобщенных зарядов и потенциалов в условиях связанных внутренних степеней свободы системы. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в каждом отдельном случае возникают свои специфические черты, обусловленные особенностями конкретного явления. В этом смысле важное значение приобретают свойства зарядов (или их носителей), относительная скорость распространения зарядов и т. д.

## § 20. ЭФФЕКТ РАЗДЕЛЕНИЯ

### 1. Суть эффекта

Весьма важное практическое значение имеет конечный результат концентрационного эффекта, т. е. эффект разделения сложного вещества на простые составляющие.

Эффект разделения проявляется в системах, имеющих в числе связанных внутренних степеней свободы диффузионную, фильтрационную или гидродинамическую. В таких системах под действием некоторой разности потенциалов  $\Delta P$  (например, температур) возникает концентрационный эффект (градиент концентрации вещества). Вещество, находящееся на различных концах системы (проводника), заметно отличается по своему составу от исходного вещества (не подверженного действию градиента температуры). Поэтому осуществление концентрационного эффекта есть средство разделения сложного вещества на отдельные компоненты.

На практике широкое применение находит метод разделения газов (в том числе изотопов) под действием разности температур (термическая диффузия). Особенно эффективны в этом отношении колонки Клузиуса и Диккеля, в которых раз-

деление усиливается конвективными токами газа [33]. Таким способом можно добиться почти полного разделения смеси.

## 2. Количественная мера эффекта

Разность концентрации данного вещества  $\Delta C$  между концами системы характеризует количественную сторону процесса разделения смеси. Эффективность процесса разделения определяется отношением

$$k_p = \Delta C / \Delta P, \quad (509)$$

где  $\Delta P$  — разность потенциалов, которая вызывает образование разности концентрации  $\Delta C$ .

Если рассматривается термическая диффузия, то эффект разделения определяется коэффициентом

$$k_p = \Delta C / \Delta T \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{град}). \quad (510)$$

Для увеличения эффекта разделения прибегают к повторному разделению обогащенной смеси.

## § 21. ЛИНЕЙНЫЙ ЭФФЕКТ

### 1. Описание эффекта

Если в проводнике с током одного из зарядов (например,  $E_1$ ) перемещается второй заряд ( $E_2$ ), то возникает следующий новый эффект. Заряд  $E_2$  (или его носитель), двигаясь в сторону возрастающих значений потенциала  $P_1$ , заряжается зарядом  $E_1$  (аккумулирует заряд  $E_1$ ), при обратном движении он отдает в проводник аккумулированный заряд  $E_1$ . Описанный эффект наблюдается вдоль всего проводника, где второй заряд преодолевает градиент первого потенциала. Поэтому он назван линейным. Очевидно, линейный эффект должен проявляться как при стационарных, так и при нестационарных условиях.

В качестве примера можно сослаться на рис. 32, где газ (на нестационарном режиме) перемещается в направлении уменьшения температуры сосуда. Это означает, что энтропия частиц газа, поступивших из более нагретых участков в менее нагретые, должна уменьшиться (частицы газа теряют аккумулированный ими термический заряд).



Аналогичная картина наблюдается при перемещении электрического заряда в проводнике с градиентом температуры, не равным нулю. При этом нагревается и охлаждается носитель электрического заряда (§ 27 и 45).

## 2. Количественная оценка эффекта

Второй заряд в количестве  $dE_2$ , переместившись в проводнике из зоны с потенциалом  $P_1$  в зону с потенциалом  $P_1 + dP_1$  (рис. 35), аккумулирует первый заряд в количестве

$$dE_{12} = \kappa_{E_2 E_1} dm_2 dP_1 = \frac{\kappa_{E_2 E_1}}{k_2} dP_1 dE_2, \quad (511)$$

где  $\kappa_{E_2 E_1}$  — удельная массовая емкость второго заряда (или его носителя) по отношению к первому:

$$\kappa_{E_2 E_1} = \frac{dE_{12}}{dm_2 dP_1};$$

$dm_2$  — масса второго заряда или его носителя, кг;  $k_2$  — отношение величины второго заряда к его массе:

$$k_2 = \frac{dE_2}{dm_2}.$$

Работа, которую затрачивает второй заряд, чтобы преодолеть градиент первого потенциала (работа зарядания второго заряда первым):

$$dQ_{21} = P_1 dE_{12} \partial \mathcal{J}$$

или

$$dQ_{21} = \frac{\kappa_{E_2 E_1}}{k_2} P_1 dP_1 dE_2 \partial \mathcal{J}.$$

Первый заряд, расходуемый на зарядание второго заряда, заимствуется либо из окружающей среды, либо из основного (первого) потока  $I_1$ . Найденную формулу можно преобразовать, если применить ко второму заряду уравнение состояния.

В простейшем случае второй заряд есть система с одной внутренней степенью свободы (не составляет труда сделать вывод для любого числа степеней свободы), поэтому к нему применимы калорические уравнения состояния типа (77) и (86)

$$dU = K_{21} P_1 dP_1 = A_{21} E_{12} dE_{12} \partial \mathcal{J},$$

откуда

$$P_1 = \frac{A_{21}^2 E_{12} dE_{12}}{dP_1}.$$

Подставив это значение потенциала в выражение для работы и учитывая формулу (511), получим

$$dQ_{21} = \sigma_{21} dP_1 dE_2^2 \partial \mathcal{J}, \quad (512)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma_{21} &= \frac{\kappa_{E_2 E_1}^2}{k_2^2} A_{21}^2 E_{12} = \\ &= \frac{\kappa_{E_2 E_1}^2}{k_2^2} A_{21} P_1 = b_{21} P_1; \end{aligned} \quad (513)$$

$$P_1 = A_{21} E_{12};$$

$$b_{21} = \frac{\kappa_{E_2 E_1}^2}{k_2^2} A_{21}.$$

Работа заряджания второго заряда первым пропорциональна квадрату второго заряда. Секундная работа заряджания

$$\begin{aligned} dI_{Q_{21}} &= \sigma_{21} dP_1 I_2^2 = \\ &= b_{21} P_1 dP_1 I_2^2 \text{ см.} \end{aligned} \quad (514)$$

Здесь потоки соответствуют четвертому и восьмому способам выбора потоков и сил (§ 3).

Аналогичным образом, если первый заряд преодолевает градиент второго потенциала, то количество аккумулированного первым зарядом второго заряда

$$dE_{21} = \kappa_{E_1 E_2} dm_1 dP_2 = \frac{\kappa_{E_1 E_2}}{k_1} dP_2 dE_1$$

и работа заряджания первого заряда вторым

$$dQ_{12} = P_2 dE_{21} \partial \mathcal{J}$$

или

$$dQ_{12} = \sigma_{12} dP_2 dE_1^2 \partial \mathcal{J},$$

где  $\kappa_{E_1 E_2}$  — удельная массовая емкость первого заряда (или его носителя) по отношению ко второму:

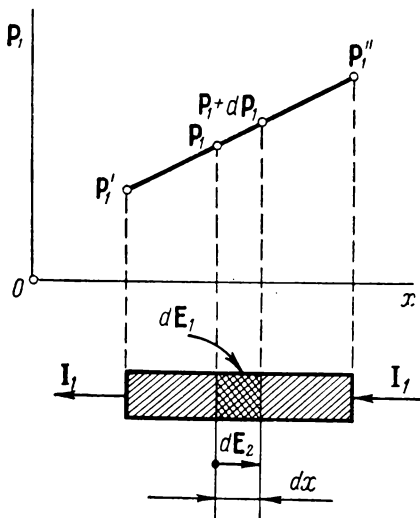


Рис. 35. Схема заряджания второго заряда первым

$$\kappa_{E_1 E_2} = \frac{dE_{21}}{dm_1 dP_2};$$

отношение

$$k_1 = \frac{dE_1}{dm_1},$$

коэффициент

$$\sigma_{12} = \frac{\kappa_{E_1 E_2}^2}{k_1^2} A_{12}^2 E_{21} = \frac{\kappa_{E_1 E_2}^2}{k_1^2} A_{12} P_2 = b_{12} P_2;$$

$$P_2 = A_{12} E_{21}; \quad b_{12} = \frac{\kappa_{E_1 E_2}^2}{k_1^2} A_{12}.$$

Секундная работа зарядания первого заряда вторым

$$dI_{Q_{12}} = \sigma_{12} dP_2 I_1^2 = b_{12} P_2 dP_2 I_1^2 \text{ вт.}$$

Из формул (511) — (514) видно, что количественная сторона линейного эффекта зависит от величины емкости  $\kappa_{E_2 E_1}$ , отношения  $k_2$  и т. д. Емкость  $\kappa_{E_2 E_1}$  определяется конкретными физическими свойствами рассматриваемых зарядов. В отдельных случаях она может быть равна нулю.

В рассмотренных примерах (§ 19) имеет место нестационарный линейный эффект. Он обусловлен переносом определенного количества второго заряда в концентрационном эффекте. После установления стационарного режима линейный эффект перестает проявляться.

Необходимо отметить, что линейный эффект (процесс зарядания одного заряда другим) является практически обратимым, так как усвоение (или выделение) заряда, как и вообще любой процесс зарядания, происходит без возникновения теплоты диссипации [1]. Если первый заряд заимствуется из окружающей среды, то ему приходится преодолевать (при движении ко второму заряду) соответствующее сопротивление в поперечном сечении проводника. Однако это сопротивление часто бывает незначительным, в результате чего в опыте теплота диссипации практически не обнаруживается (§ 27).

## § 22. ЭФФЕКТ УВЛЕЧЕНИЯ

### 1. Проводник с несколькими потоками

Если в проводнике имеются потоки, сопряженные с не связанными между собой внутренними степенями свободы, то каждый из них рассматривается независимо от других по за-

конам переноса, выраженным простейшим уравнением типа (104). При этом перенос зарядов сопровождается обычным выделением теплоты диссипации. Никаких других эффектов в проводнике не возникает.

Если проводник располагает несколькими (например, двумя) потоками, сопряженными со связанными внутренними степенями свободы, то в нем по отношению к каждому из потоков возникают все те эффекты, которые были рассмотрены ранее. При этом в результате наложения эффектов явление приобретает некоторые новые черты. Обсудим этот вопрос более подробно.

Прежде всего заметим, что в проводнике линейный эффект обнаруживается в равной мере как в стационарных, так и в нестационарных условиях.

Что касается концентрационного эффекта и эффекта смещения потенциала, то они несколько видоизменяются. Градиент первого потенциала вызывает перенос второго заряда (концентрационный эффект по отношению ко второму заряду). Этот перенос не может завершиться равновесным распределением второго заряда, ибо второй потенциал не может выровняться по длине проводника, как это имеет место в развитом концентрационном эффекте (§ 19). В результате (из-за наличия второй внешней степени свободы) под действием градиента первого потенциала создается непрерывный поток второго заряда, обусловленный появлением дополнительного градиента второго потенциала. В этом заключается видоизмененная суть эффектов концентрационного и смещения потенциала (эти эффекты получаются как бы неразвитыми).

Точно такая же картина перемещения первого заряда возникает под действием градиента второго потенциала.

Напомним, что с аналогичным явлением пришлось столкнуться при неразвитом концентрационном эффекте (рис. 32). Там в условиях квазистационарного режима градиент первого потенциала вызывает появление градиента второго потенциала и образование непрерывного потока второго заряда.

## **2. Количественная оценка эффекта увлечения**

Явление возникновения потока второго заряда под действием потока первого заряда (градиента первого потенциала) называется эффектом увлечения. Как было показано выше, эффект увлечения представляет собой концентрационный эффект в условиях наличия двух внешних степеней свободы системы.

Количественная сторона эффекта увлечения определяется уравнениями переноса типа (109)

$$\left. \begin{aligned} W_1 &= B_{11} V_1 + B_{12} V_2; \\ W_2 &= B_{21} V_1 + B_{22} V_2. \end{aligned} \right\} \quad (515)$$

Аналогичный вид имеют уравнения переноса для всех восьми вариантов выбора потоков и сил (§ 3).

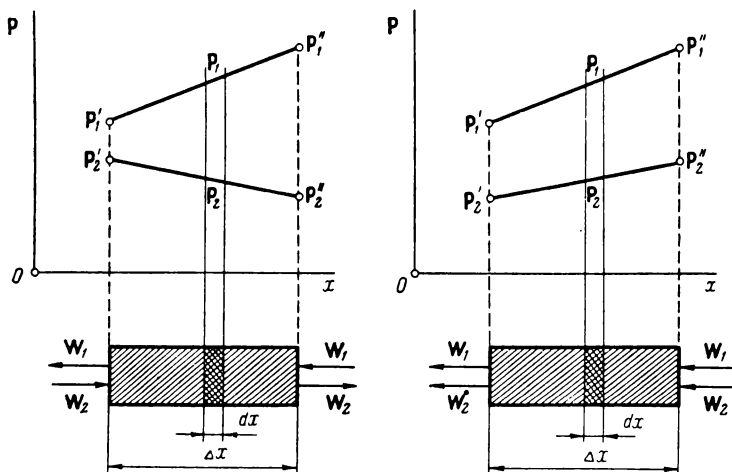


Рис. 36. Схема проводника с двумя потоками

Из выражений (515) видно, что при первой силе, не равной нулю ( $V_1 \neq 0$ ), наблюдается поток второго заряда ( $W_2 \neq 0$ ), даже если вторая сила обращается в нуль ( $V_2 = 0$ ). Количественная сторона этого эффекта (увлечения) определяется величиной перекрестного коэффициента  $B_{21}$ .

Аналогичным образом при  $V_2 \neq 0$  и  $V_1 = 0$  величина потока первого заряда  $W_1 \neq 0$ , причем  $W_1$  пропорционально перекрестному коэффициенту  $B_{12}$ .

В обоих случаях возникающие дополнительные потоки второго и первого зарядов могут быть условно сопоставлены с соответствующими (дополнительными) градиентами второго и первого потенциалов.

Таким образом, в условиях двух связанных внутренних и двух внешних степеней свободы каждый данный поток вызывает появление дополнительного второго потока, который алгебраически суммируется с основным вторым потоком в со-

ответствии с обычным правилом аддитивности (формула (515)). При этом второй поток может либо увеличиться, либо уменьшиться — все зависит от знака градиентов (или разностей) первого и второго потенциалов (рис. 36). Количественная сторона этого возрастания или уменьшения определяется перекрестными коэффициентами  $B_{12}$  и  $B_{21}$ , которые названы Эккартом коэффициентами увлечения [9]. Коэффициенты увлечения выражаются через основные коэффициенты  $A$ , характеризующие главные термодинамические свойства вещества, с помощью формул (106) и (111).

### § 23. ЭФФЕКТ ЦИРКУЛЯЦИИ ЗАРЯДА

#### 1. Два проводника с одним потоком

Предположим, что имеются два родственных проводника  $a$  и  $b$  (напомним, что родственные проводники изготовлены из разных материалов, но имеют одинаковые внутренние степени свободы), на концах которых поддерживается разность значений первого потенциала

$$\Delta P_1 = P_1'' - P_1', \quad (516)$$

где

$$P_1' = P_{1a}' = P_{1b}';$$

$$P_1'' = P_{1a}'' = P_{1b}''.$$

Если проводники не соприкасаются один с другим (рис. 37), то в каждом из них возникают все те эффекты, которые были описаны ранее. После замыкания проводников картина резко меняется. При этом может быть два случая. Первый случай тривиальный, он относится к условиям, когда проводники располагают всего одной степенью свободы (или многими несвязанными степенями свободы). В этих условиях замыкание проводников ничего нового в явление не вносит. Суммарный поток, проходящий через два замкнутых проводника:

$$W_1 = W_{1a} + W_{1b}.$$

Если проводники располагают несколькими (например, двумя) связанными внутренними степенями свободы, то распределение потенциалов в замкнутой цепи отвечает рис. 38. Чтобы лучше разобраться в этом вопросе, рассмотрим

рис. 39, где показаны последовательные стадии замыкания проводников.

На схеме рис. 39, а изображены проводники, мысленно разделенные на большое число изолированных участков. Вначале первый и второй потенциалы равномерно распределены

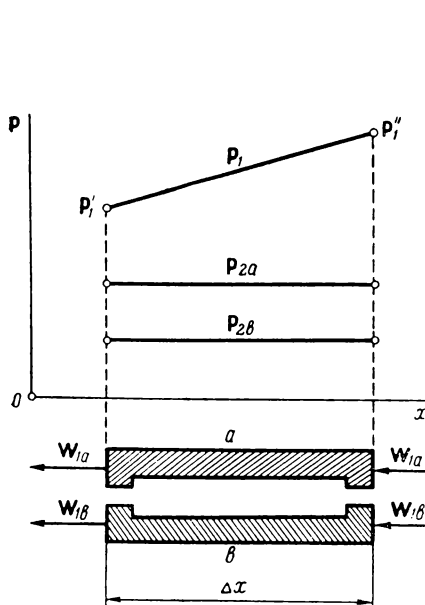


Рис. 37. Схема распределения потенциалов в разомкнутой паре проводников

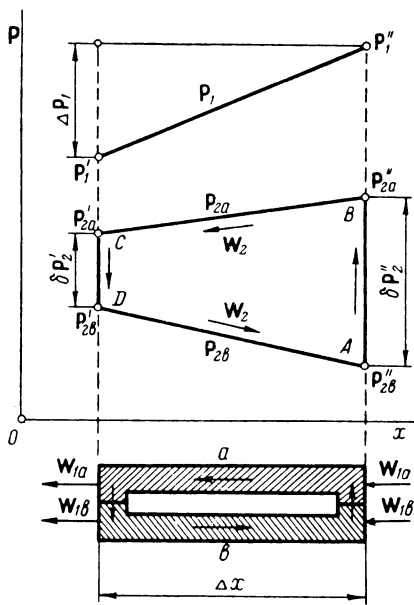


Рис. 38. Схема распределения потенциалов в замкнутой паре проводников

вдоль проводников. В общем случае величины  $P_{1a0} \neq P_{1b0}$  и  $P_{2a0} \neq P_{2b0}$ . Затем (рис. 39, б) первому потенциалу задается линейное распределение вдоль координаты  $x$ , одинаковое для обоих проводников. В соответствии с уравнением состояния второй потенциал приобретает неодинаковые значения вдоль проводников, причем скорости роста второго потенциала с координатой  $x$  различны в проводниках  $a$  и  $b$ . Именно при этом состоянии систем происходит замыкание проводников в цепь, изображенную на рис. 38.

К чему приводит такое замыкание?

Прежде всего отметим, что суммарный поток первого заряда, как и прежде, равен

$$W_1 = W_{1a} + W_{1b}.$$

Как и прежде, в проводниках  $a$  и  $b$  наблюдается эффект диссипации, обусловленный переносом первого заряда.

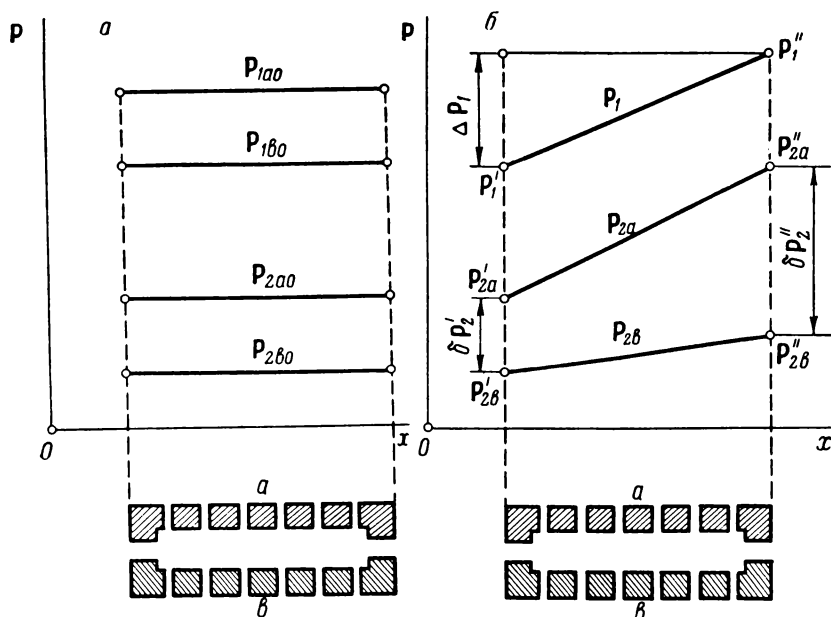


Рис. 39. Схема последовательных стадий замыкания пары проводников

## 2. Эффект циркуляции второго заряда

Однако самое важное, что отличает рассматриваемый случай от предыдущих, — это появление эффекта циркуляции (по замкнутой цепи) второго заряда. Эффект циркуляции вызван разницей в концентрационных эффектах в проводниках  $a$  и  $b$  (точнее, разницей в эффектах увлечения в этих проводниках). На рис. 38 направление циркуляции второго заряда показано стрелками.

Наличие эффекта циркуляции приводит к появлению линейного эффекта (второй заряд в ветвях  $a$  и  $b$  попеременно то отдает первый заряд, то аккумулирует его), а также эффекта диссипации, связанного с необратимым движением второго заряда по цепи. Кроме того, в спаях пары (в местах контакта проводников  $a$  и  $b$ ) возникает ряд контактных эффектов.



## § 24. КОНТАКТНЫЕ ЭФФЕКТЫ

### 1. Эффект контактной разности второго потенциала

Движущей силой процесса циркуляции второго заряда в паре являются разности (скачки) второго потенциала в спаях, а также линейный эффект (о роли линейного эффекта подробно говорится в следующем параграфе). Скачки второго потенциала определяются выражениями (рис. 38 и 39)

$$\left. \begin{aligned} \delta P'_2 &= P'_{2a} - P'_{2b}; \\ \delta P''_2 &= P''_{2a} - P''_{2b}. \end{aligned} \right\} \quad (517)$$

Эти скачки фиксируются уравнением состояния (рис. 39) и сохраняются после замыкания ветвей пары (рис. 38). Разность скачков второго потенциала

$$\delta P_{2\kappa} = \delta P''_2 - \delta P'_2 \quad (518)$$

есть контактная движущая сила в эффекте циркуляции второго заряда. Она вызывается действием первого потока, т. е. наличием разности  $\Delta P_1$  первого потенциала (формула (516)).

Образование скачков второго потенциала в спаях пары под действием  $\Delta P_1$  есть эффект контактной разности обобщенно-потенциала.

Заметим, что контактные разности потенциалов  $\delta P'_2$  и  $\delta P''_2$  пропадают при  $\Delta P_1 \rightarrow 0$ . Этим они отличаются от контактных разностей потенциалов, рассмотренных в § 18.

### 2. Эффект контактной теплоты

Циркуляция второго заряда в цепи пары сопровождается, как уже отмечалось, линейным эффектом и эффектом диссипации (вдоль проводников  $a$  и  $b$ ). Кроме того, наблюдается еще один важный эффект, связанный с преодолением вторым зарядом скачков второго потенциала в спаях. Он именуется эффектом контактной работы.

Контактная работа, совершаемая вторым зарядом в первом спае (со значением потенциала  $P'_1$ ),

$$dQ'_2 = \delta P'_2 dE_2 \, dj, \quad (519)$$

где  $dE_2$  — количество второго заряда, прошедшего через спай.

Для второго спая (со значением потенциала  $P_1''$ ) имеем

$$dQ_2'' = \delta P_2'' dE_2 \partial \mathcal{E}. \quad (520)$$

Здесь важно подчеркнуть, что в любой термодинамической паре (любого рода) второй заряд преодолевает в спаях скачки второго же потенциала (т. е. циркулирующий заряд сопряжен с потенциалом, скачки которого он преодолевает). Это означает, что в любой паре контактная работа должна проявляться только в форме теплоты, причем во втором спая количество тепла  $dQ_2''$  поглощается, а в первом спая количество тепла  $dQ_2'$  выделяется. Отсюда ясно, что эффект контактной работы можно назвать также эффектом контактной теплоты.

Разность количеств тепла

$$dQ_{2\kappa} = dQ_2'' - dQ_2' = (\delta P_2'' - \delta P_2') dE_2 = \delta P_{2\kappa} dE_2 \partial \mathcal{E} \quad (521)$$

есть та избыточная (полезная) термическая работа, которая преобразуется в работу циркуляции второго заряда и может быть полезно использована в цепи пары.

Усвоение и выделение контактной теплоты (контактной энтропии) происходит обратимо (не сопровождается эффектом диссипации). Некоторая часто незначительная необратимость вносится в контактный эффект процессом распространения контактной энтропии в спаях поперек проводника (§ 27).

В термодинамической паре каждая внутренняя степень свободы (из числа связанных) может играть роль первой или второй. В соответствии с этим изменяется конкретный физический смысл наблюдаемых эффектов.

## § 25. ТЕОРИЯ ОБОБЩЕННОЙ ПАРЫ

### 1. Полная движущая сила

Выполненный анализ показывает, что термодинамическая пара объединяет в себе все основные эффекты, рассмотренные ранее. Среди них исключительно интересен в теоретическом отношении и важен для практики эффект циркуляции заряда. С его помощью осуществляются взаимные преобразования различных форм движения материи (первый метод преобразований [1]). В связи с этим целесообразно более подробно изучить количественную сторону эффекта циркуляции заряда. Ниже это делается на основе схемы, принятой автором (рис. 38 и 39).

Предполагается, что полная движущая сила процесса циркуляции заряда определяется контактным и линейным эффектами, т. е.

$$\delta P_2 = \delta P_{2к} + \delta P_{2л}, \quad (522)$$

где  $\delta P_{2к}$  — контактная движущая сила пары;  $\delta P_{2л}$  — линейная движущая сила.

В частном случае, если линейная движущая сила обращается в нуль (например, при разрыве одного из проводников), полная движущая сила пары

$$\delta P_2 = \delta P_{2к}. \quad (523)$$

Контактная составляющая движущей силы находится с помощью выражения (518) или (521)

$$\delta P_{2к} = \delta P_2'' - \delta P_2',$$

где

$$\delta P_{2к} = \frac{dQ_{2к}}{dE_2};$$

$$\delta P_2' = \frac{dQ_2'}{dE_2};$$

$$\delta P_2'' = \frac{dQ_2''}{dE_2}.$$

Три последние формулы можно переписать, выразив их правые части через соответствующие потоки (четвертый и восьмой способы выбора потоков и сил, § 3), т. е.

$$\left. \begin{aligned} \delta P_{2к} &= \frac{I_{Q_{2к}}}{I_{2к}}; \\ \delta P_2' &= \frac{I_{Q_2'}}{I_{2к}}; \\ \delta P_2'' &= \frac{I_{Q_2''}}{I_{2к}}, \end{aligned} \right\} \quad (524)$$

где

$$I_{Q_{2к}} = \frac{dQ_{2к}}{dt};$$

$$I_{2к} = \frac{dE_2}{dt};$$

$$I_{Q_2'} = \frac{dQ_2'}{dt};$$

$$I_{Q_2''} = \frac{dQ_2''}{dt}$$

( $t$  — время, сек).

Контактную движущую силу пары можно также приближенно определить с помощью уравнений состояния типа (58) и (279). Выпишем эти уравнения для тел  $a$  и  $b$ :

$$\left. \begin{aligned} d\mathbf{P}_{1a} &= a_{11a}d\mathbf{e}_{1a} + a_{12a}d\mathbf{e}_{2a}; \\ d(\delta \mathbf{P}_{2a}) &= a_{21a}d\mathbf{e}_{1a} + a_{22a}d\mathbf{e}_{2a}; \\ d\mathbf{P}_{1b} &= a_{11b}d\mathbf{e}_{1b} + a_{12b}d\mathbf{e}_{2b}; \\ d(\delta \mathbf{P}_{2b}) &= a_{21b}d\mathbf{e}_{1b} + a_{22b}d\mathbf{e}_{2b}. \end{aligned} \right\} \quad (525)$$

Если пренебречь  $d\mathbf{e}_{2a}$  и  $d\mathbf{e}_{2b}$  по сравнению с  $d\mathbf{e}_{1a}$  и  $d\mathbf{e}_{1b}$  и исключить  $d\mathbf{e}_{1a}$  и  $d\mathbf{e}_{1b}$ , то получится

$$d(\delta \mathbf{P}_{2\kappa}) = \Phi_{21}d\mathbf{P}_1 \quad (526)$$

или

$$\Phi_{21} = \frac{\delta \mathbf{P}_{2\kappa}}{\Delta \mathbf{P}_1}, \quad (527)$$

где

$$\begin{aligned} d(\delta \mathbf{P}_{2\kappa}) &= d(\delta \mathbf{P}_{2b}) - d(\delta \mathbf{P}_{2a}); \\ d\mathbf{P}_1 &= d\mathbf{P}_{1a} = d\mathbf{P}_{1b}; \\ \Phi_{21} &= \frac{a_{21b}}{a_{11b}} - \frac{a_{21a}}{a_{11a}}. \end{aligned} \quad (528)$$

Контактная движущая сила пары пропорциональна вызывающей ее разности первого потенциала. Коэффициент пропорциональности определяется формулой (528).

Проинтегрировав выражение (526) при постоянном  $\Phi_{21}$  и приняв константу интегрирования равной нулю, а также учитывая пропорциональность величин  $\mathbf{P}_1$  и  $\mathbf{P}_2$  и линейность функций  $\mathbf{P}_1 = f_1(x)$  и  $\mathbf{P}_2 = f_2(x)$ , получим (рис. 38)

$$\frac{\delta \mathbf{P}_2'}{\mathbf{P}_1'} = \frac{\delta \mathbf{P}_2''}{\mathbf{P}_1''} = \frac{\Pi_{21}}{\mathbf{P}_1} = \frac{\delta \mathbf{P}_{2\kappa}}{\Delta \mathbf{P}_1} = \Phi_{21}, \quad (529)$$

или (в дифференциальной форме)

$$\frac{d(\delta \mathbf{P}_{2\kappa})}{d\mathbf{P}_1} = \frac{d\Pi_{21}}{d\mathbf{P}_1} = \frac{\Pi_{21}}{\mathbf{P}_1} = \Phi_{21}, \quad (530)$$

где  $\delta P_2'$  и  $\delta P_2''$  — скачки второго потенциала в спаях;  $\Pi_{21}$  — то же для любого из спаев, т. е.

$$\begin{aligned}\Pi_{21}' &\equiv \delta P_2'; \\ \Pi_{21}'' &\equiv \delta P_2''; \\ d\Pi_{21} &= d(\delta P_{2к});\end{aligned}$$

$P_1$  — значение первого потенциала в соответствующем спае.

Соотношение (530) устанавливает связь между контактной составляющей движущей силы  $\delta P_{2к}$ , разностью значений первого потенциала  $dP_1$  между спаями, скачком второго потенциала  $\Pi_{21}$  в спае и значением  $P_1$  первого потенциала в этом спае.

Линейная составляющая  $\delta P_{2л}$  движущей силы пары находится с помощью соотношений типа (512) — (514):

$$dQ_{21a} = P_{1a} dE_{12a} = \sigma_a dP_1 dE_2^2 \partial \mathcal{J},$$

или

$$dI_{Q_{21a}} = \sigma_a dP_1 I_2^2 \partial m$$

и

$$dQ_{21b} = P_{1b} dE_{12b} = \sigma_b dP_1 dE_2^2 \partial \mathcal{J},$$

или

$$dI_{Q_{21b}} = \sigma_b dP_1 I_2^2 \partial m.$$

Разность потенциалов  $dP_1$  и поток  $I_2$  второго заряда являются общими для проводников  $a$  и  $b$  пары. Индекс  $k$  при потоке  $I_2$  может быть опущен, т. е.

$$I_2 \equiv I_{2к}.$$

В общем случае работы  $dQ_{21a}$  (разряжения) и  $dQ_{21b}$  (заряжения) между собой не равны. Разность

$$\begin{aligned}dQ_{21л} &= dQ_{21b} - dQ_{21a} = \\ &= (\sigma_b - \sigma_a) dP_1 dE_2^2 \partial \mathcal{J},\end{aligned}\tag{531}$$

или

$$\begin{aligned}dI_{Q_{21л}} &= dI_{Q_{21b}} - dI_{Q_{21a}} = \\ &= (\sigma_b - \sigma_a) dP_1 I_2^2 \partial m\end{aligned}\tag{532}$$

соответствует избыточной работе, которую совершает окружающая среда над вторым зарядом. Работа  $dQ_{21л}$  может быть полезно использована в цепи пары. Наличие этой работы связано с неодинаковостью линейных эффектов в проводниках  $a$  и  $b$  (неодинаковостью состояний второго заряда при прохождении его через проводники  $a$  и  $b$ ).

Работы  $dQ_{21a}$ ,  $dQ_{21b}$  и  $dQ_{21л}$  (потоки  $dI_{Q21a}$ ,  $dI_{Q21b}$  и  $dI_{Q21л}$ ) можно выразить также через величину второго заряда  $dE_2$  (величину потока  $I_2$ ) и соответствующие дополнительные разности второго потенциала (движущие силы), обусловленные линейными работами. Имеем

$$\left. \begin{aligned} dQ_{21a} &= d(\delta P_{21a}) dE_2 \partial \mathcal{H}; \\ dQ_{21b} &= d(\delta P_{21b}) dE_2 \partial \mathcal{H}; \\ dQ_{21л} &= d(\delta P_{2л}) dE_2 \partial \mathcal{H}; \\ dI_{Q21a} &= d(\delta P_{21a}) I_2 \partial m; \\ dI_{Q21b} &= d(\delta P_{21b}) I_2 \partial m; \\ dI_{Q21л} &= d(\delta P_{2л}) I_2 \partial m, \end{aligned} \right\} \quad (533)$$

где  $\delta P_{21a}$  — линейная движущая сила в проводнике  $a$ ;  $\delta P_{21b}$  — линейная движущая сила в проводнике  $b$ ;  $\delta P_{2л}$  — линейная движущая сила пары:

$$\delta P_{2л} = \delta P_{21b} - \delta P_{21a}.$$

Из формул (531) — (533) получаем:

$$d(\delta P_{21a}) = \sigma_a dP_1 I_2;$$

$$d(\delta P_{21b}) = \sigma_b dP_1 I_2;$$

$$d(\delta P_{2л}) = (\sigma_b - \sigma_a) dP_1 I_2;$$

$$\frac{d(\delta P_{2л})}{dP_1} = (\sigma_b - \sigma_a) I_2 = (b_b - b_a) P_1 I_2$$

или (в конечных разностях)

$$\left. \begin{aligned} \delta P_{21a} &= \sigma_a \Delta P_1 I_2; \\ \delta P_{21b} &= \sigma_b \Delta P_1 I_2; \\ \delta P_{2л} &= (\sigma_b - \sigma_a) \Delta P_1 I_2; \\ \frac{\delta P_{2л}}{\Delta P_1} &= (\sigma_b - \sigma_a) I_2 = (b_b - b_a) P_1 I_2. \end{aligned} \right\} \quad (534)$$

Полная движущая сила циркуляции второго заряда в паре определяется формулой (522). С учетом выражений (529) и (534) получаем:

$$\delta P_2 = \Phi_{21} \Delta P_1 + (\sigma_b - \sigma_a) \Delta P_1 I_2 \quad (535)$$

или

$$\frac{\delta \mathbf{P}_2}{\Delta \mathbf{P}_1} = \Phi_{21} + (\sigma_b - \sigma_a) \mathbf{I}_2 = \Phi_{21} + (b_b - b_a) \mathbf{P}_1 \mathbf{I}_2.$$

В дифференциальной форме:

$$d(\delta \mathbf{P}_2) = \Phi_{21} d\mathbf{P}_1 + (\sigma_b - \sigma_a) d\mathbf{P}_1 \mathbf{I}_2$$

или

$$\frac{d(\delta \mathbf{P}_2)}{d\mathbf{P}_1} = \Phi_{21} + (\sigma_b - \sigma_a) \mathbf{I}_2 = \Phi_{21} + (b_b - b_a) \mathbf{P}_1 \mathbf{I}_2. \quad (536)$$

Пользуясь соотношением (530), формулу (536) можно также представить в виде

$$\frac{d(\delta \mathbf{P}_2)}{d\mathbf{P}_1} = \frac{d\Pi_{21}}{d\mathbf{P}_1} + (\sigma_b - \sigma_a) \mathbf{I}_2 \quad (537)$$

или

$$\frac{d(\delta \mathbf{P}_2)}{d\mathbf{P}_1} = \frac{\Pi_{21}}{\mathbf{P}_1} + (\sigma_b - \sigma_a) \mathbf{I}_2.$$

Соотношения (535) — (537) характеризуют связь между полной движущей силой пары, контактным и линейным эффектами.

Продифференцировав выражение (537) по  $\mathbf{P}_1$ , можно найти связь между полной движущей силой и линейным эффектом. Имеем

$$\frac{d^2(\delta \mathbf{P}_2)}{d\mathbf{P}_1^2} = \frac{d(\sigma_b - \sigma_a)}{d\mathbf{P}_1} \mathbf{I}_2. \quad (538)$$

Если предположить, что коэффициенты  $\sigma$  изменяются пропорционально потенциалу  $\mathbf{P}_1$ , т. е.

$$\frac{d(\sigma_b - \sigma_a)}{d\mathbf{P}_1} = \frac{\sigma_b - \sigma_a}{\mathbf{P}_1}, \quad (539)$$

то выражение (538) приобретает вид

$$\frac{d^2(\delta \mathbf{P}_2)}{d\mathbf{P}_1^2} = \frac{\sigma_b - \sigma_a}{\mathbf{P}_1} \mathbf{I}_2. \quad (540)$$

Предположение (539) соответствует действительности, так как, согласно уравнению состояния типа (66), потенциал

$$\mathbf{P}_1 = A_{21} \mathbf{E}_{12}$$

и, следовательно, величина  $\sigma_{21}$  в формуле (513) пропорциональна  $\mathbf{P}_1$ .

В соответствии с этим вместо коэффициентов  $\sigma$  можно пользоваться коэффициентами  $b$ , примем (§ 21)

$$\sigma_a = b_a \mathbf{P}_1;$$

$$\sigma_b = b_b \mathbf{P}_1.$$

Тогда линейную составляющую движущей силы можно представить в виде

$$\frac{d(\delta \mathbf{P}_{2n})}{d\mathbf{P}_1} = (b_b - b_a) \mathbf{P}_1 \mathbf{I}_2,$$

а соотношения (537) — (540) в виде:

$$\frac{d(\delta \mathbf{P}_2)}{d\mathbf{P}_1} = \frac{d\Pi_{21}}{d\mathbf{P}_1} + (b_b - b_a) \mathbf{P}_1 \mathbf{I}_2;$$

$$\frac{d^2(\delta \mathbf{P}_2)}{d\mathbf{P}_1^2} = (b_b - b_a) \mathbf{I}_2;$$

$$\frac{d(\sigma_b - \sigma_a)}{d\mathbf{P}_1} = b_b - b_a.$$

Соотношения (530), (536) и (540) позволяют определять движущую силу циркуляции второго заряда в паре в различных условиях ее работы. При отсутствии потока второго заряда ( $\mathbf{I}_2=0$ ), что отвечает, например, разомкнутой цепи пары, линейный эффект обращается в нуль и полная движущая сила пары становится равной ее контактной составляющей.

Связь между величинами потоков первого ( $\mathbf{I}_1$ ) и второго ( $\mathbf{I}_2$ ) зарядов находится из уравнений переноса (197). Для тел  $a$  и  $b$  имеем:

$$\mathbf{I}_{1a} = M_{11a} \mathbf{Y}_{1a} + M_{12a} \mathbf{Y}_{2a};$$

$$\mathbf{I}_{2a} = M_{21a} \mathbf{Y}_{1a} + M_{22a} \mathbf{Y}_{2a};$$

$$\mathbf{I}_{1b} = M_{11b} \mathbf{Y}_{1b} + M_{12b} \mathbf{Y}_{2b};$$

$$\mathbf{I}_{2b} = M_{21b} \mathbf{Y}_{1b} + M_{22b} \mathbf{Y}_{2b},$$

где силы  $\mathbf{Y}_{2a}$  и  $\mathbf{Y}_{2b}$  надо положить равными нулю;

$$\mathbf{Y}_{1a} = \mathbf{Y}_{1b} = - \frac{d\mathbf{P}_1}{dx}.$$

В рассматриваемых условиях поток первого заряда

$$\mathbf{I}_1 = \mathbf{I}_{1a} + \mathbf{I}_{1b} = - (M_{11a} + M_{11b}) \frac{d\mathbf{P}_1}{dx}$$



вызывает поток второго заряда

$$I_{2к} = I_{2b} - I_{2a} = (M_{21a} - M_{21b}) \frac{dP_1}{dx}.$$

Отношение этих потоков

$$\frac{I_1}{I_{2к}} = \frac{M_{11a} + M_{11b}}{M_{21b} - M_{21a}}. \quad (541)$$

Эта формула связывает причину со следствием, т. е. величину потока первого заряда (этот поток поддерживает разность потенциалов  $\Delta P_1$ ) с величиной потока циркулирующего (второго) заряда.

Дальнейшее обсуждение методов термодинамики необратимых процессов приводится в гл. VII.

## 2. Коэффициент полезного действия

Анализ эффекта циркуляции второго заряда позволяет установить величину коэффициента полезного действия термодинамической пары. С этой целью проследим за порцией  $dE_2$  второго (циркулирующего) заряда. В круговом процессе  $ABCD$  состояние второго заряда претерпевает ряд изменений, но все эти изменения пропадают при возвращении его в исходное положение, определяемое, например, точкой  $A$  (см. рис. 38). Очевидно, речь должна идти как об изменении внутренней энергии, так и о процессах заряжания (и разряжания) второго заряда другими зарядами (первым и энтропией).

Согласно закону сохранения энергии, изменение внутренней энергии порции второго заряда в круговом процессе  $ABCD$  равно нулю, причем

$$\begin{aligned} dU = dQ_2'' - dQ_2' + dQ_{21b} - dQ_{21a} - \\ - dQ_{a\pi} - dQ_{b\pi} = 0. \end{aligned} \quad (542)$$

Здесь работа, совершаемая окружающей средой над вторым зарядом, положительна; работа, совершаемая вторым зарядом над окружающей средой, отрицательна. Сюда, помимо рассмотренных работ, входят также работы диссипации в проводниках  $a$  и  $b$ :

$$\left. \begin{aligned} dQ_{a\pi} &= I_2 R_{2a} dE_2 = I_2^2 R_{2a} dt = (\Delta P_{2a} + \delta P_{21a}) dE_2 \quad \partial \mathcal{J}; \\ dQ_{b\pi} &= I_2 R_{2b} dE_2 = I_2^2 R_{2b} dt = (\Delta P_{2b} + \delta P_{21b}) dE_2 \quad \partial \mathcal{J}, \end{aligned} \right\} \quad (543)$$

где  $R_{2a}$  и  $R_{2b}$  — сопротивления проводников  $a$  и  $b$  по отношению ко второму заряду;  $\Delta P_{2a}$  и  $\Delta P_{2b}$  — падения второго потенциала в проводниках  $a$  и  $b$ ;

$$I_2 R_{2a} = \Delta P_{2a} + \delta P_{21a};$$

$$I_2 R_{2b} = \Delta P_{2b} + \delta P_{21b}.$$

Формулу (542) с учетом выражений (519), (520), (531) и (543) можно переписать в виде

$$\left. \begin{aligned} \delta P_2' - \delta P_2' + (\sigma_b - \sigma_a) \Delta P_1 dE_2 - \delta P_{2л} - \\ - \Delta P_{2a} - \Delta P_{2b} = 0 \\ \delta P_{2к} - \Delta P_{2a} - \Delta P_{2b} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (544)$$

или

Движущая сила пары расходуется на преодоление сопротивлений проводников  $a$  и  $b$ .

В дополнение к уравнению (542) закона сохранения энергии можно составить еще уравнения баланса энтропии и первого заряда. В первом случае принимается, что суммарное изменение энтропии порции второго заряда в круговом процессе  $ABCD$  равно нулю, во втором случае суммарное количество первого заряда, подведенного ко второму, также равно нулю (количество первого заряда, подведенного в проводнике  $b$ , равно количеству того же заряда, отведенного в проводнике  $b$ ).

Необходимо отметить, что при составлении уравнения баланса энтропии следует учитывать факт ее возникновения или уничтожения в связи с преобразованиями различных форм движения материи, происходящими в термодинамической паре. Например, если исходная разность потенциалов  $\Delta P_1$  имеет не термическую природу (представляет собой, например, разность электрических потенциалов), то при одинаковой температуре  $T$  спаев подвод контактной теплоты  $dQ_2''$  сопровождается возрастанием энтропии второго заряда на величину  $dQ_2''/T$ , а отвод контактной теплоты  $dQ_2'$  — уменьшением энтропии на величину  $dQ_2'/T$ . Разность

$$dS_{yn} = \frac{dQ_2''}{T} - \frac{dQ_2'}{T} = \frac{dQ_{2к}}{T} \quad \partial \mathcal{E} / \partial \mu$$

представляет собой количество энтропии, которая уничтожается в круговом процессе  $ABCD$ . При этом уравнение баланса энтропии приобретает вид

$$\frac{dQ_2''}{T} - \frac{dQ_2'}{T} - dS_{yn} = 0.$$

Если величина  $\Delta P_1$  представляет собой разность температур  $\Delta T$ , то количество энтропии, подведенной во втором спае, равно количеству энтропии, отведенной в первом спае. Однако количества энтропии, подведенной и отведенной в проводниках  $a$  и  $b$  (в линейном эффекте), в общем случае между собой не равны. Поэтому и при  $\Delta P_1 \equiv \Delta T$  происходит уничтожение или возникновение определенного количества энтропии. Отсюда следует, что гипотеза Томсона, на основе которой он составляет уравнение баланса энтропии (§ 27 и 45), не удовлетворяется ни в одном из случаев.

Приведенные рассуждения позволяют легко вычислить коэффициент полезного действия (к.п.д.) пары. В ней полезная работа второго заряда

$$dQ_{21} = dQ_{2k} + dQ_{21l} = (\delta P_{2k} + \delta P_{2l}) dE_2 = \delta P_2 dE_2 \quad \partial \mathcal{E},$$

затраченная работа

$$dQ_{\text{зат}} = dQ_2'' + dQ_{21b} = \delta P_2'' dE_2 + dP_{21b} dE_2 \quad \partial \mathcal{E}$$

и термодинамический к. п. д.

$$\eta_r = \frac{dQ_{21}}{dQ_{\text{зат}}} = \frac{\delta P_2}{\delta P_2'' + \delta P_{21b}}. \quad (545)$$

При написании этого выражения были использованы формулы (520)—(522) и (531). Как видим, термодинамический к.п.д. пары зависит только от разностей второго потенциала. Он определяет эффективность преобразования термической формы движения материи в форму движения, сопряженную со вторым зарядом.

Полный, или эффективный, к.п.д.  $\eta_s$  учитывает работу

$$dQ_1'' = P_1'' dE_1 \quad \partial \mathcal{E}$$

первого заряда на входе в пару. Величина

$$\eta_s = \frac{dQ_{21}}{dQ_1''} = \frac{\delta P_2 dE_2}{P_1'' dE_1} = \frac{\delta P_2}{P_1''} \frac{I_{2k}}{I_1}. \quad (546)$$

Отношение потоков определяется формулой (541).

Выражение (546) не содержит работ  $dQ_2''$  и  $dQ_{21b}$  на том основании, что в паре они заимствуются из основной работы  $dQ_1''$ .

### 3. Эффект возникновения фиктивной движущей силы

Для всего дальнейшего важное значение имеет термодинамическая пара, снабженная в местах контакта (спаях) емкостями (резервуарами) второго (циркулирующего) заряда.

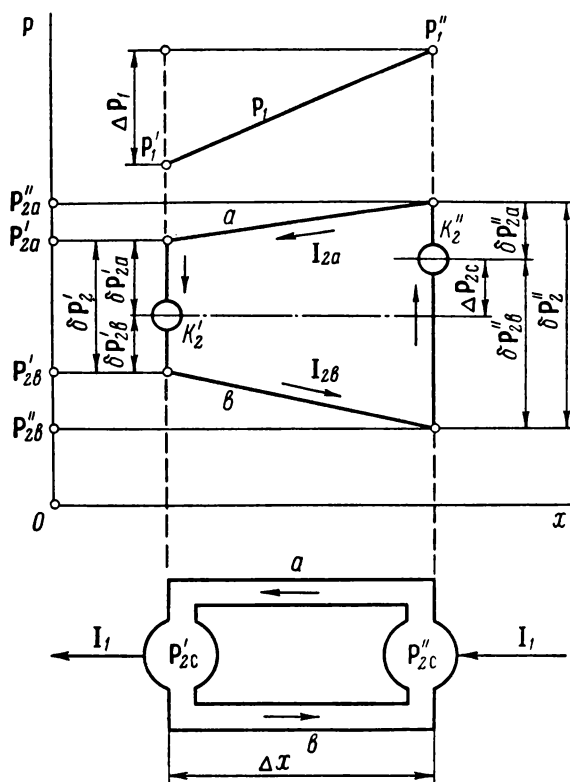


Рис. 40. Схема обобщенной термодинамической пары

Назовем такую пару обобщенной. Для нее справедливы все рассмотренные выше соотношения. Кроме того, в ней возникает новый эффект, суть которого заключается в следующем.

На рис. 40 изображена схема обобщенной термодинамической пары, между спаями (резервуарами второго заряда) которой создана разность значений первого потенциала:

$$\Delta P_1 = P''_1 - P'_1.$$

Под действием этой разности в ветвях пары устанавливается первый поток, вызывающий появление эффекта циркуляции второго заряда. Циркулирующий заряд накапливается в резервуаре с емкостью  $K_2''$  и убывает из резервуара с емкостью  $K_2'$ . В результате между резервуарами образуется разность второго обобщенного потенциала

$$\Delta P_{2c} = P_{2c}'' - P_{2c}'. \quad (547)$$

Величина  $\Delta P_{2c}$  может быть положительной и отрицательной. Она называется фиктивной движущей силой процесса, а соответствующий эффект — эффектом возникновения фиктивной движущей силы.

Полная движущая сила обобщенной пары определяется формулой (522)

$$\delta P_2 = \delta P_{2\kappa} + \delta P_{2\lambda},$$

преобразованной к виду (535). В формуле (522) движущая сила подразделяется на контактную и линейную. Ее можно также представить в виде суммы:

$$\delta P_2 = \delta P_{2a} + \delta P_{2b}, \quad (548)$$

где  $\delta P_{2a}$  — движущая сила верхнего участка пары:

$$\delta P_{2a} = -\delta P_{2a}' - \delta P_{21a} + \delta P_{2a}'';$$

$$\delta P_{2a}' = P_{2a}' - P_{2c}';$$

$$\delta P_{2a}'' = P_{2a}'' - P_{2c}'';$$

$\delta P_{2b}$  — движущая сила нижнего участка пары:

$$\delta P_{2b} = -\delta P_{2b}' + \delta P_{21b} + \delta P_{2b}'';$$

$$\delta P_{2b}' = P_{2c}' - P_{2b}';$$

$$\delta P_{2b}'' = P_{2c}'' - P_{2b}'';$$

$$\delta P_2' = \delta P_{2a}' + \delta P_{2b}';$$

$$\delta P_2'' = \delta P_{2a}'' + \delta P_{2b}'';$$

$$\delta P_{2\kappa} = \delta P_2'' - \delta P_2';$$

$$\delta P_{2\lambda} = \delta P_{21b} - \delta P_{21a}.$$

Из формулы (548) видно, что движущая сила  $\delta P_{2a}$  верхнего участка включает в себя скачки потенциала между

проводником  $a$  и резервуарами  $K_2'$  и  $K_2''$ , а также линейную движущую силу в проводнике  $a$ . Движущая сила  $\delta P_{2b}$  нижнего участка состоит из скачков потенциала между проводником  $b$  и резервуарами  $K_2'$  и  $K_2''$ , а также из линейной движущей силы в проводнике  $b$ .

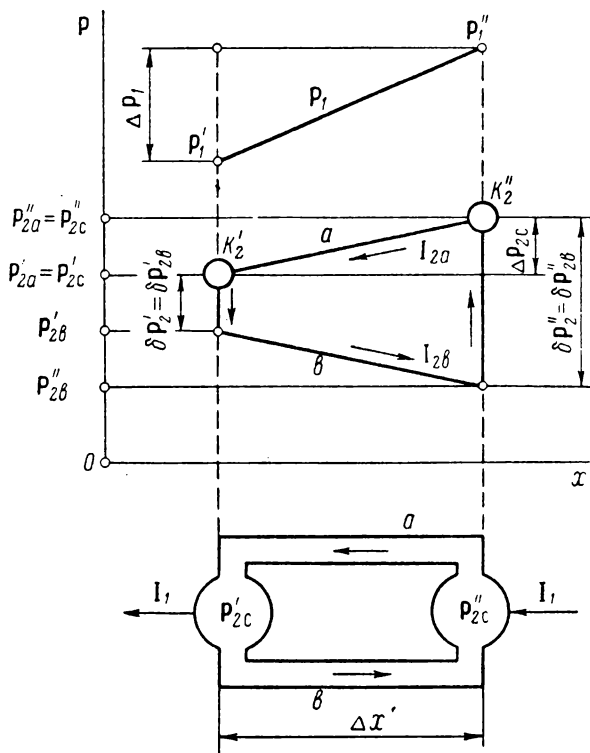


Рис. 41. Частный случай обобщенной термодинамической пары

В частном случае обобщенная термодинамическая пара может иметь скачки потенциала  $\delta P_{2a}'$  и  $\delta P_{2a}''$  (между проводником  $a$  и резервуарами  $K_2'$  и  $K_2''$ ), равные нулю (рис. 41). В этих условиях

$$\delta P_{2a} = -\delta P_{21a},$$

т. е. движущая сила верхнего участка пары равна линейной движущей силе проводника  $a$ . Этот частный тип обобщенной пары имеет важное значение для всего дальнейшего.

Заметим, что рассмотренная ранее обыкновенная термодинамическая пара (рис. 38) получается как частный случай из обобщенной пары (рис. 40 и 41) при условии

$$\delta P'_{2a} = \delta P''_{2a} = 0$$

и

$$K'_2 = K''_2 = 0.$$

#### 4. Количественный анализ эффекта

Применим законы термодинамики для количественного анализа эффекта возникновения фиктивной движущей силы процесса. Предположим, что в начальный момент (при  $t=0$ ) исходная разность первого потенциала равна нулю ( $\Delta P_1=0$ ). При этом движущая сила процесса циркуляции второго заряда и фиктивная разность второго потенциала также равны нулю ( $\delta P_2=0$  и  $\Delta P_{2c}=0$ ). Затем в некоторый момент создается постоянная разность  $\Delta P_1$  первого потенциала, не равная нулю. Под действием возникшей движущей силы  $\delta P_2$  пары начинается циркуляция второго заряда и образование фиктивной движущей силы  $\Delta P_{2c}$ .

Интенсивность циркуляции второго заряда со временем изменяется, стремясь к некоторому постоянному (стационарному) значению. Это, естественно, должно отразиться на величине линейной составляющей  $\delta P_{2n}$  движущей силы. Однако для простоты анализа будем приближенно считать, что движущая сила пары от времени (потока  $I_2$ ) не зависит.

Воспользуемся потоком  $I$  из восьмого, а проводимостью  $L$  из шестого варианта выбора потока и сил (§ 3). Согласно формулам (179) и (193), связь между потоком и силой определяется выражением

$$I = L \frac{\Delta P}{\Delta x} F = \frac{\Delta P}{R}, \quad (549)$$

где  $I$  — поток:

$$I = \frac{dE}{dt};$$

$L$  — проводимость проводника;  $\Delta P$  — разность потенциалов на концах проводника;  $F$  — площадь поперечного сечения проводника,  $m^2$ ;  $R$  — сопротивление проводника длиной  $\Delta x$  и сечением  $F$ :

$$R = \frac{1}{L} \frac{\Delta x}{F}. \quad (550)$$

В соответствии с формулами (549) и (550) потоки второго заряда в проводниках  $a$  и  $b$  могут быть определены из выражений

$$\text{и} \quad \left. \begin{aligned} I_{2a} &= \frac{\delta P_{2a} + \Delta P_{2c}}{R_{2a}} \\ I_{2b} &= \frac{\delta P_{2b} - \Delta P_{2c}}{R_{2b}} \end{aligned} \right\} \quad (551)$$

где  $R_{2a}$  и  $R_{2b}$  — сопротивления проводников  $a$  и  $b$  по отношению ко второму заряду:

$$\left. \begin{aligned} R_{2a} &= \frac{1}{L_{22a}} \frac{\Delta x_a}{F_a}, \\ R_{2b} &= \frac{1}{L_{22b}} \frac{\Delta x_b}{F_b} \end{aligned} \right\} \quad (552)$$

$L_{22a}$  и  $L_{22b}$  — проводимости проводников  $a$  и  $b$  по отношению ко второму заряду;  $\Delta x_a$  и  $\Delta x_b$  — длины проводников  $a$  и  $b$ ,  $m$ ;  $F_a$  и  $F_b$  — площади поперечного сечения проводников  $a$  и  $b$ ,  $m^2$ .

В начальный момент (создания разности потенциалов  $\Delta P_1$  или замыкания проводников) поток  $I_{2a} = 0$ . В последующие моменты поток  $I_{2a}$  возрастает. Разность потоков

$$\begin{aligned} \Delta I_2 = I_{2b} - I_{2a} &= \frac{R_{2a} \delta P_{2b} - R_{2b} \delta P_{2a}}{R_{2a} R_{2b}} - \\ &- \left( \frac{1}{R_{2a}} + \frac{1}{R_{2b}} \right) \Delta P_{2c} \end{aligned} \quad (553)$$

идет на зарядание емкости  $K_2''$  вторым зарядом, причем второй заряд заимствуется из емкости  $K_2'$ .

Изменение фиктивной движущей силы  $d(\Delta P_{2c})$  складывается из изменений потенциалов  $P_{2c}'$  и  $P_{2c}''$ :

$$d(\Delta P_{2c}) = dP_{2c}'' - dP_{2c}'.$$

Изменения этих величин выражаются через емкости  $K_2'$  и  $K_2''$  и количество перенесенного за время  $dt$  второго заряда  $dE_2$  следующим образом (формула (63)):

$$\begin{aligned} dE_2 &= -K_2' dP_{2c}' = \Delta I_2 dt; \\ dE_2 &= K_2'' dP_{2c}'' = \Delta I_2 dt. \end{aligned}$$



Три последних выражения дают

$$d(\Delta P_{2c}) = \left( \frac{1}{K_2'} + \frac{1}{K_2''} \right) \Delta I_2 dt. \quad (554)$$

Из формул (553) и (554) можно исключить  $\Delta I_2$  и найти связь между фиктивной движущей силой  $\Delta P_{2c}$  и временем  $t$ . После интегрирования соответствующего дифференциального уравнения с разделяющимися переменными получаем

$$\Delta P_{2c} = \frac{R_{2a} \delta P_{2b} - R_{2b} \delta P_{2a}}{R_{2a} + R_{2b}} \left[ 1 - e^{-\left( \frac{1}{R_{2a}} + \frac{1}{R_{2b}} \right) \left( \frac{1}{K_2'} + \frac{1}{K_2''} \right) t} \right]. \quad (555)$$

В начальный момент (при  $t = 0$ ) фиктивная движущая сила  $\Delta P_{2c}$  равна нулю. С ростом  $t$  величина  $\Delta P_{2c}$  увеличивается, достигая при  $t = \infty$  (стационарный режим) своего максимального значения:

$$\Delta P_{2c\infty} = \frac{\delta P_{2b} - n \delta P_{2a}}{1 + n}, \quad (556)$$

где  $n$  — отношение сопротивлений проводников  $b$  и  $a$ :

$$n = R_{2b}/R_{2a}. \quad (557)$$

Из формулы (555) видно, что с увеличением емкостей и сопротивлений стационарный режим наступает медленнее. После наступления стационарного режима пара ведет себя так, как если бы емкостей не было вовсе (формула (556)). При этом потоки второго заряда в проводниках  $a$  и  $b$  становятся одинаковыми:

$$\begin{aligned} I_{2a\infty} = I_{2b\infty} &= \frac{\delta P_{2a} + \Delta P_{2c\infty}}{R_{2a}} = \frac{\delta P_{2b} - \Delta P_{2c\infty}}{R_{2b}} = \\ &= \frac{\delta P_{2a} + \delta P_{2b}}{R_{2a} + R_{2b}} = \frac{\delta P_2}{R_{2a} + R_{2b}}. \end{aligned} \quad (558)$$

Из выражения (556) следует, что стационарное значение  $\Delta P_{2c\infty}$  зависит только от относительного сопротивления  $n$  проводников и значений частных движущих сил процесса. Это означает, что при прочих равных условиях в зависимости от величины  $n$  разность  $\Delta P_{2c\infty}$  может приобретать

различные положительные и отрицательные значения. Следовательно, разность  $\Delta P_{2c}$  не есть движущая сила процесса циркуляции второго заряда в паре, как иногда думают. Фактической движущей силой является разность  $\delta P_2$ , определяемая формулой (522) или (535).

В частном случае термодинамической пары, изображенной на рис. 41, все выведенные формулы сохраняют свою силу. Аналогичным образом они справедливы для пары, приведенной на рис. 38. Однако в последнем случае надо положить  $K'_2 = K''_2 = 0$ . При этом разность  $\Delta P_{2c\infty}$  устанавливается мгновенно.

При количественном анализе эффекта целесообразно воспользоваться также формулами типа (542) — (544), в которые входят перепады второго потенциала в проводниках  $a$  и  $b$  (рис. 38, 40 и 41):

$$\text{и} \quad \left. \begin{aligned} \Delta P_{2a} &= P''_{2a} - P'_{2a} \\ \Delta P_{2b} &= P'_{2b} - P''_{2b} \end{aligned} \right\} \quad (559)$$

Через эти перепады потоки  $I_{2a}$  и  $I_{2b}$  выражаются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} I_{2a} &= \frac{\Delta P_{2a} + \delta P_{21a}}{R_{2a}}; \\ I_{2b} &= \frac{\Delta P_{2b} + \delta P_{21b}}{R_{2b}}. \end{aligned} \right\} \quad (560)$$

Сопоставление формул (551) и (560) дает

$$\left. \begin{aligned} \Delta P_{2a} &= \delta P_{2a} + \Delta P_{2c} - \delta P_{21a}; \\ \Delta P_{2b} &= \delta P_{2b} - \Delta P_{2c} - \delta P_{21b}. \end{aligned} \right\} \quad (561)$$

В условиях стационарного режима

$$\begin{aligned} I_{2a\infty} = I_{2b\infty} &= \frac{\Delta P_{2a} + \delta P_{21a}}{R_{2a}} = \frac{\Delta P_{2b} + \delta P_{21b}}{R_{2b}} = \\ &= \frac{\Delta P_{2a} + \Delta P_{2b} + \delta P_{2л}}{R_{2a} + R_{2b}}. \end{aligned} \quad (562)$$

Из выражений (558) и (562) для стационарного режима имеем

$$\delta P_2 = \Delta P_{2a} + \Delta P_{2b} + \delta P_{2л}, \quad (563)$$

что совпадает с формулой (544).

В частном случае термодинамической пары, изображенной на рис. 41, можно принять, что

$$\Delta P_{2a} = \Delta P_{2c}, \quad (564)$$

следовательно, из формул (548) и (561) получается

$$\delta P_{2a} = \delta P_{21a}.$$

Движущая сила в проводнике  $a$  равна ее линейной составляющей.

Если пренебречь линейной движущей силой ( $\delta P_{2l} = 0$ ), то

$$\delta P_{2a} = \delta P_{21a} = 0$$

и

$$\delta P_2 = \delta P_{2к} = \delta P_{2b}.$$

Найденные приближенные зависимости позволяют определять различные количественные характеристики процесса циркуляции второго заряда в реальных термодинамических парах.

## § 26. КАПИЛЛЯР

### 1. Свойства вещества, заполняющего капилляр

Газ, жидкость или твердое тело, заполняющие капилляр (трубку с тонким отверстием), допустимо рассматривать как термодинамическую пару, т. е. совокупность двух родственных проводников  $a$  и  $b$ . Пристеночный (капиллярный) слой вещества (толщиной  $\xi_0$ ), испытывающий молекулярное взаимодействие с материалом капилляра, играет роль проводника  $b$ ; осевой слой вещества, не испытывающий такого взаимодействия, — роль проводника  $a$ . Спаями (местами контакта проводников  $a$  и  $b$ ) служат концы капилляра.

Если между спаями создать разность значений некоторого потенциала

$$\Delta P_1 = P'_1 - P_1$$

(термического, электрического, химического и т. д.), то в такой паре возникнут все рассмотренные эффекты. При этом в большинстве случаев вторым зарядом служит само вещество, заполняющее капилляр: в пристеночном слое оно фильтруется (или диффундирует) в одном направлении (вправо), а в осевом — в другом направлении (влево). Циркуляция ве-

щества происходит по схеме, изображенной на рис. 40 или 41. В дальнейшем для приближенных количественных оценок процесса используется схема рис. 41.

## 2. Фильтрационная пара

Предположим, что в капилляре происходит фильтрация заполняющего вещества (жидкости или газа) под действием разности значений первого потенциала  $\Delta P_1$ . В соответствии с изложенными (§ 1 и 4) соображениями в качестве второго потенциала может быть выбран либо химический потенциал  $\mu$ , либо давление  $p$  (в зависимости от того, что выбирается в качестве объекта переноса — заряда — масса или объем). Учитывая сравнительную легкость измерения давления, воспользуемся вторым методом отображения фильтрационных явлений (с помощью объема и давления) и найдем для них некоторые приближенные количественные зависимости (рис. 42).

Из формул (555) и (556) видно, что в фильтрационной паре всегда образуется фиктивная движущая сила (разность давлений  $\Delta p_c$ ), которая изменяется от нуля до некоторого максимального значения  $\Delta p_{c\infty}$ . Величины

$$\Delta p_c = \frac{\delta p_b - n \delta p_a}{1 + n} \left[ 1 - e^{-\left(\frac{1}{R_{Va}} + \frac{1}{R_{Vb}}\right) \left(\frac{1}{K'_V} + \frac{1}{K''_V}\right) t} \right] n/m^2, \quad (565)$$

$$\Delta p_{c\infty} = \frac{\delta p_b - n \delta p_a}{1 + n} n/m^2. \quad (566)$$

Если пренебречь линейной движущей силой, то эти формулы преобразуются к виду

$$\Delta p_c = \frac{\delta p_k}{1 + n} \left[ 1 - e^{-\left(\frac{1}{R_{Va}} + \frac{1}{R_{Vb}}\right) \left(\frac{1}{K'_V} + \frac{1}{K''_V}\right) t} \right] n/m^2 \quad (567)$$

и

$$\Delta p_{c\infty} = \frac{\delta p_k}{1 + n} n/m^2, \quad (568)$$

где  $\delta p_k$  — контактная фильтрационнодвижущая сила (ф. д. с.) пары,  $\text{н/м}^2$ :

$$\delta p_k = \delta p_b \text{ н/м}^2; \quad (569)$$

$$n = \frac{R_{Vb}}{R_{Va}}.$$

В формулах (565) — (569) все величины относятся к фильтрационной степени свободы жидкости или газа. Сопротивле-

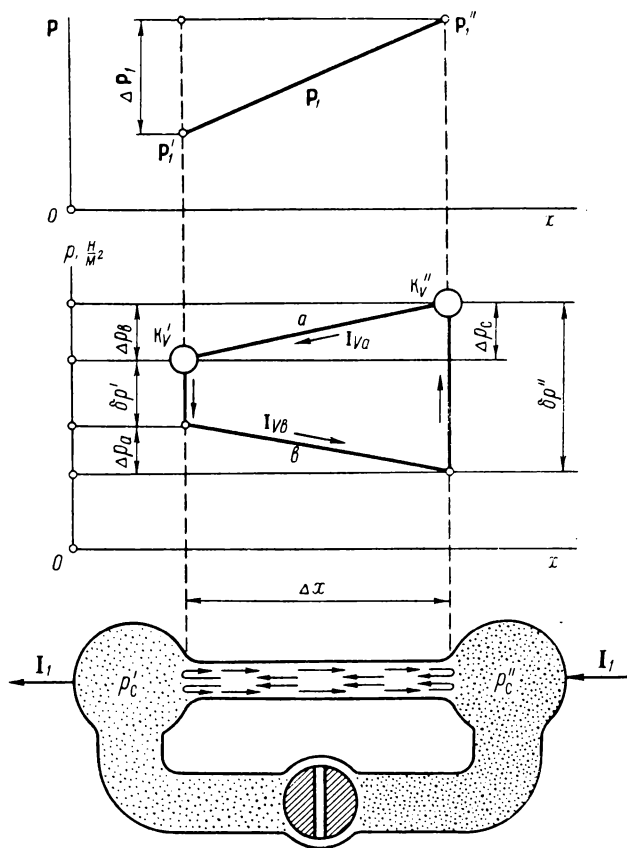


Рис. 42. Схема фильтрации вещества в паре

ния  $R_{Va}$  и  $R_{Vb}$  представляют собой гидродинамические сопротивления осевого и пристеночного слоев соответственно.

Скорость изменения фиктивной движущей силы со временем находится путем дифференцирования формулы (567):

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta p_c)}{dt} &= \frac{\delta p_\kappa}{R_{vb}} \left( \frac{1}{K'_v} + \frac{1}{K''_v} \right) \times \\ &\times e^{-\left( \frac{1}{R_{va}} + \frac{1}{R_{vb}} \right) \left( \frac{1}{K'_v} + \frac{1}{K''_v} \right) t} \text{ н/(м}^2 \cdot \text{сек)}. \end{aligned} \quad (570)$$

Для начального момента (при  $t = 0$ )

$$\frac{d(\Delta p_c)}{dt_0} = \frac{\delta p_\kappa}{R_{vb}} \left( \frac{1}{K'_v} + \frac{1}{K''_v} \right) \text{ н/(м}^2 \cdot \text{сек)}. \quad (571)$$

При  $t = \infty$  скорость

$$\frac{d(\Delta p_c)}{dt_\infty} = 0.$$

Некоторые другие соотношения можно найти исходя из того, что в момент  $t = 0$  поток  $I_{va0}$  (в осевом слое) и фиктивная движущая сила равны нулю. При этом из формулы (551) или (553) получаем

$$I_{vb0} = \frac{\delta p_\kappa}{R_{vb}} \text{ м}^3/\text{сек}. \quad (572)$$

Начальная разность потоков

$$\Delta I_{v0} = I_{vb0} - I_{va0} = I_{vb0} \text{ м}^3/\text{сек}. \quad (573)$$

Связь между начальным потоком  $I_{vb0}$  и скоростью изменения фиктивной движущей силы  $\frac{d(\Delta p_c)}{dt_0}$  находится с помощью формул (554) и (573):

$$\frac{d(\Delta p_c)}{dt_0} = \left( \frac{1}{K'_v} + \frac{1}{K''_v} \right) I_{vb0} \text{ н/(м}^2 \cdot \text{сек)}. \quad (574)$$

Величины  $\Delta p_c$ ,  $\frac{d(\Delta p_c)}{dt}$ ,  $I_{vb0}$  и другие легко измеряются в

опыте с фильтрационными парами. Поэтому найденные соотношения позволяют определить все остальные характеристики пары (движущую силу, сопротивление и размеры пристеночного слоя вещества, свойства этого слоя и т. д.).

Необходимо отметить, что под разностью  $\Delta P_1$  значений первого потенциала можно понимать любую разность потенциалов из числа связанных внутренних степеней свободы. Первоначально считалось, например, что газ является термомеханической системой (располагает только термической и механической связанными внутренними степенями свободы). Позднее было установлено, однако, что в газе связаны между собой термическая, механическая, химическая, диффузионная, фильтрационная, электрическая, магнитная, вибрационная и другие внутренние степени свободы [1, 15, 34]. Это означает, что любую из перечисленных внутренних степеней свободы можно считать первой (создать на концах капилляра разность значений соответствующего потенциала). При этом в паре возникнут многочисленные эффекты, сопряженные со всеми упомянутыми степенями свободы, и образуются соответствующие разности  $\Delta P_{2c}$  (фиктивные движущие силы). Например, под действием разности температур

$$\Delta T = T'' - T' \text{ } ^\circ\text{K}$$

возникает циркуляция всех остальных зарядов, таких, как объем (фильтрация газа с образованием фиктивной разности  $\Delta p_c$ ), электрический заряд (электрический ток с образованием разности электрических потенциалов  $\Delta \varphi_c$ ) и т. д. Аналогичные эффекты возникают под действием разности электрических потенциалов

$$\Delta \varphi = \varphi'' - \varphi' \text{ в,}$$

химических потенциалов

$$\Delta \mu = \mu'' - \mu' \text{ дж/кг}$$

и т. д.

Жидкости располагают термической, химической, диффузионной, фильтрационной, электрической, магнитной, вибрационной, поверхностной и другими связанными внутренними степенями свободы [1, 15, 34]. В капилляре они образуют соответствующие термодинамические пары.

### 3. Гидродинамические сопротивления проводников

Предположим, что движение жидкости и газа в капилляре подчиняется обычным законам вязкостного трения (§ 15). На этом основании можно найти приближенные формулы, необходимые для определения гидродинамических сопротивлений  $R_{Va}$  и  $R_{Vb}$  осевого и пристеночного слоев.

Из выражений (452) и (552) получаем (рис. 43)

$$\begin{aligned} R_{Va} &= \frac{1}{L_{Va}} \frac{\Delta x}{F_a} = 8\pi \frac{\Delta x}{F_a^2} \eta_a = \\ &= \frac{128}{\pi} \Delta x \frac{1}{(d - 2\xi)^4} \eta_a \text{ н·сек/м}^5, \end{aligned} \quad (575)$$

где  $F_a$  — площадь поперечного сечения проводника  $a$ ,  $\text{м}^2$ :

$$F_a = \frac{\pi (d - 2\xi)^2}{4} \text{ м}^2; \quad (576)$$

$\eta_a$  — динамическая вязкость осевого слоя  $a$  жидкости или газа,  $\text{н·сек/м}^2$ ;  $\xi$  — толщина пристеночного слоя  $b$ ,  $\text{м}$ .

Заметим, что толщина  $\xi$  пристеночного слоя вещества, движущегося вдоль стенки капилляра, больше толщины  $\xi_0$  капиллярного слоя (фактический проводник  $b$ ) в связи с тем, что движение слоя  $\xi_0$  сопровождается увлечением дополнительного количества вещества (толщиной  $\xi - \xi_0$ ) из-за наличия вязкостного трения.

Для проводника  $b$  (пристеночного слоя жидкости) картина несколько изменяется. Применительно к трубе некруглого сечения исходное выражение (452) приобретает вид

$$L_{Vb} = \frac{1}{\eta_b} \frac{d_r^2}{32} = \frac{1}{2} \frac{1}{\eta_b} \frac{F_b^2}{S_b^2} \text{ м}^4/(\text{н·сек}), \quad (577)$$

где  $\eta_b$  — динамическая вязкость слоя  $b$ ,  $\text{н·сек/м}^2$ ;  $d_r$  — так называемый гидравлический диаметр проводника  $b$ ,  $\text{м}$ :

$$d_r = \frac{4F_b}{S_b} \text{ м}, \quad (578)$$

где  $F_b$  — площадь поперечного сечения проводника  $b$ ,  $\text{м}^2$ :

$$F_b = \pi (d - \xi) \xi \text{ м}^2; \quad (579)$$

$S_b$  — смоченный периметр проводника  $b$ ,  $\text{м}$  [2].

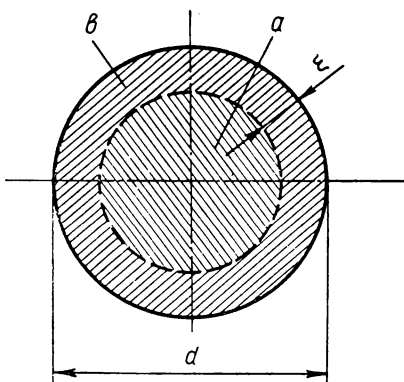


Рис. 43. Схема поперечного сечения вещества в капилляре



Сопоставление формул (552) и (577) дает

$$R_{vb} = \frac{1}{L_{vb}} \frac{\Delta x}{F_b} = 2\Delta x \frac{S_b^2}{F_b^3} \eta_b \text{ н.сек/м}^5. \quad (580)$$

Относительно выбора смоченного периметра  $S_b$  надо заметить следующее. Распространенная точка зрения состоит в том, что пристеночный слой  $b$  жидкости или газа ограничен двумя цилиндрическими поверхностями, обладающими нулевой скоростью: первая имеет диаметр  $d$ , вторая — диаметр  $d - 2\xi$ . Однако есть определенные основания предполагать (§28 и 30), что на диаметре  $d$  вязкостным трением между стенкой капилляра и проводником  $b$  можно пренебречь.

Согласно этим двум гипотезам, величина  $S_b$  определяется из выражений:

$$S'_b = 2\pi (d - \xi) \text{ м} \quad (581)$$

и

$$S''_b = \pi (d - 2\xi) \text{ м.} \quad (582)$$

Из формул (579) — (582) получаем:

$$R'_{vb} = \frac{8}{\pi} \Delta x \frac{1}{(d - \xi) \xi^3} \eta_b \text{ н.сек/м}^5 \quad (583)$$

и

$$R''_{vb} = \frac{2}{\pi} \Delta x \frac{(d - 2\xi)^2}{(d - \xi)^3 \xi^3} \eta_b \text{ н.сек/м}^5. \quad (584)$$

Штрихом сверху отмечены величины, найденные в предположении о наличии у проводника  $b$  двух поверхностей с нулевой скоростью, двумя штрихами сверху — величины, относящиеся к случаю с одной поверхностью нулевой скорости.

В формулах (575), (580), (583) и (584) длина проводников  $a$  и  $b$  практически одинакова, т. е.

$$\Delta x = \Delta x_a = \Delta x_b \text{ м.}$$

В соответствии с выражениями (575) — (584) отношение сопротивлений:

$$n' = \frac{R'_{vb}}{R_{va}} = \frac{1}{16} \frac{(d - 2\xi)^4}{(d - \xi) \xi^3} \frac{\eta_b}{\eta_a} \quad (585)$$

и

$$n'' = \frac{R''_{vb}}{R_{va}} = \frac{1}{64} \frac{(d - 2\xi)^6}{(d - \xi)^3 \xi^3} \frac{\eta_b}{\eta_a}. \quad (586)$$

Как видим, формула (575) для сопротивления проводника  $a$  содержит в знаменателе диаметр  $d$  капилляра в четвертой

степени, а формулы (583) и (584) для сопротивления проводника  $b$  — в первой степени. Отношение сопротивлений  $n$  пропорционально отношению коэффициентов динамической вязкости, а коэффициент пропорциональности есть функция диаметра  $d$  капилляра и толщины  $\xi$  пристеночного слоя. В целом этот коэффициент изменяется в соответствии с кубом диаметра  $d$  капилляра (формулы (585) и (586)).

Величина  $n$  не зависит от длины капилляра. Поэтому длина  $\Delta x$  не отражается на максимальном значении фиктивной движущей силы (формулы (566) и (568)), но заметно сказывается на скорости ее изменения со временем (формулы (565), (567), (570) и (571)).

В IV главе рассматривается большое число фильтрационных пар и дается анализ выведенных формул.

#### 4. Эффект разделения

Весьма замечательным эффектом, сопровождающим циркуляцию вещества в фильтрационной паре, является эффект разделения циркулирующего сложного вещества на отдельные компоненты. В результате разделения определенные компоненты скапливаются в резервуаре  $K'_V$ , другие — в резервуаре  $K''_V$ .

Причина эффекта разделения заключается в том, что различные компоненты вещества подчиняются неодинаковым уравнениям состояния (точнее, уравнения состояния для них имеют неодинаковые основные коэффициенты  $A$ ). Это приводит к возникновению различных парциальных значений фиктивной движущей силы  $\Delta p_c$ . В результате концентрация данного компонента оказывается неодинаковой в резервуарах  $K'_V$  и  $K''_V$ .

Для приближенной количественной оценки эффекта разделения в термодинамической паре можно воспользоваться гипотезой, согласно которой циркуляция каждого компонента рассматривается независимо от других. Изменение парциального значения  $\Delta p_c$  со временем для некоторого компонента определяется по формуле (565) или (567). В стационарных условиях величину  $\Delta p_{c\infty}$  вычисляют по формуле (566) или (568). Разность концентраций  $\Delta C$  рассматриваемого компонента в первом и втором резервуарах находится с помощью уравнения состояния. Отношение

$$k_p = \frac{\Delta C}{\Delta P_1} \quad (587)$$

представляет собой коэффициент разделения типа (509).

Например, в термофльтрационной газовой паре (циркуляция газа в капилляре происходит под действием разности температур  $\Delta T$ ) легкие газы накапливаются в горячем резервуаре, а тяжелые — в холодном. В частности, если циркулирующее вещество представляет собой смесь паров воды и воздуха, то пары воды скапливаются у горячего спая (молекулярная масса воды равна 18), а воздух — у холодного спая (молекулярная масса воздуха равна 29).

Эффект разделения в капилляре широко используется на практике для определения состава смеси веществ (хроматография) и т. д.

## ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАР

### § 27. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

#### 1. Теория Томсона

**Т**ермоэлектричество было открыто в 1821 г. Т. Зеебеком, который наблюдал эффект циркуляции электрического заряда в цепи, состоящей из двух разнородных металлов с неодинаковыми температурами  $T'$  и  $T''$  спаев, причем

$$\Delta T = T'' - T' \text{ град.}$$

Позднее (в 1834 г.) Пельтье обнаружил выделение и поглощение теплоты в спаях при прохождении через них электрического тока (эффект контактной работы или теплоты). Еще через 20 лет (в 1854 г.) Вильям Томсон (впоследствии лорд Кельвин) наблюдал явление выделения или поглощения теплоты проводником с током электрического заряда при наличии градиента температуры вдоль проводника (линейный термоэлектрический эффект). Томсон разработал первую теорию термоэлектрической пары (так называемой термопары).

Согласно теории Томсона [35], отношение потока  $I_{Q_k}$  теплоты Пельтье к вызывающему его потоку  $I_{\psi_k}$  электрического заряда есть коэффициент Пельтье:

$$\Pi = \frac{I_{Q_k}}{I_{\psi_k}} \text{ дж/к.} \quad (588)$$

Это выражение соответствует формуле (524) в теории обобщенной пары (§ 25).

Количество тепла, выделяемого или поглощаемого проводником с током при наличии разности температур  $dT$  (теплота Томсона):

$$dQ_{21} = \sigma dT d\psi \text{ дж}$$

или

$$dI_{Q_{21}} = \sigma dT I_{\psi_k} \text{ вт,} \quad (589)$$

где  $\sigma$  — коэффициент Томсона,  $\text{дж}/(\text{к} \cdot \text{град})$ .

Эти формулы отличаются от прежних общих выражений (512) и (514).

Коэффициент Пельтье считается положительным (теплота подводится к спаю), если ток  $I_{\Psi_k}$ , пропускаемый через спай, имеет то же направление, что и термоэлектрический ток пары. Коэффициент Томсона положителен, если электрический ток течет в направлении возрастающей температуры.

Предполагается, что процесс циркуляции электрического заряда в замкнутой цепи пары поддерживается теплотами Пельтье и Томсона (контактным и линейным эффектами). На этой основе, согласно закону сохранения энергии, получается первое соотношение Томсона

$$\frac{d(\delta\varphi)}{dT} = \frac{d\Pi}{dT} + \sigma_b - \sigma_a \text{ в/град}, \quad (590)$$

где  $\delta\varphi$  — полная электродвижущая сила (э. д. с.) термоэлектрической пары, в.

Это выражение связывает полную э.д.с. пары с контактными и линейными эффектами. Оно отличается от общей формулы (537).

Отношение  $\frac{d(\delta\varphi)}{dT}$  именуется коэффициентом термоэлектродвижущей силы или коэффициентом Зеебека.

Второе соотношение Томсона находится исходя из уравнения баланса энтропии (термического заряда), которое составляется для электронного газа. Это соотношение имеет вид

$$\frac{d(\delta\varphi)}{dT} = \frac{\Pi}{T} \text{ в/град}. \quad (591)$$

Оно не соответствует общей формуле (530).

Отношение  $\frac{\Pi}{T}$  иногда называется термоэлектрической силой пары.

Результат, аналогичный второму соотношению Томсона, может быть получен методом Онзагера (термодинамики необратимых процессов) [6]. Этот вопрос более подробно рассматривается в § 45.

Из первого (590) и второго (591) соотношений Томсона получается следующее выражение, устанавливающее связь между полной э.д.с. и линейным эффектом:

$$\frac{d^2(\delta\varphi)}{dT^2} = \frac{\sigma_b - \sigma_a}{T} \text{ в/град}^2.$$

Это выражение также не совпадает с общей формулой (540).

Величины, входящие в выражения (590) и (591), могут быть непосредственно найдены из опыта, и таким образом может быть проверена правильность теории Томсона. Соответствующие экспериментальные данные приводятся в работах [35, 36], анализ теории Томсона — в § 45.

Необходимо обратить внимание на следующее интересное обстоятельство. В экспериментах с термопарами установлено, что подвод и отвод теплот Томсона и Пельтье происходит обратимо, т. е. без выделения теплоты диссипации. Из предыдущего ясна причина такого результата. При подводе энтропии к носителю электрического заряда термическому заряду приходится преодолевать незначительные расстояния, равные радиусу электрода термопары, причем оба электрода, как правило, обладают высокой теплопроводностью. Вследствие этого теплота диссипации, связанная с радиальным распространением теплот Томсона и Пельтье, оказывается пренебрежимо малой по сравнению с самими этими теплотами. Что касается процесса усвоения и выделения носителем электрического заряда теплот Томсона и Пельтье, то этот процесс вообще является обратимым (не сопровождается выделением теплоты диссипации) [1]. Именно поэтому допустимо считать, что теплоты Томсона и Пельтье выделяются и поглощаются практически обратимо.

## 2. Новая теория

Общая теория термодинамической пары, развитая в § 25, справедлива для любых двух связанных внутренних степеней свободы системы, в том числе для термической и электрической. Поэтому с ее помощью могут быть найдены частные соотношения между полной, контактной и линейной э.д.с. термоэлектрической пары, а также установлены все остальные характеристики ее работы (в том числе рассчитан процесс циркуляции электрического заряда).

Из общих соотношений (512), (514), (524), (530), (534), (536) — (540) применительно к термопаре получаем

$$\left. \begin{aligned} \Pi &= \frac{I_{Q_K}}{I_{\Psi_K}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \kappa}; \\ dQ_{21} &= \sigma dT d\Psi^2 = b T dT d\Psi^2 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \kappa}; \\ dI_{Q_{21}} &= \sigma dT I_{\Psi_K}^2 = b T dT I_{\Psi_K}^2 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \kappa}; \end{aligned} \right\} \quad (592)$$

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{d(\delta\varphi_{\kappa})}{dT} &= \frac{d\Pi}{dT} = \frac{\Pi}{T} = \Phi \text{ в/град}; \\
 d(\delta\varphi_{\lambda}) &= (\sigma_b - \sigma_a) dT I_{\Psi\kappa} \text{ в}; \\
 \frac{d(\delta\varphi)}{dT} &= \Phi + (\sigma_b - \sigma_a) I_{\Psi\kappa} = \Phi + (b_b - b_a) T I_{\Psi\kappa} \text{ в/град}; \\
 \frac{d(\delta\varphi)}{dT} &= \frac{d\Pi}{dT} + (\sigma_b - \sigma_a) I_{\Psi\kappa} \text{ в/град}; \\
 \frac{d^2(\delta\varphi)}{dT^2} &= \frac{d(\sigma_b - \sigma_a)}{dT} I_{\Psi\kappa} = (b_b - b_a) I_{\Psi\kappa} \text{ в/град}^2; \\
 \frac{d(\sigma_b - \sigma_a)}{dT} &= \frac{\sigma_b - \sigma_a}{T} = b_b - b_a \text{ в/град}^2; \\
 \frac{d^2(\delta\varphi)}{dT^2} &= \frac{\sigma_b - \sigma_a}{T} I_{\Psi\kappa} = (b_b - b_a) I_{\Psi\kappa} \text{ в/град}^2,
 \end{aligned} \right\} \quad (592)$$

где

$$\sigma_a = b_a T \text{ ом/град};$$

$$\sigma_b = b_b T \text{ ом/град}.$$

Заметим, что коэффициент  $\sigma$  в этих соотношениях отличен от коэффициента Томсона ( $\sigma_T$ ) в формулах (589) и (590). Эти два коэффициента связаны между собой выражением

$$\sigma_T = \sigma I_{\Psi\kappa} = b T I_{\Psi\kappa} \text{ в/град}.$$

Сопоставление соотношений (588)—(591) с формулами (592) показывает, что между ними имеется существенная разница. Причина возникновения этой разницы разбирается в § 45. Опытные данные, приводимые в работах [35, 36] и других, хорошо подтверждают теорию автора, выраженную формулами (592), и не подтверждают теорию Томсона. Некоторые результаты экспериментов, имеющие принципиальное значение для выяснения ошибок теории Томсона, содержатся в § 45.

### 3. Обобщенная термоэлектрическая пара

Обычная термоэлектрическая пара состоит из двух проводников  $a$  и  $b$  (рис. 44), электроемкость спаев которых ( $K'_\Psi$  и  $K''_\Psi$ ) практически равна нулю. Поэтому в такой паре стационарный режим наступает мгновенно.

Если спаи термоэлектрической пары снабжены емкостями  $K'_\Psi$  и  $K''_\Psi$  (рис. 45), то она превращается в обобщенную пару, схема которой изображена на рис. 40. Для обобщенной пары справедливы все соотношения, выведенные в § 25. В частности, фиктивная движущая сила

$$\Delta\varphi_c = \varphi''_c - \varphi'_c$$

такой пары определяется по формуле (555). Согласно этой формуле, стационарный режим наступает не сразу — все за-

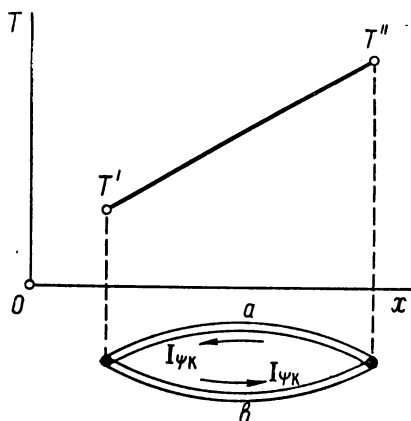


Рис. 44. Схематическое изображение термоэлектрической пары

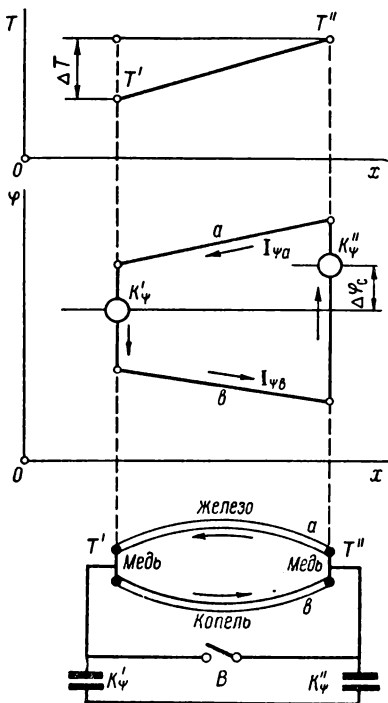


Рис. 45. Схема обобщенной термоэлектрической пары

висит от электрических емкостей спаев и сопротивлений проводников  $a$  и  $b$ .

Термоэлектрическая пара, изображенная на рис. 45, в точности соответствует обобщенной паре, рассмотренной в § 25. Поэтому целесообразно особенности работы обобщенной пары рассмотреть на примере термоэлектрической пары, учитывая, что в опытах с нею можно легко измерить все необходимые величины.

Опыт начинается в момент размыкания выключателя  $B$  (рис. 45), с помощью которого начальная разность  $\Delta\varphi_c$  делается равной нулю. Затем происходит переток электрического заряда из одного конденсатора (емкости) в другой, в результате чего величина  $\Delta\varphi_c$  возрастает. В опыте разность  $\Delta\varphi_c$  из-



меряется с помощью гальванометра, подключенного к зажимам выключателя *B*. Сила тока измеряется с помощью двух гальванометров, включенных в цепь проводников *a* и *b*. В этой же цепи имеются магазины сопротивлений, позволяю-

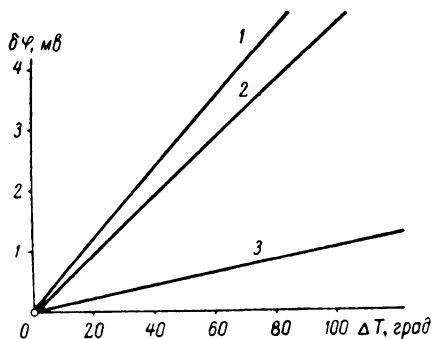


Рис. 46. Зависимость э.д.с. термопар от разности температур:

1 — копель—железо; 2 — копель—медь; 3 — медь — железо

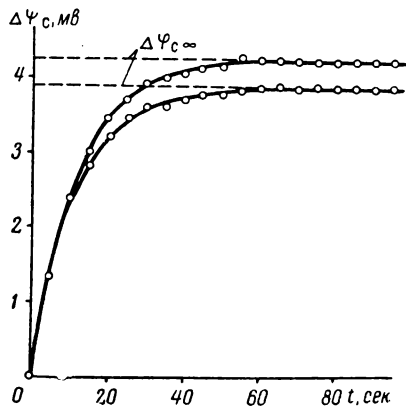


Рис. 47. Зависимость фиктивной э.д.с. термопары от времени

щие изменять сопротивления проводников. Спайи термопары находятся в термостатах с температурами  $T'$  и  $T''$ . Термопара копель-железная, промежуточная среда в спаях медная. На рис. 46 приведены табличные (контактные) э.д.с. для верхней ( $\delta\varphi_a$ , медь — железо) и нижней ( $\delta\varphi_b$ , копель — медь) ветвей пары в функции разности температур  $\Delta T$ , причем полная э.д.с. пары (формула (548))

$$\delta\varphi \cong \delta\varphi_k = \delta\varphi_a + \delta\varphi_b \text{ в.}$$

На рис. 47 и 48 представлены результаты экспериментов с описанной термопарой. Опытные данные отмечены точками, расчетные изображены сплошными линиями. Верхняя кривая на рис. 47 получена при  $\Delta T = 96 \text{ град}$ ;  $R_{\psi a} = 1 \text{ Мом}$ ;  $R_{\psi b} = 0,1 \text{ Мом}$ ;  $K'_{\psi} = 200 \text{ мкф}$ ;  $K''_{\psi} = 400 \text{ мкф}$ ; нижняя — при  $R_{\psi a} = 0,5 \text{ Мом}$ , остальные данные те же. Как видим, изменение величины фиктивной движущей силы  $\Delta\psi_c$  со временем точно следует экспоненте (555). Уменьшение сопротивления железного проводника (*a*) вдвое несколько снизило величину  $\Delta\psi_{c\infty}$ ; при этом коэффициент

$$n = R_{\psi b} / R_{\psi a}$$

увеличился от 0,1 до 0,2. Незначительность изменения разности  $\Delta\varphi_{c\infty}$  объясняется тем, что, согласно формуле (556), при малых  $n$  эта величина вообще слабо влияет на  $\Delta\varphi_{c\infty}$ , особенно если верхняя ветвь пары обладает малой э. д. с.  $\delta\varphi_a$ , как это имеет место в рассматриваемом случае.

Дальнейшее уменьшение сопротивления  $R_{\psi a}$  (увеличение отношения  $n$ ) сопровождается снижением разности  $\Delta\varphi_{c\infty}$  до нуля и даже возникновением отрицательных значений фиктивной движущей силы. Соответствующие опытные и расчетные данные представлены на рис. 48, где прямая 1 найдена при  $R_{\psi a} = 100$  ом и  $R_{\psi b} = 10$  ом ( $n = 0,1$ ), прямая 2 — при  $R_{\psi a} = R_{\psi b} = 10$  ом и  $R_{\psi a} = R_{\psi b} = 100$  ом ( $n = 1$ ), прямая 3 — при  $R_{\psi a} = 10$  ом и  $R_{\psi b} = 100$  ом ( $n = 10$ ), прямая 4 — при  $R_{\psi a} = 10$  ом и  $R_{\psi b} = 1000$  ом ( $n = 100$ ). Такие прямые получаются при любых значениях емкостей  $K'_\psi$  и  $K''_\psi$  (формула (556)).

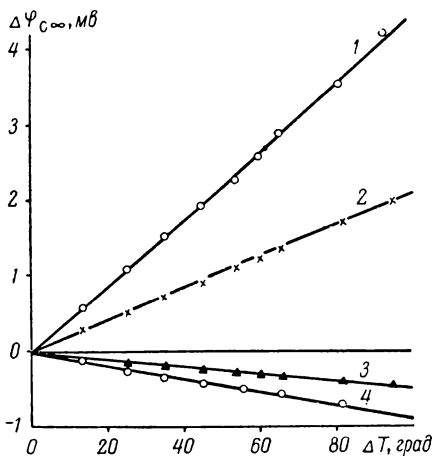


Рис. 48. Зависимость фиктивной э. д. с. от разности температур

Фиктивная движущая сила вовсе не возникает, если отношение сопротивлений в обобщенной термодинамической паре (формула (556))

$$n = \frac{\delta P_{2b}}{\delta P_{2a}}. \quad (593)$$

Для термоэлектрической пары  $\Delta\varphi_c = 0$  при

$$n = \frac{\delta\varphi_b}{\delta\varphi_a}. \quad (594)$$

Полученные результаты элементарны по существу, но они позволяют легко понять физический смысл того, что происходит в обобщенной паре в более сложных условиях. В частности, данные, приведенные на рис. 47 и 48, наглядно подтверждают ту важную мысль, что величина  $\Delta\varphi_c$  не есть движущая сила процесса циркуляции заряда в паре. Скорость возраста-

ния величины  $\Delta\varphi_c$  со временем есть функция емкостей спаев и сопротивлений проводников, причем в зависимости от относительного сопротивления  $n$  ветвей пары разность  $\Delta\varphi_c$  может приобретать различные положительные и отрицательные значения. При  $n \rightarrow 0$  фиктивная движущая сила (формула (556))

$$\Delta P_{2c\infty} = \delta P_{2b} \quad (595)$$

или (для термоэлектрической пары)

$$\Delta\varphi_{c\infty} = \delta\varphi_b \text{ в}; \quad (596)$$

при  $n \rightarrow \infty$

$$\Delta P_{2c\infty} = -\delta P_{2a} \quad (597)$$

и

$$\Delta\varphi_{c\infty} = -\delta\varphi_a \text{ в}. \quad (598)$$

Фиктивная движущая сила равна нулю, если соблюдается условие (593) или (594).

Изменение сопротивлений проводников  $a$  и  $b$  (например, изменение их длины) при постоянном  $n$  не сопровождается изменением величины  $\Delta\varphi_{c\infty}$  (прямая 2 на рис. 48 получена при разных  $R_{\psi a}$  и  $R_{\psi b}$ ). При этом изменяется лишь время достижения  $\Delta\varphi_{c\infty}$ .

Отмеченные особенности обобщенной пары имеют важное значение для дальнейшего. О них уже говорилось в § 26.

## § 28. ТЕРМОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### 1. Описание термофильтрационной пары

Известно большое количество частных форм термофильтрационных явлений, открытых и исследованных применительно к конкретным термофильтрационным системам. Для объяснения этих явлений в каждом отдельном случае привлекался различный теоретический аппарат из области макро- и микрофизики. Термодинамика необратимых процессов позволяет обобщить наблюдаемые случаи и дать им единое феноменологическое толкование.

К числу термофильтрационных явлений относится прохождение жидкости или газа через малое отверстие или по-

ристую перегородку, которую иногда называют полупроницаемой или термомеханическим барьером, под действием разности температур [9]. Соответствующее явление именуют также термоосмосом [37, 38].

Так называемый фонтанный эффект в гелии II [39—41] представляет собой не что иное, как обычную термическую фильтрацию.

Термическая эффузия, именуемая также кнудсеновским течением, происходит в капилляре, диаметр которого меньше средней длины свободного пробега молекул газа. Термическая эффузия есть типичное термофильтрационное явление, обладающее некоторыми специфическими особенностями.

Рассмотрим с единых позиций термодинамики необратимых процессов механизм термофильтрационных явлений.

Простейшей термофильтрационной парой является капилляр, на концах которого создана разность температур (рис. 42 и 49).

В пристеночном слое толщиной  $\xi$  жидкость или газ движется вправо, в осевом слое — влево (рис. 49). При достаточно малом диаметре капилляра ( $d \leq 2\xi_0$ ) обратный ток вещества (в осевом слое) отсутствует (рис. 49, внизу).

Более сложной термофильтрационной системой является капиллярнопористое тело, в котором множество капилляров неправильной формы соединены между собой последовательно и параллельно. Однако для капиллярнопористого тела характерны те же законы термофильтрации, что и для отдельного капилляра. Свойства капиллярнопористого тела детально рассматриваются в гл. V.

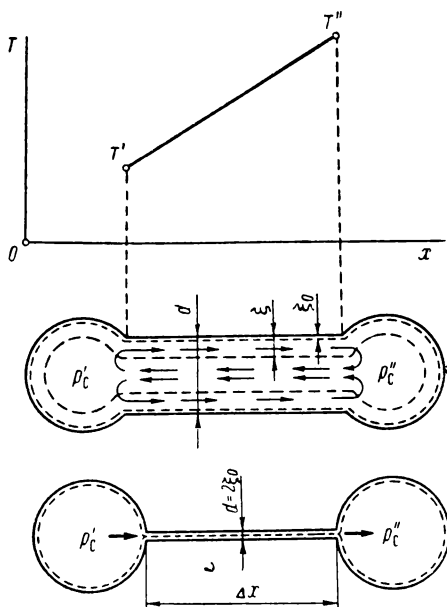


Рис. 49. Схема фильтрации жидкости или газа в закрытых капиллярах различного диаметра (пристеночный и капиллярный слои показаны пунктиром)

## 2. Термическая фильтрация жидкости

Термическую фильтрацию жидкости можно наблюдать с помощью капилляра, соединенного с двумя одинаковыми горизонтальными трубками достаточно малого диаметра

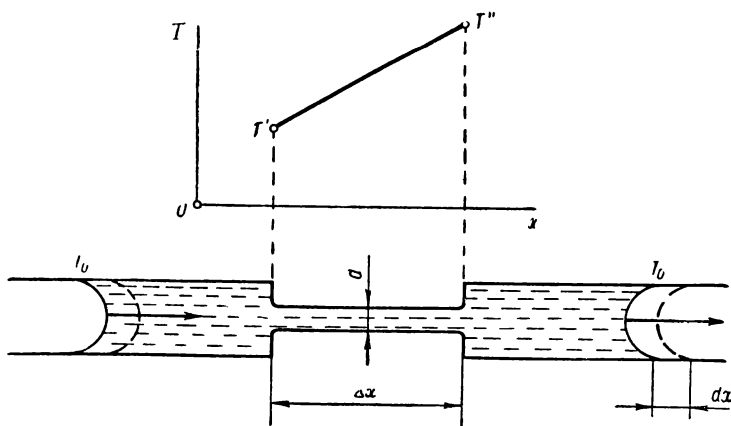


Рис. 50. Схема устройства для наблюдения термической фильтрации жидкости

(рис. 50). На концах капилляра поддерживается разность температур

$$\Delta T = T'' - T' \text{ град},$$

под действием которой жидкость стремится создать разность давлений (фиктивную движущую силу)

$$\Delta p_c = p'_c - p''_c \text{ н/м}^2.$$

В результате за время  $dt$  в трубках наблюдается перемещение на расстояние  $dx$  вертикально расположенных менисков (концы трубок поддерживаются при строго одинаковой температуре  $T_0$ ). По скорости  $w = \frac{dx}{dt}$  и вязкости жидкости могут быть определены величины, характеризующие процесс термофильтрации.

Весьма замечательны по наглядности и тщательности выполнения опыты Капицы [40], который наблюдал движение в капилляре жидкого гелия при температурах, близких к абсолютному нулю. На рис. 51 изображена схема эксперимен-

тальной установки со стеклянным капилляром 1 длиной  $\Delta x = 4$  см и внутренним диаметром  $d = 0,6$  мм. Капилляр укреплен на конце полого сосуда (бульбочки) 2, снабженного электрическим нагревателем и термометром сопротивления. Бульбочка и капилляр помещены в сосуд Дюара 3, заполненный жидким гелием 4. Рядом с капилляром (на расстоянии около 1 мм) и располагается крылышко 9 диаметром 2 мм, изготовленное из серебряной фольги толщиной 0,02 мм. Крылышко находится на плече 8, прикрепленном к стеклянному стержню 7, который висит на кварцевой нити 5. По отклонению луча, отраженного от зеркала 6, можно судить о силе, которая действует со стороны капилляра на крылышко.

В опытах повышается температура бульбочки 2 путем пропускания тока через нагреватель (это создает нужный тепловой поток  $I_Q$ ). В результате на концах капилляра образуется разность температур

$$\Delta T = T'' - T' \text{ град.}$$

Температура  $T''$  соответствует концу капилляра, расположенному со стороны нагревателя. Она близка к температуре самого нагревателя. Температура  $T'$  соответствует концу капилляра, находящемуся в жидком гелии, причем температура гелия практически равна  $T'$ .

Под действием разности  $\Delta T$  жидкий гелий из сосуда Дюара по пристеночному слою поступает в бульбочку, а из нее по осевому слою вытекает назад в сосуд. Интенсивность циркуляции гелия настолько велика, что наблюдается заметное отклонение крылышка.

На рис. 52 для рассматриваемых условий приведена зависимость давления  $p$ , оказываемого осевой струей на крылышко, от величины теплового потока

$$J_Q = \frac{I_Q}{F} \text{ вт/м}^2,$$

где  $F$  — площадь сечения капилляра,  $\text{м}^2$ :

$$F = F_a + F_b \text{ м}^2;$$

$F_a$  — площадь сечения осевого слоя,  $\text{м}^2$ ;  $F_b$  — площадь сечения пристеночного слоя,  $\text{м}^2$ .

Давление  $p$  также получено путем отнесения действующей силы к площади  $F$ .

На рис. 53 соответствующие потоки теплоты сопоставляются с имеющимися разностями температур.

Наиболее наглядным (с точки зрения теории термодинамических пар) является график, изображенный на рис. 54

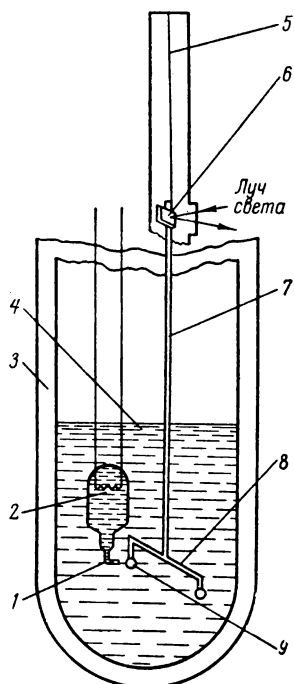


Рис. 51. Схема экспериментальной установки П. Л. Капицы

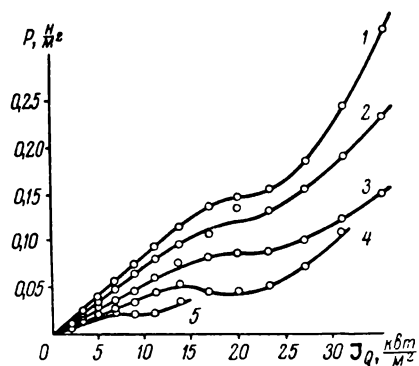


Рис. 52. Зависимость давления, действующего на крылышко, от величины теплового потока

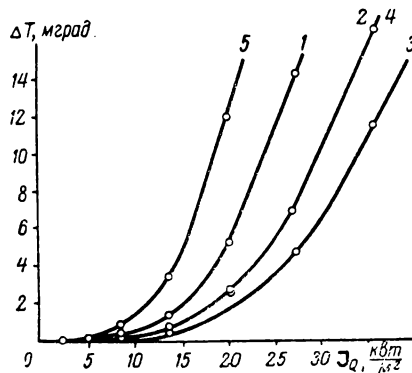


Рис. 53. Зависимость теплового потока от разности температур на концах капилляра

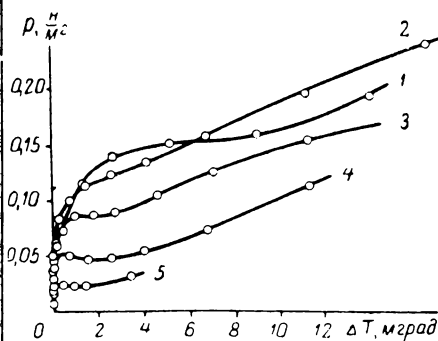


Рис. 54. Связь между давлением и разностью температур

(он получен путем объединения графиков, приведенных на рис. 52 и 53). Здесь давление  $p$  непосредственно сопоставляется с вызывающей его разностью температур  $\Delta T$ . Очевидно, величина  $p$  прямо связана с известной из предыдущего фиктивной движущей силой  $\Delta p_c$  процесса циркуляции гелия (§ 26). Нелинейная зависимость между величинами  $\Delta T$  и  $p$

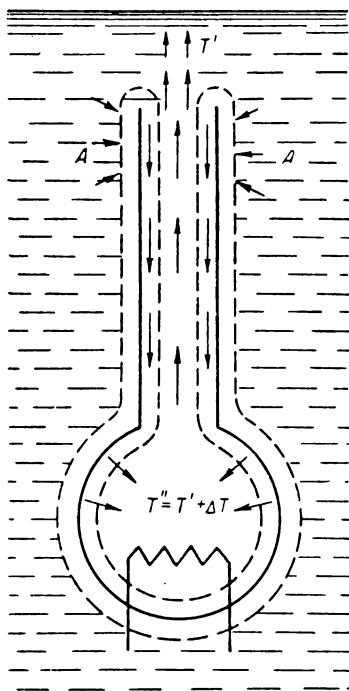


Рис. 55. Схема циркуляции гелия в капилляре по П. Л. Капице

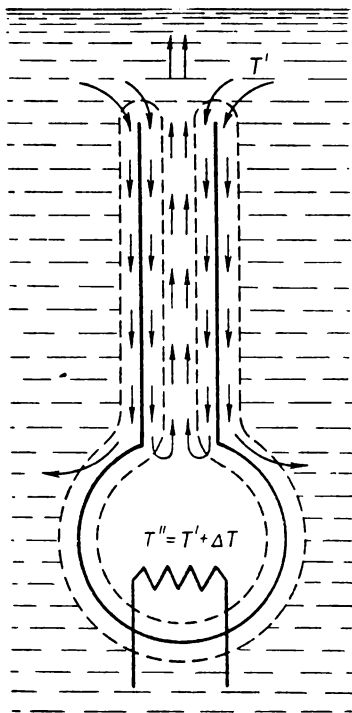


Рис. 56. Схема циркуляции гелия в капилляре по теории термодинамических пар

объясняется резким изменением свойств гелия с  $T$  вблизи абсолютного нуля температуры.

Во всех случаях (рис. 52—54) кривая 1 соответствует температуре гелия в сосуде Дюара  $T' = 1,68^\circ \text{K}$ , кривая 2 —  $T' = 1,80^\circ \text{K}$ , кривая 3 —  $T' = 1,92^\circ \text{K}$ , кривая 4 —  $T' = 2,01^\circ \text{K}$  и кривая 5 —  $T' = 2,12^\circ \text{K}$ .

П. Л. Капица на основе проведенных опытов впервые дал правильное толкование эффекта циркуляции гелия в капил-



ляре (рис. 55). Он показал, что в пристеночном слое гелий движется внутрь бульбочки, а в осевом выбрасывается назад.

Правда, идею о «наползании» гелия с наружной поверхности капилляра, как показано на рис. 55 стрелками *A*, следует уточнить. Очевидно, внутренняя и наружная поверхности капилляра в термодинамическом отношении ничем между собой не разнятся. Поэтому фактическая циркуляция гелия, согласно теории термодинамических пар, происходит как по внутренней, так и по наружной поверхности капилляра (рис. 56).

Своими опытами П. Л. Капица опроверг теорию о сверхтеплопроводности жидкого гелия, основанную на измерении величины теплового потока, проходящего вдоль капилляра с гелием. Согласно этой теории, весь поток теплоты, проходящей от горячего конца капилляра к холодному, относится к разности температур  $\Delta T$ . В результате получается значение коэффициента теплопроводности почти в миллиард раз большее, чем его истинное значение [40]. Ясно, что такое определение коэффициента теплопроводности ошибочно, ибо включает в себя эффект контактных работ (на горячем конце капилляра контактная теплота поглощается, а на холодном выделяется). П. Л. Капица правильно объяснил большую теплопроводность гелия в капилляре влиянием различия в значениях энтальпии гелия в осевом и пристеночном слоях капилляра.

### 3. Термическая фильтрация газа

Что касается термической фильтрации газов, то для ее экспериментального наблюдения разработан достаточно точный метод, позволяющий непосредственно измерять скорость движения газа вблизи неравномерно нагретой стенки [42, 43].

С помощью этого метода З. Ф. Слезенко определил профили скоростей движения газа в закрытой стеклянной трубке длиной 200 мм и диаметром 10 мм, вдоль которой задавался определенный градиент температуры  $\Delta T/\Delta x$ , а также вблизи неравномерно нагретой пластмассовой пластины.

Схема опытной установки З. Ф. Слезенко представлена на рис. 57. Датчик 2 имеет выступающую вниз подвижную стрелку 1, которая вертикально подвешена на тонкой нити из фосфористой бронзы. К стрелке прикреплена легкая рамка с несколькими витками изолированного провода. Под действием газового потока стрелка (вместе с рамкой) поворачивается между полюсами постоянного магнита. Ток, проходящий по рамке, усиливается и таким образом находится угол поворота

стрелки. Специальная тарировка датчика позволяет по углу поворота стрелки установить скорость движения газа.

Датчик прикреплен к упругой стальной пластине 3, которая с помощью микрометрического винта 4 устанавливается на нужной глубине. Испытуемая трубка-капилляр (или пластина) 5 помещается в горизонтальной стеклянной труб-

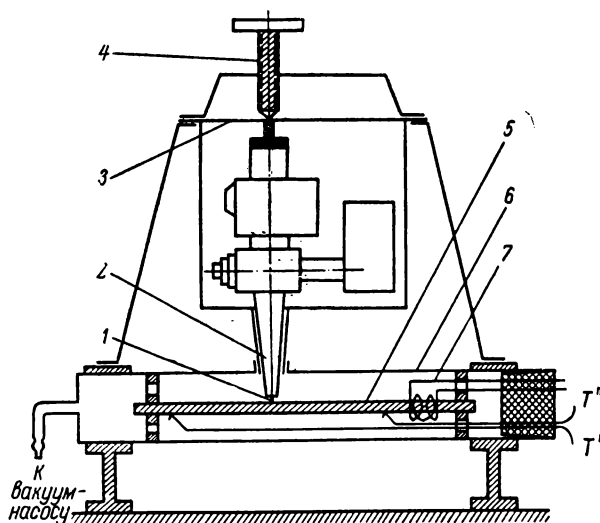


Рис. 57. Схема установки З. Ф. Слезенко для измерения скорости газа в капилляре

ке 6. Градиент температуры вдоль капилляра создается нагревателем 7, температура контролируется термодарами. Установка может быть герметизирована и заполнена различными газами. Понижение давления газа достигается с помощью вакуум-насоса.

На рис. 58 показано распределение скорости  $w$  движения сухого воздуха (в смеси с аэрозолем вазелинового масла) при давлении около 1 мм рт. ст. ( $133 \text{ н/м}^2$ ) вдоль радиуса трубки. В пристеночном слое воздух движется в сторону возрастающей температуры трубки, в осевом — в обратном направлении. Несоответствие масс воздуха, движущихся в различных направлениях трубки, объясняется влиянием различных накладывающихся явлений (термофорез и т. д.). Приведенная кривая очень хорошо иллюстрирует высказанные выше соображения (§ 26).

З. Ф. Слезенко впервые удалось надежно измерить значения скорости движения газа на расстоянии  $2,5 \text{ мкм}$  от твер-

дой поверхности. Им установлена зависимость скорости от различных факторов — величины градиента температуры, давления газа и т. д. На рис. 59 представлена для сухого воздуха такая зависимость величины  $w$  от градиента температу-

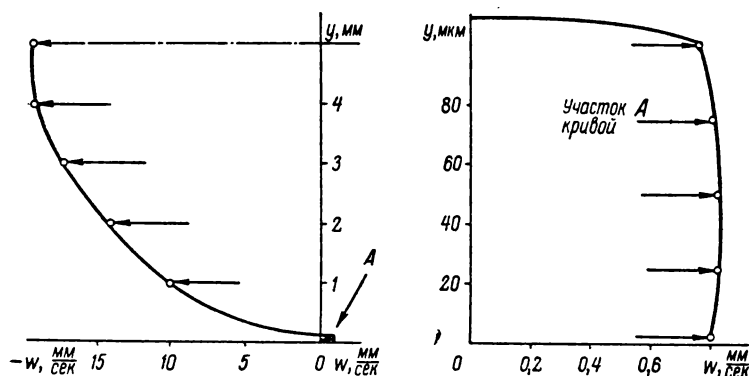


Рис. 58. Профиль скорости движения воздуха в трубке при градиенте температуры  $5 \text{ град/см}$

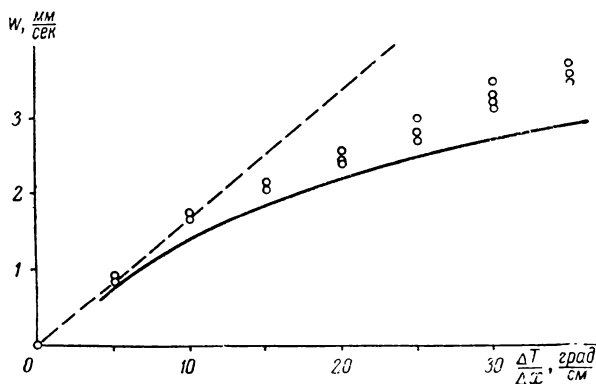


Рис. 59. Влияние градиента температуры на скорость теплового скольжения воздуха в трубке

ры. Скорость измерялась на расстоянии  $2,5 \text{ мкм}$  от поверхности трубки, остальные данные соответствуют рис. 58. Здесь же, на рис. 59, изображена теоретическая кривая, подсчитанная по формуле Б. В. Дерягина и С. П. Баканова [38].

Эта кривая хорошо согласуется с экспериментальными данными.

На рис. 60 приведены аналогичные данные для скорости  $w$  теплового скольжения сухого воздуха (на расстоянии 2,5 мкм

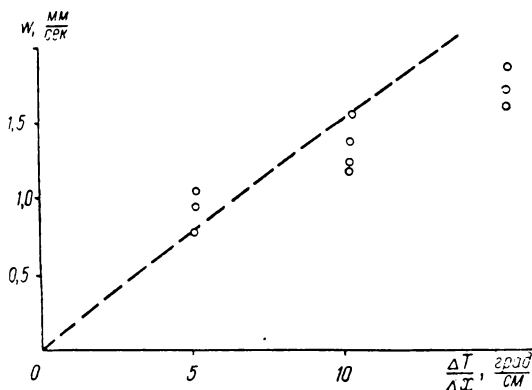


Рис. 60. Влияние градиента температуры на скорость теплового скольжения воздуха вдоль пластины

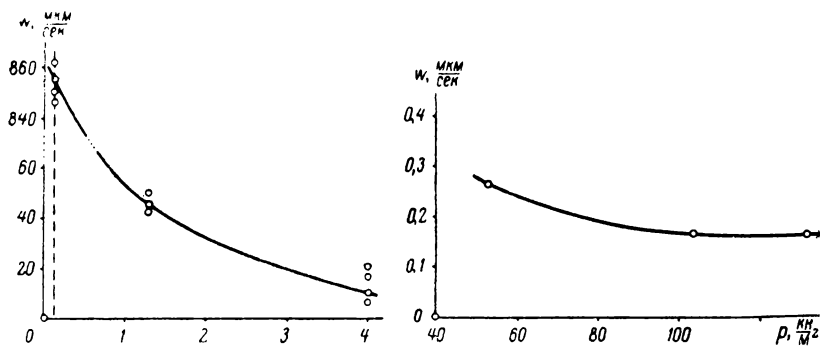


Рис. 61. Влияние давления на скорость теплового скольжения влажного воздуха

от поверхности) вдоль плоской пластины. Данные, приведенные на рис. 59 и 60, хорошо согласуются между собой (пунктирные прямые совпадают).

На рис. 61 показана зависимость скорости  $w$  теплового скольжения в трубке влажного воздуха от давления. Скорость измерялась на расстоянии 2,5 мкм от поверхности, градиент температуры  $\Delta T/\Delta x = 5$  град/см. С ростом давления скорость теплового движения газа вдоль стенки резко уменьшается.

Очень интересные данные приведены на рис. 62 для сухого воздуха, находящегося в стеклянной трубке (см. рис. 57) под давлением около 1 мм рт. ст. ( $133 \text{ н/м}^2$ ). Они определяют скорость  $w$  движения воздуха в пристеночном слое в функции расстояния  $y$  от поверхности трубки. Кривая 1 получена при градиенте температуры 5 град/см, кривая 2 — при 10 и кривая 3 — при 14,8 град/см. Эти данные позволяют судить как о профиле скоростей в пристеночном слое газа, так и о толщине  $\xi$  этого слоя, охваченного термофильтрационным движением.

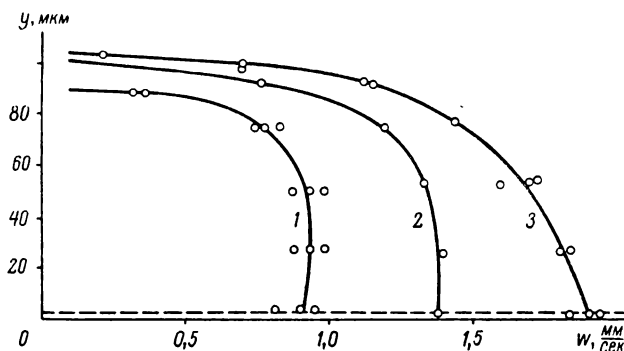


Рис. 62. Влияние расстояния от поверхности трубки на величину скорости теплового скольжения сухого воздуха

Из рисунка видно, что пристеночный слой имеет весьма значительную толщину ( $\xi \approx 0,1 \text{ мм}$ ). Эти данные получены путем непосредственного измерения скорости воздуха. В § 30 толщина пристеночного слоя воды определяется по косвенным признакам. Для воды также найдены большие значения  $\xi$ .

Профиль скоростей замечателен тем, что вблизи стенки (даже на расстоянии 2,5 мм от поверхности) кривые не имеют тенденции стремиться к нулевому значению скорости. Отсюда возникает гипотеза о том, что пристеночный слой вещества движется относительно поверхности капилляра как бы без трения (§ 26). Однако для окончательного экспериментального подтверждения этой гипотезы надо было бы проникнуть датчиком скорости на расстояние меньшее, чем  $y = 2,5 \text{ мм}$ . Косвенное подтверждение этой гипотезы можно видеть в теории фонтанного эффекта в гелии II [41]. В этой теории принимается, что гелий II движется вдоль стенки капилляра практически без трения. Выводы теории подтверждаются опытными данными.

Обратим внимание еще на одно очень важное обстоятельство. При анализе эффектов, возникающих в термодинамических парах (§ 25, 26), подчеркивалось, что газы и жидкости обладают большим числом связанных внутренних степеней свободы — термической, фильтрационной, электрической, химической и т. д. Это означает, что под действием разности некоторого потенциала (например, температуры) возникает не только эффект циркуляции объема, но также и эффекты циркуляции других зарядов, сопряженных со связанными внутренними степенями свободы, в частности эффект циркуляции электрического заряда. Циркуляция заряда сопровождается образованием фиктивной движущей силы  $\Delta P_c$ . Это может быть разность давлений  $\Delta p_c$ , разность электрических потенциалов  $\Delta \phi_c$  и т. д.

В своих опытах по термофильтрации газов З. Ф. Слезенко во всех случаях наблюдал образование соответствующей разности электрических потенциалов  $\Delta \phi_c$  (фиктивной э.д.с.), которая фиксировалась очень чувствительным гальванометром. Этот результат есть убедительное подтверждение изложенной ранее феноменологической теории, в которой первенствующая роль отводится связанным внутренним степеням свободы, — каждая из них может быть первой и создавать по отношению к другим все рассмотренные выше эффекты (гл. III).

#### 4. Кнудсеновское течение

Рассмотрим более детально некоторые особенности термической фильтрации газа в условиях кнудсеновского течения (термическая эффузия). Как уже упоминалось, при кнудсеновском течении диаметр отверстия в капилляре меньше средней длины свободного пробега молекул газа. Влиянием взаимного соударения молекул можно пренебречь. При соударении молекул со стенкой капилляра они приобретают температуру стенки.

Чтобы воспользоваться изложенной в § 25 и 26 теорией, надо принять, что потоки газа в направлении повышения температуры (слева направо) и в направлении понижения давления (справа налево) представляют собой две самостоятельные ветви термодинамической пары (проводники  $b$  и  $a$  соответственно), обладающие различными термодинамическими свойствами. Спаями, как и прежде, служат концы капилляра. Будем приближенно считать, что в соответствии с рис. 42 скачками давления между ветвью  $a$  пары и емкостями  $K'_v$  и  $K''_v$  можно пренебречь. Тогда упрощенная схема кнудсеновского течения примет вид, показанный на рис. 63.

Для анализа воспользуемся формулами, выведенными в § 26. Фиктивная движущая сила (разность давлений  $\Delta p_c = p_c'' - p_c'$ ) определяется приближенными выражениями (565) и (566). Согласно этим выражениям, величина  $\Delta p_{c\infty}$  не зависит от  $\Delta x$ , а является лишь функцией отношения сопротивлений

$$n = \frac{R_{vb}}{R_{va}},$$

где

$$R_{va} = \frac{1}{L_{va}} \frac{\Delta x}{F} \text{ н.сек/м}^5;$$

$$R_{vb} = \frac{1}{L_{vb}} \frac{\Delta x}{F} \text{ н.сек/м}^5.$$

Время установления стационарного режима растет с длиной капилляра  $\Delta x$ .

В условиях кнудсеновского течения

$$\Delta x_a = \Delta x_b = \Delta x \text{ м}$$

и

$$F_a = F_b = F \text{ м}^2,$$

следовательно,

$$n = L_{va}/L_{vb}. \quad (599)$$

Если положить  $n = 1$  и пренебречь линейной составляющей движущей силы в

Рис. 63. Схема кнудсеновского течения газа

проводнике  $a$  ( $\delta p_{la} = \delta p_a = 0$ ), то из формулы (566) получим

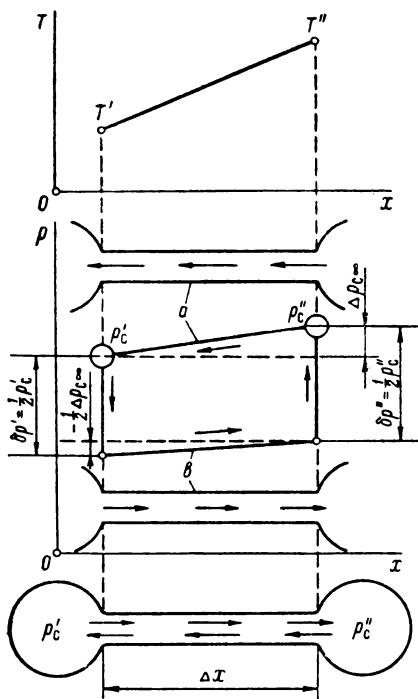
$$\delta p_b = \delta p = 2\Delta p_{c\infty} \text{ н/м}^2. \quad (600)$$

Истинная движущая сила пары приблизительно равна удвоенной фиктивной движущей силе, найденной для стационарного режима.

При циркуляции газа на концах капилляра наблюдается эффект контактной теплоты. Если считать, что газ несжимаем, то количества контактного тепла определяются формулами типа (519) и (520):

$$dQ' = \delta p' dV \partial \mathcal{K};$$

$$dQ'' = \delta p'' dV \partial \mathcal{K},$$



где  $\delta p'$  — скачок давления в первом спае,  $\text{н/м}^2$ ;  $\delta p''$  — скачок давления во втором спае,  $\text{н/м}^2$ ;  $dV$  — объем протекшего газа,  $\text{м}^3$ .

Применительно к 1 *кмолью* газа находим

$$\begin{aligned} q'_\mu &= \delta p' V_\mu \quad \text{дж/кмоль}; \\ q''_\mu &= \delta p'' V_\mu \quad \text{дж/кмоль}, \end{aligned} \quad (601)$$

где  $V_\mu$  — объем 1 *кмолья* протекшего газа,  $\text{м}^3/\text{кмоль}$ .

Контактная движущая сила пары

$$\delta p_k = \delta p'' - \delta p' = \frac{q''_\mu - q'_\mu}{V_\mu} \quad \text{н/м}^2. \quad (602)$$

Контактная теплота может быть найдена экспериментально или теоретически. На основе молекулярно-кинетических соображений Вебер получил [9, 11]

$$\left. \begin{aligned} q'_\mu &= \frac{1}{2} R_\mu T' \quad \text{дж/кмоль}; \\ q''_\mu &= \frac{1}{2} R_\mu T'' \quad \text{дж/кмоль}, \end{aligned} \right\} \quad (603)$$

где  $R_\mu$  — универсальная газовая постоянная,  $\text{дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$ :

$$R_\mu = \mu R = 8314 \quad \text{дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{град}); \quad (604)$$

$\mu$  — молекулярная масса;  $R$  — газовая постоянная в уравнении состояния (433) обычного идеального газа,  $\text{дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$ .

Выражения (601) и (603) позволяют определить скачки давления на концах капилляра. Имеем

$$\left. \begin{aligned} \delta p' &= \frac{1}{2} p'_c \quad \text{н/м}^2; \\ \delta p'' &= \frac{1}{2} p''_c \quad \text{н/м}^2. \end{aligned} \right\} \quad (605)$$

Эти соотношения найдены для обычного идеального газа Клапейрона с помощью уравнения состояния, записанного в форме

$$pV_\mu = R_\mu T \quad \text{дж/кмоль}. \quad (606)$$



Скачок давления на конце капилляра составляет половину давления в соответствующем резервуаре (емкости). Из (602) и (605) получаем

$$\delta p_k = \frac{1}{2} \Delta p_{c\infty} \text{ н/м}^2. \quad (607)$$

Сравнение выражений (600) и (607) показывает, что полная движущая сила пары в 4 раза больше ее контактной составляющей. Отсюда вытекает важная роль линейной движущей силы в условиях кнудсеновского течения. Из формулы (522) находим

$$\delta p_{\text{л}} = \delta p - \delta p_k = \frac{3}{2} \Delta p_{c\infty} \text{ н/м}^2. \quad (608)$$

Линейная составляющая движущей силы приходится на проводник  $b$ , т. е.

$$\delta p_{\text{л}} = \delta p_{\text{л}b}.$$

Движущая сила проводника  $a$  равна нулю, т. е.

$$\delta p_a = 0.$$

Движущая сила проводника  $b$  (формула 548))

$$\delta p_b = \delta p = \delta p_k + \delta p_{\text{л}} = 2\Delta p_{c\infty} \text{ н/м}^2.$$

Падение давления в проводнике  $a$  составляет (в условиях стационарного режима)

$$\Delta p_a = \Delta p_{c\infty} \text{ н/м}^2,$$

падение давления в проводнике  $b$  равно (формула (563))

$$\Delta p_b = \delta p - \Delta p_a - \delta p_{\text{л}} = -\frac{1}{2} \Delta p_{c\infty} \text{ н/м}^2.$$

Линейный эффект определяется формулой (531)

$$q_{\text{л}} = q_{\text{л}b} - q_{\text{л}a} = (\sigma_b - \sigma_a) \Delta T V_{\mu}^2 \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \kappa \text{ моль}}. \quad (609)$$

Здесь количество тепла отнесено к 1 кмолью протекшего газа. Величины (формулы (533))

$$\begin{aligned} q_{\text{л}a} &= \delta p_{\text{л}a} V_{\mu} = 0; \\ q_{\text{л}b} &= \delta p_{\text{л}b} V_{\mu} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \kappa \text{ моль}}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$q_{\text{л}} = q_{\text{лб}} = \sigma_b \Delta T V_{\mu}^2 = \delta p_{\text{лб}} V_{\mu} = \frac{3}{2} \Delta p_{\text{с}\infty} V_{\mu} \text{ дж/кмоль},$$

откуда

$$\sigma_b = b_b T = \frac{3}{2} \frac{\Delta p_{\text{с}\infty}}{\Delta T V_{\mu}} \text{ н} \cdot \text{кмоль}/(\text{м}^5 \cdot \text{град}). \quad (610)$$

Из общей формулы (530) применительно к кнудсеновскому течению получаем

$$\frac{d(\delta p_{\kappa})}{dT} = \frac{\Pi_{21}}{T},$$

где  $\Pi_{21}$  — скачок давления в любом из спаев (эта величина равна  $\delta p'$  или  $\delta p''$ ), н/м<sup>2</sup>.

Подставив сюда значение величины  $\delta p'$  или  $\delta p''$  из выражения (605), будем иметь

$$\frac{d(\delta p_{\kappa})}{dT} = \frac{1}{2} \frac{p_{\text{с}}}{T} \text{ н}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}) \quad (611)$$

или (с учетом формулы (607))

$$\frac{d(\Delta p_{\text{с}\infty})}{dT} = \frac{p_{\text{с}}}{T} \text{ н}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}). \quad (612)$$

Выражение (612) отличается от аналогичной известной формулы, приведенной в работах [6] и [9], величиной коэффициента при  $p_{\text{с}}/T$  (в [6] и [9] этот коэффициент равен 1/2). Однако при сравнении соответствующих формул следует принять во внимание различие в физическом смысле сопоставляемых величин. С формулой работ [6] и [9] по виду совпадает выражение (611) — § 46.

В заключение отметим, что с увеличением диаметра капилляра перестают соблюдаться условия, соответствующие кнудсеновскому течению (длина свободного пробега молекул газа становится меньше диаметра капилляра). При этом в газе появляются пристеночный ( $b$ ) и осевой ( $a$ ) слои, термодинамическая пара оказывается похожей на ту, которая изображена на рис. 42. Фактические разности давлений  $\Delta p_{\text{с}\infty}$  получаются существенно заниженными по сравнению с теоретическими значениями, даваемыми формулами типа (612). Это объясняется тем, что при теоретическом определении фиктивной движущей силы (разности  $\Delta p_{\text{с}\infty}$ ) надо учитывать конкретное соотношение между сопротивлениями слоев  $a$  и  $b$  пары (конкретное значение  $n$ ), как это делается в § 26.

### 5. Контактный эффект

Термическая фильтрация представляет собой характерный пример явления, для которого формальное применение аппарата термодинамики необратимых процессов без деталь-

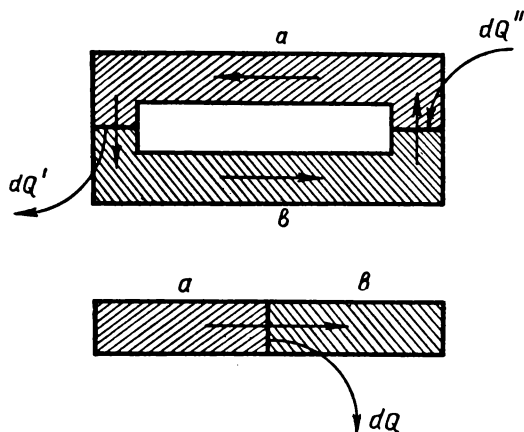


Рис. 64. Схемы распространения электрического заряда, при которых возникает контактная теплота

ного анализа физического существа механизма переноса приводит к ошибочным выводам. В § 46 дается критика общепринятого подхода к изучению термофильтрационных явлений методами термодинамики необратимых процессов. Здесь же обращается внимание лишь на одну специфическую деталь процесса, проливающую некоторый свет на суть контактной теплоты. Эта деталь имеет важное практическое значение.

Как уже отмечалось (§ 24), контактная теплота поглощается или выделяется при прохождении заряда через спай, в котором имеется скачок потенциала, сопряженного с данным зарядом. Поэтому, например, в термоэлектрической паре теплоты Пельтье имеют место лишь при распространении электрического заряда, как показано на рис. 64 стрелками. Если пустить электрический ток через пару по схеме, изображенной на рис. 65, то никакой контактной теплоты выделяться не будет (предполагается, что температура всех точек проводников  $a$  и  $b$  одинакова и распределение электрического потенциала в проводниках  $a$  и  $b$  отвечает прямой  $\varphi' - \varphi''$ ). Это объясняется тем, что в данном случае поток электрического заряда не проходит через спай, а как бы скользит вдоль них

(если проводники разомкнуть, то картина течения электрического заряда несколько не изменится).

Совсем другая картина наблюдается при свободном прохождении текучего тела (жидкости или газа) через капилляр. В этом случае контактная теплота выделяется или поглоща-

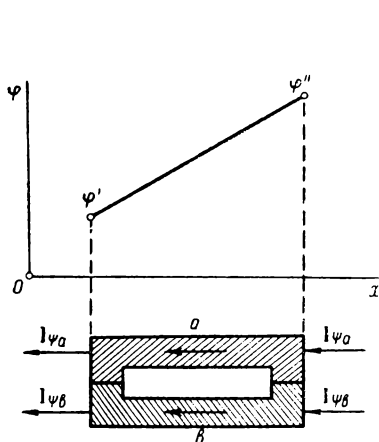


Рис. 65. Схема распространения электрического заряда, при которой не возникает контактная теплота

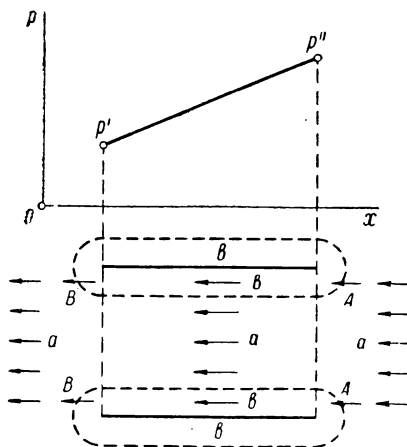


Рис. 66. Схема прохождения потока жидкости или газа через капилляр

ется при движении вещества как по схеме, изображенной на рис. 64, так и по схеме, изображенной на рис. 65.

Действительно, при фильтрации в паре жидкость или газ (рис. 42) на концах капилляра попеременно переходит из пристеночного слоя в осевой и наоборот. При этом фильтрующееся вещество неизбежно пересекает место контакта слоев, что сопровождается эффектом контактной теплоты.

При пропускании через капилляр под действием разности давлений (по схеме, эквивалентной рис. 65) жидкость или газ опять-таки пересекает место контакта слоев, что также приводит к появлению эффекта контактной теплоты. Это хорошо иллюстрируется рис. 66, где пристеночный слой вещества (проводник  $b$ ) отмечен пунктиром. Часть потока жидкости или газа свободно проходит по осевому слою (проводник  $a$ ), не испытывая никаких изменений. Другая часть потока, движущаяся вблизи стенки капилляра, дважды пересекает место контакта слоев  $a$  и  $b$  — в районе, обозначенном буквой  $A$ , и в районе, обозначенном буквой  $B$ . В первой зоне ( $A$ ) вещество как бы переходит из проводника  $a$  в проводник

$b$ , во второй ( $B$ ) — из проводника  $b$  в проводник  $a$ . В результате получается в точности такая же картина, как если бы жидкость или газ циркулировали в фильтрационной паре (рис. 42).

Изложенное показывает, что при свободном обтекании жидкостью или газом капилляра количество контактного тепла зависит от соотношения площадей  $F_a$  и  $F_b$  сечения проводников  $a$  и  $b$ . Если суммарная площадь  $F_\Sigma$  сечения капилляра целиком занята проводником  $b$  (малый диаметр капилляра,  $F_\Sigma = F_b$ ), то контактная теплота может определяться формулой типа (603). Если часть площади принадлежит слою  $a$ , т. е.

$$F_\Sigma = F_a + F_b \text{ м}^2,$$

то при определении контактной теплоты надо учитывать количество вещества, прошедшего через капилляр вне слоя  $b$  (в слое  $a$ ).

Фактическое количество контактного тепла, приходящегося на 1 кмоль текучего тела, характеризуется формулой

$$q_{\mu\phi} = kq_\mu \text{ дж/кмоль}, \quad (613)$$

где  $k$  — коэффициент, определяющий массовую долю текучего тела, приходящегося в общем потоке на слой  $b$ .

Величина

$$k = \frac{1}{1 + \frac{F_a \omega_a \rho_a}{F_b \omega_b \rho_b}}, \quad (614)$$

где  $\omega$  — средняя скорость текучего тела в соответствующем проводнике, м/сек;  $\rho$  — плотность текучего тела в этом проводнике, кг/м<sup>3</sup>.

Величина  $q_\mu$  для газа может определяться по формуле типа (603)

$$q_\mu = \frac{1}{2} R_\mu T \text{ дж/кмоль}.$$

Следует заметить, что все высказанные соображения остаются в силе, распространяется ли текучее тело внутри капилляра или по его наружной поверхности. Иными словами, для контактного эффекта важно лишь наличие твердой поверхности, около которой образуется пристеночный слой  $b$ .

Из формул (613) и (614) видно, что с уменьшением пло-

щади  $F_b$  (т. е. с уменьшением площади омываемой текучим телом поверхности) снижается количество контактного тепла. Например, при движении текучего тела по трубе большого диаметра  $F_a \gg F_b$  и количество контактного тепла практически равно нулю. Если в трубу поместить пробку из ваты, то отношение  $F_a/F_b$  резко уменьшится и контактная теплота станет заметной. Именно такие относительные условия наблюдаются в классическом опыте Джоуля ( $F_a \gg F_b$ ) и в эффекте Джоуля и Томсона ( $F_a \approx F_b$ ) — § 17. В первом случае контактной теплоты нет, во втором случае контактная теплота на одном конце пробки поглощается, а на другом выделяется. Природа этого явления теперь хорошо понятна. Количество контактного тепла определяется по формуле (613).

Термофилтрационные явления чрезвычайно распространены в природе и широко используются на практике. Более подробно об этом говорится в § 29 и 37.

## § 29. ТЕРМОДИФФУЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### 1. Описание термодиффузионной пары

Если соединить концами два родственных тела  $a$  и  $b$  и создать между спаями разность температур, то в цепи возникнет круговая диффузия третьего вещества, играющего роль второго (циркулирующего) заряда (рис. 67). Процесс циркуляции диффундирующего вещества подчиняется соотношениям, рассмотренным в § 25 и 26. В спаях пары имеют место скачки химического потенциала и эффекты контактной теплоты, в ветвях пары — линейные эффекты.

В качестве проводников  $a$  и  $b$  могут быть выбраны любые твердые, жидкие или газообразные тела, а в качестве циркулирующего заряда — вещество, растворимое в телах  $a$  и  $b$ .

В случае жидкостей и газов приходится принимать специальные меры, устраняющие их конвекцию.

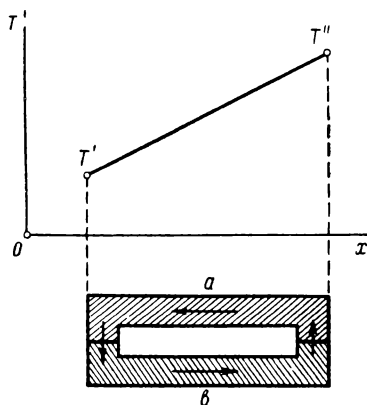


Рис. 67. Схема термодиффузионной пары

Термодиффузионные пары непосредственного практического применения пока не имеют, но эффекты, наблюдаемые в таких парах, используются в технологии машиностроения и т. д.

## 2. Применение термодиффузионных явлений

Очень широко термодиффузионные (и термофилтрационные) явления используются для разделения газовых смесей и, в частности, изотопов на отдельные компоненты. Этот вопрос многосторонне освещен в специальной литературе [33], поэтому здесь нет надобности останавливаться на нем более подробно. Рассмотрим здесь лишь некоторые аспекты использования термодиффузионных явлений в технологии машиностроения.

В промышленности уже давно известны методы насыщения поверхностного слоя изделий азотом (азотизация), углеродом (цементация), азотом и углеродом (нитроцементирование), алюминием (алитирование) и т. д. Процесс диффузии насыщающего вещества подчиняется уравнению типа (178)

$$J_m = L_m Y_m = -L_m \frac{d\mu}{dx} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}), \quad (615)$$

где  $J_m$  — поток диффундирующего вещества,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек})$ ;  $L_m$  — проводимость,  $\text{кг}^2/(\text{дж} \cdot \text{м} \cdot \text{сек})$ ;  $Y_m$  — химическая сила,  $\text{дж}/(\text{кг} \cdot \text{м})$ :

$$Y_m = -d\mu/dx \text{ дж}/(\text{кг} \cdot \text{м});$$

$\mu$  — химический потенциал,  $\text{дж}/\text{кг}$ .

Обычно процесс осуществляется при высокой температуре, когда проводимость  $L_m$  материала велика, и поэтому насыщение длится сравнительно недолго. При этом градиент температуры по сечению изделия практически равен нулю, т. е.

$$Y_s = -dT/dx = 0.$$

Однако длительность процесса все же составляет несколько часов и поэтому часто является узким местом технологии.

Если учесть, что у металла изделия всегда связаны между собой диффузионная, термическая, электрическая и другие внутренние степени свободы, то можно найти пути для резкой интенсификации процесса. В частности, для термодиффузионной системы из уравнений (182) получается:

$$\left. \begin{aligned} J_m &= L_m Y_m + L_{12} Y_s \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \\ J_s &= L_{21} Y_m + L_s Y_s \text{ вт}/(\text{м} \cdot \text{град}), \end{aligned} \right\} \quad (616)$$

где  $L_s$  — коэффициент энтропиепроводности,  $\text{вт}/(\text{м} \cdot \text{град}^2)$ ;

$L_{12}$  — перекрестный коэффициент, характеризующий влияние потока энтропии на поток вещества,  $\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{сек} \cdot \text{град})$ ;  $L_{21}$  — перекрестный коэффициент, определяющий влияние потока вещества на поток энтропии,  $\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{сек} \cdot \text{град})$ .

Технолога интересует поток вещества. Из первого уравнения системы (616) видно, что диффузия может быть существенно ускорена путем создания дополнительного большого градиента температуры. При этом потоки диффундирующего вещества от градиентов химического потенциала и температуры алгебраически суммируются.

Автором совместно с Ю. А. Волковым и Н. П. Ивановым были проведены специальные эксперименты, в которых градиент температуры создается путем нагрева образца из армко-железа в поле токов высокой частоты. Образец представляет собой цилиндр длиной и диаметром 10 мм или параллелепипед  $10 \times 10 \times 50$  мм. Поверхность образца покрывается специальной пастой следующего состава (в % по массе):

красная кровяная соль . . . . .	15
барий углекислый . . . . .	20
сажа голландская . . . . .	45
поташ . . . . .	20

Паста разводится до густоты сметаны 15-процентным водным раствором патоки.

Длительность нагрева поверхности образца до температур  $1270\text{—}1470^\circ \text{K}$  составляет 10—15 сек. После некоторой выдержки при заданной температуре образец закаливается в воде. Испытания показывают, что за 30 сек таким способом можно получить на изделии нитроцементированные слои толщиной до 0,3 мм.

Внедрение азота и углерода в металл описанным способом есть нестационарный неравновесный процесс, поэтому для его расчета надо пользоваться не уравнениями (616), а формулами типа (410), записанными в виде

$$\left. \begin{aligned} U_m &= L_m Z_m + L_{12} Z_S; \\ U_S &= L_{21} Z_m + L_S Z_S, \end{aligned} \right\} \quad (617)$$

где  $L_{12} = L_{21}$ .

Кинетодинамические потоки и силы определяются выражениями типа (411) и (412). Соответствующее аналитическое решение системы уравнений (617) с учетом специфики термодиффузионных явлений выполнено Н. П. Ивановым. Однако ввиду громоздкости полученных формул они здесь не приводятся.



### § 30. ЭЛЕКТРОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

#### 1. Описание электрофильтрационной пары

Капилляр, заполненный жидкостью или газом, при наличии разности

$$\Delta\varphi = \varphi'' - \varphi' \text{ в}$$

электрических потенциалов на его концах представляет собой электрофильтрационную пару.

Если стеклянный капилляр заполнен водой, то фиктивная движущая сила  $\Delta p_c$  возникает таким образом, что давление повышается на катоде (минусе) и уменьшается на аноде (плюсе), т. е. при использовании схемы экспериментальной установки, изображенной на рис. 68, вода перемещается от анода к катоду. Это явление было открыто Рейсом в 1807 г. и получило наименование электроэндосмоса.

Существует много различных толкований физической сути электроэндосмоса. Здесь это явление изучается с позиций термодинамики необратимых процессов. Анализ показывает, что электроэндосмос представляет собой обычное явление электрической фильтрации, которое в точности следует законам, рассмотренным в § 25 и 26.

Ниже приводится большое количество экспериментальных данных, относящихся к электрической фильтрации воды (и воздуха). В опытной установке стеклянный капилляр с внутренним диаметром  $d$  и длиной

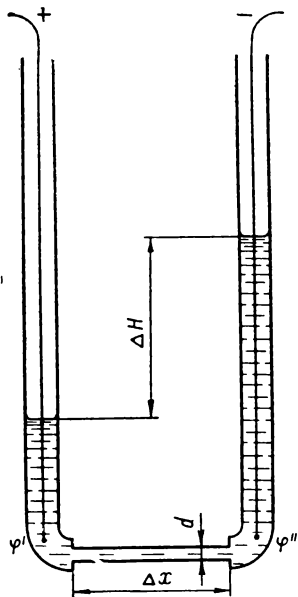


Рис. 68. Схема электрофильтрационной пары

$\Delta x$  укреплялся между двумя одинаковыми вертикально расположенными манометрическими трубками (рис. 68). Напряжение подавалось с помощью проволочных платиновых электродов. В опыте измерялись (в зависимости от времени) сила электрического тока в цепи и разность  $\Delta H$  уровней воды в манометрических трубках.

#### 2. Электрическая фильтрация жидкости

Анализ электрофильтрационной пары начнем с описания экспериментальных данных. На рис. 69 и 70 изображены значения фиктивной движущей силы  $\Delta p_c$  для различных капил-

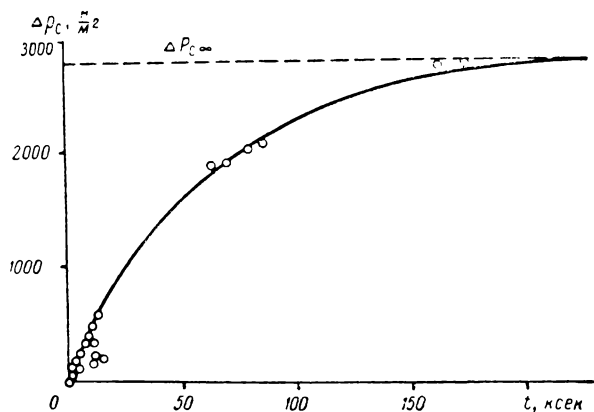


Рис. 69. Изменение фиктивной движущей силы со временем ( $\Delta\varphi = 500$  в;  $d = 0,1$  мм;  $\Delta x = 10$  мм;  $T = 293^\circ \text{K}$ )

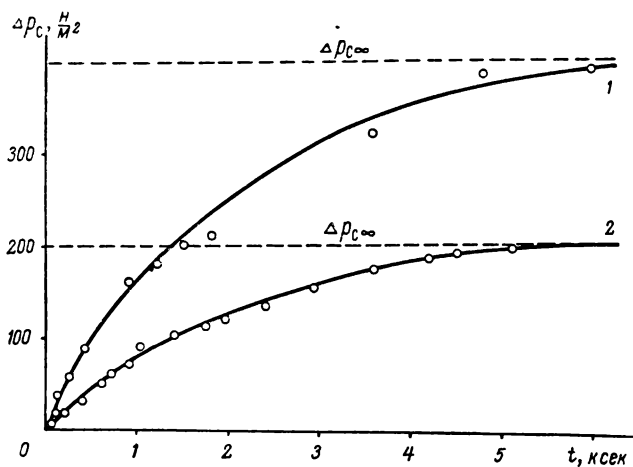


Рис. 70. Изменение фиктивной движущей силы со временем ( $d = 0,2$  мм;  $\Delta x = 40$  мм;  $T = 293^\circ \text{K}$ ):

1 —  $\Delta\varphi = 4000$  в; 2 —  $2000$  в

ляров. Горизонтальным пунктиром отмечены максимальные разности давлений  $\Delta p_{c\infty}$ , соответствующие времени  $t = \infty$ .

На рис. 71 приведены кривые, характеризующие разность потоков в пристеночном и осевом слоях капилляра:

$$\Delta I_V = I_{Vb} - I_{Va} \text{ м}^3/\text{сек}$$

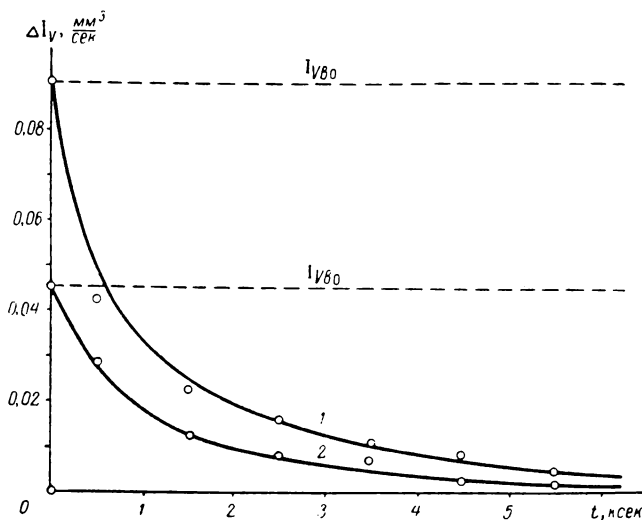


Рис. 71. Изменение разности потоков воды в пристеночном и осевом слоях со временем (обозначения те же, что и на рис. 70)

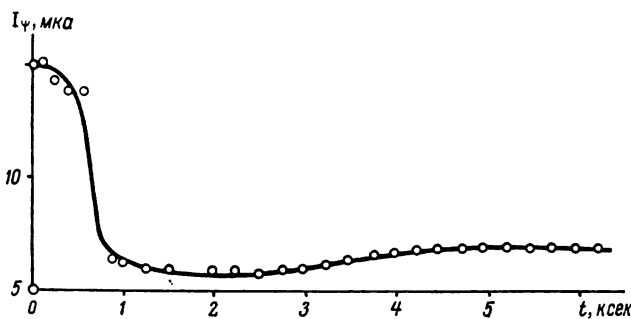


Рис. 72. Типичная зависимость силы электрического тока от времени ( $\Delta\Phi=2000$  в;  $d=0,2$  мм;  $\Delta x=40$  мм;  $T=293^\circ\text{K}$ )

в функции времени. В начальный момент ( $t=0$ ) поток  $I_{va0}=0$ , поэтому (формула (573))  $\Delta I_{v0} = I_{vb0}$  м³/сек.

Начальные значения потока  $I_{vb0}$  в пристеночном слое капилляра изображены горизонтальными прямыми. Величины потоков и разностей потоков воды определяются по скорости изменения фиктивной движущей силы со временем с помощью формул типа (574).

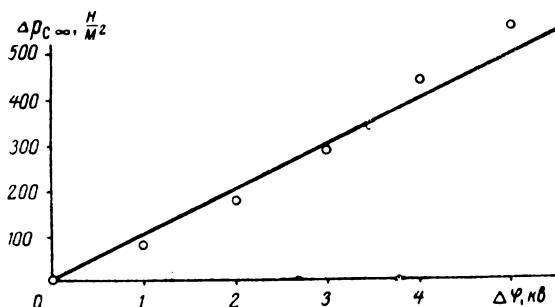


Рис. 73. Влияние разности электрических потенциалов на максимальную фиктивную движущую силу ( $d=0,2$  мм;  $T=293^\circ\text{К}$ )

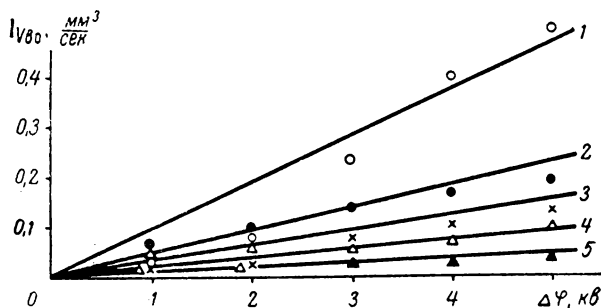


Рис. 74. Влияние разности электрических потенциалов на начальный поток воды в пристеночном слое ( $d=0,2$  мм;  $T=293^\circ\text{К}$ ):

1 —  $\Delta x = 10$  мм; 2—20; 3—30; 4—50; 5—100 мм

Для одного из опытов на рис. 72 приведены значения силы электрического тока. Очевидно, этот ток является суммарным, он складывается из токов в проводниках  $a$  и  $b$ , т. е.

$$I_{\Psi} = I_{\Psi a} + I_{\Psi b} a.$$

На рис. 73 и 74 показаны зависимости максимальной фиктивной движущей силы и начального потока воды в пристеночном слое от разности электрических потенциалов на концах капилляра. Прямая на рис. 73 получена для капилляров различной длины — от 10 до 100 мм. На рис. 74 капиллярам разной длины соответствует серия прямых.

Характер изменения величин  $\Delta p_{\infty}$  и  $I_{в0}$  с длиной капилляра показан на рис. 75 и 76. Разным значениям  $\Delta\varphi$  отвечают несовпадающие прямые (рис. 75) и кривые (рис. 76).

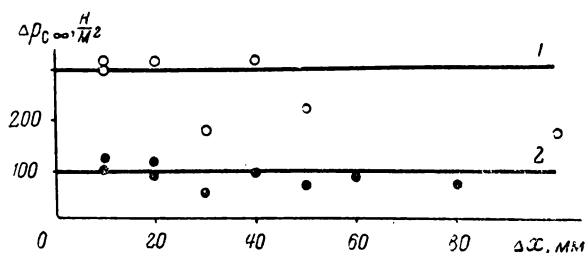


Рис. 75. Влияние длины капилляра на максимальную фиктивную движущую силу ( $d=0,2$  мм;  $T=293^\circ\text{K}$ ):

1 —  $\Delta\phi = 3000$ ; 2 —  $1000$  в

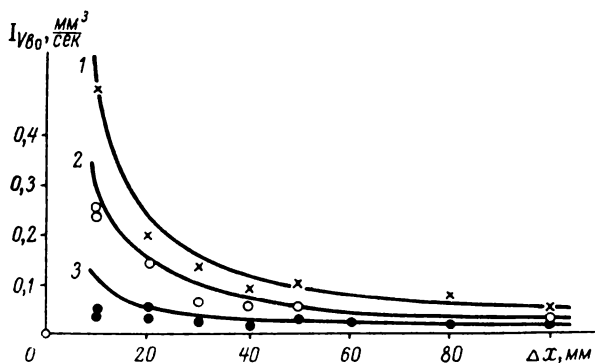


Рис. 76. Влияние длины капилляра на начальный поток воды в пристеночном слое ( $d=0,2$  мм;  $T=293^\circ\text{K}$ ):

1 —  $\Delta\phi = 5000$  в; 2 —  $3000$ ; 3 —  $1000$  в

Влияние градиента электрического потенциала  $\Delta\phi/\Delta x$  на максимальное значение фиктивной движущей силы и начальный поток воды в пристеночном слое представлено на рис. 77—80. Величина  $\Delta p_{\infty}$  изменяется с градиентом  $\Delta\phi/\Delta x$  по-разному в зависимости от длины  $\Delta x$  капилляра (рис. 77). Начальный поток воды в пристеночном слое изменяется с длиной капилляра только в меру изменения величины  $\Delta\phi/\Delta x$  (рис. 78). Разность давлений  $\Delta p_{\infty}$  при постоянном  $\Delta\phi$  не зависит от градиента  $\Delta\phi/\Delta x$  (рис. 79). Поток  $I_{Vb0}$  изменяется с  $\Delta\phi$  только в меру изменения градиента  $\Delta\phi/\Delta x$  (рис. 80).

Очень характерны зависимости, изображенные на рис. 81 и 82. На этих рисунках постоянным поддерживается градиент электрического потенциала, длина капилляра изменяется. Фиктивная движущая сила  $\Delta p_{\infty}$  зависит (рис. 81), а поток  $I_{Vb0}$  не зависит (рис. 82) от длины капилляра.

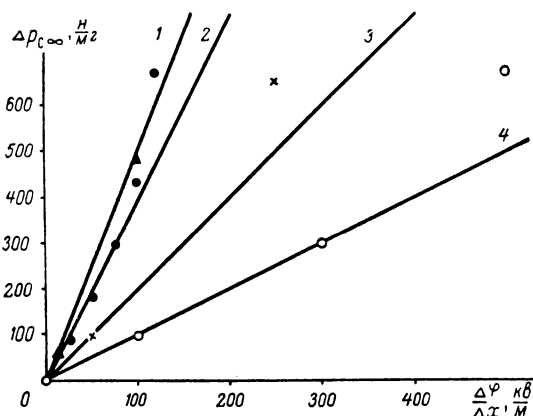


Рис. 77. Изменение  $\Delta p_{c\infty}$  с градиентом  $\Delta\varphi/\Delta x$  при постоянных  $\Delta x$  ( $d=0,2$  мм;  $T=293^\circ$  К):

1 —  $\Delta x = 50$  мм; 2 — 40; 3 — 20; 4 — 10 мм

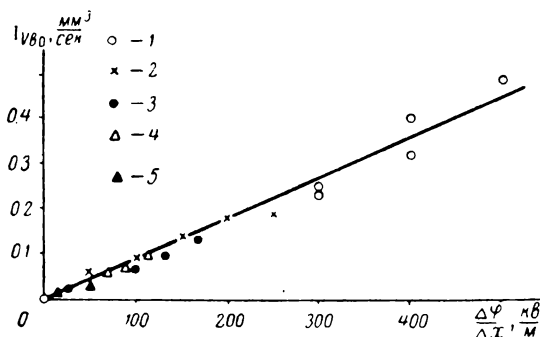


Рис. 78. Изменение  $I_{vb0}$  с градиентом  $\Delta\varphi/\Delta x$  при постоянных  $\Delta x$  ( $d=0,2$  мм;  $T=293^\circ$  К):

1 —  $\Delta x = 10$  мм; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 50; 5 — 100 мм

Влияние диаметра  $d$  капилляра на величины  $\Delta p_{c\infty}$  и  $I_{vb0}$  отражено на рис. 83 и 84. С возрастанием диаметра разность  $\Delta p_{c\infty}$  резко убывает, поток  $I_{vb0}$  увеличивается пропорционально  $d$ .

Опыты, выполненные при разных температурах  $T$  экспериментальной установки, показывают, что с ростом  $T$  величины  $\Delta p_{c\infty}$  и  $I_{vb0}$  уменьшаются.

Значительный разброс экспериментальных точек на графиках рис. 69—84 обусловлен неустойчивостью процесса элек-

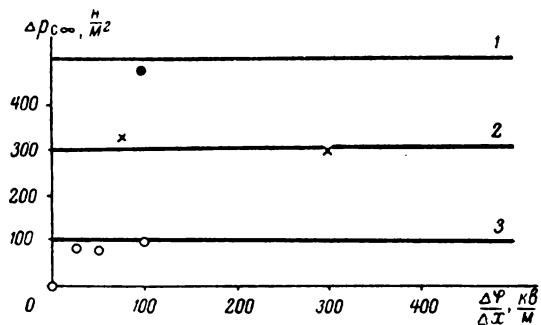


Рис. 79. Влияние  $\Delta\varphi/\Delta x$  на  $\Delta p_{с\infty}$  при постоянных  $\Delta\varphi$  ( $d=0,2$  мм;  $T=293^\circ\text{K}$ ):

1 —  $\Delta\varphi = 5000$  в; 2 — 3000; 3 — 1000 в

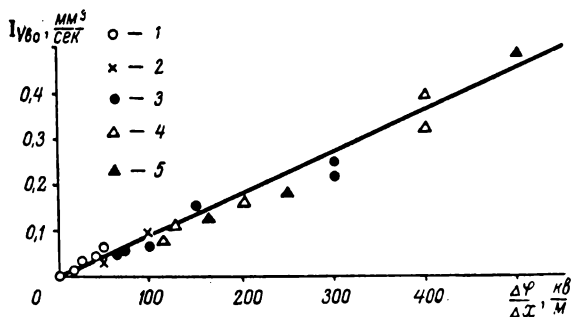


Рис. 80. Влияние  $\Delta\varphi/\Delta x$  на  $I_{в0}$  при постоянных  $\Delta\varphi$  ( $d=0,2$  мм;  $T=293^\circ\text{K}$ ):

1 —  $\Delta\varphi = 1000$  в; 2 — 2000; 3 — 3000; 4 — 4000; 5 — 5000 в

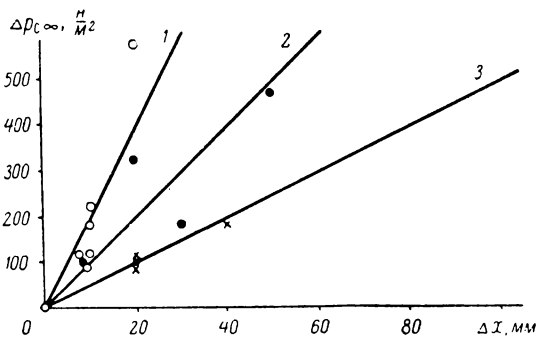


Рис. 81. Влияние  $\Delta x$  на  $\Delta p_{с\infty}$  при постоянных  $\Delta\varphi/\Delta x$  ( $d=0,2$  мм;  $T=293^\circ\text{K}$ ):

1 —  $\Delta\varphi/\Delta x = 200$  КВ/М; 2 — 100; 3 — 50 КВ/М

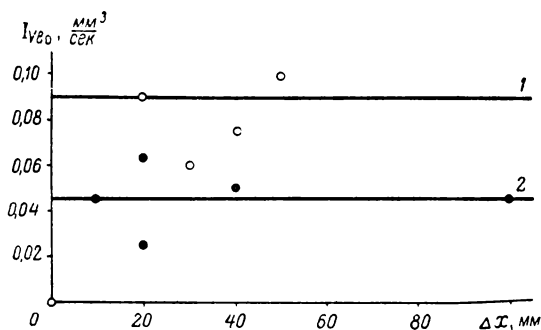


Рис. 82. Влияние  $\Delta x$  на  $I_{vbo}$  при постоянных  $\Delta\phi/\Delta x$  ( $d=0,2$  мм;  $T=293^\circ\text{K}$ ):

1 —  $\Delta\phi/\Delta x=100$ ; 2 —  $50$  кв/м

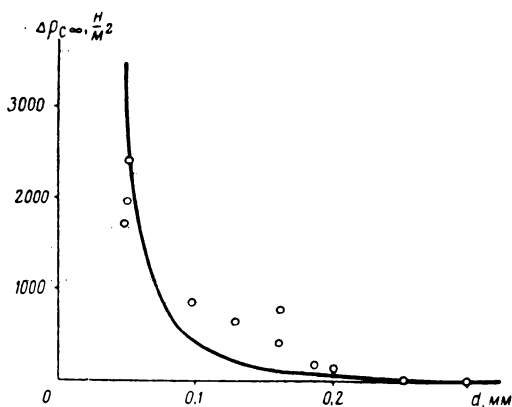


Рис. 83. Влияние  $d$  на  $\Delta p_{c\infty}$  ( $\Delta\phi=500$  в;  $\Delta x=10$  мм;  $T=293^\circ\text{K}$ )

трофилтрации. Обычно приходится осреднять значения величин для большого числа точек (не менее десяти).

Попытаемся теперь осмыслить полученные результаты с помощью изложенной теории. Прежде всего надо отметить, что они полностью согласуются с общими теоретическими выводами § 25 и 26. В частности, закон изменения фиктивной движущей силы (разности давлений  $\Delta p_c$ ) со временем в точности соответствует экспоненциальной зависимости (565) и (567) — рис. 69 и 70 (заметим, что на рис. 69—84, кроме рис. 72, опытные данные показаны точками, а результаты теоретического расчета по формулам § 26 — сплошными лини-



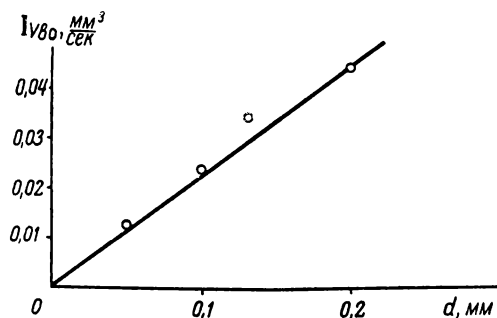


Рис. 84. Влияние  $d$  на  $I_{vbo}$  ( $\Delta\varphi=500$  в;  
 $\Delta x=10$  мм;  $T=293^\circ\text{K}$ )

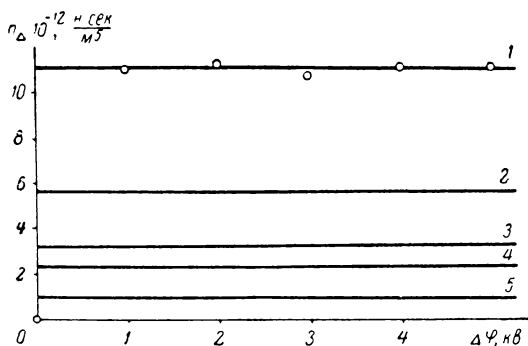


Рис. 85. Влияние  $\Delta\varphi$  на  $n_\Delta$  ( $d=0,2$  мм;  
 $T=293^\circ\text{K}$ ):

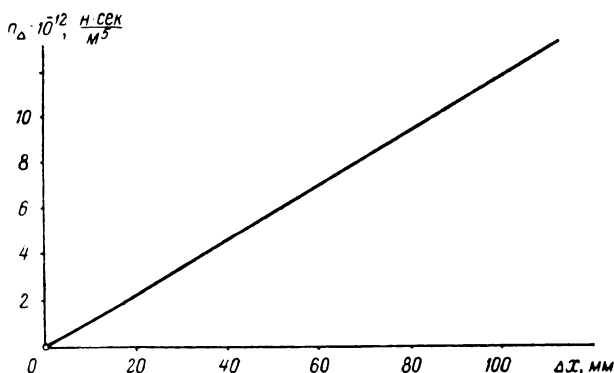
1 —  $\Delta x=100$  мм; 2 — 50; 3 — 30; 4 — 20; 5 — 10 мм

ями). Величина максимальной фиктивной движущей силы ( $\Delta p_\infty$ ) не зависит от длины  $\Delta x$  капилляра (рис. 73, 75) и т. д.

Остановимся теперь на некоторых деталях процесса электрофльтрации. Из опыта легко находятся величины  $\Delta p_\infty$  и  $I_{vbo}$ . Поэтому свяжем эти величины теоретически, воспользовавшись формулами (568) и (572). Имеем

$$n_\Delta = \frac{\Delta p_\infty}{I_{vbo}} = \frac{R_{vb}}{1+n} = \frac{R_{va} R_{vb}}{R_{va} + R_{vb}} \text{ н·сек/мм}^5. \quad (618)$$

Если предположить, что пристеночный слой обладает двумя поверхностями с трением (с нулевой скоростью), то из фор-

Рис. 86. Влияние  $\Delta x$  на  $n_{\Delta}$  ( $d=0,2$  мм;  $T=293^{\circ}$  К)

мул (583), (585) и (618) найдем

$$n'_{\Delta} = \frac{\Delta p_{\infty}}{I_{vb0}} = 128 \frac{\Delta x}{\pi} \eta_b \times \\ \times \frac{1}{16(d-\xi)\xi^3 + (d-2\xi)^4 n_{\eta}} \text{ н·сек/м}^5, \quad (619)$$

где  $n_{\eta}$  — отношение коэффициентов вязкости в пристеночном и осевом слоях жидкости:

$$n_{\eta} = \eta_b/\eta_a. \quad (620)$$

Если принять, что пристеночный слой имеет одну поверхность с трением (с нулевой скоростью), то из формул (584), (586) и (618) получим

$$n''_{\Delta} = \frac{\Delta p_{\infty}}{I_{vb0}} = 128 \frac{\Delta x}{\pi} \eta_b \times \\ \times \frac{(d-2\xi)^2}{64(d-\xi)^3\xi^3 + (d-2\xi)^6 n_{\eta}} \text{ н·сек/м}^5. \quad (621)$$

Из формул (619) и (621) видно, что отношение  $n_{\Delta}$  зависит от длины и диаметра капилляра, толщины и вязкости пристеночного слоя и вязкости осевого слоя жидкости.

На рис. 85 и 86 для определенных  $d$  и  $\Delta x$  приведены значения отношения  $n_{\Delta}$ , полученные из рис. 73 и 74. Ход прямых на рис. 85 свидетельствует о том, что при постоянном  $\Delta x$  отношение  $n_{\Delta}$  остается постоянным. Это значит, что все величины, входящие в правые части формул (619) и (621), также остаются неизменными, в том числе и  $\xi$ . Следовательно, тол-

щина  $\xi$  пристеночного слоя не зависит от разности электрических потенциалов.

Прямая, изображенная на рис. 86, говорит о том, что отношение  $n_{\Delta}$  линейно связано с длиной  $\Delta x$  капилляра. Аналогичная линейная зависимость диктуется теоретическими формулами (619) и (621).

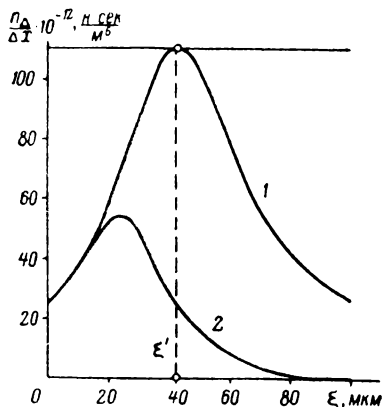


Рис. 87. Схема графического определения толщины пристеночного слоя:

1 —  $n_{\Delta}' / \Delta x$ ; 2 —  $n_{\Delta}'' / \Delta x$

вязкость жидкости возрастает. Однако этот эффект заметно проявляется лишь при толщинах, составляющих доли микрона (например, по эмпирической формуле Терцаги получается, что вязкость воды возрастает вдвое при толщине слоя около 0,1 мкм [44]). В опытах толщина пристеночного слоя равна десяткам микрон. Поэтому среднее значение вязкости в слое  $b$  практически не отличается от вязкости слоя  $a$ .

Величина  $\xi$  находится с помощью формул (619) и (621) по данным рис. 85 и 86. При  $\eta_a = \eta_b = 0,001$  н.сек/м<sup>2</sup> получаем

$$\xi' = \xi = 42 \text{ мкм} = 0,042 \text{ мм.}$$

Это значение толщины пристеночного слоя вычислено по формулам (619) и (621) графически путем сопоставления их левых частей, представленных на рис. 87 отношением (найденно из опыта)

$$n_{\Delta} / \Delta x = 111 \cdot 10^{12} \text{ н.сек/м}^6,$$

и правых частей, подсчитанных для различных  $\xi$ .

Из рис. 87 видно, что опытная прямая пересекается только с теоретической кривой, отвечающей гипотезе, согласно которой пристеночный слой обладает двумя поверхностями с ну-

Чтобы определить из имеющихся данных толщину  $\xi$ , надо знать вязкость жидкости в пристеночном слое. В первом приближении можно принять, что отношение коэффициентов вязкости

$$n_{\eta} = \eta_b / \eta_a = 1.$$

Такое допущение вполне оправдывается следующими соображениями.

Из литературы [44] известно, что по мере уменьшения толщины слоя (приближения к поверхности стенки капилляра)

левой скоростью. Однако это обстоятельство еще нельзя рассматривать как решающее доказательство справедливости соответствующей гипотезы, ибо оно может быть вызвано приращенностью метода или случайными причинами.

Вычисленной величине  $\xi$  отвечает отношение

$$\frac{\xi}{r} = \frac{\xi}{\frac{d}{2}} = 0,42.$$

Именно для этого отношения подсчитана теоретическая кривая на рис. 83.

Зная площадь сечения пристеночного слоя (формула (579)) и поток  $I_{vbo}$  в этом слое, нетрудно найти среднюю скорость  $\omega_b$  электрического скольжения жидкости. Очевидно, что

$$\omega_b = \frac{I_{vbo}}{F_b} \text{ м/сек.} \quad (622)$$

Расчет по этой формуле дает (при  $I_{vbo} = 0,45 \text{ мм}^3/\text{сек}$ ,  $\Delta\phi = 5 \text{ кв}$ ,  $d = 0,2 \text{ мм}$  и  $\Delta x = 10 \text{ мм}$  — рис. 74)

$$\omega_b = 21,5 \text{ мм/сек.}$$

С такой скоростью вода перемещается по стенке капилляра от плюса к минусу.

Установим на основе имеющихся данных некоторые свойства величины  $\omega_b$ . Из формулы (579) видно, что при постоянной толщине  $\xi$  площадь  $F_b$  пропорциональна диаметру  $d$ . Из выражения (622) получаем

$$I_{vbo} = \omega_b F_b \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Отсюда следует, что зависимость потока  $I_{vbo}$  от диаметра определяется тем, как с  $d$  меняется  $\omega_b$ . Если  $\omega_b$  от  $d$  не зависит, то поток  $I_{vbo}$  должен меняться с  $d$  по линейному закону (как площадь  $F_b$ ).

Обратимся к опытным данным. Из рис. 84 видно, что поток  $I_{vbo}$  и диаметр  $d$  связаны линейной зависимостью. Значит, диаметр капилляра на скорость  $\omega_b$  не влияет.

Согласно формуле (622), на скорость  $\omega_b$  влияют те же факторы, что и на поток  $I_{vbo}$ . Из рис. 78 и 80 следует, что поток  $I_{vbo}$  изменяется только в меру изменения градиента электрического потенциала, причем величина  $I_{vbo}$  пропорциональна  $\Delta\phi/\Delta x$ . Следовательно, скорость  $\omega_b$  пропорциональна градиенту  $\Delta\phi/\Delta x$  и не зависит от  $d$ ,  $\Delta\phi$ ,  $\Delta x$  и т. д., т. е. [34]

$$\omega_b = \frac{A}{T} \frac{\Delta\phi}{\Delta x} \text{ м/сек,} \quad (623)$$

где  $A$  — константа, зависящая от свойств жидкости (или газа) и стенки капилляра,  $\text{м}^2 \cdot \text{град}/(\text{в} \cdot \text{сек})$ .

Для рассмотренных ранее условий фильтрации воды коэффициент

$$A = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{град}/(\text{в} \cdot \text{сек}).$$

В работе [34] приведена следующая обобщенная формула для определения скорости скольжения любого рода (термического, электрического, химического, диффузионного и т. д.):

$$w_b = \frac{B}{T} \frac{\Delta P}{\Delta x} \text{ м/сек}, \quad (624)$$

где  $B$  — константа.

Выражение (623) является частной формой общего выражения (624).

В заключение определим движущую силу процесса электрофильтрации воды (ф.д.с.). Из формулы (572)

$$\delta p \cong \delta p_k = I_{vb0} R_{vb} \text{ н/м}^2.$$

Для первой гипотезы (пристеночный слой имеет две поверхности нулевой скорости) при  $I_{vb0} = 0,45 \text{ мм}^2/\text{сек}$  сопротивление пристеночного слоя (формула (583))

$$R_{vb} = 2,18 \cdot 10^{12} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^5$$

и

$$\delta p \cong \delta p_k = 1000 \text{ н/м}^2 = 10^{-2} \text{ бар}.$$

Под действием фильтрационнодвижущей силы (ф.д.с.)  $\delta p$  происходит циркуляция жидкости (и газа) в капилляре. Рассмотренные закономерности представляют большой интерес, так как характерны для термодинамических пар любого рода.

### 3. Электрическая фильтрация газа

Непосредственно наблюдать циркуляцию газа в капилляре под действием разности потенциалов

$$\Delta \varphi = \varphi'' - \varphi' \text{ в}$$

трудно, поэтому автором были поставлены опыты, в которых о циркуляции газа можно судить по косвенным признакам.

Экспериментальная установка состоит из двух стеклянных баллонов, соединенных капилляром (рис. 88). В нижней части каждого баллона имеется вертикальная трубка, заполненная жидкостью (фльтрация паров которой изучается) до нулевой отметки (обозначенной горизонтальной линией 0—0).

Первоначально давление паров в баллонах одинаково и соответствует насыщению при данной температуре. После откачки воздуха из баллонов и создания на платиновых электродах (вблизи концов капилляра) разности потенциалов  $\Delta\varphi$  начинается циркуляция паров и образование фиктивной движущей силы  $\Delta p_c$ . Давление паров в одном баллоне уменьшается (становится меньше давления насыщенного пара), а в другом возрастает (становится больше давления насыщенного пара). В результате из первой вертикальной трубки жидкость испаряется, а во второй трубке конденсируется. По скорости испарения (и конденсации) жидкости можно судить о возникающей разности давлений  $\Delta p_{c\infty}$ .

Если баллоны снабдить несколькими вертикальными трубками, заполненными различными жидкостями, то таким способом можно изучать количественную сторону эффекта разделения газов в капиллярах.

Воздух из баллонов можно и не откачивать. Тогда проявляется эффект разделения, который обнаруживается только для жидкости, находящейся в вертикальных трубках.

Были поставлены опыты со стеклянным капилляром диаметром  $d=8,7$  мкм и длиной  $\Delta x=20$  мм. Средняя разность потенциалов  $\Delta\varphi=1300$  в. В качестве жидкости использовалась вода. Воздух из баллонов не удалялся. При этом скорость переноса паров воды через капилляр (от плюса к минусу) составляет около  $10^{-8}$  г/сек.

В § 38 говорится о практическом использовании электрофльтрационных пар.

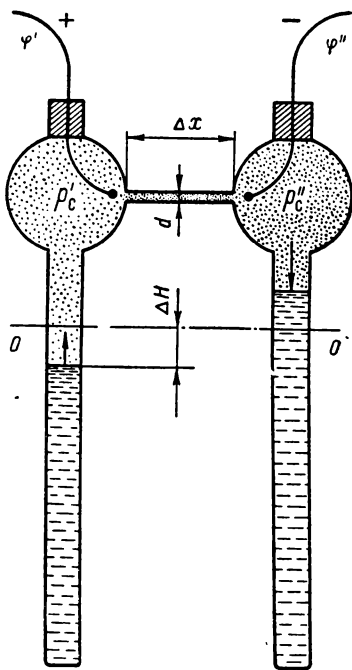


Рис. 88. Схема устройства для наблюдения электрической фильтрации газов

### § 31. ЭЛЕКТРОДИФфуЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

#### 1. Описание электродиффузионной жидкостной пары

Электродиффузию в газах наблюдать сравнительно трудно, поэтому рассмотрим пример электродиффузии в жидкостях.

Стеклянная трубка изгибается в виде кольца (рис. 89). Нижняя половина кольца заполняется водой, а верхняя —

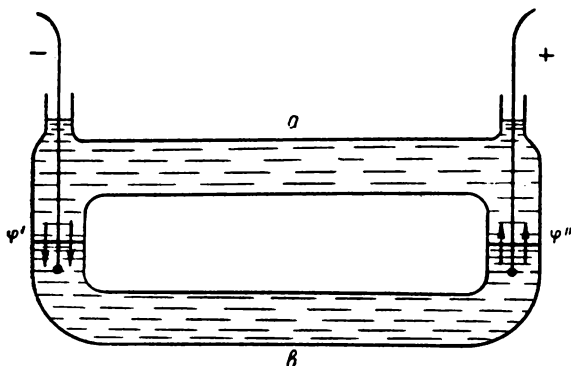


Рис. 89. Схема устройства жидкостной электродиффузионной пары

медицинским эфиром (вода и эфир не смешиваются между собой). На поверхности раздела воды и эфира (в месте спаев пары) вводится краситель, например родамин С в растворе ацетона. Вода представляет собой проводник *а*, эфир — проводник *б*, а краситель — циркулирующее (диффундирующее) вещество.

После создания между саями пары разности электрических потенциалов

$$\Delta\varphi = \varphi'' - \varphi' \text{ в}$$

в цепи начинается циркуляция красителя. Направление циркуляции соответствует переходу родамина С на аноде (плюс) из воды в эфир, а на катоде (минус) из эфира в воду.

В начальный период, после создания разности  $\Delta\varphi$ , процесс циркуляции легко наблюдать по распространению фронта красителя. При этом краситель диффундирует в оба вещества — воду и эфир — одновременно. Чтобы отделить процесс обычной диффузии от электродиффузии, сравниваются две пары, в одной из которых разность потенциалов  $\Delta\varphi$  равна заданной величине, а в другой — нулю.

## 2. Электродиффузия в твердых телах

Твердую электродиффузионную пару легко получить путем соединения концами двух проводников электричества по схеме, изображенной на рис. 89. Диффундирующим веществом может служить третье вещество.

Практическое значение имеют пары, в которых проводником служит металлическое изделие, а диффундирующим веществом — легирующий элемент (углерод, азот, алюминий, хром и т. д.). Таким способом (методом диффузии) на производстве получают изделия с нужными свойствами поверхности. Соответствующие технологические процессы носят название цементации, азотирования, алитирования, хромирования, цианирования и т. д. Использование дополнительной электрической степени свободы позволяет ускорить эти процессы в 5—10 и более раз [45].

Были проделаны следующие опыты<sup>1</sup>. Кольцевые образцы из армо-железа (наружный диаметр 10 мм, внутренний 4 мм, высота 5 мм) нагреваются до заданной температуры и подвергаются воздействию (с торцов) пасты, содержащей углерод и азот (состав пасты приведен в § 29), и постоянного электрического тока. В опытах различные факторы изменяются в широких пределах: температура  $T$  от 773 до 1573° К, сила тока  $I_{\Psi}$  от 20 до 150 а, длительность испытания  $t$  от 8 до 95 мин.

Согласно опытным данным, влияние потока электрического заряда сказывается в том, что глубина  $X_d$  цементированного (точнее, нитроцементированного) слоя на минусе получается больше, чем на плюсе. В этом проявляется эффект увлечения (§ 22). Во всех случаях глубина  $X_d$  растет со временем, силой электрического тока (по линейному закону) и температурой (вследствие увеличения проводимости армо-железа).

В другом варианте опытов цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 10 мм (или 4) набираются в виде пакета и зажимаются между двумя водоохлаждаемыми электродами. Образцы разделены графитовыми шайбами толщиной 2 мм, обе торцовые поверхности которых покрыты слоем пасты прежнего состава (§ 29). Через пакет образцов пропускается постоянный электрический ток (до 380 а). В графитовых шайбах выделяется большое количество тепла. Бокковая поверхность пакета термически изолирована, поэтому тепловой поток распространяется от его середины к электро-

---

<sup>1</sup> Из совместной работы с Ю. А. Волковым.



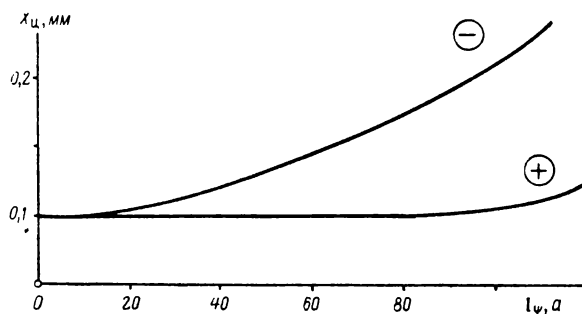


Рис. 90. Влияние силы электрического тока на глубину нитроцементированного слоя ( $t=900$  сек;  
 $T=1073^{\circ}\text{K}$ )

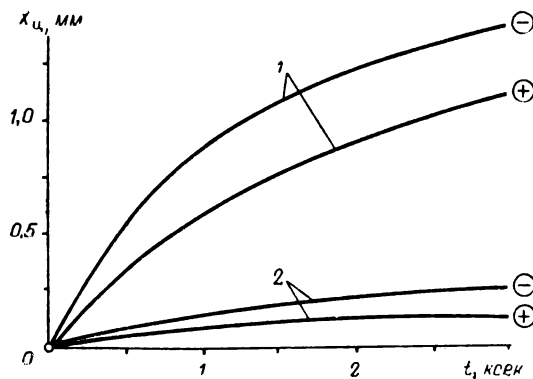


Рис. 91. Влияние времени выдержки на глубину нитроцементированного слоя:  
1 —  $T=1373^{\circ}\text{K}$ ; 2 —  $T=1173^{\circ}\text{K}$

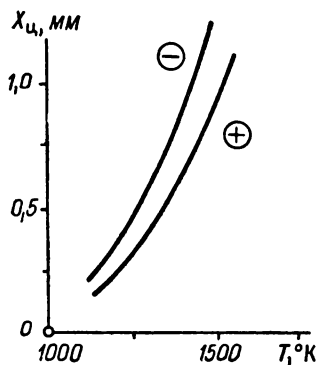


Рис. 92. Влияние температуры на глубину нитроцементированного слоя ( $I_{\psi}=30$  а;  
 $t=1200$  сек)

дам. Наибольшую температуру образцы имеют в средней части пакета, наименьшую — у электродов.

На рис. 90—92 приведены результаты измерения толщины нитроцементированного слоя. Из рисунков видно, что путем воздействия на изделие потоком электрического заряда можно существенно ускорить технологический процесс нитроцементации.

Количественная сторона процесса (нестационарный режим) может быть найдена путем решения уравнений типа (617).

## § 32. ДИФФУЗИОННОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### 1. Описание диффузионнофилтратационной пары

Если два сосуда, заполненных различными жидкостями или газами при одинаковых температуре и давлении, соединить капилляром, то под действием разности химических потенциалов

$$\Delta\mu = \mu'' - \mu' \quad \text{дж/кг}$$

возникнет круговая циркуляция вещества (величина  $\mu'$  относится к жидкости или газу в первом сосуде, величина  $\mu''$  — во втором, рис. 93). Эта циркуляция отличается интересной особенностью.

В пристеночном слое преобладает концентрация первого компонента (на рис. 93 обозначен мелкими точками), который интенсивно диффундирует (скользит) во второй сосуд и повышает там давление. В осевом слое преобладает концентрация второго компонента (на рис. 93 обозначен крупными точками), который свободно течет из второго сосуда в первый под действием возникшей разности давлений

$$\Delta p_c = p_c'' - p_c' \quad \text{н/м}^2.$$

Этот процесс подчиняется рассмотренным в § 25 и 26 закономерностям и длится до тех пор, пока жидкости или газы не перемешаются между собой (пока их концентрации не выравниваются в обоих сосудах).

Длительность процесса выравнивания концентраций зависит от диаметра  $d$  капилляра и толщины  $\xi_0$  пристеночного слоя. При очень большом диаметре, когда

$$d \gg 2\xi_0,$$

явление диффузионного скольжения подавляется обычной диффузией, выравнивание концентраций происходит весьма быстро. Этот процесс соответствует условиям диффузии, рассмотренным в парадоксе Гиббса (§ 17, рис. 26). При этом

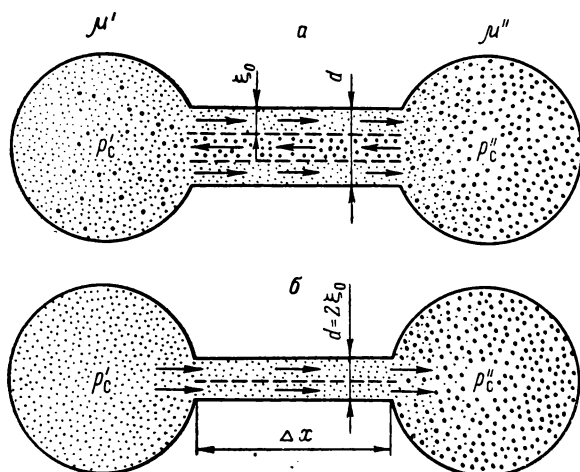


Рис. 93. Схема действия диффузионнофльтрационной пары

фиктивная движущая сила  $\Delta p_c$  не возникает (формулы (565) и (566)), так как отношение сопротивлений

$$n = \frac{R_{vb}}{R_{va}} \rightarrow \infty.$$

Если  $d$  и  $2\xi_0$  соизмеримы, т. е.

$$d \approx 2\xi_0,$$

то выравнивание концентраций происходит медленно, фиктивная движущая сила  $\Delta p_c$  достигает заметных величин и сохраняется на постоянном уровне  $\Delta p_{c\infty}$  (формула (568)) длительное время.

При

$$d \leq 2\xi_0$$

обратный ток второго компонента (из второго сосуда в первый) подавляется прямым током первого компонента (из первого сосуда во второй). Такие условия соответствуют отсутствию осевого слоя вещества в капилляре (рис. 93, б).

Фиктивная движущая сила  $\Delta p_{c\infty}$  достигает своего максимального значения, равного контактной фильтрационнодвижущей силе (ф.д.с.) пары, т. е. (формула (568))

$$\Delta p_{c\infty} = \delta p_k \text{ н/м}^2, \quad (625)$$

так как отношение сопротивлений

$$n = \frac{R_{vb}}{R_{va}} \rightarrow 0.$$

Время выравнивания концентраций в сосудах равно бесконечности.

Все перечисленные случаи встречаются на практике. Рассмотрим несколько конкретных примеров.

## 2. Диффузионная фильтрация жидкости

Явление возникновения осмотического давления известно давно. Это явление можно наблюдать следующим образом (рис. 94).

Сосуд 2 заполнен раствором какого-либо вещества 3 (например, сахара в воде). Нижняя часть сосуда закрыта так называемой полупроницаемой перегородкой 1 (это может быть животный пузырь). Сосуд 2 погружается в сосуд 6, заполненный чистым растворителем 5 (водой). Вода из сосуда 6 поступает через полупроницаемую перегородку 1 в сосуд 2, в результате чего уровень раствора в вертикальной манометрической трубке 4 поднимается на высоту  $\Delta H$ . Величина  $\Delta H$  именуется осмотическим давлением, а само явление проникновения растворителя через полупроницаемую перегородку — осмосом.

По существующим представлениям осмос объясняется тем, что полупроницаемая перегородка обладает магическим свойством пропускать одни молекулы (например, воды) и не пропускать другие молекулы (например, сахара). В результате давление воды в сосудах 2 и 6 выравнивается, а разница  $\Delta H$  приходится на парциальное давление молекул сахара.

Парциальное (дополнительное) давление растворенного вещества определяется по закону Вант-Гоффа (1886 г.)

$$p_{oc} V_\mu = R_\mu T \text{ дж/кмоль}, \quad (626)$$

где  $p_{oc}$  — осмотическое давление,  $\text{н/м}^2$ ;  $V_\mu$  — объем раствора, в котором содержится 1 кмоль растворенного вещества,

$\text{м}^3/\text{кмоль}$ ;  $R_\mu$  — универсальная газовая постоянная растворенного вещества,  $\text{дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$ ;  $T$  — абсолютная температура раствора,  $^\circ\text{K}$ .

Объем

$$V_\mu = \frac{\mu V}{m} \text{ м}^3/\text{кмоль},$$

где  $\mu$  — молекулярная масса растворенного вещества (не смешивать с химическим потенциалом),  $\text{кг}/\text{кмоль}$ ;  $V$  — объем раствора,  $\text{м}^3$ ;  $m$  — масса растворенного вещества,  $\text{кг}$ .

Формулу (626) можно переписать в виде

$$p_{\text{ос}} = \frac{C}{\mu} R_\mu T \text{ н/м}^2, \quad (627)$$

где  $C$  — концентрация раствора,  $\text{кг}/\text{м}^3$ :

$$C = m/V \text{ кг/м}^3.$$

Выражение (626) аналогично уравнению состояния (606) для обычного идеального газа. Опыт показывает, что оно дает удовлетворительные результаты для слабых растворов неэлектролитов (которые не диссоциируют на ионы).

Из предыдущего ясно, что суть явления осмоса заключается не в том, что полупроницаемые перегородки обладают способностью пропускать одни молекулы и не пропускать

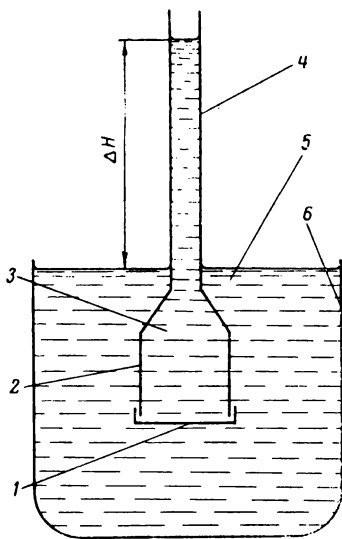


Рис. 94. Схема устройства для наблюдения осмотического давления

другие, а в том, что в капиллярах полупроницаемых перегородок возникает круговая циркуляция вещества под действием разности  $\Delta\mu$  химических потенциалов.

Циркуляция сопровождается возникновением фиктивной движущей силы  $\Delta p_{\infty}$  (разности давлений между сосудами, формула (568)), которая становится равной истинной движущей силе фильтрации (ф. д. с)  $\delta p_k$  только в условиях, когда  $d \leq 2\xi_0$  и  $n \rightarrow 0$  (формула (625)). При этом обратный ток растворенного вещества в осевом слое подавляется прямым током растворителя в пристеночном слое (осевой слой практически отсутствует). При всех других условиях (когда диаметр  $d$  капилляра больше  $2\xi_0$ ) имеет место обратный ток

растворенного вещества, концентрация которого в сосудах выравнивается за конечный отрезок времени, причем давление  $\Delta p_{\infty}$  не равно ф. д. с.  $\delta p_k$ , так как отношение  $n$  больше нуля (формула (568)).

Очевидно, в опытах с осмосом разность уровней  $\Delta H$  следует отождествлять с разностью давлений  $\Delta p_c$  или (при  $t \rightarrow \infty$ )  $\Delta p_{\infty}$ . Осмотическое давление  $p_{oc}$  по Вант-Гоффу соответствует контактной ф. д. с.  $\delta p_k$  пары, т. е.

$$p_{oc} = \delta p_k \text{ н/м}^2. \quad (628)$$

Осмотическое давление  $p_{oc}$  равно значению  $\Delta p_{\infty}$  (а следовательно, и  $\Delta H$ ) только при условии, что  $d \leq 2\xi_0$  (при этом  $n \rightarrow 0$ ).

Кстати, сопоставление формул (530), (626) и (628) позволяет связать осмотическое давление с контактными эффектами (скачками давления  $\Pi'$  и  $\Pi''$  в спаях). Имеем

$$\frac{p_{oc}}{\Delta\mu} = \frac{R_{\mu} T}{\Delta\mu V_{\mu}} = \frac{\Pi'}{\mu'} = \frac{\Pi''}{\mu''} = \frac{\Delta\Pi}{\Delta\mu} = \frac{Q_{\mu}}{V_{\mu} \mu} \text{ кг/м}^3, \quad (629)$$

$$\text{где } \Delta\Pi = \Pi'' - \Pi' \text{ н/м}^2.$$

Отсюда контактная теплота

$$Q_{\mu} = \frac{\mu}{\Delta\mu} R_{\mu} T \text{ дж/кмоль}.$$

Для капилляров, у которых  $d > 2\xi_0$ , осмотическое давление  $p_{oc}$  по Вант-Гоффу превышает наблюдаемую величину  $\Delta H$  тем сильнее, чем больше  $d$  (чем больше  $n$ ).

Явление диффузионного скольжения в капилляре можно обнаружить с помощью устройства, изображенного на рис. 50. Для этого одну из трубок надо заполнить чистым растворителем, а вторую — растворителем вместе с растворенным веществом.

Диффузионная фильтрация (скольжение) чрезвычайно широко распространена в природе. Она имеет важнейшее значение для живых организмов — растительных и животных. Под действием разности химических потенциалов  $\Delta\mu$  в клетках и тканях организмов происходит обмен различными питательными, а также выполнившими свои функции веществами.

### 3. Диффузионная фильтрация газа

Вопрос о диффузионном скольжении газов рассмотрен в работах [46—50]. Приведем некоторые экспериментальные данные из двух последних работ.

Опытная установка состоит из массивных латунных сосудов объемом около  $500 \text{ см}^3$  каждый, они соединены стеклян-

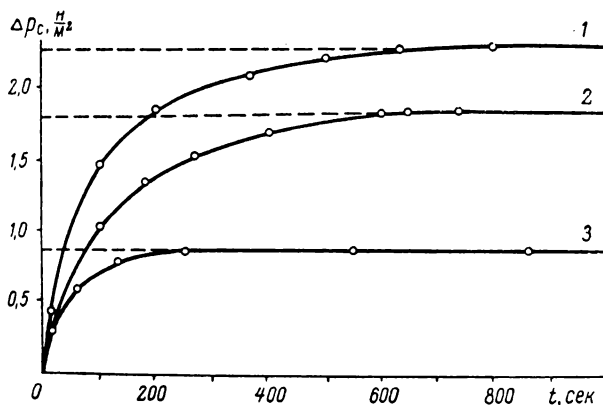


Рис. 95. Изменение фиктивной движущей силы со временем:

1 — Ar—H<sub>2</sub>; 2 — Ar—He; 3 — He—H<sub>2</sub>

ным капилляром диаметром  $d$  и длиной  $\Delta x$ . Сосуды, находящиеся в воздушном термостате, заполняются различными газами. После открывания отверстия капилляра начинается образование фиктивной движущей силы  $\Delta p_c$ . Разность давлений  $\Delta p_c$  между сосудами измеряется очень чувствительным емкостным дифференциальным микроманометром, плоский конденсатор которого изготовлен из двух гофрированных мембран диаметром 64 мм и толщиной около 0,1 мм (бериллиевая бронза). Чувствительность датчика составляет  $4,25 \times 10^{-2} \text{ н/м}^2$ . В опытах давление газов изменяется в пределах 1—700 мм рт. ст. (133—93000 н/м²), температура газов  $T = 293^\circ \text{ К}$ . Испытаны 10 пар газов.

На рис. 95 показано временное изменение фиктивной движущей силы  $\Delta p_c$  для трех пар газов, диаметр капилляра  $d = 0,23 \text{ мм}$ , длина  $\Delta x = 55 \text{ мм}$ , давление атмосферное. Максимальные значения разности  $\Delta p_c$  отмечены горизонтальными пунктирными прямыми. Изменение величины  $\Delta p_c$  от  $t$

хорошо следует экспоненциальной зависимости (565). Такая картина наблюдается во всех опытах.

Как правило, давление повышается в сосуде с более тяжелым газом. Исключение составляет пара газов  $\text{Ar}-\text{CO}_2$ , где давление возрастает в сосуде с более легким газом (в табл. 6 соответствующие значения  $\Delta p$  отмечены знаком минус).

Таблица 6  
Значения фиктивной движущей силы для различных пар газов  
(диффузионнофльтрационная пара)

Газы	Молекулярные массы газов $\mu$	Диаметр капилляра $d$ , мм	Длина ка- пилляра $\Delta x$ , мм	Давление газов $p$ , н/м <sup>2</sup>	Разность давлений $\Delta p_{c\infty}$ , н/м <sup>2</sup>
$\text{He}-\text{CO}_2$	4—44	0,27	58,5	53000	188
				1580	3920
$\text{H}_2-\text{He}$	2—4	0,23	55	65500	152
				1640	560
$\text{H}_2-\text{D}_2$	2—4	0,17	55	93600	71
				1410	3120
$\text{H}_2-\text{N}_2$	2—28	0,23	55	93400	190
				2270	6430
$\text{He}-\text{Ar}$	4—40	0,23	55	79700	240
				—	1610
$\text{H}_2-\text{SF}_6$	2—146	3,297	46	56200	141
				1560	444
$\text{Ar}-\text{N}_2$	40—28	0,17	55	53500	21
				666	820
$\text{He}-\text{N}_2$	4—28	0,17	44	95000	273
				8400	2710
$\text{Ar}-\text{CO}_2$	40—44	0,12	25	3660	—48
				1950	—57
$\text{N}_2-\text{CO}$	28—28	0,23	55	Эффект не обнаружен	

На рис. 96 изображена зависимость максимального значения  $\Delta p_{c\infty}$  от абсолютного давления пары газов  $\text{H}_2-\text{SF}_6$ , диаметр капилляра  $d = 0,297$  мм, длина  $\Delta x = 46$  мм. С уменьшением давления максимальная разность  $\Delta p_{c\infty}$  сильно возрастает, а затем снова снижается (в области давлений, где наблюдается течение типа кнудсеновского). При этом существенно сокращается время выравнивания концентраций газов в первом и втором сосудах. В целом зависимость  $\Delta p_{c\infty}$  от  $p$  можно приближенно охарактеризовать следующим образом. При обычных давлениях величина  $\Delta p_{c\infty}$  обратно пропорциональна  $p$ , при низких давлениях, соответствующих



молекулярному режиму течения, разность  $\Delta p_{c\infty}$  прямо пропорциональна  $p$ .

Опыты, проведенные при различной длине капилляра ( $d = 0,27$  мм;  $\Delta x = 23; 43,6$  и  $58,5$  мм; газы He—CO<sub>2</sub>), показали, что от длины  $\Delta x$  максимальная величина разности  $\Delta p_{c\infty}$  не зависит во всем диапазоне давлений.

С уменьшением диаметра капилляра авторы наблюдали резкое увеличение максимальной разницы  $\Delta p_{c\infty}$ .

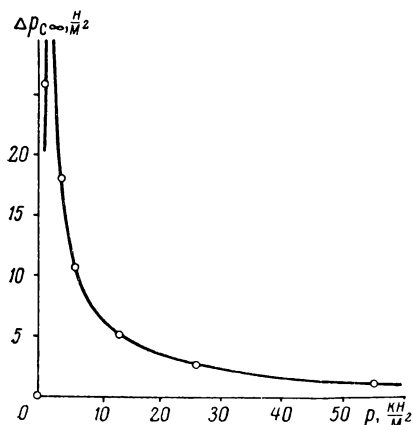


Рис. 96. Влияние абсолютного давления газов на максимальное значение фиктивной движущей силы

Дополнительные экспериментальные данные приведены в табл. 6. Анализ всех этих данных (П. В. Волобуева и П. Е. Суетина) показывает, что они находятся в полном согласии с выводами макрофизической теории, развитой в § 25 и 26.

В заключение обратим внимание на следующее обстоятельство. Часто полупроницаемые перегородки, обладающие очень малым диаметром капилляров, сравнивают с перегородками, вообще не имеющими капилляров. Например, раскаленный платиновый сосуд, запол-

ненный водородом и другими газами, пропускает водород, который диффундирует через его стенки, но не пропускает других газов. Очевидно, в данном случае механизм переноса водорода совсем иной, чем в диффузионно-фильтрационной паре. При высокой температуре платины коэффициент диффузии водорода крайне велик по сравнению с коэффициентами диффузии других газов, поэтому молекулы водорода проходят через платиновую стенку (которую также называют полупроницаемой) значительно легче, чем молекулы других газов (предполагается, что платина не имеет микропор). В рассматриваемых условиях имеет место обычный процесс диффузии газа через стенку под действием разности  $\Delta \mu$  химических потенциалов (разности концентраций газа по обе стороны от стенки).

В принципе могут существовать сплошные перегородки, которые, подобно платине, пропускают одни жидкости и растворы и не пропускают другие. Однако этот тривиальный слу-

чай не имеет ничего общего с диффузионнофильтрационной парой. Для диффузионной фильтрации текучего тела необходимо иметь капилляр. Именно к таким случаям относится рассмотренная теория.

### § 33. ПОВЕРХНОСТНОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

#### 1. Описание поверхностнофильтрационной пары

Давно известны явления капиллярности (подъем или опускание уровня жидкости в капилляре под действием так называемых сил поверхностного натяжения), растекания жидкости по поверхности в условиях смачивания и собирания жидкости в каплю в условиях несмачивания. Все эти явления обычно объясняются действием так называемых сил поверхностного натяжения, которые при наличии кривизны у поверхности создают дополнительное давление, положительное под выпуклой поверхностью и отрицательное под вогнутой (искривленная свободная поверхность жидкости как бы стремится стать плоской). Величина дополнительного давления определяется известной формулой Лапласа

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \text{ н/м}^2, \quad (630)$$

где  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения, н/м;  $r_1$  — радиус кривизны поверхности в некоторой точке (в произвольной плоскости, проходящей через нормаль к поверхности), м;  $r_2$  — радиус кривизны поверхности в той же точке, но в направлении, перпендикулярном к первому направлению, м.

Для цилиндрического капилляра при совершенном смачивании (или несмачивании) подъем (или опускание) уровня жидкости определяется формулой

$$\Delta p = 4\sigma/d \text{ н/м}^2 \quad (631)$$

или

$$\Delta H = \frac{4\sigma}{d\rho g} \text{ м}, \quad (632)$$

где  $d$  — диаметр капилляра, м;  $\rho$  — плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  — ускорение силы тяжести, м/сек<sup>2</sup>.

Таково классическое толкование явления капиллярности. Термодинамика необратимых процессов позволяет дать более

полное объяснение этого явления, учитывающее многие его особенности, обычно упускаемые из виду при классическом определении понятий. Суть новой теории состоит в следующем [1,34].

Жидкость, находящаяся в капилляре, образует поверхностнофильтрационную пару, причем, как всегда, осевой ее слой

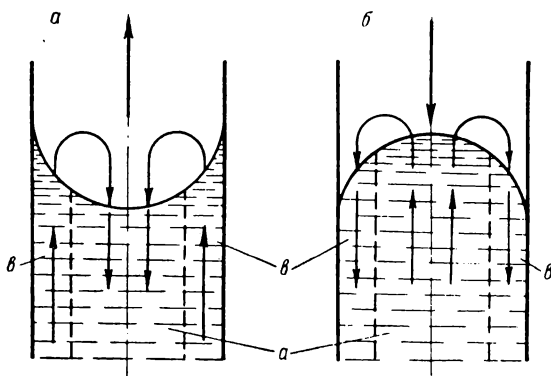


Рис. 97. Схема циркуляции жидкости в поверхностнофильтрационной паре в условиях смачивания (а) и несмачивания (б)

служит проводником  $a$ , а пристеночный — проводником  $b$  (рис. 97). Спаем является свободная поверхность жидкости в капилляре. Циркуляцию вызывает разность химических потенциалов

$$\Delta\mu = \mu'' - \mu' \text{ дж/кг},$$

которые будем в данном случае именовать также поверхностными.

Разность потенциалов  $\Delta\mu$  обусловлена разницей в диаметрах  $d$  (рис. 98) или разницей в свойствах жидкости или стенок (если таковая разница специально создается) на концах капилляра.

В поверхностнофильтрационной паре наблюдаются все эффекты, рассмотренные ранее. Функционирование такой пары подчиняется общим закономерностям, характерным для всех термодинамических пар (§ 25, 26).

Действительно, под влиянием разности  $\Delta\mu$  возникает фиктивная движущая сила  $\Delta p_c$ , величина которой со временем изменяется от нуля до значения  $\Delta p_{c\infty}$  (при  $t = \infty$ ) в соответствии с экспоненциальной зависимостью (565) или (567).

Разность  $\Delta p_{c\infty}$ , как и прежде, не зависит от длины  $\Delta x$  капилляра (на рис. 98 более длинные капилляры показаны пунктиром). С увеличением  $\Delta x$  уменьшается скорость роста разности  $\Delta p_c$ .

С уменьшением диаметра  $d$  капилляра фиктивная движущая сила  $\Delta p_{c\infty}$  возрастает. В предельном случае, когда

$$d \approx 2\xi_0,$$

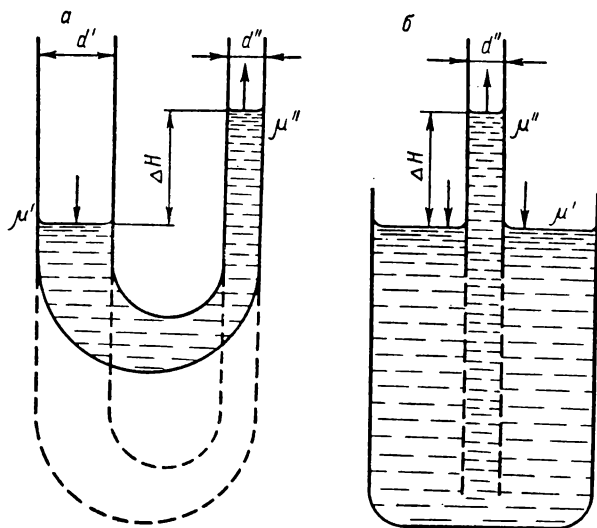


Рис. 98. Схема возникновения фиктивной движущей силы

разность  $\Delta p_{c\infty}$  достигает максимального значения (формула 566))

$$\Delta p_{c\infty} = \delta p_b \text{ н/м}^2$$

или (формула (568))

$$\Delta p_{c\infty} = \delta p_k \text{ н/м}^2, \quad (633)$$

так как  $n = 0$ .

В другом предельном случае, когда

$$d \gg 2\xi_0,$$

фиктивная движущая сила

$$\Delta p_{c\infty} = 0,$$

так как  $n = \infty$ .

Как видим, полученный вывод о существовании конечного максимального значения величины  $\Delta p_{\infty}$  (высоты  $\Delta H$ ) противоречит формулам (630) и (631) Лапласа (по Лапласу при  $r \rightarrow 0$  избыточное давление  $\Delta p \rightarrow \infty$ ). Это объясняется неточностью формулы Лапласа, исходившего из примитивных физических представлений.

Рассмотрим теперь некоторые другие характерные особенности поверхностнофилтрационной пары.

## 2. Роль процессов испарения и конденсации

Циркуляция жидкости в поверхностнофилтрационной паре сопровождается фазовыми превращениями (испарением жидкости и конденсацией пара).

Анализ показывает, что в условиях смачивания с поверхности пристеночного слоя (площадь сечения  $F_b$ ) жидкость интенсивно испаряется, а в осевом слое (площадь сечения  $F_a$ ) конденсируется. Фазовые превращения сопровождаются выделением и поглощением соответствующих контактных теплот (эффект контактной работы).

Чтобы убедиться в циркуляции вещества на мениске, достаточно обратиться к анализу простейших опытных данных. На рис. 99 изображены экспериментальные кривые понижения уровня  $\Delta h$  воды в капиллярах со временем при различных относительных влажностях  $\phi$  (отношение массы водяного пара, фактически содержащегося в воздухе, к максимальной массе водяного пара, который может содержаться в воздухе при данных температуре и давлении) воздуха в эксикаторе и атмосферном давлении. Необходимая влажность поддерживается с помощью серной кислоты, разведенной до определенной концентрации. Кислота (или вода) помещается в особой чашке возле капилляров. Концентрированной серной кислоте отвечает нулевая относительная влажность  $\phi$  воздуха в эксикаторе, воде — максимальная (сто процентная).

Из рис. 99 видно, что при  $\phi=0$  скорость испарения воды из капилляров

$$w_{\text{ис}} = \frac{d(\Delta h)}{dt} \text{ м/сек}$$

практически не зависит от их диаметра  $d$ . Это означает, что молекулы воды покидают мениск сплошным потоком, плотность которого равномерно распределена по всей площади

мениска. Особой разницы между пристеночным и осевым участками поверхности не наблюдается.

Интенсивное испарение воды из капилляров в рассматриваемых условиях вполне естественно, ибо окружающая среда (воздух) влаги совсем не содержит.

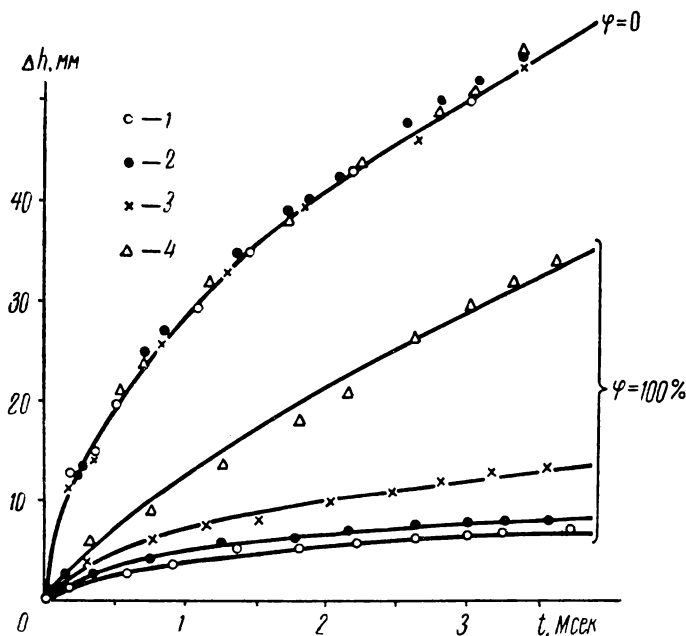


Рис. 99. Испарение воды в вертикальных капиллярах различного диаметра ( $T = 293^\circ \text{K}$ ):

1 —  $d = 2,6$  мм; 2 — 1,15; 3 — 0,2; 4 — 0,12 мм

При максимальном насыщении воздуха парами воды ( $\varphi = 100\%$ ) испарение из капилляров не прекращается, как этого следовало бы ожидать. Интенсивность испарения тем выше, чем меньше диаметр  $d$  капилляра. С увеличением диаметра  $d$  (до размеров чашки с водой) скорость испарения обращается в нуль. Характер изменения скорости  $w_{\text{ис}}$  с диаметром говорит о том, что при  $\varphi = 100\%$  испарение происходит преимущественно с пристеночного слоя  $F_b$ , ибо величина  $\Delta h$ , грубо говоря, обратно пропорциональна диаметру (рис. 100), а площадь  $F_b$  (при постоянной толщине  $\xi$  пристеночного слоя) прямо пропорциональна диаметру  $d$  (формула (579)).

Факт испарения воды при  $\varphi = 100\%$ , а также преимущественная роль в этом процессе пристеночного слоя свидетель-

ствуют о том, что над мениском капилляра происходит циркуляция жидкости в виде пара. При этом роль осевого слоя мало отличается от роли чашки с водой, насыщающей парами воздух эксикатора (в этой чашке конденсируется влага, испарившаяся из капилляров).

Фазовые превращения, происходящие на концах поверхностнофльтрационной пары (на свободных поверхностях

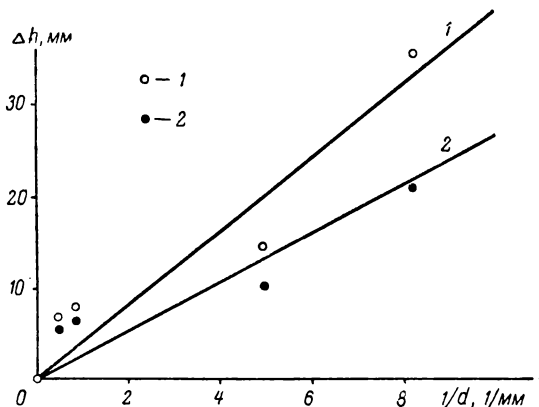


Рис. 100. Зависимость  $\Delta h$  от обратного диаметра ( $T=293^\circ \text{K}$ ):

1— $t=4$ ; 2—2 Мсек

жидкости), существенно влияют на процессы испарения жидкости и конденсации пара в капилляре. Вместе с тем сами эти процессы определяют механизм функционирования такой пары. Поэтому детальное изучение испарения и конденсации должно дать необходимые сведения об особенностях действия поверхностнофльтрационной пары.

Кстати, нужно заметить, что известная формула Стефана для определения интенсивности испарения жидкости из капиллярной трубки не отражает физического существа процесса. Бессмысленно также говорить о давлении пара у поверхности мениска, поскольку это давление различно в пристеночной и осевой зонах.

### 3. Некоторые количественные результаты

Как уже отмечалось, к поверхностнофльтрационной паре применимы все соотношения, рассмотренные в § 25 и 26. В частности, из выражения (530) получаем:

$$\frac{\delta p_k}{\Delta \mu} = \frac{\Pi}{\mu} \text{ кг/м}^3$$

или

$$\frac{\delta p_k}{\Delta \mu} = \frac{Q}{V \mu} \text{ кг/м}^3, \quad (634)$$

где  $\delta p_k$  — контактная фильтрационнотепловая сила (ф. д. с.) пары,  $\text{н/м}^2$ ;  $\Pi$  — скачок давления в данном спае,  $\text{н/м}^2$ ;  $\mu$  — химический (поверхностный) потенциал этого спае,  $\text{дж/кг}$ ;  $Q$  — контактная теплота в спае,  $\text{дж}$ ;  $V$  — объем циркулирующих паров,  $\text{м}^3$ .

Формулы (568) и (634) связывают эффект контактной теплоты с возникающей разностью давлений  $\Delta p_{\text{св}}$  (высотой  $\Delta H$ ). В совокупности с выражением (631) Лапласа они определяют физический смысл коэффициента  $\sigma$  поверхностного натяжения.

Контактная теплота может быть обнаружена путем измерения температуры концов капилляра типа *a* (рис. 98). Соответствующие измерения были выполнены в работе [34]. Количественное определение величины  $Q$  вызывает известные затруднения в связи со сложной картиной направленного и циркуляционного испарения (и конденсации) жидкости на поверхности капилляра.

Химический (поверхностный) потенциал  $\mu$ , определяющий поведение поверхностнофильтрационной пары, может быть выражен через площади  $F_a$  и  $F_b$ , так как интенсивность циркуляции жидкости в спае зависит от соотношения площадей пристеночного и осевого слоев. Если

$$F_b/F_a \ll 1,$$

то все эффекты получаются пренебрежимо малыми; если

$$F_b/F_a \approx 1,$$

то эффекты, связанные с капиллярностью, приобретают важную роль.

Наличие эффектов испарения и конденсации в спаях пары делает процесс циркуляции жидкости зависящим от условий окружающей среды (давления  $p$  и влажности  $\phi$ ). Именно поэтому на практике наблюдается изменение величины  $\Delta H$  от  $p$  и  $\phi$ . Например, при  $p=1 \text{ бар}$ ,  $T=293^\circ \text{ К}$  и  $\phi=100\%$  разность уровней воды в стеклянном капилляре типа *a* (рис. 98)  $\Delta H=23,5 \text{ мм}$  ( $d'=7,2 \text{ мм}$ ;  $d''=0,85 \text{ мм}$ ). При влажности  $\phi=0$  эта разность  $\Delta H=23 \text{ мм}$ .



Как видим, с уменьшением влажности (при этом увеличивается скорость отсоса пара от поверхности циркуляции и перехода его в окружающую среду) разность давлений  $\Delta p_{\infty}$  снижается. Аналогичная картина наблюдается во всех других термодинамических парах с фильтрацией, если отсасывать текучее тело из емкости с повышенным давлением.

Заметим, что в теории поверхностнофильтрационной пары вместо ф. д. с.  $\delta p$  и циркуляции объема можно рассматривать ф. д. с.  $\delta \mu$  и циркуляцию массы. В данном случае химический потенциал даже несколько удобнее, чем давление, ибо циркуляция жидкости происходит с фазовыми превращениями. При употреблении химического потенциала связь между  $\Delta \mu_{\infty}$  и  $\Delta p_{\infty}$  (или  $\Delta H$ ) осуществляется через посредство массовых  $K'_m$  и  $K''_m$  и объемных  $K'_V$  и  $K''_V$  емкостей концов капилляра. Однако указанное обстоятельство принципиального значения не имеет, поэтому автор следовал общей методике, использованной в других фильтрационных парах.

Явление капиллярности (поверхностнофильтрационные пары) играет важную роль в природе и широко используется на практике (действие фитилей, пропитка древесины, флотация руд и т. д.).

## § 34. ХИМИКОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

### 1. Описание химикоэлектрической пары

Типичными химикоэлектрическими парами являются гальванический элемент и электрический аккумулятор. Эти пары обладают следующей характерной особенностью.

Во всех рассмотренных термодинамических парах (§ 27—33) в качестве проводников  $a$  и  $b$  используются более или менее однородные тела (их некоторая неоднородность обусловлена неодинаковыми значениями температуры, давления и т. д. вдоль проводников). В химикоэлектрической паре один или оба проводника обязательно имеют неоднородный состав по длине. Благодаря этому создается необходимая разность химических потенциалов

$$\Delta \mu = \mu'' - \mu' \text{ дж/кг}$$

на концах пары (между спаями).

На рис. 101 приведены различные варианты химикоэлектрических пар. В этих вариантах показано деление проводников  $a$  и  $b$  на две неоднородные части (оно принципиально не-

обходимо). Однако проводник можно разделить и на большее число неоднородных частей.

Простейший гальванический элемент, работающий по схеме, изображенной на рис. 101, *а*, состоит из цинковой (проводник *а'*) и медной (проводник *а''*) пластин, которые погру-

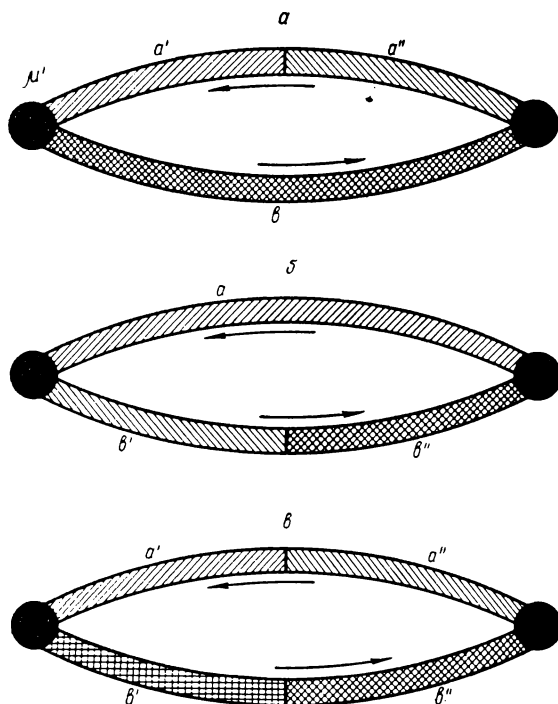


Рис. 101. Схемы устройства различных химикоэлектрических пар

жены в раствор серной кислоты (проводник *б*) — рис. 102, *а*. По схеме рис. 101, *б* работает элемент Даниэля. В нем цинковый и медный купоросы (проводники *б'* и *б''*) во избежание перемешивания разделены пористой перегородкой *А* (рис. 102, *б*). По этой же схеме работает элемент Лекланше. В элементе Лекланше цинковый (проводник *а'*) электрод помещен в раствор нашатыря (проводник *б'*), а угольный (проводник *а''*) электрод окружен слоем перекиси марганца (проводник *б''*) — рис. 102, *в*.

В гальванических элементах в проводниках *a* и *b* носители электрического заряда различные: в проводнике *a* носителем служат электроны, в проводнике *b* — ионы, которые диффундируют в растворе электролита. На поверхностях электродов (в спаях пары) происходят химические реакции, обусловленные наличием разности  $\Delta\mu$  химических потенциалов. Например, в элементе Даниэля цинк электрода поступает в раствор цинкового купороса в виде положительно за-

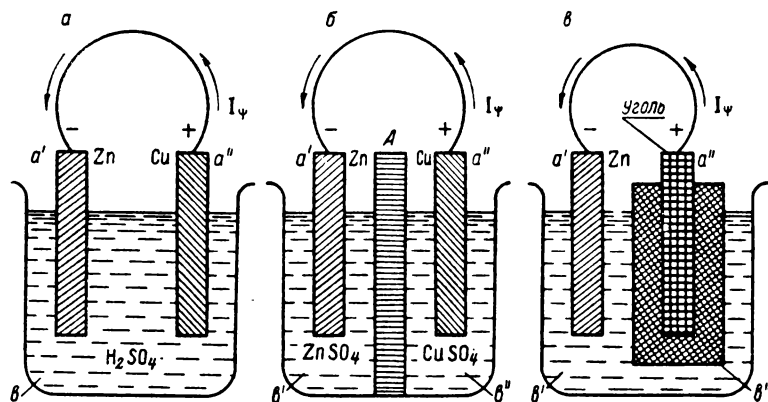
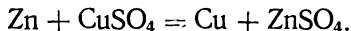


Рис. 102. Схемы гальванических элементов

ряженных ионов, которые проходят через пористую перегородку и диффундируют в направлении медного электрода. Положительно заряженные ионы меди выседают из медного купороса на медном электроде. Ионы меди в медном купоросе замещаются ионами цинка в соответствии с реакцией



Этот процесс длится до тех пор, пока растворится весь цинк или израсходуются все ионы меди из медного купороса.

Принцип действия электрического аккумулятора по существу не отличается от принципа действия гальванического элемента. Например, если частично отработавший элемент Даниэля подключить к внешнему источнику электрического тока (ток  $I_\psi$  должен течь в обратном направлении), то элемент превратится в аккумулятор. В нем будет растворяться медный электрод и восстанавливаться цинковый. После такой зарядки элемент снова становится готовым для использования в качестве источника электрического тока.

## 2. Количественные характеристики химикоэлектрической пары

Приведенное описание подтверждает вывод о том, что гальванический элемент (и электрический аккумулятор) представляет собой химикоэлектрическую пару. Поведение этой пары целиком подчиняется законам, рассмотренным в § 25 и 26. Остановимся теперь на количественном анализе некоторых свойств гальванического элемента.

В спаях химикоэлектрической пары (на поверхностях соприкосновения проводников  $a$  и  $b$ ) образуются скачки электрического потенциала (эффект возникновения контактной разности второго потенциала). Например, во втором спае (отмеченном двумя штрихами) элемента Даниэля (между медью и медным купоросом) возникает скачок потенциала [51, 52]

$$\delta\varphi'' = 0,6 \text{ в.}$$

В первом спае (между цинком и цинковым купоросом) скачок потенциала

$$\delta\varphi' = -0,5 \text{ в.}$$

Контактная движущая сила пары (элемента Даниэля) в спаях

$$\delta\varphi_{\text{к.сп}} = \delta\varphi'' - \delta\varphi' = 1,1 \text{ в.}$$

Прохождение электрического заряда через спай пары сопровождается эффектами контактной теплоты. Так в элементе Даниэля во втором спае контактное тепло поглощается в количестве [52]

$$Q'' = 0,56 \cdot 10^5 \text{ ккал/кмоль} = 234 \cdot 10^6 \text{ дж/кмоль.}$$

Контактная теплота рассчитана на 1 кмоль осажденной на электроде меди.

В первом спае растворение 1 кмоль цинка сопровождается выделением контактного тепла в количестве

$$Q' = 1,06 \cdot 10^5 \text{ ккал/кмоль} = 444 \cdot 10^6 \text{ дж/кмоль.}$$

Разность контактных теплот

$$Q_{\text{к.сп}} = Q'' - Q' \text{ дж/кмоль}$$

идет на создание контактной э. д. с. в спаях пары (§ 25).

Полная э. д. с. пары определяется формулой типа (535) или (592)

$$\delta\varphi = \delta\varphi_{\text{к}} + (\sigma_b - \sigma_a) \Delta\mu \text{ в,} \quad (635)$$

где

$$\delta\varphi_k = \delta\varphi_{k.cп} + \delta\varphi_{ka} + \delta\varphi_{kb} \text{ в;}$$

$\delta\varphi_{ka}$  — дополнительные э.д.с., обусловленные скачками электрического потенциала в проводнике  $a$ , если он состоит из разнородных материалов,  $\text{в}$ ;  $\delta\varphi_{kb}$  — то же, для проводника  $b$ ,  $\text{в}$ .

Коэффициенты  $\sigma_a$  и  $\sigma_b$  включают в себя линейные эффекты на всех участках проводников  $a$  и  $b$  соответственно.

В классической термодинамической теории гальванического элемента влиянием линейных эффектов пренебрегают. В приближенных расчетах не учитывают также э.д.с.  $\delta\varphi_{ka}$  и  $\delta\varphi_{kb}$ . В результате выражение (635) приобретает вид

$$\delta\varphi = \delta\varphi_k = \delta\varphi_{k.cп} \text{ в.} \quad (636)$$

Из формул (530) или (592) для гальванического элемента

$$\frac{\delta\varphi_{k.cп}}{\Delta\mu} = \frac{I_Q}{I_\Psi \mu} \text{ в} \cdot \text{кг/дж}, \quad (637)$$

где  $I_Q$  — поток теплоты в данном спае,  $\text{дж/сек}$ ;  $I_\Psi$  — поток электрического заряда через этот спай,  $\text{а}$ ;  $\mu$  — химический потенциал спая,  $\text{дж/кг}$ .

Формулы (635) и (637) связывают между собой основные количественные характеристики химикоэлектрической пары.

Выражение (637) применительно к первому и второму спаям можно переписать в виде:

$$\frac{\delta\varphi_{k.cп}}{\Delta\mu} = \frac{I_{Q'}}{I_\Psi \mu'} = \frac{I_{Q''}}{I_\Psi \mu''} \text{ в} \cdot \text{кг/дж} \quad (638)$$

или

$$\delta\varphi_{k.cп} = \frac{\Delta I_Q}{I_\Psi} = \frac{Q_{k.cп}}{\Psi} \text{ в,} \quad (639)$$

где

$$\Delta I_Q = I_{Q''} - I_{Q'} \text{ вт.}$$

В заключение сопоставим некоторые свойства химикоэлектрической пары с аналогичными свойствами других термодинамических пар.

Приближенно можно принять, что электрические емкости  $K'_\Psi$  и  $K''_\Psi$  химикоэлектрической пары равны нулю. Это означает, что стационарный режим в такой паре наступает практически мгновенно.

Если считать, что нулевые емкости  $K'_\Psi$  и  $K''_\Psi$  находятся на концах проводника  $a$  (рис. 41), то разность  $\Delta\varphi_{с\infty}$  должна

соответствовать падению напряжения в проводнике  $a$  (во внешней цепи элемента). В соответствии с формулой (568) величина  $\Delta\varphi_{\infty}$  не зависит от „длины“ пары, т. е. от величин сопротивлений  $R_{\Psi a}$  и  $R_{\Psi b}$  при постоянном  $n$ .

При  $n \rightarrow 0$  (внешнее сопротивление пары  $R_{\Psi a}$  равно бесконечности, что соответствует разомкнутой внешней цепи) разность  $\Delta\varphi_{\infty}$  равна э.д.с.  $\delta\varphi$  пары, т. е.

$$\Delta\varphi_{\infty} = \delta\varphi_k = \delta\varphi. \quad (640)$$

Изложенная теория гальванического элемента (и электрического аккумулятора) позволяет по-новому взглянуть на всю проблему в целом.

## § 35. ВИБРОПОВЕРХНОСТНОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### 1. Волновая внутренняя степень свободы системы

Процессы распространения волн (волновые, или вибрационные, явления) также могут быть изучены методами термодинамики необратимых процессов. Иногда применение этой теории диктуется простой необходимостью в силу того, что волновая внутренняя степень свободы связана с другими внутренними степенями, например с поверхностной и фильтрационной.

С целью применения аппарата термодинамики к волновым (вибрационным) явлениям надо найти соответствующие выражения для заряда и потенциала. Это делается по методу, изложенному в § 1. Применительно к вибрационным явлениям выбор величин  $E$  и  $P$  был сделан в работах [15, 34].

При распространении упругих волн в среде передается определенная энергия. Этот процесс можно рассматривать как перенос волнового (вибрационного) заряда (первый вариант)

$$E_b = \omega \rho \omega F t a \text{ н.сек} \quad (641)$$

под действием потенциала

$$P_b = \omega a \text{ м/сек}, \quad (642)$$

где  $a$  — амплитуда колебания,  $м$ ;  $\omega$  — круговая частота,  $1/\text{сек}$ ;  $\rho$  — плотность среды,  $кг/м^3$ ;  $\omega$  — скорость распространения волн,  $м/сек$ ;  $F$  — площадь сечения тела (волновода),  $м^2$ .

Из выражений (641) и (642) видно, что волновые заряд

и потенциал связаны между собой линейной зависимостью. Аналогичная зависимость между зарядом и потенциалом наблюдается во многих других явлениях [1].

Работа, совершаемая зарядом (формула (23)):

$$dQ_b = P_b dE_b = \omega^2 \rho \omega F t a da \text{ дж.} \quad (643)$$

Заметим, что термодинамическая теория приводит к тождественным результатам, если из выражения (643) для работы в качестве волновых заряда и потенциала выбрать величины, отличные от (641) и (642). Например, зарядом и потенциалом могут служить величины (второй вариант)

$$\left. \begin{aligned} E_b &= a \text{ м;} \\ P_b &= \omega^2 \rho \omega F t a \text{ н.} \end{aligned} \right\} \quad (644)$$

Третий вариант имеет вид

$$\left. \begin{aligned} E_b &= \omega^2 \rho \omega F t a \text{ н;} \\ P_b &= a \text{ м.} \end{aligned} \right\} \quad (645)$$

Можно предложить также другие варианты выбора заряда и потенциала для волновых явлений. Все они совершенно равноценны.

Если закон переноса волнового заряда определить с помощью выражений (178) (шестой вариант выбора потоков и сил), то из формул (641) и (642) получим:

$$J_b = \frac{dE_b}{Fdt} = \omega \rho \omega a \text{ н/м}^2; \quad (646)$$

$$Y_b = - \frac{dP_b}{dx} = - \omega \frac{da}{dx} \text{ 1/сек.} \quad (647)$$

Волновые поток  $I_b$  и сила  $Y_b$  объединяются формулой

$$J_b = L_b Y_b = - L_b \frac{dP_b}{dx} \text{ н/м}^2, \quad (648)$$

где

$$L_b = \rho \omega / \beta \text{ кг/(м.сек);} \quad (649)$$

$\rho \omega$  — так называемое волновое сопротивление,  $\text{кг/(м}^2 \cdot \text{сек)}$ ;  $\beta$  — так называемый коэффициент затухания,  $1/\text{м}$ .

Величина  $\beta$  определяется известным соотношением

$$-da/dx = \beta a. \quad (650)$$

Таким образом, сила, выраженная через коэффициент затухания,

$$Y_b = -dP_b/dx = \omega\beta a = \beta P_b \text{ 1/сек.} \quad (651)$$

Согласно формуле (646), волновой поток  $J_b$  равен удельному давлению волнового заряда.

Из формулы (649) следует, что проводимость  $L_b$  обратна коэффициенту затухания  $\beta$ , который характеризует сопротивление среды по отношению к волновому заряду. Для жидкостей по Стоксу

$$\beta = \frac{3}{2} \eta \frac{\omega^2}{\rho \omega^3} \text{ 1/м,} \quad (652)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость,  $\text{н.сек/м}^2$ .

Следовательно, для жидкости проводимость

$$L_b = \frac{3}{2} \frac{\rho^2 \omega^4}{\eta \omega^2} \text{ кг/(м.сек).} \quad (653)$$

Работа (теплота) диссипации для волновых явлений (формула (248))

$$dQ_d = -dP_b dE_b = -\omega^2 \rho \omega F t (da)^2 \partial x. \quad (654)$$

Это выражение интегрируется с учетом формулы (650), которая устанавливает связь между амплитудой  $a$  и расстоянием  $x$ .

Емкость  $K_b$  системы по отношению к волновому заряду определяется выражением (69). Для первого варианта выбора заряда и потенциала (формулы (641) и (642)) емкость

$$K_b = \frac{dE_b}{dP_b} = \rho \omega F t \text{ кг} \quad (655)$$

представляет собой массу охваченного вибрационным процессом волновода.

Найденные величины и соотношения используются при термодинамическом анализе волновых (вибрационных) явлений.



## 2. Виброповерхностнофильтрационная пара

Жидкости представляют собой систему, в которой связаны вибрационная, поверхностная и фильтрационная внутренние степени свободы. Поэтому с ее помощью можно осуществить виброповерхностнофильтрационную пару.

Простейший вариант такой пары получается, если в изогнутый капилляр типа *a* (рис. 98) поместить тонкий стержень (металлический волновод), который подвергается вибрации с частотой  $\omega$ . Аналогичный результат можно получить при вибрации трубки капилляра.

Опыты, выполненные со стеклянным капилляром (§ 33,  $d' = 7,2$  мм,  $d'' = 0,85$  мм,  $\varphi = 0$ ,  $T = 293^\circ \text{K}$ ), показывают, что при отсутствии вибрации разность уровней  $\Delta H$  составляет 23 мм. Вибрация с частотой  $\omega = 20$  кГц приводит к возрастанию величины  $\Delta H$  почти на 50% (до 34 мм). Одновременно увеличивается скорость роста фиктивной движущей силы  $\Delta p_c$  (величины  $\Delta H$ ).

Количественная сторона работы виброповерхностнофильтрационной пары оценивается с помощью уравнений переноса типа (416) для трех связанных внутренних степеней свободы

$$\left. \begin{aligned} J_B &= L_B Y_B + L_{12} Y_n + L_{13} Y_V \text{ н/м}^2; \\ J_n &= L_{21} Y_B + L_n Y_n + L_{23} Y_V \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{сек)}; \\ J_V &= L_{31} Y_B + L_{32} Y_n + L_V Y_V \text{ м/сек}, \end{aligned} \right\} \quad (656)$$

где

$$L_{12} = L_{21}; \quad L_{13} = L_{31}; \quad L_{23} = L_{32}.$$

Индексом в отмечены потоки, силы и проводимости, относящиеся к волновым (вибрационным) явлениям, индексом *n* — к поверхностным (§ 33) и индексом *V* — к фильтрационным (§ 26, 28, 30, 32, 33). В первом случае зарядом служит величина (641), а потенциалом — величина (642); во втором — заряд есть масса, а потенциал — химический потенциал; в третьем заряд — это объем, а потенциал — давление. С помощью уравнений (656) находятся движущая сила процесса фильтрации жидкости в паре и необходимые потоки. Эффект циркуляции рассчитывается с помощью формул § 26. Более подробно о методах решения уравнений типа (656) говорится в гл. VII.

Заметим, что изложенный здесь подход к вибрационным явлениям в принципе может быть использован также для изучения процессов распространения электромагнитных волн.

Виброповерхностнофильтрационные явления находят применение в технике. Например, с помощью ультразвуковой вибрации удастся резко сократить время пропитки древесины (шпалы, сваи и т. д.) различными составами, повышающими стойкость материала [53]. При этом вибрация ускоряет движение жидкости по капиллярам дерева.

### 3. Влияние вибрации на испарение и конденсацию

Поверхностнофильтрационные явления сопровождаются испарением жидкости и конденсацией пара (§ 33). Вибрационная степень свободы жидкости органически связана с по-

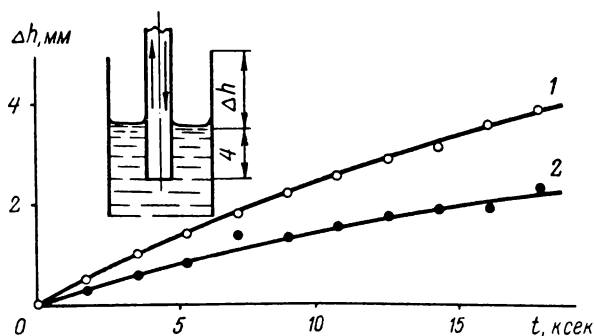


Рис. 103. Скорость испарения воды в вертикальной трубке при вибрации стержня (1) и без вибрации (2)

верхностной и фильтрационной. Следовательно, вибрации должны влиять также на процессы испарения и конденсации.

Чтобы подтвердить эту мысль, были поставлены специальные опыты. Результаты одного из них представлены на рис. 103, где показано изменение высоты  $\Delta h$  уровня воды в вертикальной стеклянной трубке со временем при вибрации стального стержня и без вибрации. Стержень диаметром 2 мм приводится в колебание (как показано на схеме стрелками) ультразвуковым генератором с частотой  $\omega = 20$  кГц, влажность окружающего воздуха  $\phi = 0$ , температура  $T = 293^\circ \text{K}$ , внутренний диаметр стеклянной трубки  $d = 3,9$  мм.

Из рис. 103 видно, что ультразвуковая вибрация заметно ускоряет процесс испарения воды из капилляра. В рассматриваемых условиях скорость испарения под действием вибрации возрастает в 1,7 раза.

## § 36. ОБЩИЙ СЛУЧАЙ

### 1. Пары с большим числом степеней свободы

Неоднократно подчеркивалось, что твердые, жидкие и газообразные тела располагают огромным числом связанных между собой внутренних степеней свободы. В соответствии с этим они могут быть использованы для построения самых разнообразных термодинамических пар и для осуществления самых различных процессов преобразования, сопровождаемых большим количеством эффектов, которые могут найти практическое применение.

Например, твердые тела располагают термической, деформационной, диффузионной, химической, электрической, магнитной, вибрационной и другими связанными между собой внутренними степенями свободы. Жидкости имеют термическую, деформационную, гидродинамическую, фильтрационную, диффузионную, химическую, электрическую, магнитную и другие связанные степени свободы. В газах связаны между собой термическая, механическая, гидродинамическая, фильтрационная, диффузионная, химическая, электрическая, магнитная и другие внутренние степени свободы.

В § 27—34 рассмотрено несколько термодинамических пар, использующих только две связанные степени свободы из числа упомянутых. В § 35 число степеней свободы пары равно трем. К парам с тремя степенями свободы можно отнести также и случай нитроцементации, представленный на рис. 90—92 (§ 31). Однако в этом случае в пакете образцов возникли такие небольшие градиенты температуры, что влиянием термической внутренней степени свободы можно было пренебречь.

При выборе примеров для иллюстрации теории автор не стремился охватить все известные случаи. В монографию вошли лишь новые примеры, впервые описанные автором, либо известные примеры, которым дано новое толкование. Во всех известных примерах число внутренних степеней свободы обычно равно двум, иногда (значительно реже) трем.

В принципе возможно осуществить термодинамическую пару с любым числом связанных внутренних степеней свободы. В частности, большой теоретический и практический интерес представляют термомеханическокинетиескогравитационные, термомеханическоэлектромагнитные и другие системы. Передача информации в кибернетике также подчиняется общим законам переноса.

## 2. Количественная оценка работы пары

В общем случае для расчета пары должно быть использовано следующее уравнение переноса:

$$W_i = \sum_{r=1}^l B_{ir} V_r, \quad (657)$$

где

$$i = 1, 2, \dots, l; \\ B_{ir} = B_{ri}; \quad (658)$$

$l$  — число связанных внутренних степеней свободы системы.

Здесь потоки, силы и проводимости обозначены в общем виде. Для конкретных условий может быть применен любой из восьми вариантов выбора потоков и сил (§ 3).

Некоторые из сил могут быть равны нулю. Тогда система уравнений (657) упрощается. Наиболее простой случай получается при наличии двух сил (§ 27—34). Более сложные уравнения соответствуют трем и четырем силам (§ 35, 39 и 40).

С помощью уравнений (657) определяются потоки и движущая сила пары. Эффект циркуляции рассчитывается по формулам § 25 или 26 (если пара фильтрационная).

Следует добавить, что формальное использование уравнения (657) без учета конкретного физического смысла изучаемых явлений может привести к ошибкам (гл. VII).

## КАПИЛЛЯРНОПОРИСТОЕ ТЕЛО

### § 37. ТЕРМОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

#### 1. Термическая фильтрация жидкости

**К**апиллярнопористое тело содержит большое количество пор и капилляров неправильной формы, которые соединены между собой (параллельно и последовательно) в сложную систему каналов и переходов. Применительно к капиллярнопористому телу трудно говорить о диаметре капилляра  $d$  и его длине  $\Delta x$  (свойства капиллярнопористого тела могут быть приближенно оценены лишь с помощью некоторых осредненных — эффективных — значений  $d$  и  $\Delta x$ ). Однако, несмотря на это, капиллярнопористое тело представляет собой типичную термодинамическую пару, которая подчиняется всем законам, изложенным в гл. IV для отдельного капилляра. Рассмотрим этот вопрос более подробно на конкретных примерах.

В качестве капиллярнопористого тела изучим песок, рассеянный на различные фракции (табл. 7). Этим песком на-

Таблица 7

Характеристика фракций песка

Номер фракции	Размер песчинок, мм	Плотность песка, кг/м <sup>3</sup>	Плотность материала песчинок, кг/м <sup>3</sup>	Пористость, %
1	Меньше 0,25	1470	2780	47,0
2	0,25—0,50	1490	2780	46,4
3	0,5—1,0	1540	2780	44,5
4	1—2	1560	2780	43,9

полняется стеклянная трубка, служащая испытуемым образцом (рис. 104). На концах образца поддерживается разность температур

$$\Delta T = T'' - T' \text{ град},$$

под действием которой происходит циркуляция воды в его порах.

Для избежания тепловой конвекции образец располагается вертикально (горячим концом кверху) и снабжается дополнительной параллельной трубкой, имеющей одинаковое с ним распределение температуры по высоте. Благодаря такому устройству исключается тепловое перемешивание воды в пределах объема образца (так как более теплые и, следо-

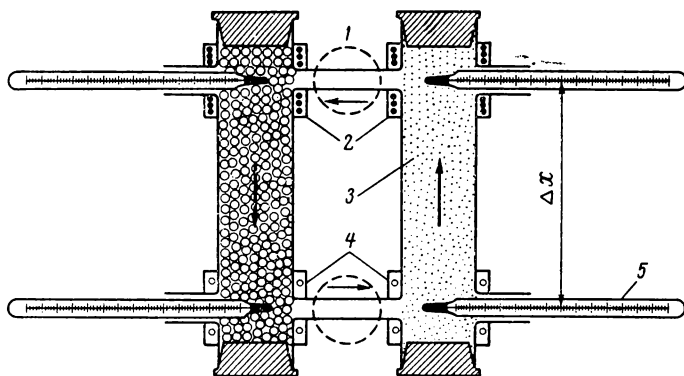


Рис. 104. Схема термофльтрационной жидкостной пары:

1 — зона наблюдения за потоком; 2 — нагреватель; 3 — испытуемый образец; 4 — холодильник; 5 — термометр

вательно, более легкие объемы воды расположены вверху), а также устраняется влияние тепловой подъемной силы (подъемная сила, возникающая в образце, уравнивается подъемной силой, возникающей в параллельной трубке). Можно расположить всю систему и в горизонтальной плоскости. Но тогда для того, чтобы избежать тепловую конвекцию, надо делать образец малого диаметра. Это снижает скорость движения воды в зоне наблюдения.

Схема циркуляции воды в рассматриваемой системе условно представлена на рис. 105. Как видим, выходя из пристеночного слоя, поток разветвляется на два потока — часть воды течет назад по осевому слою, а часть — по соединительной (замыкающей) трубке.

Скорость воды измеряется с помощью микроскопа, который фокусируется на осевом сечении соединительной трубки [54]. Наблюдению подвергается движение взвешенных в воде частиц или распределение фронта впрыснутого красителя. При ламинарном течении жидкости средняя скорость движения воды в соединительной трубке равна половине скорости ее движения в осевом сечении.

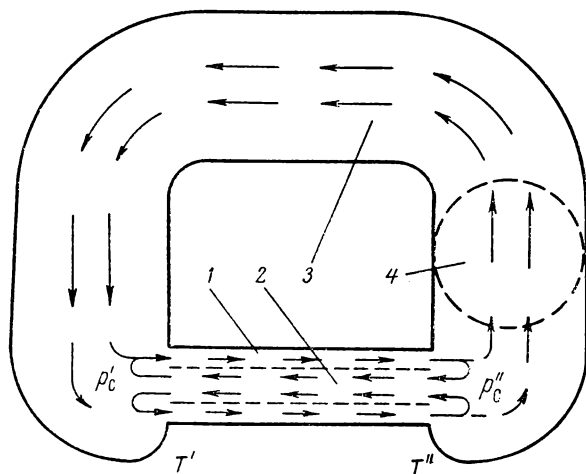


Рис. 105. Схема циркуляции воды в капилляре и замыкающей его трубке:

1— пристеночный слой капилляра (проводник  $b$ ); 2— осевой слой капилляра (проводник  $a$ ); 3— замыкающая трубка; 4— зона наблюдения скорости потока

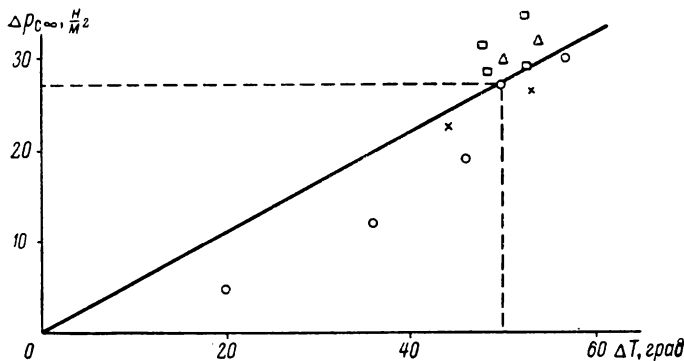


Рис. 106. Влияние  $\Delta T$  на  $\Delta p_{c\infty}$

Измерения, выполненные по схеме, которая изображена на рис. 104, показывают, что средняя скорость движения воды в соединительной трубке, отнесенная к суммарной площади поперечного сечения пор,  $w=0,05$  мм/сек, а отнесенная к полному сечению образца  $w=0,025$  мм/сек ( $\Delta T=50$  град, песок фракции № 2 из табл. 7)<sup>1</sup>. Вода в образце перемещается в направлении от холодного конца к горячему.

<sup>1</sup> Из совместной работы с Ю. А. Волковым.

На рис. 106 изображена зависимость фиктивной движущей силы  $\Delta p_{с\infty}$  от разности температур  $\Delta T$  для того же песка. Давление  $p'_c$  получается выше на горячем конце образца (в пристеночном слое вода движется от холодного спая к горячему).

Результаты, полученные для капиллярнопористого тела, в точности соответствуют тому, что было найдено ранее для отдельного капилляра.

## 2. Термическая фильтрация жидкости и газа

Этот вопрос имеет важное значение, так как от его решения зависит правильное понимание того, что происходит в капиллярнопористом теле при сушке, увлажнении и т. д.

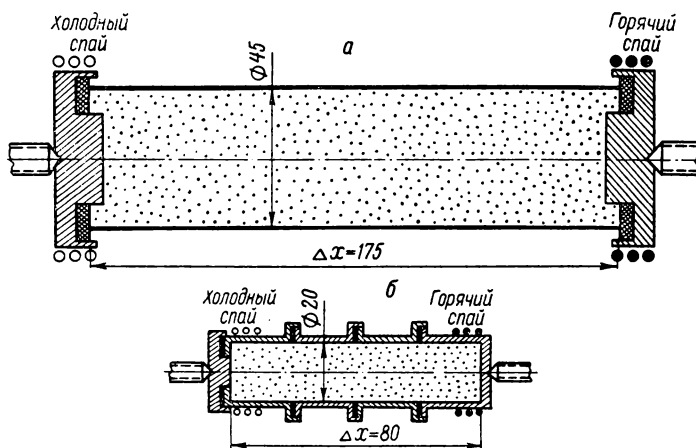


Рис. 107. Схемы экспериментальных образцов:

а — стеклянный; б — из бронзовых секций с резиновыми прокладками

Одновременная термическая фильтрация жидкости и газа может быть изучена на аналогичных песчаных образцах (рис. 107).

В опытах песок равномерно увлажняется до определенной абсолютной влажности  $u$  (отношение массы воды, содержащейся во влажном песке, к массе сухого песка) и засыпается в горизонтальную трубку — образец, на концах которого поддерживается постоянная разность температур  $\Delta T$  (с помощью электрического нагревателя и холодильника с циркулиру-



щей водой). Температуры измеряются термопарами. Торцы образца закрываются герметически. Они имеют отверстия для измерения абсолютного давления газа в образце и разности давлений между спаями. После некоторой выдержки образец быстро разбирается, песок с помощью специального заборника отбирается отдельными порциями и высушивается до постоянного веса. Таким способом находится распределение влажности  $u$  по длине образца.

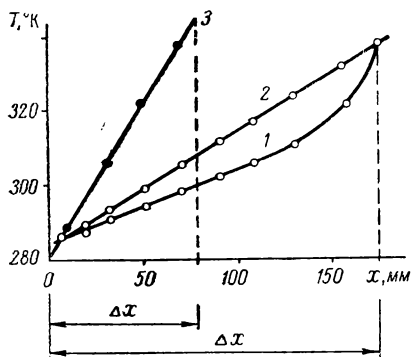


Рис. 108. Распределение температуры по длине образца ( $\Delta T = 50$  град;  $t > 1$  сут):

1 — образец *a* без изоляции боковой поверхности; 2 — с изоляцией боковой поверхности; 3 — образец *b* с изоляцией боковой поверхности

На рис. 108 показано распределение температуры вдоль опытных образцов, на рис. 109 — распределение влажности по длине образца *a* (рис. 107), взятого при различных начальных влажностях  $u_0$ ; песок фракции № 2 (табл. 10), разность температур  $\Delta T = 50$  град ( $T' \cong 288^\circ \text{K}$ ,  $T'' \cong 338^\circ \text{K}$ ), цифры на кривых обозначают время  $t$  в ксек. На рис. 110 для тех же условий изображены кривые распределения влажности для одного и того же времени выдержки  $t = 0,26$  Мсек (трое суток), начальные влажности  $u_0$  отмечены цифрами на кривых. На рис. 111 показаны кривые, относящиеся к пескам различных фракций (цифры на кривых — номера фракций из табл. 10); время выдержки во всех случаях  $t = 21,6$  ксек (6 час); верхней серии кривых отвечает начальная влажность  $u_0 = 10\%$ , нижней —  $u_0 = 3\%$ .

Опытные данные, приведенные на рис. 109—111, весьма характерны. Они содержат только небольшую часть полученных результатов. Например, в проделанных экспериментах начальная влажность образцов изменялась от 0 до 20 % через 1 %, температурные перепады  $\Delta T$  имели значения 10, 20, 30, 40 и 50 град, длина образца  $\Delta x$  — 55, 95, 135, 175 и 215 мм, средняя температура спаев  $\frac{T' + T''}{2}$  изменялась на

несколько десятков градусов и т. д. Во всех случаях получены результаты, в принципе не отличающиеся от представленных на графиках. Сделаем некоторые выводы из этих графиков.

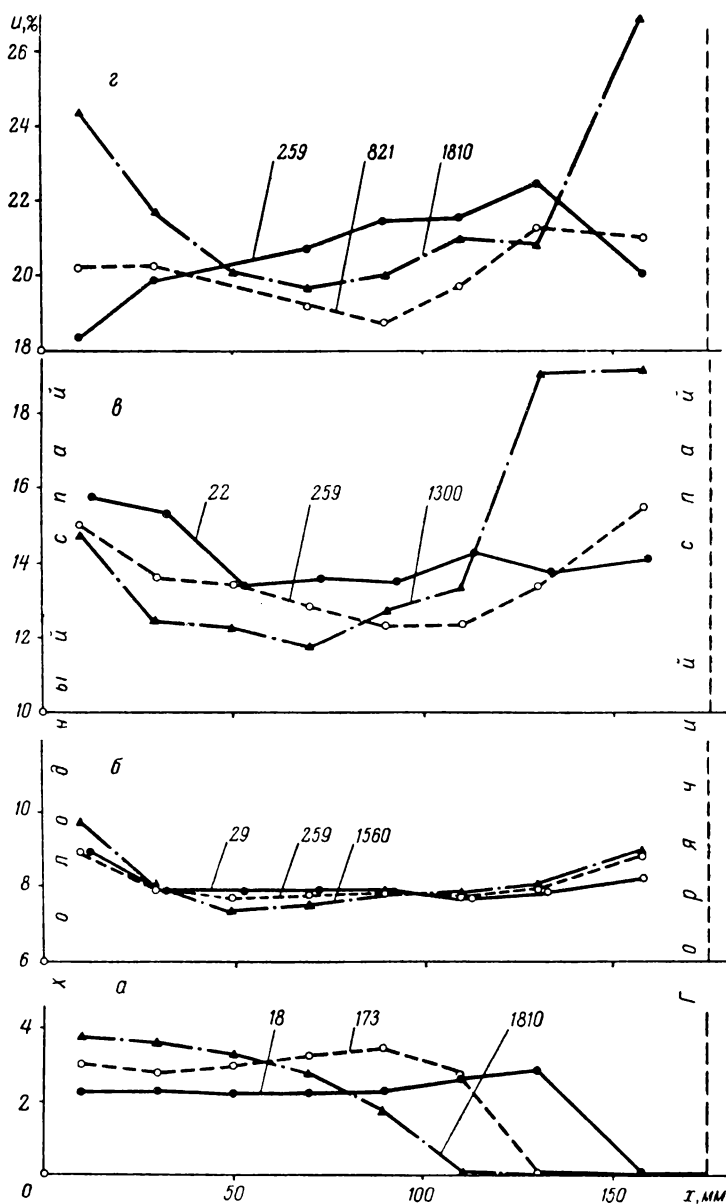


Рис. 109. Распределение влажности по длине образца:

$a - u_0 = 2\%$ ;  $б - 8$ ;  $в - 14$ ;  $г - 20\%$

Количество влаги  $u$ , содержащейся в капиллярнопористом теле, существенно сказывается на механизме ее переноса. От величины  $u$  зависят форма связи влаги и материала [55] и условия циркуляции вещества в образованных телом термодинамических парах.

При малых влажностях (примерно до 3%) вода находится в капиллярнопористом теле в виде отдельных вкраплений,

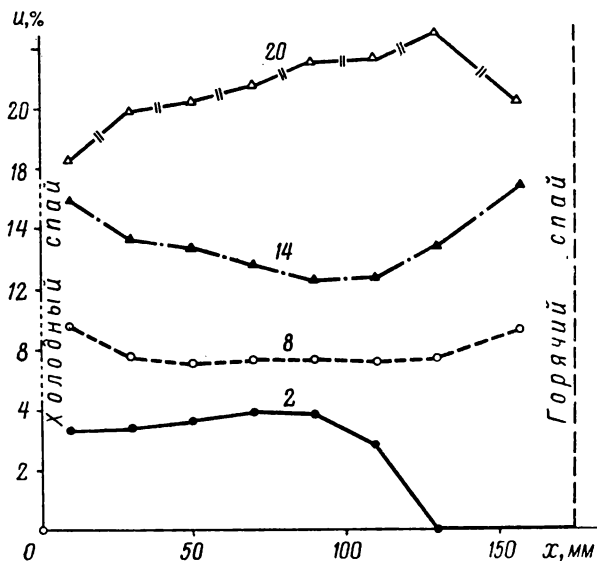


Рис. 110. Распределение влажности по длине образца при разных начальных влажностях

не соединяющихся между собой, поэтому она не в состоянии течь, а может перемещаться только в виде пара. В противоположность этому газ (воздух и пары воды) заполняет капилляры тела в виде замкнутых длинных нитей. Пристеночный и осевой слои этих нитей образуют газовую термофильную пару (механизм функционирования такой пары подробно рассмотрен в § 28). Роль пары в переносе влаги заключается в следующем.

После создания разности температур  $\Delta T$  в порах вдоль образца заметно изменяется давление насыщенного пара. Например, при  $T' = 280^\circ \text{К}$  парциальное давление насыщенного пара воды  $p'_n = 1710 \text{ н/м}^2$ , при  $T'' = 338^\circ \text{К}$  давление  $p''_n = 25000 \text{ н/м}^2$ . Круговая циркуляция газа, содержащегося в капиллярах тела (воздух и пары воды), ведет к непрерывно-

му выравниванию парциальных давлений пара (пристеночный слой выносит пары воды из горячей зоны в холодную, а осевой слой из холодной зоны в горячую доставляет газ с пониженным содержанием влаги). В результате в горячей зоне парциальное давление паров воды оказывается меньше насыщенного, а в холодной — больше насыщенного. Это со-

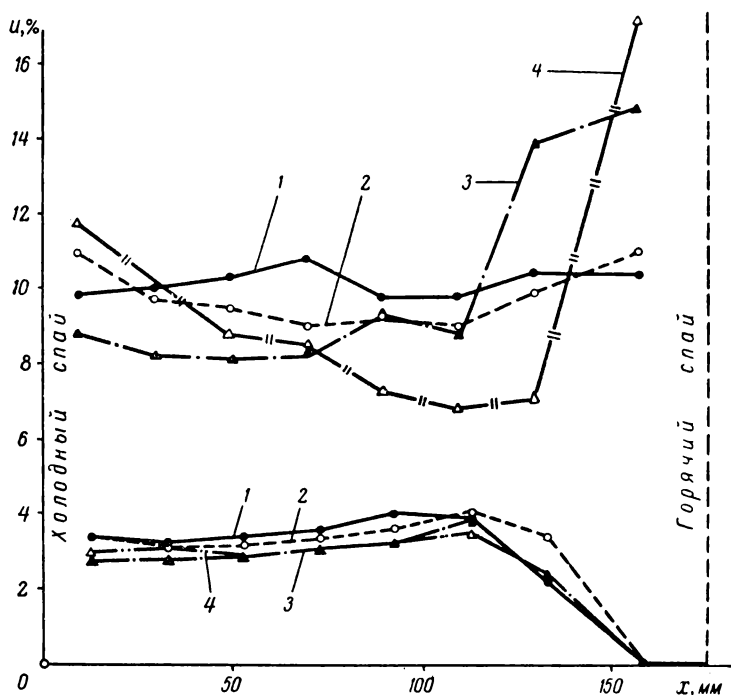


Рис. 111. Распределение влажности по длине образца для песков различных фракций

проводится испарением влаги в горячей зоне и конденсацией в холодной.

Разумеется, под действием разности парциальных давлений

$$\Delta p_n = p_n - p'_n \text{ н/м}^2$$

происходит также диффузия пара из горячей зоны в холодную. Однако диффузия — процесс значительно менее интенсивный, чем макроскопический перенос газа в паре. Поэтому ведущая роль в процессе переноса влаги принадлежит термофльтрационной циркуляции газа.

Процесс переноса несколько тормозится эффектом разделения, который способствует скапливанию более легких паров воды в горячей зоне пары (§ 28). Однако этот эффект не отличается большой интенсивностью.

Опыты, представленные на рис. 109—111, характеризуют количественную сторону испарения воды у горячего спая и конденсации у холодного. Со временем ширина зоны сухого песка растет (рис. 109, *а*). Размеры песчинок при низкой влажности мало влияют на скорость перераспределения воды в образце (рис. 111).

С увеличением влажности (начиная примерно с 4%) вода, содержащаяся в порах в виде изолированных друг от друга вкраплений, начинает соединяться в отдельные нити. С этого момента включается в действие механизм жидкостной термофилтрационной пары. Жидкостная пара создает эффект, прямо противоположный газовой, — в ней влага подсасывается от холодного спая к горячему. По мере повышения влажности размеры и количество газовых нитей (каналов) уменьшаются, а жидкостных возрастают. Это сопровождается увеличением роли жидкостной пары по сравнению с газовой. В результате конкуренции газовой и жидкостной пар (газовая пара гонит воду к холодному спая, жидкостная — к горячему) влажность по длине образца изменяется не очень сильно. Такая картина наблюдается при влажностях 8 и (частично) 14% (рис. 109, *б, в*, 110, 111).

Дальнейшее увеличение влажности сопровождается преобладающим влиянием жидкостной пары. Однако при этом включается в действие еще один механизм переноса, который может существенно изменить общую картину явления.

Суть этого нового механизма состоит в том, что при большой влажности воздух находится в капиллярнопористом теле в виде отдельных вкраплений (газовая нить как бы разрывается на отдельные участки; аналогичным образом при малых влажностях вода находится в теле в виде отдельных вкраплений, все остальное пространство пор заполнено газом). При первоначальном нагреве горячего спая (при создании разности  $\Delta T$ ) защемленный в порах воздух расширяется и оттесняет жидкость к холодному спая. В результате на термодинамическую картину циркуляции воды в виде жидкости и пара накладывается картина простого механического выжимания влаги.

Характер процесса выжимания зависит от разницы между первоначальным и конечным значениями температуры отдельных участков образца. Например, если образец сделать составным (рис. 107, *б*) и каждый его участок заполнить

влажным песком при температуре, соответствующей кривой 3 на рис. 108, то никакого выжимания влаги не произойдет, картина циркуляции окажется чистой. Если весь образец зарядить песком при температуре  $T''$ , то в процессе установления стационарного режима холодный спай охладится, заземленный воздух сожмется и подсосет влагу от горячего спая. Если весь образец зарядить при температуре  $T'$ , то при разогреве горячего спая заземленный воздух расширится и отождит влагу к холодному спая. Все эти случаи легко наблюдать в опытах с образцом б (рис. 107), который собирается из отдельных независимых секций.

Как видим, эффект механического выжимания влаги всегда действует в одном направлении — влага перемещается от нагреваемого участка к охлаждаемому. Этот эффект проявляется только в процессе нагрева или охлаждения сильно увлажненного капиллярнопористого тела и не имеет ничего общего с переносом влаги и пара под действием термодинамических сил.

Влияние эффекта выжимания несколько сказалось и на характере распределения влаги на рис. 109, в, г, 111 (все образцы заряжались влажным песком при комнатной температуре).

Влияние размера песчинок на процесс переноса отражено на рис. 111. При малой влажности размер фракции песка практически не сказывается на процессе переноса (рис. 111, нижняя серия кривых). Это объясняется тем, что вода находится в теле в виде отдельных вкраплений, покрывающих очень небольшую часть поверхности пор. Изменение размеров пор при переходе от фракции № 1 к фракции № 4 (табл. 7) почти не меняет состояния воды, а следовательно, и механизма ее переноса (в виде пара с помощью термофльтрационной пары).

При большой влажности переход от фракции № 1 к фракции № 4 заметно уменьшает общее количество капилляров в теле, что сопровождается ростом числа заполненных капилляров и увеличением роли термофльтрационной жидкостной пары. В результате влага сильнее натекает к горячему спая (рис. 111, верхняя серия кривых).

Высказанные соображения раскрывают физический механизм переноса энтропии и вещества в капиллярнопористом теле. Как видим, этот механизм отличается большой сложностью. Его количественная сторона может быть оценена лишь методами термодинамики необратимых процессов с учетом действия термодинамических пар, а также с учетом фазовых превращений [1, 15].

Иногда при изучении явлений переноса сопоставляют градиенты температуры с градиентами влажности, пытаясь провести аналогию между эффектом Соре (§ 19) и эффектом распределения влаги под действием разности температур (высказывается предположение, что влага, подобно растворенному веществу в эффекте Соре, перемещается от нагретых участков капиллярнопористого тела к холодным).

Анализ показывает, что не существует аналогии между эффектом Соре и характером перераспределения влаги под влиянием градиента температуры, как не существует самого явления, в котором определенный градиент температуры приводил бы к возникновению определенного градиента влажности.

Этот воображаемый эффект обычно предлагается оценивать с помощью так называемого термоградиентного коэффициента, или коэффициента термовлагопроводности, который равен отношению градиента влажности к градиенту температуры. Однако перераспределение влаги в капиллярнопористом теле имеет в своей основе сложный механизм, определяемый большим числом факторов, в результате чего термоградиентный коэффициент в пределах данного опыта приобретает самые различные положительные и отрицательные значения (рис. 109—111), т. е. он неоднозначно характеризует связь между градиентами температуры и влажности. В нем заключена вся сложность физической обстановки явления переноса энтропии и вещества, поэтому им нельзя пользоваться при расчетах [15].

### 3. Применение термической фильтрации

Термическая фильтрация широко распространена в природе и используется на практике.

Например, сезонные и дневные колебания температуры верхнего слоя почвы сопровождаются появлением градиента температуры и переносом влаги и газа в вертикальном направлении (посредством механизма термофильтрационной пары). Если земля обильно увлажнена, то разогрев ее поверхностного слоя солнцем в дневное время приводит к выносу влаги на поверхность (к горячему спая) и испарению. Именно поэтому для предотвращения потерь влаги рекомендуется рыхлить верхний слой почвы или посыпать его (мульчировать) каким-либо рыхлым материалом (торфом, навозом и т. д.). Рыхление и мульчирование нарушают структуру почвенных

капилляров и сильно ослабляют эффект термической фильтрации воды.

По методу термофильтрационной пары в организме растений и животных происходит обмен многими газообразными и жидкими веществами. Например, обмен углекислым газом, кислородом и парами воды в листьях растений осуществляется путем термической фильтрации, так как вдоль устьичного канала листа имеется градиент температуры [56]. Диаметр устьичных каналов днем соизмерим с длиной свободного пробега молекул газа (канал открыт), а ночью намного меньше длины свободного пробега молекул (канал закрыт) [57]. В первом случае наблюдается обычная термофильтрация газа, а во втором — кнудсеновское течение (§ 28). Благодаря эффекту разделения тяжелые и легкие газы поступают через устьице в нужном направлении, в результате чего осуществляются необходимые процессы фотосинтеза, дыхания и транспирации.

В технике также часто приходится сталкиваться с явлениями термической фильтрации. Например, в металлургических отливках под действием градиента температуры происходит фильтрация жидкой фазы между сеткой кристаллов. Эффект фильтрации сопровождается разделением жидкой фазы на отдельные компоненты, причем легкие элементы скапливаются у горячего спая пары (в осевой зоне отливки), а тяжелые — у холодного спая (в поверхностной зоне отливки) [45]. Этот эффект изменения состава по сечению отливки именуется ликвацией. Некоторое представление о ликвации элементов в сечении чугунного вала можно получить по табл. 8, заимствованной из работы [58].

Заметим, что на процесс ликвации некоторое влияние оказывает также диффузионная фильтрация (§ 32), обусловлен-

Таблица 8

**Состав чугуна в сечении вала (в % по массе)**

Химический элемент	C	Si	Mn	P	S
Молекулярная масса	12	28	55	31	32
Центр вала	3,41	2,04	0,43	0,41	0,08
Поверхность вала	3,07	1,63	0,42	1,88	0,05



ная неодинаковостью состава жидкой фазы по сечению отливки.

Термическая фильтрация находит все более широкое применение в технике. Например, методом термической фильтрации разделяют газовые смеси и изотопы (§ 28). В § 40 говорится об использовании термической и фильтрационной (в числе других) внутренних степеней свободы системы для осуществления процесса поверхностного легирования отливок. В работе [15] на основе изложенного выше анализа механизма распространения энтропии (термического заряда) и вещества осуществлены процессы высокотемпературной и высокочастотной (в электрическом поле токов высокой частоты) сушки литейных форм и стержней. Эти процессы нашли промышленное применение и дали большой экономический эффект.

## § 38. ЭЛЕКТРОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### 1. Электрическая фильтрация жидкости

В § 30 достаточно подробно изучена электрическая фильтрация воды на примере отдельного капилляра. Капиллярнопористое тело по своим свойствам принципиально не отлича-

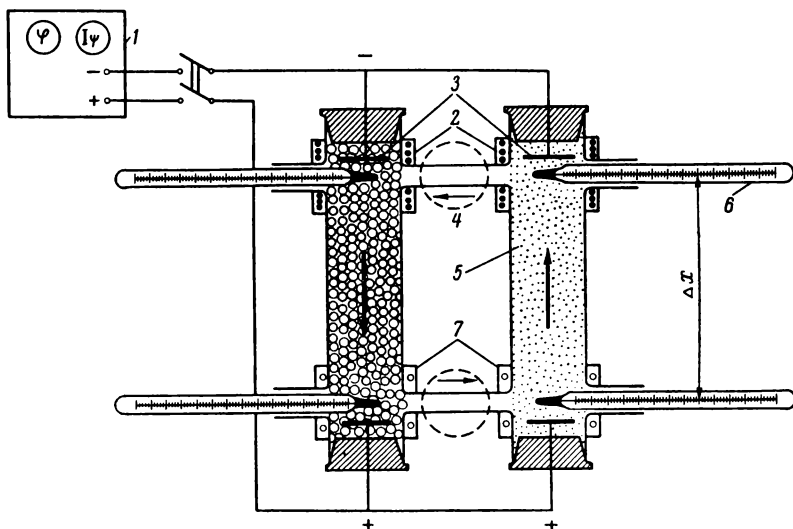


Рис. 112. Схема термоэлектрофильтрационной пары:

- 1— источник электрического тока; 2— нагреватель; 3— платиновые электроды;  
4— зона наблюдения за потоком; 5— испытуемый образец; 6— термометр;  
7 — холодильник

ется от капилляра (§ 37), поэтому для него справедливы все рассмотренные ранее закономерности.

С целью установления некоторых количественных соотношений для различных капиллярнопористых тел была смонтирована установка по типу рис. 104 (электрофильтрационная пара получается, если на рис. 112 температуры всех спаев поддерживать на одинаковом уровне). Изучение на ней процессов циркуляции (по методу, рассмотренному в § 37) показывает, что вода в песчаном, торфяном и т. д. образцах перемещается от плюса к минусу. Влияние разности  $\Delta\phi$  электрических потенциалов такое же, как и у отдельного капилляра. Образец с более мелким песком (фракция № 1 в табл. 7) содержит меньшие по размерам капилляры. Это приводит к увеличению фиктивной движущей силы  $\Delta p_{с\infty}$  и сокращению скорости циркуляции (аналогичным образом влияет диаметр отдельного капилляра).

## 2. Электрическая фильтрация жидкости и газа

Механизм переноса электрического заряда и вещества (жидкости и газа) в капиллярнопористом теле имеет много общего с механизмом переноса термического заряда и вещества (§ 37).

Если поры капиллярнопористого тела заполнены жидкостью не полностью, то в нем происходит перенос вещества как в виде жидкости, так и в виде пара. Особенности этого комплексного процесса изучены на образце *a* (рис. 107), снабженном на концах платиновыми электродами, к которым подводится электрический ток от стабилизатора напряжений. Методика опытов такая же, как и в случае термической фильтрации воды (§ 37).

На рис. 113 изображены кривые распределения влажности вдоль образца при различных начальных абсолютных влажностях (разность электрических потенциалов  $\Delta\phi = 300$  в, песок фракции № 2 из табл. 7, температура  $T \cong 293^\circ \text{K}$ ). Из рис. 113, *a, б* видно, что при малых и средних влажностях вода переносится от плюса к минусу. В условиях малой влажности (рис. 113, *a*) перенос происходит в виде пара — вода в соответствии с условиями равновесия пара и жидкости при повышенных потенциалах испаряется у положительного электрода, с помощью механизма электрофильтрационной газовой пары передается к отрицательному электроду и там конденсируется (именно такое направление процесса переноса водяного пара было отмечено ранее для отдельного капил-

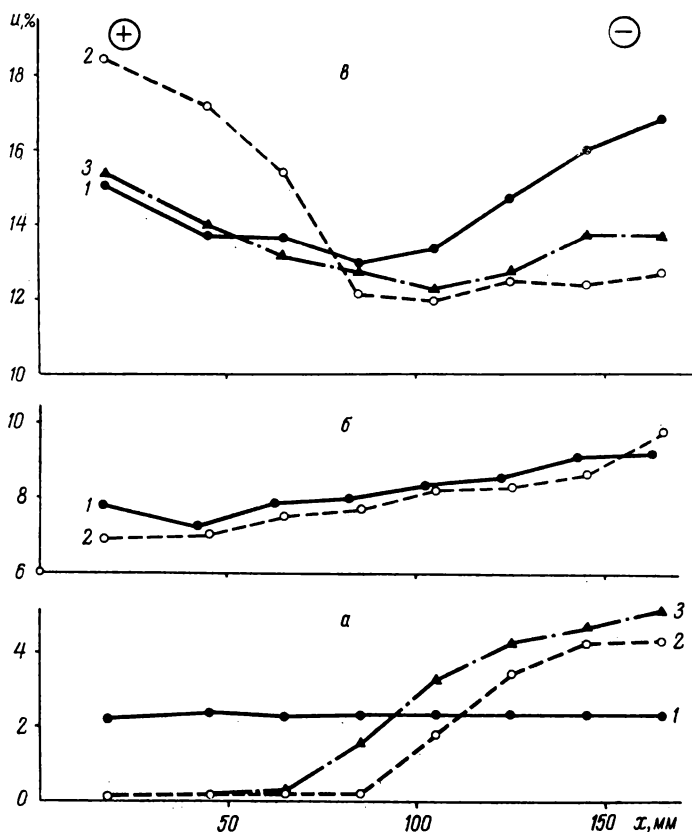


Рис. 113. Распределение влажности по длине образца:

а — при  $u_0=2\%$ : 1— $t=0,022$  Мсек (6 час); 2—1,3 Мсек (15 сут); 3—1,81 Мсек (21 сут); б — при  $u_0=8\%$ : 1— $t=0,022$  Мсек (6 час); 2—0,173 Мсек (2 сут); в — при  $u_0=14\%$ : 1— $t=0,173$  Мсек (2 сут); 2—0,864 Мсек (10 сут); 3—1,81 Мсек (21 сут).

ляра — § 30). В условиях средней влажности (рис. 113, б) к действию газовой пары добавляется действие жидкостной, которая гонит воду также от анода к катоду.

При большой абсолютной влажности (рис. 113, в) количество воды у положительного электрода возрастает. Это объясняется заметным и неравномерным по длине разогревом образца вследствие выделения джоулевой теплоты. В результате на электрофильную пару накладывается термофильная, которая гонит воду в противоположном направлении.

Образец разогревается тем сильнее, чем больше его начальная влажность, выше разность электрических потенциалов и т. д. Разница температур между спаями достигает 5 и более градусов, общее повышение температуры образца может быть весьма большим.

Если поры образца целиком заполнить водой ( $u_0 = 36,5\%$ ), то она перемещается непрерывным потоком от плюса к минусу (рис. 112).

Процесс переноса влаги в виде жидкости отличается значительно большей интенсивностью, чем в виде пара.

Заслуживает внимания факт, что под действием электрических сил переносится не вся влага, а только часть — около 0,15—0,2% воды остается неиспарившейся на всем протяжении образца (рис. 113). Этим электрофильтрационные явления отличаются от термофильтрационных, где переносится полностью вся влага (рис. 109, а).

Другое отличие состоит в том, что электрофильтрационная газовая пара действует (переносит влагу) в том же направлении, что и жидкостная. При термической фильтрации текущего тела жидкостная пара гонит влагу к горячему спаю, а газовая — к холодному.

Отмеченные закономерности, характерные для капиллярнопористого тела, хорошо согласуются с тем, что было рассмотрено ранее в § 30 применительно к отдельному капилляру.

### 3. Применение электрической фильтрации

Эффект циркуляции жидкости под действием разности электрических потенциалов используется в технике для сушки влажных волокнистых и пористых материалов. Подлежащее сушке тело помещается между двумя сетками, к которым подводится электрический ток, и вода стекает вниз, к катоду. При малой влажности тела может быть применен также метод сушки, основанный на переносе влаги в виде пара (рис. 113, а). Однако этот метод из-за малой интенсивности требует высоких разностей  $\Delta\phi$ .

Электрическая фильтрация применяется для осушения и упрочнения фундаментов и грунтов. Большие успехи в этом направлении достигнуты Р. Цебертовичем. В грунт вводятся полые электроды (трубы), снабженные радиальными отверстиями. На электроды подается электрическое напряжение исходя из 0,2—0,3 в на 1 см расстояния между электродами

( $\Delta\phi/\Delta x = 0,2-0,3$  в/см). Под действием разности  $\Delta\phi$  вода перемещается к катоду, откуда ее откачивают насосом. Так происходит осушение грунта.

Для упрочнения грунта в трубы заливается вначале жидкое стекло, а затем белильная известь. Возникающая под действием разности  $\Delta\phi$  фильтрация (направление тока периодически меняется) приводит к насыщению грунта жидким стеклом и белильной известью, которые в результате схватывания упрочняют грунт.

С помощью двух электродов жидкая краска может быть введена в ствол растущего дерева и распространена по его капиллярам. В результате получается древесина необходимой расцветки.

Имеются попытки интенсифицировать с помощью потока электрического заряда процессы фильтрации веществ в капиллярах растений. Специально поставленные многочисленные эксперименты показывают, например, что скорость распускания и роста листьев тополя можно увеличить в 4 раза, если поместить отрицательный (платиновый) электрод на верхнем конце ветки, а положительный внизу. Обратное расположение электродов приводит к замедлению роста растения (в условиях слишком большой разности потенциалов  $\Delta\phi$  растение погибает при любом расположении электродов). Таким способом удастся интенсифицировать рост моркови и увеличить ее размеры и т. д.

Есть предложение применить электрическую фильтрацию для искусственного известкования костей после переломов или хирургических операций.

Перечисленные примеры иллюстрируют большие возможности метода электрической фильтрации.

## § 39. ТЕРМОЭЛЕКТРОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### 1. Описание пары

Для изучения системы с тремя связанными внутренними степенями свободы — термической, электрической и фильтрационной — монтируется установка, изображенная на рис. 112. Исследуемое сыпучее тело помещается в правую трубку. Левая трубка может оставаться пустой или заполняется крупными шариками или кусочками стекла; они способствуют уменьшению тепловой конвекции в трубке, но не создают заметной встречной фильтрационнодвижущей силы, так как образуют слишком большие по размерам капилляры.

В опытах между спаями пары устанавливаются определенные разности температур

$$\Delta T = T'' - T' \text{ град}$$

и электрических потенциалов

$$\Delta \varphi = \varphi'' - \varphi' \text{ в.}$$

Путем переключения проводов у источника электрического тока получаются различные варианты взаимодействия термической и электрической внутренних степеней свободы системы — в одном случае направления термо- и электрофльтрации совпадают, в другом имеют противоположные знаки. Сопоставление результатов соответствующих измерений скорости потока в зоне наблюдения позволяет судить об относительной роли термической и электрической степеней свободы. Кроме того, такое сопоставление дает возможность проверить справедливость принципа аддитивности, который лежит в основе уравнений состояния и переноса, а также найти числовые значения перекрестных коэффициентов переноса.

## 2. Количественные соотношения

Процессы переноса в термоэлектрофльтрационной паре описываются уравнениями типа (416)

$$\left. \begin{aligned} I_S &= \beta_S X_S + \beta_{12} X_\Psi + \beta_{13} X_V \text{ вт/град}; \\ I_\Psi &= \beta_{21} X_S + \beta_\Psi X_\Psi + \beta_{23} X_V \text{ а}; \\ I_V &= \beta_{31} X_S + \beta_{32} X_\Psi + \beta_V X_V \text{ м}^3/\text{сек}, \end{aligned} \right\} \quad (659)$$

где

$$\beta_{12} = \beta_{21}; \quad \beta_{13} = \beta_{31}; \quad \beta_{23} = \beta_{32}.$$

Потоки и силы выбраны в соответствии с выражением (162) — четвертый вариант, причем проводимость  $\beta$  представляет собой величину, обратную сопротивлению проводника  $R$  (формулы (549) и (550)), т. е.

$$\beta = 1/R.$$

Первая строчка относится к потоку энтропии, вторая — к потоку электрического заряда, третья — к потоку объема. Перепишем третью строчку в виде

$$I_V = -\beta_{31} \Delta T - \beta_{32} \Delta \varphi - \beta_V \Delta p \text{ м}^3/\text{сек}. \quad (660)$$

Коэффициент увлечения  $\beta_{31}$  характеризует влияние потока энтропии на поток объема, коэффициент  $\beta_{32}$  — влияние потока электрического заряда на поток объема.

В опытах внешняя разность давлений  $\Delta p$  отсутствует, т. е.

$$\Delta p = 0.$$

Разность температур  $\Delta T$  приводит к возникновению потока объема

$$I_{VS} = -\beta_{31}\Delta T \text{ м}^3/\text{сек}, \quad (661)$$

разность электрических потенциалов  $\Delta \varphi$  — к возникновению потока объема

$$I_{V\varphi} = -\beta_{32}\Delta \varphi \text{ м}^3/\text{сек}. \quad (662)$$

Суммарный термоэлектрофильтрационный поток объема

$$I_V = I_{VS} + I_{V\varphi} \text{ м}^3/\text{сек}. \quad (663)$$

Величины  $I_{VS}$  и  $I_{V\varphi}$  легко находятся из опыта так же, как и суммарная величина  $I_V$ . Поток  $I_{VS}$  определяется для термофильтрационной пары (при отключенном источнике электрического тока), поток  $I_{V\varphi}$  — для электрофильтрационной (без нагревателя) и поток  $I_V$  — для термоэлектрофильтрационной. Следовательно, в опыте удастся непосредственно наблюдать справедливость принципа аддитивности, выраженного формулами (660) и (663).

Из выражений (661) и (662) находятся перекрестные коэффициенты:

$$\beta_{31} = -\frac{I_{VS}}{\Delta T} \text{ м}^3/(\text{град} \cdot \text{сек}); \quad (664)$$

$$\beta_{32} = -\frac{I_{V\varphi}}{\Delta \varphi} \text{ м}^3/(\text{в} \cdot \text{сек}). \quad (665)$$

Зная гидродинамические сопротивления пристеночного и осевого слоев образца и соединительной трубки (рис. 105), нетрудно вычислить фильтрационнотвижущую силу (ф.д.с.) пары. При этом суммарная ф.д.с.

$$\delta p = \delta p_S + \delta p_{\varphi} \text{ н/м}^2, \quad (666)$$

где  $\delta p_S$  — ф.д.с., возникающая под действием разности температур, н/м<sup>2</sup>;  $\delta p_{\varphi}$  — ф.д.с., возникающая под действием разности электрических потенциалов, н/м<sup>2</sup>.

Величины  $\delta p_S$  и  $\delta p_\Psi$  могут быть выражены с помощью формул типа (162), (661) и (662). Имеем:

$$\left. \begin{aligned} I_{VS} &= -\beta_{VS} \delta p_S \text{ м}^3/\text{сек}; \\ I_{V\Psi} &= -\beta_{V\Psi} \delta p_\Psi \text{ м}^3/\text{сек}, \end{aligned} \right\} \quad (667)$$

где  $\beta_{VS}$  и  $\beta_{V\Psi}$  — проводимости по отношению к объему замкнутой фильтрационной системы типа изображенной на рис. 105 и 112,  $\text{м}^5/(\text{н} \cdot \text{сек})$ .

В первом приближении можно принять

$$\beta_{VS} = \beta_{V\Psi} \text{ м}^5/(\text{н} \cdot \text{сек}). \quad (668)$$

Из выражений (661), (662) и (667) находим

$$\left. \begin{aligned} \delta p_S &= \frac{\beta_{31}}{\beta_{VS}} \Delta T \text{ н/м}^2; \\ \delta p_\Psi &= \frac{\beta_{32}}{\beta_{V\Psi}} \Delta \varphi \text{ н/м}^2 \end{aligned} \right\} \quad (669)$$

или (с учетом (668))

$$\frac{\delta p_S}{\delta p_\Psi} = \frac{\beta_{31}}{\beta_{32}} \frac{\Delta T}{\Delta \varphi} = \frac{I_{VS}}{I_{V\Psi}}. \quad (670)$$

Величины  $\beta_{VS}$  и  $\beta_{V\Psi}$  определяются из опыта [54]. Для капилляров правильной формы они могут быть также легко вычислены с помощью известных гидродинамических законов (§ 15 и 26).

Найденные соотношения хорошо согласуются с опытом.

#### § 40. ПОВЕРХНОСТНОТЕРМОДИФФУЗИОННОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

##### 1. Особенности процесса затвердевания металла

Реальные металлы обычно затвердевают не при постоянной температуре  $T_{кр}$ , а в интервале температур

$$\Delta T_{кр} = T_{лик} - T_{сол} \text{ град},$$

где  $T_{лик}$  — температура ликвидуса, °К;  $T_{сол}$  — температура солидуса, °К.

Величина  $\Delta T_{кр}$  зависит от количества примесей, содержащихся в металле (точнее, в сплаве).



Выпадение твердой фазы начинается с момента понижения температуры  $T$  жидкого металла ниже точки  $T_{\text{лик}}$ . В первый период количество твердой фазы невелико, поэтому металл способен течь. С течением времени (по мере понижения температуры) количество твердой фазы возрастает, при этом увеличиваются число и размеры кристаллов.

Наконец, наступает такой момент, когда разросшиеся кристаллы схватываются между собой и образуют твердую сетку (скелет) кристаллов, между которыми находятся еще не затвердевшие остатки жидкой фазы. При этом металл в целом течь не в состоянии. Лишь жидкая фаза способна фильтроваться в кристаллическом скелете, который представляет собой типичное капиллярнопористое тело.

Кристаллическое капиллярнопористое тело существует от момента схватывания кристаллов и до момента, когда капилляры разобщаются на отдельные ячейки, не соединенные между собой. В этих ячейках еще содержится небольшое количество жидкой фазы, которая полностью затвердевает при температуре  $T_{\text{сол}}$ .

В период существования капиллярнопористого тела в затвердевающей отливке или слитке формируется большое количество различных важных для инженера свойств. В частности, затвердевание остатков жидкой фазы в межкристаллических ячейках сопровождается возникновением пор (они появляются вследствие того, что плотность жидкого металла меньше плотности твердого).

Механизм образования пор подробно рассмотрен в работах [15] и [34]. Эффективные меры борьбы с этого вида браком изделий удалось разработать только на основе детального изучения процесса фильтрации жидкой фазы сквозь сетку кристаллов. В упомянутых работах установлены движущие силы процесса фильтрации, в число которых входят градиент температуры (под его действием функционирует термофильтрационная пара), градиент химического, или поверхностного, потенциала (определяющий эффект капиллярности), разность давлений, сила тяжести и т. д.

В § 37 показано, что термическая фильтрация жидкой фазы в межкристаллических капиллярах сопровождается эффектом разделения. В результате в отливке и слитке возникает ликвация элементов.

Перечень примеров можно было бы продолжить. Отметим лишь, что во всех случаях на формирование свойств изделия наибольшее влияние оказывают механизм затвердевания металла в интервале температур кристаллизации и интенсивность охлаждения отливки в форме [13—15, 34, 45, 59, 60].

Ниже рассматривается метод управления фильтрационными явлениями в межкристаллических капиллярах отливки с целью получения изделия с нужными свойствами поверхностного слоя.

## 2. Поверхностное легирование отливок

Давно известны попытки улучшить свойства изделия путем нанесения на внутреннюю поверхность формы специальных обмазок, из которых в процессе затвердевания металла должны переходить в отливку нужные легирующие элементы. Однако до последнего времени никому не удавалось получить таким способом стабильных (повторимых) результатов. Это объясняется тем, что был неизвестен физический механизм процесса поверхностного легирования изделий и поэтому им нельзя было эффективно управлять.

Детальный теоретический и экспериментальный анализ показывает, что обмазка и металл отливки в интервале температур  $\Delta T_{кр}$  представляют собой два соприкасающихся капиллярнопористых тела. В совокупности они образуют капиллярнопористую систему, в капиллярах которой наблюдается круговая фильтрация жидкой фазы (из отливки в обмазку и из обмазки в отливку). В результате поверхностный слой изделия оказывается обогащенным нужным элементом (практически любым элементом таблицы Менделеева).

Фильтрация происходит под действием разности (градиента) поверхностных потенциалов (§ 33), разности температур (поверхность отливки всегда имеет более низкую температуру, чем сердцевина, а обмазка — более низкую температуру, чем отливка) — § 28 и 37 — и разности химических потенциалов (эта разность обусловлена неодинаковым составом материалов отливки и обмазки) — § 32. Таким образом, отливка и обмазка представляют собой поверхностнотермодиффузионнофильтрационную пару.

Количественная сторона эффекта циркуляции жидкой фазы оценивается системой уравнений

$$\left. \begin{aligned} I_{\Pi} &= \beta_{\Pi} X_{\Pi} + \beta_{12} X_S + \beta_{13} X_m + \beta_{14} X_V \quad \text{кг/сек;} \\ I_S &= \beta_{21} X_{\Pi} + \beta_S X_S + \beta_{23} X_m + \beta_{24} X_V \quad \text{вт/град;} \\ I_m &= \beta_{31} X_{\Pi} + \beta_{32} X_S + \beta_m X_m + \beta_{34} X_V \quad \text{кг/сек;} \\ I_V &= \beta_{41} X_{\Pi} + \beta_{42} X_S + \beta_{43} X_m + \beta_V X_V \quad \text{м}^3/\text{сек}, \end{aligned} \right\} \quad (671)$$

где

$$\beta_{12} = \beta_{21}; \beta_{13} = \beta_{31}; \beta_{14} = \beta_{41};$$

$$\beta_{23} = \beta_{32}; \beta_{24} = \beta_{42}; \beta_{34} = \beta_{43}.$$

Индексами  $p$ ,  $S$ ,  $m$  и  $V$  отмечены величины, относящиеся к поверхностным (§ 33), термическим, диффузионным (§ 32) и фильтрационным явлениям соответственно.

Нижняя строчка для потока объема фильтрующегося вещества может быть переписана в виде

$$I_V = -\beta_{41} \Delta \mu_p - \beta_{42} \Delta T - \beta_{43} \Delta \mu_m - \beta_V \Delta p \text{ м}^3/\text{сек.} \quad (672)$$

Разность внешних давлений  $\Delta p$  (между обмазкой и отливкой) в период циркуляции вещества обычно равна нулю, т. е.

$$\Delta p = 0.$$

Фильтрация объема происходит под действием разностей  $\Delta \mu_p$ ,  $\Delta T$  и  $\Delta \mu_m$ . Частные движущие силы фильтрации ( $\delta p_p$ ,  $\delta p_S$  и  $\delta p_m$ ) объединяются формулой типа (666)

$$\delta p = \delta p_p + \delta p_S + \delta p_m \text{ н/м}^2, \quad (673)$$

где  $\delta p$  — полная ф.д.с. поверхностнотермодиффузионно-фильтрационной пары,  $\text{н/м}^2$ .

Частные ф.д.с. пары и перекрестные коэффициенты переноса находятся из опыта с помощью соотношений типа тех, которые приведены в § 39.

Разность температур  $\Delta T$  создает избыточное давление жидкой фазы (фиктивная движущая сила  $\Delta p_{\infty}$ ) в отливке. Преимущественное направление движения жидкой фазы под действием разностей  $\Delta \mu_p$  и  $\Delta \mu_m$  зависит от знака этих разностей.

В связи с этим интересно отметить, что перед фронтом затвердевающего металла всегда наблюдается повышенное содержание ликватов (примесей, находящихся в отливке и обмазке). Появление этого фронта ликватов, движущегося вместе с фронтом затвердевания, объясняется действием термодиффузионнофильтрационной пары (если в междокристаллических капиллярах нет свободных поверхностей металла, то поверхностнофильтрационная циркуляция отсутствует).

Такая картина наблюдается не только при поверхностном легировании, но и во всех случаях затвердевания металла в интервале температур. При этом корка на участке, где температура металла изменяется от  $T_{\text{лик}}$  до  $T_{\text{сол}}$ , представляет собой капиллярнопористое тело, образующее термодиффузион-

нофильтрационную пару. В результате интенсивной циркуляции жидкой фазы между сеткой кристаллов и действия эффекта разделения ликваты вытесняются из межкристаллических капилляров (в направлении к спаям).

Это явление (вытеснение ликватов) используется на практике для получения чистых металлов методом так называемой зонной плавки. При этом методе образец металла подвергается местному расплавлению (например, электрической дугой), после чего расплавленная зона медленно передвигается вдоль образца. Затвердевающая корка образует в интервале температур  $\Delta T_{кр}$  термодиффузионнофильтрационную пару, которая выгоняет примеси к горячему спаю (в перемещающуюся зону плавления). Пройдя образец металла несколько раз, можно получить весьма чистый металл (конец образца с ликватами удаляется).

Из предыдущего ясно, что количественная сторона эффекта зонной плавки определяется уравнениями типа (671), а концентрация ликватов перед фронтом затвердевания может быть найдена по величине фиктивной движущей силы (разности давлений  $\Delta p_{\infty}$ ).

При отсутствии заметного интервала температур  $\Delta T_{кр}$  кристаллизации также наблюдается вытеснение примесей (ликватов) из твердого металла. Этот эффект объясняется действием механизма термодиффузии (под влиянием градиента температуры происходит диффузия примесей в твердом металле вблизи поверхности его соприкосновения с жидкой фазой).

Вернемся к поверхностному легированию отливок. Опыт показывает, что решающую роль в процессе легирования изделий играет разность поверхностных потенциалов  $\Delta \mu_{п}$  (поверхностнофильтрационные явления). Поэтому в первом грубом приближении можно записать

$$I_V = -\beta_{41} \Delta \mu_{п} \text{ м}^3/\text{сек.} \quad (674)$$

На этом основании при практическом осуществлении метода поверхностного легирования обмазку необходимо составлять таким образом, чтобы она смачивалась металлом отливки. Для этого из порошка легирующего ферросплава или другого материала готовится паста на каком-либо связующем (для ферросплавов в качестве связующего чаще всего используют патоку). В случае надобности в смесь добавляется соответствующий флюс. Полученная таким образом обмазка (паста) наносится на внутреннюю поверхность формы.

Процесс циркуляции жидкой фазы протекает нормально, если температура обмазки составляет 0,8 (не меньше) от

температуры жидкой фазы в межкристаллических капиллярах<sup>1</sup>. Особенно четко надо определять и выдерживать температуру  $T_{\text{зал}}$  заливаемого металла. При слишком большом значении  $T_{\text{зал}}$  обмазка расплавляется и смешивается с жидким металлом (распространяется по всему объему отливки). Если  $T_{\text{зал}}$  близко к  $T_{\text{лик}}$ , то на поверхности отливки сразу же образуется твердая корка, которая препятствует фильтрации. Наиболее благоприятные условия получаются, если имеющийся перегрев металла в состоянии расплавить первоначально возникшую корку [14, 15].

Методом поверхностного легирования можно получать обогащенные нужным элементом слои отливки толщиной от долей миллиметра до многих десятков миллиметров.

---

<sup>1</sup> Из совместной работы с Ю. А. Волковым.

## ХИМИЯ

### § 41. СТАЦИОНАРНАЯ РАВНОВЕСНАЯ СИСТЕМА

#### 1. Классификация химических и фазовых систем

**Х**имические и фазовые превращения подчиняются всем основным термодинамическим законам (§ 1—5). Соответствующие процессы сопровождаются изменениями массы, поэтому они описываются уравнениями (31), (36), а также уравнениями переноса, приведенными в § 15. При количественном анализе химических и фазовых превращений важно учитывать их специфические особенности. Суть этих особенностей состоит в следующем.

Предположим, что имеется однородная смесь газообразных водорода, кислорода и воды, причем протекает реакция образования последней. Перечисленные молекулы трех типов в совокупности образуют систему; молекулы водорода объединяются в одну подсистему, молекулы кислорода — в другую и молекулы воды — в третью. Рассматривается обмен обобщенным зарядом (массой) между подсистемами. Этот обмен состоит в том, что в результате реакции образования молекул воды соответствующие массы водорода и кислорода считаются выбывшими из первой и второй подсистем и поступившими в третью подсистему.

В общем случае вся система может обмениваться с окружающей средой массой, термическим зарядом (энтропией), объемом, электрическим зарядом и т. д.

Как видим, описанный процесс весьма своеобразен в том отношении, что невозможно провести четкую (геометрически очерченную) контрольную поверхность между химически взаимодействующими подсистемами и нельзя говорить об определенных расстояниях  $\Delta x$ , на которые перемещается масса, как это имеет место в других процессах переноса. Эти особенности исследуемого явления создают дополнительные трудности для теории. В частности, они затрудняют непосредственное наблюдение и определение числа и рода взаимодействий, которые фактически происходят между молекулами при химиче-

ских и фазовых превращениях. Именно поэтому длительное время не удавалось составить систему уравнений переноса, которая достаточно точно и полно описывала бы исследуемые явления (§ 47).

При правильном решении поставленной задачи необходимо пользоваться методом, изложенным в гл. I. В общем случае уравнения состояния и переноса для химической и фазовой систем (будем условно их так называть) составляются с учетом всех тех связанных внутренних степеней свободы, которые упоминались в § 25, 26 и 28 применительно к твердым, жидким и газообразным телам. Преимущественное значение для рассматриваемого круга вопросов обычно имеют химическая, термическая, механическая, диффузионная и электрическая степени свободы.

Химическая и фазовая системы принципиально не отличаются от любой другой, поэтому они могут находиться в стационарном равновесном (статика, § 7), стационарном неравновесном (кинетика, § 8), нестационарном равновесном (статодинамика, § 9) и нестационарном неравновесном (кинетодинамика, § 10) состояниях. Рассмотрим более детально некоторые свойства соответствующих систем.

## 2. Свойства стационарной равновесной системы

В стационарной равновесной системе (статика, § 7) все потенциалы (химический потенциал, температура, давление, электрический потенциал и т. д.) имеют одинаковые во всех точках объема значения, не изменяющиеся со временем. Термодинамические свойства стационарной равновесной химической и фазовой систем (или подсистем) в общем случае описываются дифференциальными уравнениями состояния типа (62)

$$\left. \begin{aligned} d\mu &= A_{11} dm + A_{12} dS + A_{13} dV + A_{14} d\Psi \text{ Дж/кг}; \\ dT &= A_{21} dm + A_{22} dS + A_{23} dV + A_{24} d\Psi \text{ град}; \\ dp &= A_{31} dm + A_{32} dS + A_{33} dV + A_{34} d\Psi \text{ н/м}^2; \\ d\varphi &= A_{41} dm + A_{42} dS + A_{43} dV + A_{44} d\Psi \text{ в}, \end{aligned} \right\} \quad (675)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A_{12} &= A_{21}; \quad A_{13} = A_{31}; \quad A_{14} = A_{41}; \\ A_{23} &= A_{32}; \quad A_{24} = A_{42}; \quad A_{34} = A_{43}. \end{aligned} \right\} \quad (676)$$

Эти уравнения отражают химическую, термическую, механическую и электрическую внутренние степени свободы. Они составляются для каждой подсистемы, входящей в общую систему. В отдельных случаях электрической внутренней степени свободы (как и диффузионной) можно пренебречь.

В стационарной равновесной системе наблюдается так называемое подвижное химическое равновесие, упомянутое в § 11. Все процессы, происходящие в такой системе, обратимы, поэтому ее энтропия остается постоянной (теплота диссипации не выделяется), т. е.

$$dS = 0.$$

Методы изучения стационарных равновесных химических и фазовых систем хорошо разработаны, они подробно излагаются в специальных [61] и общих [62] руководствах, поэтому здесь на них останавливаться нецелесообразно.

## § 42. СТАЦИОНАРНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ СИСТЕМА

### 1. Особенности стационарных неравновесных химической и фазовой систем

В стационарных неравновесных условиях потенциалы распределены в объеме системы неравномерно, но величина потенциалов от времени не зависит. Соответствующие системы составляют предмет изучения кинетики (§ 8).

Стационарная неравновесная химическая или фазовая система должна представлять собой тело, пронизываемое массой реагирующих веществ. Перенос массы происходит вследствие того, что вдоль системы устанавливается определенный градиент химического потенциала, не зависящий от времени. Система получает из окружающей среды некоторую массу, приобретенная масса проходит под действием этого градиента сквозь систему и затем вновь поступает в окружающую среду. При этом перенос массы внутри системы сопровождается химическими и фазовыми превращениями.

Как видим, стационарная неравновесная химическая и фазовая системы представляют собой весьма своеобразное явление.

В известном смысле к такого рода системам можно отнести системы, в которых происходят растворение и испарение веществ в стационарных условиях. Например, при испарении жидкости на свободной поверхности наблюдается фазовое превращение — жидкость переходит в пар, который под действи-



ем градиента химического потенциала уносится в окружающую среду (наличие градиента обусловлено неодинаковой концентрацией пара в окружающем жидкость пространстве). Аналогичная картина наблюдается при растворении вещества в жидкости и т. п.

## 2. Количественные соотношения

С количественной стороны процесс переноса массы через стационарную неравновесную систему может быть охарактеризован уравнениями переноса типа (182) — шестой вариант выбора потоков и сил (§ 3):

$$\left. \begin{aligned} J_m &= L_m Y_m + L_{12} Y_S + L_{13} Y_V + L_{14} Y_\Psi + \\ &\quad + L_{15} Y_{mд} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \\ J_S &= L_{21} Y_m + L_S Y_S + L_{23} Y_V + L_{24} Y_\Psi + L_{25} Y_{mд} \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}); \\ J_V &= L_{31} Y_m + L_{32} Y_S + L_V Y_V + L_{34} Y_\Psi + L_{35} Y_{mд} \text{ м/сек}; \\ J_\Psi &= L_{41} Y_m + L_{42} Y_S + L_{43} Y_V + L_\Psi Y_\Psi + L_{45} Y_{mд} \text{ а}/\text{м}^2; \\ J_{mд} &= L_{51} Y_m + L_{52} Y_S + L_{53} Y_V + L_{54} Y_\Psi + L_{mд} Y_{mд} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}), \end{aligned} \right\} \quad (677)$$

где

$$\left. \begin{aligned} L_{12} &= L_{21}; \quad L_{13} = L_{31}; \quad L_{14} = L_{41}; \quad L_{15} = L_{51}; \\ L_{23} &= L_{32}; \quad L_{24} = L_{42}; \quad L_{25} = L_{52}; \quad L_{34} = L_{43}; \\ L_{35} &= L_{53}; \quad L_{45} = L_{54}. \end{aligned} \right\} \quad (678)$$

Здесь индексы  $m$ ,  $S$ ,  $V$ ,  $\Psi$  и  $mд$  относятся к химической, термической, механической, электрической и диффузионной внутренним степеням свободы соответственно. Такой вид имеют уравнения переноса, например, в условиях испарения жидкости, растворения вещества и т. д. При этом на поверхности раздела фаз должно быть использовано граничное условие, определяемое термодинамической силой  $X$  (первые четыре варианта выбора потоков и сил, § 3).

Если система состоит из многих подсистем, химически взаимодействующих между собой, то число уравнений типа (677) должно быть соответственно увеличено.

В отдельных случаях влиянием электрической и диффузионной внутренними степенями свободы можно пренебречь (четвертая и пятая строчки в уравнениях (677)). Например, если в реакциях участвуют вещества, не диссоциированные на ионы, то потоки электрического заряда практически отсутствуют и т. п.

### 3. Испарение жидкости

В качестве примера рассмотрим случай испарения жидкости (или конденсации пара) на свободной поверхности в условиях стационарного режима. Для простоты пренебрегаем электризацией системы и диффузией (опускаем четвертую и пятую строчки выражений (677)).

С целью изучения фазового превращения (процессов обмена) на поверхности целесообразно воспользоваться вторым вариантом выбора потоков и сил (§ 3). При этом уравнения (677) приобретают вид (формулы (130)—(133)):

$$\left. \begin{aligned} J_m &= \alpha_m X_m + \alpha_{12} X_S + \alpha_{13} X_V \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \\ J_S &= \alpha_{21} X_m + \alpha_S X_S + \alpha_{23} X_V \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}); \\ J_V &= \alpha_{31} X_m + \alpha_{32} X_S + \alpha_V X_V \text{ м/сек} \end{aligned} \right\} \quad (679)$$

или

$$\left. \begin{aligned} J_m &= -\alpha_m \delta\mu - \alpha_{12} \delta T - \alpha_{13} \delta p \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \\ J_S &= -\alpha_{21} \delta\mu - \alpha_S \delta T - \alpha_{23} \delta p \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}); \\ J_V &= -\alpha_{31} \delta\mu - \alpha_{32} \delta T - \alpha_V \delta p \text{ м/сек}, \end{aligned} \right\} \quad (680)$$

где

$$\alpha_{12} = \alpha_{21}; \quad \alpha_{13} = \alpha_{31}; \quad \alpha_{23} = \alpha_{32}; \quad (681)$$

$\delta\mu$ ,  $\delta T$  и  $\delta p$  — напоры химического потенциала, температуры и давления соответственно на поверхности жидкости. Эти величины определяются как разности значений потенциала в окружающей среде (на большом удалении от поверхности) и в жидкости.

Придадим потоку энтропии более привычный вид. Для этого умножим вторую строчку выражений (680) на температуру  $T$  (фазового превращения). Имеем

$$J_Q = -\alpha_{21} T \delta\mu - \alpha_Q \delta T - \alpha_{23} T \delta p \text{ вт}/\text{м}^2, \quad (682)$$

где  $\alpha_Q$  — обычный коэффициент теплоотдачи на поверхности жидкости,  $\text{вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$ .

Коэффициенты теплоотдачи и энтропиеотдачи связаны соотношением

$$\alpha_Q = T \alpha_S \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}). \quad (683)$$

Формулу (682) для потока теплоты можно условно представить в виде

$$J_Q = -\alpha \delta T \text{ вт}/\text{м}^2, \quad (684)$$

где  $\alpha$  — суммарный (эффективный) коэффициент теплоотдачи на поверхности испарения, учитывающий влияние потоков массы и объема на поток теплоты,  $вт/(м^2 \cdot град)$ :

$$\alpha = \alpha_{21} T \frac{\delta \mu}{\delta T} + \alpha_Q + \alpha_{23} T \frac{\delta p}{\delta T} \text{ вт}/(м^2 \cdot град). \quad (685)$$

Из выражений (679) — (685) видно, что на количество переданного тепла влияют потоки массы и объема. В соответствии с этим при выборе коэффициента теплоотдачи для поверхности испарения надо пользоваться формулой (685).

Очень часто можно считать, что давление в жидкости и окружающей среде практически одно и то же. Следовательно, напор давления  $\delta p = 0$ .

При этом уравнения переноса (680) принимают вид

$$\left. \begin{aligned} J_m &= -\alpha_m \delta \mu - \alpha_{12} \delta T \text{ кг}/(м^2 \cdot сек); \\ J_S &= -\alpha_{21} \delta \mu - \alpha_S \delta T \text{ вт}/(м^2 \cdot град); \\ J_V &= -\alpha_{31} \delta \mu - \alpha_{32} \delta T \text{ м}/сек. \end{aligned} \right\} \quad (686)$$

В общем случае в условиях стационарного режима разность температур  $\delta T$  не равна нулю. Но если специально осуществить эксперимент, в котором напор  $\delta T$  имеет пренебрежимо малые значения, тогда по найденным из опыта потокам

$$\left. \begin{aligned} J_{m0} &= -\alpha_m \delta \mu \text{ кг}/(м^2 \cdot сек); \\ J_{S0} &= -\alpha_{21} \delta \mu \text{ вт}/(м^2 \cdot град); \\ J_{V0} &= -\alpha_{31} \delta \mu \text{ м}/сек \end{aligned} \right\} \quad (687)$$

можно определить все коэффициенты переноса (основные и перекрестные) в уравнениях (686). Имеем

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{12} = \alpha_{21} &= \frac{J_{m0} - J_m}{\delta T} \text{ кг}/(м^2 \cdot град \cdot сек); \\ \delta \mu &= -\frac{J_S + \alpha_S \delta T}{\alpha_{21}} \text{ дж}/\text{кг}; \\ \alpha_m &= -\frac{J_{m0}}{\delta \mu} \text{ кг}^2/(м^3 \cdot н \cdot сек); \\ \alpha_{31} &= -\frac{J_{V0}}{\delta \mu} \text{ кг}/(н \cdot сек); \\ \alpha_{32} &= -\frac{J_V + \alpha_{31} \delta \mu}{\delta T} \text{ м}/(град \cdot сек). \end{aligned} \right\} \quad (688)$$

В правой части этих выражений находятся величины, которые легче всего определяются из опыта. Однако возможна и другая постановка экспериментов.

Найдем теперь на основе приведенных формул некоторые новые соотношения между входящими в них величинами. Сопоставление выражений (680) и (682) дает

$$r = \frac{J_Q}{J_m} = \frac{\alpha_{21} T \delta \mu + \alpha_Q \delta T + \alpha_{23} T \delta p}{\alpha_m \delta \mu + \alpha_{12} \delta T + \alpha_{13} \delta p} \text{ дж/кг} \quad (689)$$

или

$$r = \frac{J_Q}{J_m} = T \frac{\alpha_{21} \delta \mu + \alpha_S \delta T + \alpha_{23} \delta p}{\alpha_m \delta \mu + \alpha_{12} \delta T + \alpha_{13} \delta p} \text{ дж/кг.} \quad (690)$$

Отношение  $r$  представляет собой удельную теплоту парообразования. Как видим, в общем случае она есть сложная функция различных величин, характеризующих химическую, термическую и механическую степени свободы системы.

Сопоставление потоков объема и массы (уравнения (680)) дает

$$h = \frac{J_V}{J_m} = \frac{\alpha_{31} \delta \mu + \alpha_{32} \delta T + \alpha_V \delta p}{\alpha_m \delta \mu + \alpha_{12} \delta T + \alpha_{13} \delta p} \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (691)$$

Отношение  $h$  характеризует поток объема, приходящегося на единицу массы жидкости в процессе парообразования.

Отношение (уравнения (680) и (682))

$$q = \frac{J_Q}{J_V} = \frac{\alpha_{21} T \delta \mu + \alpha_Q \delta T + \alpha_{23} T \delta p}{\alpha_{31} \delta \mu + \alpha_{32} \delta T + \alpha_V \delta p} \text{ дж/м}^3 \quad (692)$$

или

$$q = \frac{J_Q}{J_V} = T \frac{\alpha_{21} \delta \mu + \alpha_S \delta T + \alpha_{23} \delta p}{\alpha_{31} \delta \mu + \alpha_{32} \delta T + \alpha_V \delta p} \text{ дж/м}^3 \quad (693)$$

определяет количество тепла, приходящегося на единицу перенесенного объема при испарении жидкости.

Найденные величины  $r$ ,  $h$  и  $q$  являются важнейшими физическими характеристиками неравновесного процесса парообразования (или конденсации). Они зависят от действующих напоров (разностей) потенциалов  $\delta \mu$ ,  $\delta T$  и  $\delta p$ . Если напоры уменьшать, то система будет приближаться к равновесной. При этом все соотношения упрощаются и перестают зависеть от условий процесса (превращаются в физические константы).

Например, в условиях пренебрежимо малых значений напора давлений  $\delta p$  из выражений (689) — (693) получаем:

$$r = \frac{J_Q}{J_m} = \frac{\alpha_{21} T \delta \mu + \alpha_Q \delta T}{\alpha_m \delta \mu + \alpha_{12} \delta T} \quad \text{дж/кг} \quad (694)$$

или

$$r = \frac{J_Q}{J_m} = T \frac{\alpha_{21} \delta \mu + \alpha_S \delta T}{\alpha_m \delta \mu + \alpha_{12} \delta T} \quad \text{дж/кг}; \quad (695)$$

$$h = \frac{J_V}{J_m} = \frac{\alpha_{31} \delta \mu + \alpha_{32} \delta T}{\alpha_m \delta \mu + \alpha_{12} \delta T} \quad \text{м}^3/\text{кг}; \quad (696)$$

$$q = \frac{J_Q}{J_V} = \frac{\alpha_{21} T \delta \mu + \alpha_Q \delta T}{\alpha_{31} \delta \mu + \alpha_{32} \delta T} \quad \text{дж/м}^3 \quad (697)$$

или

$$q = \frac{J_Q}{J_V} = T \frac{\alpha_{21} \delta \mu + \alpha_S \delta T}{\alpha_{31} \delta \mu + \alpha_{32} \delta T} \quad \text{дж/м}^3. \quad (698)$$

Соотношения (694) — (698) соответствуют равновесным условиям испарения в отношении механической внутренней степени свободы системы. При этом соблюдается требование типа (271)

$$\delta p/p \ll 1. \quad (699)$$

Если одновременно удовлетворяются требования (699) и

$$\delta T/T \ll 1 \quad (700)$$

(требование (700) соответствует равновесным условиям испарения в отношении термической внутренней степени свободы системы), то формулы (689) — (693) принимают вид:

$$r = \frac{J_Q}{J_m} = T \frac{\alpha_{21}}{\alpha_m} = T \frac{K_{21}}{K_m} = \frac{C_{21}}{K_m} \quad \text{дж/кг} \quad (701)$$

или

$$\frac{r}{T} = \frac{\alpha_{21}}{\alpha_m} = \frac{K_{21}}{K_m} \quad \text{дж/(кг} \cdot \text{град)}; \quad (702)$$

$$h = \frac{J_V}{J_m} = \frac{\alpha_{31}}{\alpha_m} = \frac{K_{31}}{K_m} \quad \text{м}^3/\text{кг}; \quad (703)$$

$$q = \frac{J_Q}{J_V} = T \frac{\alpha_{21}}{\alpha_{31}} = T \frac{K_{21}}{K_{31}} = \frac{C_{21}}{K_{31}} \quad \text{дж/м}^3. \quad (704)$$

Теоретически выведенное соотношение (702) выражает известное правило Трутона, которое найдено им из опыта. Согласно этому правилу, отношение теплоты испарения  $r$  к температуре  $T$  кипения есть величина постоянная для всех веществ (сравниваются вещества в количестве 1 кмоль). Соответствующие экспериментальные данные, иллюстрирующие правило Трутона, приведены в работе [27]. Формулы (689), (694), (701) и (702) определяют физический смысл удельной теплоты парообразования и постоянной Трутона и показывают, от каких величин последние зависят.

Необходимо подчеркнуть, что найденные выше общие соотношения справедливы для любых неравновесных условий испарения жидкости. Однако к определяемым формулами (680) эффектам должны быть присоединены также эффекты диссипации, которые рассчитываются с помощью общего закона диссипации (§ 5).

Частные потоки теплоты диссипации находятся по формулам

$$\left. \begin{aligned} J_{Q_{dm}} &= -J_m \delta\mu \text{ вт/м}^2; \\ J_{Q_{dS}} &= -J_S \delta T \text{ вт/м}^2; \\ J_{Q_{dV}} &= -J_V \delta p \text{ вт/м}^2. \end{aligned} \right\} \quad (705)$$

Полный поток теплоты диссипации

$$J_{Q_d} = J_{Q_{dm}} + J_{Q_{dS}} + J_{Q_{dV}} \text{ вт/м}^2. \quad (706)$$

При отсутствии напора давления  $\delta p$  в нуль обращается поток  $J_{Q_{dV}}$ , при отсутствии напора температуры  $\delta T$  — поток  $J_{Q_{dS}}$ . Поток  $J_{Q_{dm}}$  становится пренебрежимо малым при очень малой скорости испарения (при очень малых  $\delta\mu$ ).

Таким образом, условия, при которых процесс испарения можно рассматривать как равновесный, определяются требованиями (699), (700) и

$$\delta\mu/\mu \ll 1. \quad (707)$$

С количественной стороны степень неравновесности реального процесса может быть оценена также по формулам (705).

Выделяющаяся энтропия диссипации распределяется между отдельными компонентами системы в соответствии с ее свойствами. В частности, поток  $J_{Q_{dS}}$  распространяется в направлении основного потока теплоты (§ 5), потоки  $J_{Q_{dm}}$  и  $J_{Q_{dV}}$  остаются в жидкости или газе и распространяются вместе с последними (§5, 17).

#### 4. Плавление тел

Плавление (и затвердевание) тел подчиняется тем же термодинамическим законам, что и испарение жидкости. С количественной стороны процесс плавления описывается формулами (679) — (707).

Как и прежде, фазовое превращение (перенос массы) осуществляется в соответствии с первой строчкой уравнений (679) или (680). Вторая строчка определяет перенос термического заряда в процессе плавления, третья — перенос объема. Величина эффективного коэффициента теплоотдачи на поверхности плавления (или затвердевания) находится по формуле (685), коэффициенты переноса — по формулам (688).

Относительные потоки  $r$ ,  $h$  и  $q$  при плавлении (или затвердевании) тел определяются формулами типа (690), (691) и (693)

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{J_Q}{J_m} = T \frac{\alpha_{21}\delta\mu + \alpha_S\delta T + \alpha_{23}\delta p}{\alpha_m\delta\mu + \alpha_{12}\delta T + \alpha_{13}\delta p} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \kappa_2}; \\ h &= \frac{J_V}{J_m} = \frac{\alpha_{31}\delta\mu + \alpha_{32}\delta T + \alpha_V\delta p}{\alpha_m\delta\mu + \alpha_{12}\delta T + \alpha_{13}\delta p} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \kappa_3}; \\ q &= \frac{J_Q}{J_V} = T \frac{\alpha_{21}\delta\mu + \alpha_S\delta T + \alpha_{23}\delta p}{\alpha_{31}\delta\mu + \alpha_{32}\delta T + \alpha_V\delta p} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \kappa_3}. \end{aligned} \right\} \quad (708)$$

Если соблюдается требование (699), что соответствует равновесным условиям плавления в отношении механической степени свободы системы, то из выражений (708) найдем

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{J_Q}{J_m} = T \frac{\alpha_{21}\delta\mu + \alpha_S\delta T}{\alpha_m\delta\mu + \alpha_{12}\delta T} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \kappa_2}; \\ h &= \frac{J_V}{J_m} = \frac{\alpha_{31}\delta\mu + \alpha_{32}\delta T}{\alpha_m\delta\mu + \alpha_{12}\delta T} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \kappa_3}; \\ q &= \frac{J_Q}{J_V} = T \frac{\alpha_{21}\delta\mu + \alpha_S\delta T}{\alpha_{31}\delta\mu + \alpha_{32}\delta T} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \kappa_3}. \end{aligned} \right\} \quad (709)$$

Для равновесных условий в отношении механической и термической внутренних степеней свободы (требования (699) и (700))

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{J_Q}{J_m} = T \frac{\alpha_{21}}{\alpha_m} = T \frac{K_{21}}{K_m} = \frac{C_{21}}{K_m} \text{ Дж/кг}; \\ h &= \frac{J_V}{J_m} = \frac{\alpha_{31}}{\alpha_m} = \frac{K_{31}}{K_m} \text{ м}^3/\text{кг}; \\ q &= \frac{J_Q}{J_V} = T \frac{\alpha_{21}}{\alpha_{31}} = T \frac{K_{21}}{K_{31}} = \frac{C_{21}}{K_{31}} \text{ Дж/м}^3. \end{aligned} \right\} \quad (710)$$

Здесь первая строчка отвечает закономерности, напоминающей правило Трутона для процессов испарения. Однако опытные данные подтверждают эту закономерность (речь идет о постоянстве отношения  $r/T$  для различных веществ) с меньшей степенью точности, чем правило Трутона. Соответствующие результаты экспериментов (величины отношения  $r/T$ ) для металлов и инертных газов приводятся в работе [27].

Как и в случае испарения жидкостей (и конденсации пара), при анализе процессов плавления (и затвердевания) тел необходимо учитывать эффекты диссипации.

### § 43. НЕСТАЦИОНАРНАЯ РАВНОВЕСНАЯ СИСТЕМА

#### 1. Свойства нестационарной равновесной системы

При рассмотрении нестационарных систем приходится столкнуться с одной особенностью химических и фазовых превращений. В других явлениях нестационарная равновесная система обычно имеет потенциалы, равномерно распределенные по объему. При этом в каждый данный момент соблюдается условие равновесности (271). Изменение состояния такой системы со временем обычно происходит под действием очень малой разности (напора)  $\delta P$  потенциала на контрольной поверхности. При достаточно длительном процессе общее изменение потенциала системы может быть сколь угодно большим.

В противоположность этому нестационарная химическая и фазовая системы представляют собой совокупность подсистем, обладающих неодинаковыми значениями химического потенциала. При этом для системы в целом не удовлетворяется условие равновесности (271). Изменение состояния такой системы происходит под действием разностей  $\delta \mu$  значений химического потенциала между подсистемами. Общее измене-



ние (со временем) потенциала любой точки объема не может превышать максимальной разности  $\delta\mu$ , имеющей место в системе.

Таким образом, в других явлениях разность (напор)  $\delta P$  потенциалов, вызывающая процесс переноса, находится вне системы (на контрольной поверхности), а в химических и фазовых явлениях движущая сила переноса (напор потенциала  $\delta\mu$ ) заключена в самой системе. Для других явлений степень нестационарности системы определяется напором потенциала  $\delta P$ , а степень неравновесности состояния — перепадом  $\Delta P$ ; для химических и фазовых явлений степени нестационарности и неравновесности определяются одной и той же величиной  $\delta\mu$ , которая, с одной стороны, характеризует интенсивность процесса обмена массой между подсистемами и, с другой, определяет перепад потенциала в системе.

Следовательно, в химической и фазовой системах понятия нестационарности и неравновесности органически между собой переплетаются. В результате нестационарная система неизбежно является неравновесной, а стационарная — равновесной. Иными словами, понятия нестационарности и равновесности несовместимы между собой, если только не рассматриваются такие малые напоры  $\delta\mu$ , при которых система еще не утратила свойство нестационарности, но уже приобрела свойство равновесности.

Отмеченное обстоятельство длительное время затрудняло правильное решение методами термодинамики необратимых процессов задачи о химических и фазовых превращениях. В § 47 этот вопрос рассматривается более подробно; там же приводятся два приближенных способа, которые обычно предлагаются для анализа этих превращений (так называемые методы квазикинетических и квазидинамических аналогий).

В настоящем параграфе задача о химических и фазовых превращениях решается с помощью общих законов термодинамики (§ 1—5) для условий, когда каждая из подсистем в отдельности удовлетворяет условию равновесности (формула (271))

$$K_{\Delta\mu_i} = \Delta\mu_i/\mu_i \ll 1, \quad (711)$$

где  $\Delta\mu_i$  — перепад химического потенциала в данной подсистеме,  $\text{дж/кг}$ ;  $\mu_i$  — значение химического потенциала этой подсистемы,  $\text{дж/кг}$ .

Такому же условию должны удовлетворять все другие потенциалы (температура, давление, электрический потенциал и т. д.).

Напоры (разности) потенциалов между подсистемами могут быть любыми. Это означает, что система в целом является существенно неравновесной.

Рассмотрим нестационарный обмен массой, энтропией, объемом, электрическим зарядом и т. д. между равновесными подсистемами [1]. Этот случай соответствует статодинамике (§ 9). Он является наиболее распространенным при химических и фазовых превращениях.

## 2. Обмен на поверхности химической и фазовой систем

Равновесное состояние системы (или подсистемы) свидетельствует о том, что обмен зарядом с окружающей средой происходит с малой относительной интенсивностью (соблюдается требование (316)). Заряд усваивается (или выделяется) системой обратимо, подводится (или отводится) необратимо (соблюдается требование (317)).

Рассмотрим несколько частных случаев обмена зарядом (массой) между химическими и фазовыми системами. Начнем с простейших условий нестационарного заряжания равновесной системы массой из окружающей среды, химический потенциал которой равен  $\mu_c$  (постоянная величина). В этих условиях (одна внутренняя степень свободы) процесс обмена зарядом (массой) описывается формулами типа (321) — (323):

$$U_m = J_m = \alpha_m X_m \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}), \quad (712)$$

где  $U_m$  — статодинамический поток,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек})$ :

$$U_m = \frac{K_m}{F} \frac{d\mu}{dt} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \quad (713)$$

$X_m$  — сила,  $\text{дж}/\text{кг}$ :

$$X_m = -\delta\mu = \mu_c - \mu \text{ дж}/\text{кг}. \quad (714)$$

Все остальные обозначения прежние (§ 9 и 42).

Поток  $U_m$  (численно равный потоку  $J_m$ ) определяет скорость изменения потенциала  $\mu$  системы со временем. Сила  $X_m$  и поток  $J_m$  связаны со временем формулами типа (326) и (327):

$$X_m = X_{m0} e^{-\frac{\alpha_m F}{K_m} t} \text{ дж}/\text{кг}; \quad (715)$$

$$J_m = J_{m0} e^{-\frac{\alpha_m F}{K_m} t} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}) \quad (716)$$

где

$$X_{m0} = -\delta\mu_0 = \mu_c - \mu_0 \quad \text{дж/кг}; \quad (717)$$

$$J_{m0} = \alpha_m X_{m0} \quad \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}). \quad (718)$$

Индексом 0 отмечены начальные значения величин (для момента  $t=0$ ).

Выделяющаяся при необратимом зарядании системы массой теплота диссипации находится по формуле типа (391)

$$Q_d = \frac{1}{2} K_m X_{m0}^2 \left( 1 - e^{-2 \frac{\alpha_m F}{K_m} t} \right) \quad \text{дж}. \quad (719)$$

Приведенные формулы (712)—(718) могут быть использованы, например, для приближенного расчета процесса фазового превращения (испарение или плавление тел, § 42), если под  $\alpha_m$  понимать суммарный (эффективный) коэффициент массоотдачи  $\alpha$ , определяемый с помощью первой строчки уравнений (680):

$$\alpha = \alpha_m + \alpha_{12} \frac{\delta T}{\delta \mu} + \alpha_{13} \frac{[\delta p]}{\delta \mu} \quad \text{кг}^2/(\text{м}^3 \cdot \text{н} \cdot \text{сек}), \quad (720)$$

где напоры всех потенциалов берутся для начального момента времени.

В частности, при испарении жидкости процесс насыщения паром ограниченного пространства происходит в соответствии с выражением (716).

### 3. Обмен массой между двумя системами

При наличии одной внутренней степени свободы обмен зарядом (массой) между системами (или подсистемами)  $A$  и  $B$  подчиняется уравнениям типа (334)—(337)

$$U_{mA} = U_{mB} = J_m = \alpha_m X_m \quad \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}), \quad (721)$$

где

$$\left. \begin{aligned} U_{mA} &= \frac{K_{mA}}{F} \frac{d\mu_A}{dt} \quad \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \\ U_{mB} &= \frac{K_{mB}}{F} \frac{d\mu_B}{dt} \quad \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \end{aligned} \right\} \quad (722)$$

$$X_m = -\delta\mu_{AB} = \mu_A - \mu_B \quad \text{дж/кг}. \quad (723)$$

Как видим, характер уравнения переноса остается прежним. Однако в данном случае химический потенциал обеих систем (или подсистем) изменяется со временем.

#### 4. Приближенный метод

С течением времени химический потенциал каждой взаимодействующей системы (или подсистемы) стремится к его равновесному (среднему калориметрическому) значению  $\mu_p$ , которое находится по формуле типа (342)

$$\mu_p = \frac{K_{mA} \mu_{A0} + K_{mB} \mu_{B0}}{K_{mA} + K_{mB}} \text{ дж/кг.} \quad (724)$$

В соответствии с этим вместо реально действующей силы (723) в расчетах используются фиктивные силы

$$\left. \begin{aligned} X_{mA\phi} &= -\delta\mu_{A\phi} = \mu_p - \mu_A \text{ дж/кг;} \\ X_{mB\phi} &= -\delta\mu_{B\phi} = \mu_p - \mu_B \text{ дж/кг.} \end{aligned} \right\} \quad (725)$$

В результате для каждой системы (или подсистемы) записывается свое уравнение переноса

$$\left. \begin{aligned} U_{mA} &= J_{mA} = \alpha_{mA\phi} X_{mA\phi} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{сек)}; \\ U_{mB} &= J_{mB} = \alpha_{mB\phi} X_{mB\phi} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{сек)}, \end{aligned} \right\} \quad (726)$$

где коэффициенты переноса определяются по формулам типа (346) и (347)

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{mA\phi} &= \frac{\mu_{B0} - \mu_{A0}}{\mu_p - \mu_{A0}} \alpha_m \text{ кг}^2/(\text{м}^3 \cdot \text{н} \cdot \text{сек}); \\ \alpha_{mB\phi} &= \frac{\mu_{B0} - \mu_{A0}}{\mu_{B0} - \mu_p} \alpha_m \text{ кг}^2/(\text{м}^3 \cdot \text{н} \cdot \text{сек}). \end{aligned} \right\} \quad (727)$$

Приближенный метод дает хорошие по точности результаты для малых и средних интенсивностей обмена (§ 9).

#### 5. Обмен массой между тремя системами

Три равновесные системы (или подсистемы)  $A$ ,  $B$  и  $C$  в условиях одной (химической) внутренней степени свободы обмениваются массой в соответствии с уравнениями типа (354) — (359)

$$\left. \begin{aligned}
 U_{mA} &= J_{mA} = J_{mAB} + J_{mCA} = \alpha_{mAB} X_{mAB} + \\
 &\quad + \alpha_{mCA} X_{mCA} \quad \text{кж}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \\
 U_{mB} &= J_{mB} = J_{mAB} + J_{mBC} = \alpha_{mAB} X_{mAB} + \\
 &\quad + \alpha_{mBC} X_{mBC} \quad \text{кж}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \\
 U_{mC} &= J_{mC} = J_{mBC} + J_{mCA} = \alpha_{mBC} X_{mBC} + \\
 &\quad + \alpha_{mCA} X_{mCA} \quad \text{кж}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}),
 \end{aligned} \right\} \quad (728)$$

где

$$\left. \begin{aligned}
 X_{mAB} &= -\delta\mu_{AB} = \mu_A - \mu_B \quad \partial\text{ж}/\text{кг}; \\
 X_{mBC} &= -\delta\mu_{BC} = \mu_B - \mu_C \quad \partial\text{ж}/\text{кг}; \\
 X_{mCA} &= -\delta\mu_{CA} = \mu_C - \mu_A \quad \partial\text{ж}/\text{кг};
 \end{aligned} \right\} \quad (729)$$

$$X_{CA} = -X_{AB} - X_{BC} \quad \partial\text{ж}/\text{кг}. \quad (730)$$

Статодинамические потоки  $U$  определяются выражениями типа (722).

Приближенный метод, использующий среднее калориметрическое (равновесное) значение химического потенциала  $\mu_p$ , позволяет существенно упростить уравнения переноса. Имеем (формулы (368) — (370))

$$\left. \begin{aligned}
 U_{mA} &= J_{mA} = \alpha_{mA\phi} X_{mA\phi} \quad \text{кж}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \\
 U_{mB} &= J_{mB} = \alpha_{mB\phi} X_{mB\phi} \quad \text{кж}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}); \\
 U_{mC} &= J_{mC} = \alpha_{mC\phi} X_{mC\phi} \quad \text{кж}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек}),
 \end{aligned} \right\} \quad (731)$$

где

$$\left. \begin{aligned}
 X_{mA\phi} &= -\delta\mu_{A\phi} = \mu_p - \mu_A \quad \partial\text{ж}/\text{кг}; \\
 X_{mB\phi} &= -\delta\mu_{B\phi} = \mu_p - \mu_B \quad \partial\text{ж}/\text{кг}; \\
 X_{mC\phi} &= -\delta\mu_{C\phi} = \mu_p - \mu_C \quad \partial\text{ж}/\text{кг}.
 \end{aligned} \right\} \quad (732)$$

Фиктивные коэффициенты переноса определяются по формулам типа (366), равновесное значение химического потенциала — по формуле типа (362).

## 6. Две связанные внутренние степени свободы

Заряжание системы двумя зарядами (один из них или оба сразу могут быть массой) подчиняется статодинамическим уравнениям переноса (374). Число сил и потоков в этих урав-

нениях равно числу связанных внутренних степеней свободы. Со временем потоки и силы претерпевают изменения. Аналогичная картина наблюдается в случае заряжения системы одним зарядом (уравнение (712)).

### 7. Обмен двумя зарядами между двумя системами

В условиях двух систем (или подсистем)  $A$  и  $B$  и двух связанных внутренних степеней свободы перенос зарядов описывается уравнениями (380). Эти уравнения отличаются от прежних уравнений (374) более сложным законом изменения сил и потоков со временем.

Приближенный метод для каждой из систем (подсистем) дает независимую совокупность уравнений переноса типа (382) и (383), которые определяют взаимное влияние потоков. Для двух связанных внутренних степеней свободы и двух систем эти уравнения кажутся более громоздкими, чем основные уравнения (380). Однако с ростом числа систем и степеней свободы приближенные уравнения переноса получаются более простыми, чем основные.

Заметим, что задачу об испарении и плавлении тел (§ 42) можно также рассматривать с помощью аппарата статодинамики. При этом одна фаза представляет собой подсистему  $A$ , а другая — подсистему  $B$ . Происходит обмен между подсистемами массой, термическим зарядом, объемом и т. д. Нестационарный режим возникает вследствие наличия конечных значений емкостей подсистем  $A$  и  $B$ .

### 8. Три и более системы

В условиях трех систем (или подсистем)  $A$ ,  $B$  и  $C$ , между которыми возможен обмен по схеме

$$A \rightleftharpoons B; \quad B \rightleftharpoons C; \quad C \rightleftharpoons A, \quad (733)$$

составляются уравнения переноса типа (728). При этом их удобно представить в виде соотношений (357)

$$\left. \begin{aligned} U_A &= J_A = J_{AB} + J_{CA}; \\ U_B &= J_B = J_{AB} + J_{BC}; \\ U_C &= J_C = J_{BC} + J_{CA} \end{aligned} \right\} \quad (734)$$

(здесь суммарный поток для каждой системы записан в виде двух потоков, направленных на две другие системы).

Такой вид уравнения переноса имеют применительно к каждой связанной внутренней степени свободы. В зависимости от количества степеней свободы изменяются число уравнений (734) и конкретная форма выражения частных потоков  $J_{AB}$ ,  $J_{BC}$  и  $J_{CA}$ . Например, при двух связанных внутренних степенях свободы получаются две совокупности уравнений (734), причем каждый частный поток содержит два слагаемых (по типу уравнений (380)); при трех связанных внутренних степенях свободы надо написать три совокупности уравнений (734), причем каждый частный поток содержит три слагаемых (по типу уравнений (679)) и т. д.

Если система состоит из четырех подсистем  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ , обменивающихся зарядами по схеме

$$\left. \begin{array}{l} A \rightleftharpoons B; \quad A \rightleftharpoons C; \quad D \rightleftharpoons A; \\ B \rightleftharpoons C; \quad B \rightleftharpoons D; \quad C \rightleftharpoons D, \end{array} \right\} \quad (735)$$

то общие уравнения переноса для каждой связанной внутренней степени свободы приобретают вид

$$\left. \begin{array}{l} U_A = J_A = J_{AB} + J_{AC} + J_{DA}; \\ U_B = J_B = J_{AB} + J_{BC} + J_{BD}; \\ U_C = J_C = J_{AC} + J_{BC} + J_{CD}; \\ U_D = J_D = J_{DA} + J_{BD} + J_{CD}. \end{array} \right\} \quad (736)$$

Общее число уравнений переноса равно количеству  $l$  связанных внутренних степеней свободы, умноженному на четыре. Каждый частный поток состоит из  $l$  слагаемых.

Приближенный метод для каждой подсистемы дает совокупность уравнений переноса, число слагаемых в которых равно числу  $l$  связанных внутренних степеней свободы. Поэтому, начиная уже с трех подсистем, приближенный метод оказывается более предпочтительным, чем точный, так как приводит к более простым уравнениям.

Следует заметить, что при составлении уравнений переноса надо обязательно принимать во внимание конкретные свойства изучаемых систем. Например, если взаимное влияние потоков имеет место только в пределах каждого из направлений  $AB$ ,  $BC$  и  $CA$  (для системы, состоящей из трех подсистем), то уравнения переноса должны иметь вид (734). Если предположить, что все эти направления также связаны между

собой взаимным влиянием, то уравнения переноса получатся более сложными.

В качестве примера рассмотрим уравнения переноса для конкретного случая химического взаимодействия между тремя подсистемами  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Подсистемы  $A$ ,  $B$  и  $C$  представляют собой три вещества, участвующих в тройной мономолекулярной реакции типа (733). Этот пример несколько по-иному анализируется методами термодинамики необратимых процессов в работах [6] и [9] (§ 47).

При составлении уравнений переноса воспользуемся четвертым вариантом выбора потоков и сил (§ 3). Для простоты предположим, что у системы отсутствуют диффузионная и электрическая внутренние степени свободы. Следовательно, система располагает всего тремя связанными внутренними степенями свободы — химической, термической и механической. Совокупность уравнений переноса для такой системы состоит из девяти уравнений типа (734).

Для потока массы имеем уравнения

$$\left. \begin{aligned} U_{mA} &= I_{mA} = I_{mAB} + I_{mCA} \text{ кг/сек}; \\ U_{mB} &= I_{mB} = I_{mAB} + I_{mBC} \text{ кг/сек}; \\ U_{mC} &= I_{mC} = I_{mBC} + I_{mCA} \text{ кг/сек}. \end{aligned} \right\} \quad (737)$$

Обмен энтропией между подсистемами определяется соотношениями

$$\left. \begin{aligned} U_{SA} &= I_{SA} = I_{SAB} + I_{SCA} \text{ дж/(град·сек)}; \\ U_{SB} &= I_{SB} = I_{SAB} + I_{SBC} \text{ дж/(град·сек)}; \\ U_{SC} &= I_{SC} = I_{SBC} + I_{SCA} \text{ дж/(град·сек)}. \end{aligned} \right\} \quad (738)$$

Обмен объемом происходит в соответствии с выражениями

$$\left. \begin{aligned} U_{VA} &= I_{VA} = I_{VAB} + I_{VCA} \text{ м}^3/\text{сек}; \\ U_{VB} &= I_{VB} = I_{VAB} + I_{VBC} \text{ м}^3/\text{сек}; \\ U_{VC} &= I_{VC} = I_{VBC} + I_{VCA} \text{ м}^3/\text{сек}. \end{aligned} \right\} \quad (739)$$

В уравнениях (737) — (739) все потоки изменяются со временем.

При определении частных потоков, входящих в эти уравнения, необходимо принять во внимание характер их взаим-



ного влияния. Будем предполагать, что для потоков массы взаимное влияние существует только между отдельными направлениями  $AB$ ,  $BC$  и  $CA$ . В противоположность этому для простоты будем считать, что потоки массы, энтропии и объема взаимно влияют только в пределах каждого из направлений  $AB$ ,  $BC$  и  $CA$ .

В соответствии с этим для направления  $AB$  получаем уравнения

$$\left. \begin{aligned} I_{mAB} &= \beta_{11mmAB} X_{mAB}^n + \beta_{12mSAB} X_{SAB} + \beta_{13mVAB} X_{VAB} \text{ кг/сек;} \\ I_{SAB} &= \beta_{21SmAB} X_{mAB}^n + \beta_{22SSAB} X_{SAB} + \beta_{23SVAB} X_{VAB} \text{ вт/град;} \\ I_{VAB} &= \beta_{31VmAB} X_{mAB}^n + \beta_{32VSAB} X_{SAB} + \beta_{33VVAB} X_{VAB} \text{ м}^3/\text{сек,} \end{aligned} \right\} \quad (740)$$

где

$$\beta_{12mSAB} = \beta_{21SmAB}; \quad \beta_{13mVAB} = \beta_{31VmAB}; \quad \beta_{23SVAB} = \beta_{32VSAB}. \quad (741)$$

Соотношения взаимности (741) характеризуют взаимное влияние потоков массы, энтропии и объема в пределах направления  $AB$ .

Для направления  $BC$  находим

$$\left. \begin{aligned} I_{SBC} &= \beta_{11SSBC} X_{SBC} + \beta_{12SmBC} X_{mBC}^n + \beta_{13SVBC} X_{VBC} \text{ вт/град;} \\ I_{mBC} &= \beta_{21mSBC} X_{SBC} + \beta_{22mmBC} X_{mBC}^n + \beta_{23mVBC} X_{VBC} \text{ кг/сек;} \\ I_{VBC} &= \beta_{31VSBC} X_{SBC} + \beta_{32VmBC} X_{mBC}^n + \beta_{33VVBC} X_{VBC} \text{ м}^3/\text{сек,} \end{aligned} \right\} \quad (742)$$

где

$$\beta_{12SmBC} = \beta_{21mSBC}; \quad \beta_{13SVBC} = \beta_{31VSBC}; \quad \beta_{23mVBC} = \beta_{32VmBC}. \quad (743)$$

Для направления  $CA$  имеем

$$\left. \begin{aligned} I_{SCA} &= \beta_{11SSCA} X_{SCA} + \beta_{12SVCA} X_{VCA} + \beta_{13SmCA} X_{mCA}^n \text{ вт/град;} \\ I_{VCA} &= \beta_{21VSCA} X_{SCA} + \beta_{22VVCA} X_{VCA} + \beta_{23VmCA} X_{mCA}^n \text{ м}^3/\text{сек;} \\ I_{mCA} &= \beta_{31mSCA} X_{SCA} + \beta_{32mVCA} X_{VCA} + \beta_{33mmCA} X_{mCA}^n \text{ кг/сек,} \end{aligned} \right\} \quad (744)$$

где

$$\beta_{12SVCA} = \beta_{21VSCA}; \quad \beta_{13SmCA} = \beta_{31mSCA}; \quad \beta_{23VmCA} = \beta_{32mVCA}. \quad (745)$$

Взаимное влияние потоков массы между направлениями  $AB$ ,  $BC$  и  $CA$  определяется уравнениями

$$\left. \begin{aligned}
 I_{mAB}^n &= \beta_{11mAB} X_{mAB}^n = \beta_{11mAB} X_{mAB} + \beta_{12mAB} X_{mBC} + \\
 &\quad + \beta_{13mAB} X_{mCA} \text{ кг/сек}; \\
 I_{mBC}^n &= \beta_{22mBC} X_{mBC}^n = \beta_{21mBC} X_{mAB} + \beta_{22mBC} X_{mBC} + \\
 &\quad + \beta_{23mBC} X_{mCA} \text{ кг/сек}; \\
 I_{mCA}^n &= \beta_{33mCA} X_{mCA}^n = \beta_{31mCA} X_{mAB} + \beta_{32mCA} X_{mBC} + \\
 &\quad + \beta_{33mCA} X_{mCA} \text{ кг/сек},
 \end{aligned} \right\} (746)$$

где

$$\beta_{12mAB} = \beta_{21mBC}; \quad \beta_{13mAB} = \beta_{31mCA}; \quad \beta_{23mBC} = \beta_{32mCA}. \quad (747)$$

Выражения (746) могут быть подставлены в уравнения (740), (742) и (744). Зависимость потоков от времени находится путем соответствующего решения уравнений (737) — (739) с помощью формул типа (722).

Во всех уравнениях (740) — (746) в качестве сил используются разности потенциалов (химический потенциал, температура, давление) между подсистемами. Индекс при силе указывает на то, к какой степени свободы она относится и между какими подсистемами берется соответствующая разность.

Найденное автором решение задачи (формулы (737) — (747)) о тройной мономолекулярной реакции типа (733) является первым грубым приближением. Оно существенно отличается от того, что приводится в работах [6] и [9] (§ 47).

Приближенный метод позволяет составить более простые уравнения переноса для рассматриваемой задачи. Имеем

$$\left. \begin{aligned}
 U_{mA} &= I_{mA} = \beta_{11A\Phi} X_{mA\Phi} + \beta_{12A\Phi} X_{SA\Phi} + \beta_{13A\Phi} X_{VA\Phi} \text{ кг/сек}; \\
 U_{SA} &= I_{SA} = \beta_{12A\Phi} X_{mA\Phi} + \beta_{22A\Phi} X_{SA\Phi} + \beta_{23A\Phi} X_{VA\Phi} \text{ вт/град}; \\
 U_{VA} &= I_{VA} = \beta_{13A\Phi} X_{mA\Phi} + \beta_{32A\Phi} X_{SA\Phi} + \beta_{33A\Phi} X_{VA\Phi} \text{ м}^3/\text{сек},
 \end{aligned} \right\} (748)$$

где

$$\beta_{12A\Phi} = \beta_{21A\Phi}; \quad \beta_{13A\Phi} = \beta_{31A\Phi}; \quad \beta_{23A\Phi} = \beta_{32A\Phi}. \quad (749)$$

Аналогичные уравнения записываются для двух других подсистем (B и C). Фиктивные значения величин находятся в соответствии с правилами, изложенными в § 9 (в частности, любая фиктивная сила представляет собой разность равновесного и текущего значений потенциала для рассматриваемой подсистемы).

Совокупность уравнений типа (748) отражает факт взаимного влияния потоков в пределах данного направления (например, от подсистемы *A*). Для учета взаимного влияния различных направлений надо привлечь еще уравнения типа (746).

#### **§ 44. НЕСТАЦИОНАРНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ СИСТЕМА**

##### **1. Особенности явления**

В общем случае в химической и фазовой системах, как и в любой другой системе, нестационарность обусловлена изменением величин зарядов со временем, а неравновесность — неоднородностью полей потенциалов.

Однако применительно к химическим и фазовым явлениям это определение нестационарной неравновесной системы следует уточнить. Ведь система, рассмотренная в предыдущем параграфе, в целом также является нестационарной и существенно неравновесной. Но в ней оказалось возможным выделить равновесные подсистемы, и это позволило применить для ее анализа аппарат статодинамики.

На основании изложенного нестационарной неравновесной будем считать систему, у которой не только в целом, но и для отдельных подсистем не удовлетворяется требование равновесности (271) (или (711)). В ней происходит перераспределение зарядов (в том числе массы) в пределах каждой подсистемы и, кроме того, наблюдается обмен зарядами между подсистемами.

Приведенное определение нестационарной неравновесной системы содержит в себе все необходимые предпосылки для правильного подхода к вопросу о количественном анализе соответствующих явлений переноса.

##### **2. Уравнения переноса**

При составлении уравнений переноса нестационарная неравновесная химическая или фазовая система мысленно расчленяется на подсистемы точно так же, как это было сделано в § 43. Дифференциальные уравнения переноса пишутся для каждой подсистемы в отдельности (кинетодинамика, § 10).

Например, если подсистема располагает только одной внутренней степенью свободы (химической) и поле потенциала

является одномерным (зависит только от координаты  $x$ ), то дифференциальное уравнение имеет вид (формула (403))

$$U_m = L_m Z_m \kappa z / (M^3 \cdot \text{сек}), \quad (750)$$

где

$$U_m = \rho \kappa_m \frac{\partial \mu}{\partial t} \kappa z / (M^3 \cdot \text{сек});$$

$$Z_m = \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} \partial \mathcal{J} / (\kappa z \cdot M^2).$$

При двух связанных внутренних степенях свободы (химических) и одномерном поле потенциала получаем (формулы (410))

$$\left. \begin{aligned} U_{1m} &= L_{11m} Z_{1m} + L_{12m} Z_{2m} \kappa z / (M^3 \cdot \text{сек}); \\ U_{2m} &= L_{21m} Z_{1m} + L_{22m} Z_{2m} \kappa z / (M^3 \cdot \text{сек}), \end{aligned} \right\} \quad (751)$$

где

$$L_{12m} = L_{21m} \kappa z^2 / (\partial \mathcal{J} \cdot M \cdot \text{сек}); \quad (752)$$

$$U_{1m} = \rho \kappa_{11m} \frac{\partial \mu_1}{\partial t} \kappa z / (M^3 \cdot \text{сек});$$

$$U_{2m} = \rho \kappa_{22m} \frac{\partial \mu_2}{\partial t} \kappa z / (M^3 \cdot \text{сек});$$

$$Z_{1m} = \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2};$$

$$Z_{2m} = \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial x^2}.$$

В общем случае при  $l$  связанных внутренних степенях свободы и трехмерном поле потенциалов имеем (в сокращенной записи) [1]

$$U_i = \sum_{r=1}^l L_{ir} Z_r, \quad (753)$$

где

$$i = 1, 2, \dots, l;$$

$$Z_r = \frac{\partial^2 P_r}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P_r}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P_r}{\partial z^2};$$

$$L_{ir} = L_{ri}. \quad (754)$$

Найденные дифференциальные уравнения переноса интегрируются и решение согласуется с условиями однозначности (§ 6). В качестве граничного условия (на поверхностях раздела отдельных подсистем) используется один из первых четырех вариантов выбора потоков и сил (§ 3).

Как видим, для решения задачи о распространении зарядов в нестационарной неравновесной системе приходится интегрировать дифференциальные уравнения типа (753) для системы тел (подсистем). Вследствие математических трудностей такие решения в настоящее время получены лишь для простейших частных случаев [63, 64], причем они исключительно громоздки.

При решении задачи для системы тел (подсистем) необходимо принимать во внимание все те замечания о взаимном влиянии потоков в пределах данного направления и между отдельными направлениями, которые были сделаны в § 43.

В отличие от статодинамической задачи, где теплота диссипации выделяется только на контрольной поверхности подсистем, в кинетодинамической задаче теплота диссипации выделяется как на контрольной поверхности (что вызвано необратимым обменом зарядами между подсистемами), так и в подсистемах (это обусловлено необратимым перераспределением зарядов внутри подсистем).

Задача еще более усложняется для газообразных и жидких подсистем, в которых наблюдается естественная или вынужденная конвекция вещества [2, 13].

### ДАЛЬНЕЙШЕЕ ОБСУЖДЕНИЕ ПРИНЦИПОВ

#### § 45. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

##### 1. Анализ первого и второго соотношений Томсона

**С**овременная термодинамика необратимых процессов (Онзагера), как уже говорилось, грешит крайним формализмом, который сильно сдерживает широкое проникновение этой замечательной науки в инженерную практику и, кроме того, иногда приводит к ошибкам, поскольку формальный подход исключает возможность гибкого учета всех специфических особенностей изучаемого явления.

В предыдущих главах автор попытался развить новую систему термодинамики обратимых и необратимых процессов, свободную от указанных недостатков, и на ее основе количественно проанализировать множество различных явлений, представляющих большой практический интерес. В настоящей главе с позиций новой теории рассматривается несколько хорошо известных примеров приложения термодинамики Онзагера к анализу конкретных явлений. Эти примеры приводятся во всех руководствах и к настоящему времени стали уже классическими (речь идет о термоэлектрических, термофилтративных, химических и других явлениях). Показывается, что общеизвестный подход обладает серьезными недостатками, которые нелегко вскрыть, оставаясь на формальных позициях старой теории. Намечаются пути преодоления возникших трудностей.

Анализ классических примеров приложения термодинамики Онзагера начнем с термоэлектрических явлений.

Первая термодинамическая теория термоэлектричества была разработана Томсоном более ста лет назад (в 1854 г.) и с тех пор неоднократно привлекала внимание ученых к термоэлектрическим явлениям. Повышенный интерес к ним объясняется не только их важностью (поскольку здесь ученые впервые столкнулись с проблемами обратимости и необратимости реальных процессов), но, по-видимому, и чувством неудовлетворенности, которое оставляет теория Томсона.

Очень хороший обзор известных исследований и анализ теории Томсона приводятся в работах [6] и [9]. В этих же работах показано, что методами термодинамики Онзагера полностью подтверждается теория Томсона. Разберемся в этом вопросе подробнее.

Согласно теории Томсона, полная э. д. с. термопары и контактный и линейный эффекты связаны первым соотношением Томсона (формула 590))

$$\frac{d(\delta\varphi)}{dT} = \frac{d\Pi}{dT} + \sigma_b - \sigma_a \text{ в/град.} \quad (755)$$

Второе соотношение устанавливает связь между э. д. с. и контактным эффектом для любого из спаев (формула (591))

$$\frac{d(\delta\varphi)}{dT} = \frac{\Pi}{T} \text{ в/град.} \quad (756)$$

Первое соотношение есть следствие закона сохранения энергии, второе — баланса энтропии для электронного газа (§ 27).

Нетрудно показать, что второе соотношение Томсона противоречит первому. Для этого достаточно записать его применительно к каждому из спаев. Имеем

$$\frac{d(\delta\varphi)}{dT} = \frac{\Pi'}{T'} = \frac{\Pi''}{T''} = \frac{\Pi'' - \Pi'}{T'' - T'} = \frac{d\Pi}{dT} \text{ в/град,} \quad (757)$$

где

$$\begin{aligned} d\Pi &= \Pi'' - \Pi' \text{ в;} \\ dT &= T'' - T' \text{ }^\circ\text{К.} \end{aligned}$$

Как видим, выражения (755) и (757) несовместимы, так как они могут сосуществовать только при условии, что линейная э. д. с. отсутствует, т. е.  $\sigma_a = \sigma_b$  или  $\sigma_a = \sigma_b = 0$ .

Рассмотрим физический смысл отмеченного противоречия.

Первое соотношение Томсона (755) находится из закона сохранения энергии и опирается на тот факт, что циркуляция электрического заряда поддерживается теплотами Пельтье и Томсона. Хотя это соотношение надо записывать не в форме уравнения (755), а в форме уравнения (592)

$$\frac{d(\delta\varphi)}{dT} = \frac{d\Pi}{dT} + (\sigma_b - \sigma_a) I_{\Psi\kappa} \text{ в/град,} \quad (758)$$

являющегося частным случаем общей формулы (537) автора, суть противоречия заключается не в нем (недостатки первого соотношения разбираются ниже).

Второе соотношение исходит из известной гипотезы Томсона, согласно которой вся энтропия подразделяется на обратимую и необратимую части, и составляется уравнение баланса только для первой из них. Не вдаваясь в анализ содержания гипотезы Томсона (об этом говорится в § 25), обратим внимание лишь на окончательный результат, т. е. на второе соотношение (757).

По физической сути коэффициент Пельтье представляет собой скачок электрического потенциала в соответствующем спае. Покажем это.

По определению понятия [6, 35] коэффициент Пельтье равен отношению потока тепла к потоку электричества в данном спае, т. е. (формулы (524) и (588))

$$\left. \begin{aligned} \Pi' &= \frac{I_{Q_K}'}{I_{\Psi_K}} \text{ в}; \\ \Pi'' &= \frac{I_{Q_K}''}{I_{\Psi_K}} \text{ в}. \end{aligned} \right\} \quad (759)$$

Но, как было установлено в § 25, поток тепла определяется в виде произведения потока второго заряда на скачок второго потенциала в спае. Следовательно (формулы (519), (520) и (524)),

$$\left. \begin{aligned} \Pi' &= \frac{I_{Q_K}'}{I_{\Psi_K}} = \frac{\delta\varphi' d\Psi}{d\Psi} = \delta\varphi' \text{ в}; \\ \Pi'' &= \frac{I_{Q_K}''}{I_{\Psi_K}} = \frac{\delta\varphi'' d\Psi}{d\Psi} = \delta\varphi'' \text{ в}. \end{aligned} \right\} \quad (760)$$

Разность коэффициентов Пельтье представляет собой контактную э. д. с. термопары, т. е.

$$d\Pi = \Pi'' - \Pi' = \delta\varphi'' - \delta\varphi' = d(\delta\varphi_K) \text{ в}.$$

Отсюда видно, что второе соотношение Томсона, записанное в форме (756) или (757), ошибочно. Оно должно быть выражено следующим образом:

$$\frac{d(\delta\varphi_K)}{dT} = \frac{\Pi}{T} = \frac{d\Pi}{dT} \text{ в/град.} \quad (761)$$

Это соотношение устанавливает связь между контактной э. д. с. термопары, скачком электрического потенциала в данном спае и температурой спая. Соотношение (761) является частным случаем общего выражения (530) автора.



Соотношение (761), как и (530), может быть получено из уравнений состояния со связанными внутренними степенями свободы (§ 25). Оно есть простое следствие пропорциональности потенциалов для этих степеней свободы (рис. 38 и 39).

## 2. Применение теории Онзагера

Проанализируем теперь ход вывода второго соотношения Томсона с помощью термодинамики Онзагера. Для простоты воспользуемся методом вывода, превосходно изложенным в монографии де Гроота [6] (так называемый прямой метод). Изменим лишь буквенные обозначения потоков и коэффициентов переноса, сами же потоки, а также силы (формально выбранные по способу Онзагера) оставим без изменений.

Феноменологические уравнения переноса для термопары имеют вид [6]

$$\left. \begin{aligned} I_{\Psi} &= -\beta_{11} \frac{\Delta\varphi}{\Delta T} - \beta_{12} \frac{\Delta T}{T^2} a; \\ I_U &= -\beta_{21} \frac{\Delta\varphi}{T} - \beta_{22} \frac{\Delta T}{T^2} \epsilon m, \end{aligned} \right\} \quad (762)$$

где  $I_{\Psi}$  — поток электрического заряда,  $a$ ;  $I_U$  — поток энергии,  $\epsilon m$ ;  $\Delta\varphi$  — разность электрических потенциалов, смысл которой предстоит установить,  $\epsilon$ ;  $\Delta T$  — разность температур между спаями термопары,  $^{\circ}\text{K}$ :

$$\begin{aligned} \Delta T &= T'' - T' \text{ } ^{\circ}\text{K}; \\ \beta_{12} &= \beta_{21}. \end{aligned} \quad (763)$$

Согласно методу термодинамики Онзагера, ставшему классическим, рассматривается первое стационарное состояние при постоянной разности температур  $\Delta T$  и отсутствии электрического тока ( $I_{\Psi}=0$ ). В этих условиях из первой строчки уравнений (762) находим

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} T = - \frac{\beta_{12}}{\beta_{11}} \epsilon. \quad (764)$$

Предполагается, что  $\Delta\varphi$  есть полная э. д. с. термопары.

Второе стационарное состояние соответствует случаю, когда разность температур  $\Delta T=0$ . Тогда из уравнений (762) получаем

$$\frac{I_U}{I_{\Psi}} = \frac{\beta_{21}}{\beta_{11}} = \Pi \epsilon. \quad (765)$$

Предполагается, что величина  $\Pi$  есть коэффициент Пельтье. Сопоставление формул (763)—(765) приводит к выражению

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = -\frac{\Pi}{T} \text{ в/град}, \quad (766)$$

которое формально совпадает со вторым соотношением Томсона (756).

Вникнем теперь в суть приведенного вывода. Первое стационарное состояние отвечает условиям, когда поток  $I_{\Psi}$  электрического заряда равен нулю. По физическому смыслу это равносильно разрыву одного из проводников ( $a$  или  $b$ ) в цепи термопары, изображенной на рис. 44 или 45. При разрыве сопротивление соответствующего проводника (в общем случае  $R_{2a}$  или  $R_{2b}$ ) становится равным бесконечности, а отношение сопротивлений  $n$  (формула (557)) приобретает значение 0 или  $\infty$ . В этих условиях распределение электрического потенциала (или в общем случае второго обобщенного потенциала) в цепи пары отвечает одной из схем, изображенных на рис. 114.

Эти схемы условно построены по типу обобщенных термодинамических пар с емкостями (рис. 41 и 42). Однако для термоэлектрической пары величины емкостей можно принять равными нулю.

Из формул (595)—(598) следует, что при отсутствии электрического тока разность  $\Delta\varphi_{\infty}$  потенциалов между концами разорванного проводника равна соответствующей частной э. д. с. пары, — при разрыве проводника  $a$  (рис. 114) эта разность равна частной э. д. с. в проводнике  $b$  (формула (596)), при разрыве проводника  $b$  — частной э. д. с. в проводнике  $a$  (формула (598)).

Разность  $\Delta\varphi_{\infty}$ , а следовательно, и каждая из частных э. д. с. ( $\delta\varphi_a$  или  $\delta\varphi_b$ ) может быть легко найдена из опыта путем использования потенциметрической измерительной схемы (в которой  $I_{\Psi}=0$ ). Для этого потенциометр должен попеременно включаться в разрыв проводника  $a$  и в разрыв проводника  $b$ .

Опыт с несомненностью подтверждает тот факт, что независимо от места включения потенциометра (в проводник  $a$  или в проводник  $b$ ) разность  $\Delta\varphi_{\infty}$  оказывается одной и той же. Отсюда непосредственно следует, что

$$\Delta\varphi_{\infty} = \delta\varphi_b = -\delta\varphi_a \quad (767)$$

или (в общем случае для любой термодинамической пары)

$$\Delta P_{2\infty} = \delta P_{2b} = -\delta P_{2a}. \quad (768)$$

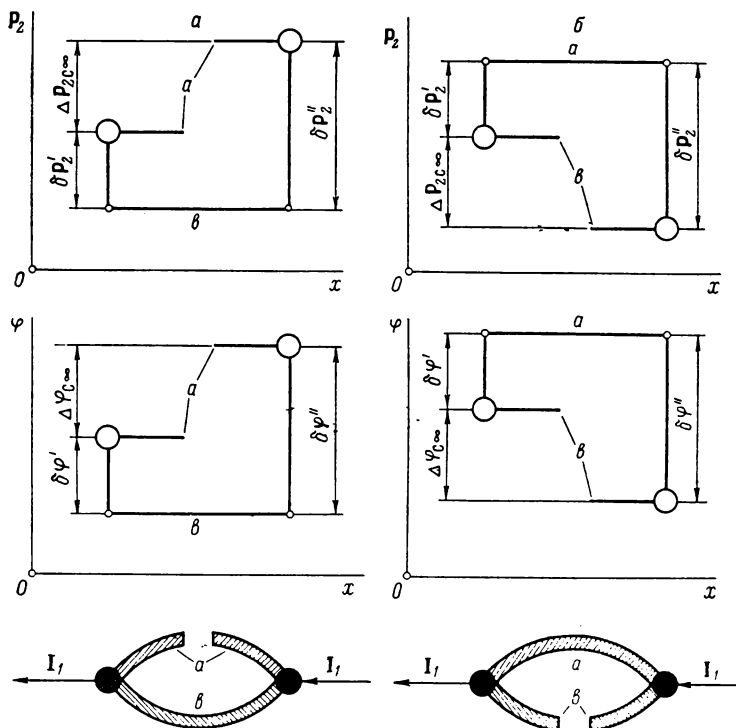


Рис. 114. Распределение обобщенного второго (вверху) и электрического потенциалов в цепи пары с разорванным проводником  $a$  (а) и  $b$  (б)

Равенство частных движущих сил в проводниках  $a$  и  $b$  возможно только при соблюдении одного из следующих двух условий: либо линейные эффекты в проводниках  $a$  и  $b$  должны быть одинаковы, т. е.

$$\sigma_a = \sigma_b, \quad (769)$$

что в общем случае невозможно, либо линейные эффекты в проводниках  $a$  и  $b$  при отсутствии электрического тока должны быть равны нулю, т. е.

$$\sigma_a = \sigma_b = 0. \quad (770)$$

Приходится принять второе условие.

Требование (770) свидетельствует о том, что при отсутствии потока второго (циркулирующего) заряда линейный

эффект не проявляется, а движущая сила становится равной ее контактной составляющей. Это обстоятельство можно выразить следующим образом: при  $I_{\Psi} = 0$

$$\Delta\varphi_{c\infty} = \delta\varphi_b = -\delta\varphi_a = \delta\varphi_k = \delta\varphi \quad (771)$$

или (для любой пары) при  $I_{2k} = 0$

$$\Delta P_{2c\infty} = \delta P_{2b} = -\delta P_{2a} = \delta P_{2k} = \delta P_2. \quad (772)$$

Таким образом, возвращаясь к анализу метода Онзагера, надо признать, что равенство (764) содержит величину  $\Delta\varphi$ , равную контактной э. д. с. пары. При этом выражение (764) должно быть записано в виде

$$\frac{\delta\varphi_k}{\Delta T} T = -\frac{\beta_{12}}{\beta_{11}} \quad (773)$$

Обсудим теперь физический смысл второго стационарного состояния. В этом состоянии температуры спаев одинаковы, поэтому скачки потенциалов  $\delta\varphi'$  и  $\delta\varphi''$  также одинаковы. Пропускание электрического тока  $I_{\Psi}$  по замкнутой цепи пары вызывает поглощение контактной теплоты в одном спае и выделение в другом. Количество контактного тепла в обоих спаях одно и то же, поэтому совокупность двух контактных эффектов можно рассматривать как перенос через металл количества тепла  $I_Q = I_U$ . Отсюда явствует, что отношение потоков (765) действительно равно коэффициенту Пельтье  $\Pi$  (для одного спаю он положителен, а для другого отрицателен).

На основании изложенного из выражений (763), (765) и (773) получается

$$\frac{\delta\varphi_k}{\Delta T} = -\frac{\Pi}{T} \quad \text{в/град}, \quad (774)$$

что совпадает с соотношением (761).

Приведенные рассуждения поучительны во многих отношениях. Во-первых, из них приходится сделать важный вывод о том, что второе соотношение Томсона (756) ошибочно, а первое (755) непригодно для определения э. д. с. термопары при разомкнутой цепи (в этих условиях  $\sigma_a = \sigma_b = 0$  и  $\delta\varphi = \delta\varphi_k$ ).

Во-вторых, приходится констатировать, что в теории, опирающейся на метод Онзагера, не все благополучно. От термодинамики необратимых процессов, науки строгой и многообещающей, можно было бы ожидать всеобъемлющего решения поставленной задачи. Однако этого не произошло. По-видимому, формальность использованного аппарата не позволила

достаточно глубоко проникнуть в физическое существо изучаемого явления, и мысль была увлечена по проторенному пути — заранее было известно, что надо получить второе соотношение Томсона, и это соотношение было получено. Похожая психологическая картина наблюдалась при доказательстве Р. Клаузиусом факта существования энтропии. Клаузиус заранее знал, что надо получить энтропию, и он ее получил, хотя использовал для этого совершенно ошибочное доказательство (этот вопрос подробно изложен в работе [5] и первом издании книги [2] за 1956 г.).

В-третьих, появилась возможность экспериментально проверить правильность сделанных выводов путем измерения э. д. с. термопары на различных режимах ее работы.

### 3. Экспериментальная проверка теории

Своеобразие линейного эффекта, не проявляющегося (в отличие от контактного) при отсутствии потока циркулирующего заряда, может быть использовано для проверки теории и для экспериментального определения величины этого эффекта путем применения метода электрических измерений более точных и удобных, чем калориметрические, к которым прибегают в настоящее время.

В экспериментах спай термопары поддерживаются при температурах  $T'$  и  $T''$ . Достаточно чувствительный потенциометр попеременно включается в цепь проводника  $a$  и в цепь проводника  $b$ . Таким способом находят значения частных э. д. с. в проводниках  $b$  ( $\delta\phi_b$ ) и  $a$  ( $\delta\phi_a$ ). Эти частные э. д. с. по абсолютной величине равны разности  $\Delta\phi_{c\infty}$  и контактной движущей силе  $\delta\phi_k$  пары (для данной разности температур  $\Delta T$ ) — формула (771).

У той же термопары измеряются сила тока  $I_\Psi$  и сопротивление  $R_{\Psi a}$  и  $R_{\Psi b}$ . Полная э. д. с. термопары

$$\delta\phi = I_\Psi R_{\Psi a} + I_\Psi R_{\Psi b} = I_\Psi R_\Sigma \text{ в,} \quad (775)$$

где

$$R_\Sigma = R_{\Psi a} + R_{\Psi b} \text{ ом.}$$

Разность между полной э. д. с.  $\delta\phi$  и измеренной ранее контактной составляющей  $\delta\phi_k$  равна линейной составляющей  $\delta\phi_l$ , т. е.

$$\delta\phi_l = \delta\phi - \delta\phi_k \text{ в.} \quad (776)$$

Одновременно с помощью потенциометра могут быть измерены падения электрического потенциала вдоль проводников  $a$  и  $b$  (величины  $\Delta\varphi_a$  и  $\Delta\varphi_b$ ). При измерениях используются провода, изготовленные из тех же материалов, что и проводники  $a$  и  $b$ . Величины  $\Delta\varphi_a$  и  $\Delta\varphi_b$  связаны с линейной э. д. с. в каждом из проводников ( $\delta\varphi_{ла}$  и  $\delta\varphi_{лб}$ ) соотношениями (закон Ома для неоднородной цепи)

$$\left. \begin{aligned} \Delta\varphi_a &= I_{\Psi} R_{\Psi a} - \delta\varphi_{ла} \text{ в;} \\ \Delta\varphi_b &= I_{\Psi} R_{\Psi b} - \delta\varphi_{лб} \text{ в.} \end{aligned} \right\} \quad (777)$$

Очевидно, что

$$\delta\varphi_{л} = \delta\varphi_{ла} + \delta\varphi_{лб} \text{ в.} \quad (778)$$

Из выражений (777) следует, что сумма измеренных падений потенциала

$$\Delta\varphi_a + \Delta\varphi_b = \delta\varphi - \delta\varphi_{л} = \delta\varphi_{к} \text{ в} \quad (779)$$

(равна контактной составляющей э. д. с. термопары).

Рассмотрим теперь некоторые результаты экспериментов. В опытах холодный спай поддерживается при температуре тающего льда ( $T' = 273^{\circ} \text{K}$ ), а горячий — при температуре кипения воды ( $T'' \cong 373^{\circ} \text{K}$ ).

Таблица 9

Характеристики работы различных термопар

Проводники $b - a$	$\Delta T$ , град	$-\delta\varphi_a$ , мкв	$\delta\varphi_b$ , мкв	$\delta\varphi_{к'}$ , мкв	$\Delta\varphi_a$ , мкв	$\Delta\varphi_b$ , мкв	$\delta\varphi$ , мкв	$I_{\Psi}$ , мкв	$R_{\Sigma}$ , ом	$\delta\varphi_{л}$ , мкв	Ошиб. ка. мкв
Pt — Fe	98	1619	1619	1618	860	758	1621	321	5,049	2	$\pm 5$
Pt — Cu	98	490	490	496	26	470	484	950	0,5095	—6	$\pm 20$
Cu — Fe	98	908	908	912	903	9	909	2960	3,0734	1	$\pm 15$
Алюмель — хромель	97	3952	3952	3949	1416	2533	3950	310	12,742	—2	$\pm 10$
Копель — хромель	98	6777	6777	6787	3912	2875	6785	379,1	17,9	8	$\pm 15$

В табл. 9 для различных термопар приведены значения измеренных величин  $\delta\varphi_a$ ,  $\delta\varphi_b$ , а также  $\delta\varphi_{к}$  (найдена по формуле (779)). Эти величины между собой равны, следовательно, в разрыве любого из проводников фактически измеряется не полная (как это принято считать на основе теории Томсона), а контактная э. д. с. пары.

Полная э. д. с.  $\delta\varphi$  определена по формуле (775) через силу тока и сопротивление цепи. В общем случае разность между

полной и контактной э. д. с. равна величине  $\delta\varphi_{\text{л}}$ . Однако из табл. 9 видно, что  $\delta\varphi$  практически не отличается от  $\delta\varphi_{\text{к}}$ , а значения  $\delta\varphi_{\text{л}}$  близки к нулю. Этот результат можно истолковать следующим образом.

Линейная э. д. с. пропорциональна силе тока, но коэффициент пропорциональности настолько невелик, что в обычных условиях работы пары (при обычных достижимых токах) величина  $\delta\varphi_{\text{л}}$  оказывается пренебрежимо малой по сравнению с  $\delta\varphi$  (она существенно ниже максимальной возможной ошибки измерения  $\delta\varphi_{\text{л}}$ ). Заметим, что такой результат получается при весьма различных силах тока (от 0,5 до десятков тысяч микроампер).

В литературе [35] приводятся значения линейной э. д. с., найденные калориметрическим способом при больших токах. В соответствии с теорией Томсона эти данные незаконно распространяются на любые токи, включая  $I_{\Psi}=0$ , чем и объясняется несогласованность отдельных результатов.

Из табл. 9 нельзя сделать вывода о том, что линейного эффекта не существует вовсе (это противоречило бы известным опытным данным [35]) или что  $\delta\varphi_{\text{л}}$  не зависит от  $I_{\Psi}$ . Если бы оправдывалось последнее предположение, тогда пришлось бы признать, что точность измерений была недостаточной для обнаружения  $\delta\varphi_{\text{л}}$ . Но это соображение противоречит сравнительным данным, приведенным в табл. 10. При имею-

Таблица 10

Сравнение линейных э. д. с. термопар ( $T = 273^{\circ}\text{K}$ ;  $\Delta T = 100 \text{ град}$ )

Проводники $b - a$	Данные [35]		Данные автора	
	$\frac{\sigma_b - \sigma_a}{\text{мкв}} \text{ град}$	$\delta\varphi_{\text{л}}, \text{ мкв}$	$\delta\varphi_{\text{л}}, \text{ мкв}$	ошибка, $\text{мкв}$
Pt — Fe	5,1	510	$\sim 0$	$\pm 5$
Pt — Cu	10,52	1052	$\sim 0$	$\pm 20$
Cu — Fe	—5,42	—542	$\sim 0$	$\pm 15$

щейся максимальной возможной ошибке измерений нельзя было бы не зафиксировать величину

$$\delta\varphi_{\text{л}} = (\sigma_b - \sigma_a) \Delta T \text{ в,}$$

которая взята из работы [35].

Термоэлектрические явления представляют большой теоретический и практический [65] интерес, поэтому вопрос об определении линейной э. д. с. методом электрических измерений с повестки дня не снимается.

## § 46. ТЕРМОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

## 1. Применение теории Онзагера

Физический смысл термофльтрационных явлений подробно рассмотрен в § 28. Термическая фильтрация возникает всякий раз в капилляре, когда на его концах создается разность температур  $\Delta T$ . При этом между емкостями образуется разность давлений  $\Delta p_c$  (или  $\Delta p_{c\infty}$ , если  $t = \infty$ ), не являющаяся движущей силой процесса циркуляции жидкости или газа (фиктивная движущая сила).

В термодинамике необратимых процессов [6, 9] эффект возникновения разности  $\Delta p_c$  давлений в газе изучается методом Онзагера. Для этого составляются уравнения переноса массы и энтропии из одной емкости в другую по типу уравнений (762). Имеем [6]:

$$\left. \begin{aligned} I_m &= \beta_{11} X_m + \beta_{12} X_U \text{ кг/сек;} \\ I_U &= \beta_{21} X_m + \beta_{22} X_U \text{ вт} \end{aligned} \right\} \quad (780)$$

или

$$\left. \begin{aligned} I_m &= - \frac{\beta_{11} v}{T} \Delta p + \frac{\beta_{11} h - \beta_{12}}{T^2} \Delta T \text{ кг/сек;} \\ I_U &= - \frac{\beta_{21} v}{T} \Delta p + \frac{\beta_{21} h - \beta_{22}}{T^2} \Delta T \text{ вт,} \end{aligned} \right\} \quad (781)$$

где  $v$  — удельный объем газа,  $\text{м}^3/\text{кг}$ ;  $h$  — удельная энтальпия,  $\text{дж/кг}$ ;

$$\beta_{12} = \beta_{21}. \quad (782)$$

Далее рассматриваются две прежние (§ 45) разновидности стационарного состояния. Первая разновидность соответствует постоянной разности температур  $\Delta T$  и отсутствию перетока массы из одной емкости в другую ( $I_m = 0$ ). Для этого состояния из первой строчки уравнений (781) получается

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{h - \frac{\beta_{12}}{\beta_{11}}}{vT} \text{ н/(м}^2 \cdot \text{град)}. \quad (783)$$

Второе стационарное состояние соответствует случаю, когда  $\Delta T = 0$  (изотермические условия). При этом из уравнений (781) находим

$$I_U/I_m = \beta_{21}/\beta_{11} = U^* \text{ дж/кг}, \quad (784)$$



где величина  $U^*$ , аналогичная коэффициенту Пельтье  $\Pi$  в формуле (765), именуется энергией переноса.

Сопоставление формул (782) — (784) дает

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{h - U^*}{vT} = - \frac{Q^*}{vT} \text{ н/(м}^2 \cdot \text{град)}, \quad (785)$$

где  $Q^*$  — так называемая теплота переноса,  $\text{дж/кг}$ :

$$Q^* = U^* - h \text{ дж/кг}.$$

Как видим, соотношение (785) принципиально не отличается от соотношения (766), так как оба они получены для сходных условий совершенно одинаковыми методами.

Применительно к течению обычного идеального газа [6, 9]

$$U^* = 2RT \text{ дж/кг};$$

$$h = \frac{5}{2} RT \text{ дж/кг}$$

и, следовательно,

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = - \frac{1}{2} \frac{p}{T} \text{ н/(м}^2 \cdot \text{град)}, \quad (786)$$

так как (уравнение Клапейрона)

$$pv = RT \text{ дж/кг}.$$

Предполагается, что величина  $\Delta p$  в формулах (783), (785) и (786) есть то, что в § 28 именуется фиктивной движущей силой (разность давлений  $\Delta p_{\infty}$  между емкостями, соединенными капилляром).

## 2. Анализ результатов

Разберемся теперь в физическом смысле сделанного вывода. Это тем более важно, что термофльтрационные явления относятся к случаю, для которого термодинамика Онзагера дает результаты, плохо согласующиеся с опытом (этот вопрос рассматривается в работе [36]).

Из хода вывода выражения (785) видно, что при составлении уравнений переноса (780) и (781) капилляр в целом (по всему его сечению) формально рассматривается как некоторый проводник массы и энергии. Но на самом деле этого нет, ибо пристеночный и осевой слои вещества, заполняющего капилляр, представляют собой два различных провод-

ника, для которых и следует составлять соответствующие уравнения переноса.

Аналогичное замечание можно было бы сделать и в отношении термоэлектрических явлений. Однако там благодаря удачному выбору обоих стационарных состояний недостатки исходных уравнений (762) были частично скомпенсированы, и поэтому получились более или менее удовлетворительные окончательные результаты (с учетом сделанных в § 45 замечаний). В случае термофильтрационных явлений такой компенсации недостатков уравнений (780) и (781) не произошло, и поэтому в полной мере проявились отрицательные стороны формального подхода.

Чтобы лучше уяснить себе этот вопрос, сравним общее соотношение (530) с частными соотношениями (611), (774) и (785). По физическому смыслу (§ 28) левая часть выражения (611) представляет собой отношение контактной движущей силы  $\delta p_k$  процесса циркуляции объема в капилляре к вызывающей ее разности температур  $\Delta T$ . В правую часть входит отношение скачка давления в данном спае к температуре этого спае, причем скачок давления определяется как отношение потока контактной теплоты к потоку объема (формулы (524)). Все перечисленные соотношения ((530), (611), (774) и (785)) имеют схожий физический смысл. Поэтому при термической фильтрации газа в формулах (781), (783), (785) и (786) под  $\Delta p$  следует понимать не фиктивную движущую силу (разность давлений  $\Delta p_\infty$  между емкостями), как это следует из теории Онзагера, а контактную ф.д.с.  $\delta p_k$ . К аналогичному выводу пришлось прийти ранее для термоэлектричества (формулы (756) и (761)).

В отличие от термоэлектрических явлений, где первое стационарное состояние легко осуществляется путем простого разрыва проводника  $a$  или  $b$ , в термофильтрационных явлениях это сделать в общем случае невозможно (нельзя по произволу разорвать пристеночный или осевой слой текущего тела). В связи с этим надо выяснить, к каким условиям относятся формулы (785) и (786).

Из предыдущего (§ 27, 45) ясно, что обрыв проводника соответствует бесконечному значению его сопротивления. Такие условия могут возникнуть только в одном частном случае, когда диаметр капилляра  $d$  равен двум толщинам  $\xi_0$  капиллярного слоя, т. е. когда (рис. 49)

$$d = 2\xi_0 \text{ мм.} \quad (787)$$

При этом гидродинамическое сопротивление  $R_{Va}$  осевого слоя вещества обращается в бесконечность (этот слой практи-

чески отсутствует), а отношение сопротивлений  $n=0$ . В этих частных условиях справедлива формула типа (772)

$$\Delta p_{c\infty} = \delta p_b = -\delta p_a = \delta p_k = \Delta p \quad n/m^2. \quad (788)$$

Следовательно, соотношение (785), как и (786), относится только к одному частному случаю, когда  $d = 2\xi_0$ . При этом фиктивная движущая сила (разность давлений  $\Delta p_{c\infty}$ ) равна контактной ф. д. с.  $\delta p_k$ , которая в свою очередь равна полной ф. д. с.  $\delta p$  термофильтрационной пары. Во всех остальных случаях (когда  $d > 2\xi_0$ ) в капилляре наблюдается круговая циркуляция текучего тела, и поэтому нарушается равенство (788). В этих условиях

$$\Delta p_{c\infty} < \delta p_k \quad n/m^2, \quad (789)$$

и, таким образом, формулы (785) и (786) оказываются неверными. Именно это (несоблюдение требования (787)) является причиной плохого согласования опытных данных с теоретическими, о котором говорится в работе [36].

Необходимо отметить, что в условиях большого диаметра капилляра при проталкивании газа под действием разности давлений  $\Delta p$  (второе—изотермическое—стационарное состояние) количество поглощаемого (и выделяемого) контактного тепла не может быть найдено по приведенным выше формулам ( $Q^* = -1/2 RT \partial \mathcal{J}/\partial \xi$ ). Это объясняется наличием слишком большого отношения площадей  $F_a/F_b$  (при движении часть текучего тела минует капиллярный слой толщиной  $\xi_0$ , § 28).

Высказанные соображения о границах применимости соотношения (785) справедливы для термической фильтрации как газа, так и жидкости.

Заметим, что формула (611) отличается от выражения (786), записанного в форме

$$\frac{\delta p_k}{\Delta T} = -\frac{1}{2} \frac{p_c}{T} \quad n/(m^2 \cdot \text{град}),$$

так как это последнее выражение найдено для случая термической фильтрации, когда обратный ток газа отсутствует ( $R_{Va} = \infty$ ,  $n = 0$ ,  $\delta p_k = \Delta p_{c\infty}$ ). В условиях кнудсеновского течения (формула (611)) обратный ток газа равен прямому току; при этом  $R_{Va} = R_{Vb}$ ,  $n = 1$ ,  $\delta p_k = \frac{1}{2} \Delta p_{c\infty}$ .

## § 47. ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

### 1. Метод квазикинетических аналогий

В известном смысле химические явления находятся у истоков термодинамики необратимых процессов, поскольку идея принципа микроскопической обратимости заимствована Онзагером из теории детального равновесия химических реакций (§ 11). Вместе с тем во всех руководствах [6, 9, 36 и т. д.] говорится, что применительно к химическим реакциям пропорциональность потока и силы соблюдается только вблизи равновесного состояния. В неравновесных условиях (при заметных разностях химических потенциалов) поток и сила не пропорциональны между собой, и поэтому методы термодинамики Онзагера не дают удовлетворительных количественных результатов.

В двух предыдущих параграфах было показано, что формальное применение аппарата термодинамики без детального анализа физического существа изучаемого явления приводит к неясностям и погрешностям. По мнению автора, в химических (как, впрочем, и во многих других) явлениях наблюдается та же картина.

Химические и фазовые превращения в принципе не должны быть исключением из всех остальных явлений, подчиняющихся общим термодинамическим законам. Поэтому причину возникших трудностей следует искать не в самих химических и фазовых явлениях, а в методах применения термодинамики необратимых процессов к этим явлениям (с учетом их специфики). Чтобы лучше разобраться в рассматриваемом вопросе, сошлемся вначале на известные методы, используемые в теории для изучения химических превращений. Таких методов два.

Метод, названный в работе [1] методом квазикинетических аналогий, состоит в следующем [6, 9]. Рассматривается система, находящаяся вблизи состояния равновесия. Предполагается, что ее свойства мало отличаются от свойств стационарной неравновесной системы, изучаемой в термокинетики (отсюда название метода квазикинетических аналогий). На этом основании к системе прилагаются линейные уравнения переноса Онзагера (теория Онзагера, как уже упоминалось в § 12, развита именно для стационарных неравновесных систем, находящихся вблизи состояния равновесия).

Например, для системы из трех веществ  $A$ ,  $B$  и  $C$  с тройной мономолекулярной реакцией уравнения переноса имеют вид [6]

$$\left. \begin{aligned} U_1 &= \beta_{11}X_1 + \beta_{12}X_2 + \beta_{13}X_3; \\ U_2 &= \beta_{21}X_1 + \beta_{22}X_2 + \beta_{23}X_3; \\ U_3 &= \beta_{31}X_1 + \beta_{32}X_2 + \beta_{33}X_3, \end{aligned} \right\} \quad (790)$$

где  $U$  — скорость реакции;  $\beta$  — коэффициент переноса;  $X$  — сила, представляющая собой химическое сродство по де Донде;

$$\beta_{12} = \beta_{21}; \beta_{13} = \beta_{31}; \beta_{23} = \beta_{32}. \quad (791)$$

Для рассматриваемой реакции силы (химическое сродство) выражаются формулами

$$\left. \begin{aligned} X_1 &= \mu_B - \mu_C; \\ X_2 &= \mu_C - \mu_A; \\ X_3 &= \mu_A - \mu_B = -X_1 - X_2. \end{aligned} \right\} \quad (792)$$

Как видим, сродство представляет собой разность (напор) химических потенциалов между данными подсистемами.

Опыт показывает, что линейные уравнения (790) есть удовлетворительное приближение около состояния равновесия. Согласно теории химической кинетики, уравнения (790) справедливы для условий, когда сродство (разность химических потенциалов между подсистемами) мало по сравнению с величиной произведения  $RT$  [6].

## 2. Метод квазидинамических аналогий

Второй метод также предполагает наличие малого отклонения системы от равновесного (а следовательно, и стационарного) состояния. Но при этом вместо сродства (напора химического потенциала между подсистемами) используется разность между текущим значением химического потенциала  $\mu$  данной подсистемы и значением этого потенциала  $\mu_p$  в условиях равновесия (величина  $\mu_p$  является общей для всех подсистем). В результате линейные уравнения переноса, например, для упомянутой ранее системы из трех веществ с тройной мономолекулярной реакцией принимают вид [9]

$$\left. \begin{aligned} U_A &= -\beta_{11}X_A - \beta_{12}X_B - \beta_{13}X_C; \\ U_B &= -\beta_{21}X_A - \beta_{22}X_B - \beta_{23}X_C; \\ U_C &= -\beta_{31}X_A - \beta_{32}X_B - \beta_{33}X_C, \end{aligned} \right\} \quad (793)$$

где  $U$  — скорость реакции;  $\beta$  — коэффициент переноса;

$$\left. \begin{aligned} X_A &= \mu_p - \mu_A; \\ X_B &= \mu_p - \mu_B; \\ X_C &= \mu_p - \mu_C; \end{aligned} \right\} \quad (794)$$

$$\beta_{12} = \beta_{21}; \beta_{13} = \beta_{31}; \beta_{23} = \beta_{32}. \quad (795)$$

Согласно уравнениям (793), система рассматривается как нестационарная и изучается приближение ее со временем к стационарному состоянию (отсюда название метода квазидинамических аналогий [1]). Стационарное состояние одновременно является равновесным (§ 43). В условиях равновесия

$$\mu_A = \mu_B = \mu_C = \mu_p; \quad (796)$$

$$X_A = X_B = X_C = 0. \quad (797)$$

Метод квазидинамических аналогий дает такие же по точности результаты, как и метод квазикинетических аналогий, — им можно пользоваться для практических расчетов только вблизи состояния равновесия. В остальных случаях поток оказывается непропорциональным силе.

### 3. Анализ результатов

Чтобы разобраться в вопросе, почему термодинамика Онзагера не позволяет изучать существенно неравновесные системы, надо вникнуть в физический смысл условий, для которых составлены известные линейные уравнения переноса (790) и (793), а также обратить внимание на те специфические особенности химических и фазовых превращений, неучет которых может привести к ошибкам.

Прежде всего следует заметить, что в обоих случаях (уравнения (790) и (793)) предполагается, что система является статодинамической (§ 43), — в ней каждая подсистема (вещества  $A$ ,  $B$  и  $C$  в рассмотренных выше примерах) в отдельности находится в состоянии равновесия и изучается обмен массой между равновесными подсистемами. Только в таких условиях состояние подсистемы допустимо характеризовать одним значением потенциала ( $\mu_A$ ,  $\mu_B$  или  $\mu_C$ ).

Очевидно, это ограничение может повлиять на окончательные результаты, если состояние подсистем не удовлетворяет требованию (711).

Другое, наиболее важное обстоятельство состоит в том, что любая химическая и фазовая системы обладают не только химической, но и органически связанными с ними термической,

механической, диффузионной, электрической и другими внутренними степенями свободы (любая реакция сопровождается тепловыми эффектами, изменениями объема реагирующих веществ, диффузией этих веществ и т. д.). Поэтому совокупности уравнений (790) и (793) обязательно должны быть дополнены слагаемыми и уравнениями, относящимися к термической, механической и другим (необходимым) связанным внутренним степеням свободы [1]. Неучет этих степеней свободы приводит к утрате важных влияний между потоками, в результате чего полный поток вещества оказывается непропорциональным химической силе (на поток вещества влияют также разности температур, давлений и т. д.).

Необходимость учета термической и механической внутренних степеней свободы хорошо проиллюстрирована в § 42 применительно к фазовым превращениям. Там на этой основе получены интересные теоретические результаты (правило Тртона и т. д.).

Третье очень важное замечание также касается вопроса о влиянии на перенос массы дополнительных внутренних степеней свободы. По-видимому, надо пересмотреть существующие взгляды на то, когда химическую и фазовую системы следует считать равновесными. Особенно это касается термической, механической, диффузионной, электрической и других внутренних степеней свободы.

Очень хорошо эту мысль можно проиллюстрировать на примере агрегатных превращений. В частности, при кипении жидкости температура и давление парового пузырька и окружающей жидкости не равны между собой. Вместе с тем обычные измерительные приборы (термометр, термopара, манометр и т. д.) иногда не позволяют фиксировать имеющиеся небольшие разности температур ( $\Delta T$ ), давлений ( $\Delta p$ ) и т. д. (они дают осредненные значения величин  $T$ ,  $p$  и т. д.), и поэтому процесс часто рассматривается как равновесный.

Аналогичная картина наблюдается в химических явлениях. Вещества  $A$ ,  $B$  и  $C$  (возвращаясь к прежнему примеру) в общем случае равномерно распределены по всему объему системы. Но при этом размеры макрофизических частиц могут быть различными. Чем крупнее частицы, тем больше возможностей для возникновения значительных разностей  $\Delta T$ ,  $\Delta p$  и т. д. между реагирующими веществами, хотя обычные измерительные приборы зафиксируют лишь осредненные значения величин  $T$ ,  $p$  и т. д., общие для всей системы. Разности  $\Delta T$  и  $\Delta p$  могут потерять смысл только в условиях, когда размеры макрофизических частиц вещества становятся соизмеримыми с размерами отдельных молекул.

На величину возникающих разностей  $\Delta T$ ,  $\Delta p$  и т. д. влияет также скорость реакции, ибо эта скорость определяет располагаемое время для релаксации разности температур, давлений и т. д. Если скорость реакции незначительна, то температура и давление успеют выровняться по всему объему и в каждый данный момент будут соблюдаться требования (699) и (700) для всей системы в целом. Такая система становится равновесной в отношении термической и механической степеней свободы.

При большой скорости реакции температура и давление не успевают выравниваться между подсистемами (макροфизическими частицами разных веществ), в результате чего требования (699) и (700) перестают удовлетворяться для системы в целом. Такая система оказывается неравновесной в отношении термической и механической степеней свободы (хотя для отдельных подсистем требования (699) и (700) могут соблюдаться).

Необходимо отметить, что время, потребное для релаксации разностей температуры и давления, неодинаково. Скорость релаксации давления значительно выше, чем скорость релаксации температуры, поэтому система становится равновесной в отношении механической степени свободы раньше, чем в отношении термической.

Еще большее время требуется для релаксации разности концентраций вещества. Особенно это касается жидких и твердых макροфизических частиц, в которых скорости диффузии крайне невелики.

Скорость релаксации разности электрических потенциалов может быть различной — все зависит от природы тел, участвующих в химической реакции, и в первую очередь от природы носителей электрического заряда.

Следует осторожно подходить к оценке состояния равновесности химической и фазовой систем. В этом вопросе нельзя полагаться на показания обычных измерительных приборов. Кажущаяся на первый взгляд равновесной система в действительности может быть неравновесной. В результате из-за неучета соответствующих дополнительных связанных внутренних степеней свободы (термической, механической, диффузионной, электрической и т. д.) при количественном анализе явления методами термодинамики необратимых процессов возникнет слишком большая погрешность.

Четвертое важное замечание касается следующего вопроса. При составлении уравнений переноса для химических и фазовых превращений (как, впрочем, и во всех других случаях) необходимо детально учитывать конкретные специфиче-



ческие особенности изучаемой системы. В частности, очень серьезное значение приобретает правильное определение характера взаимного влияния потоков (в пределах каждого направления  $AB$ ,  $BC$  или  $CA$  либо между отдельными направлениями  $AB$ ,  $BC$  и  $CA$ ). Подробнее этот вопрос освещается в § 43.

Возвращаясь к оценке известных уравнений переноса типа (790) и (793), обобщим сделанные замечания.

Линейные уравнения (790) и (793) составлены для условий, когда подсистемы  $A$ ,  $B$  и  $C$  находятся в равновесном состоянии (в отношении всех внутренних степеней свободы).

В уравнениях (790) и (793) не отражены термическая, механическая, диффузионная и другие связанные внутренние степени свободы (что является наиболее важным недостатком упомянутых уравнений). Это объясняет причину, почему они справедливы только для условий, близких к равновесным. Очевидно, пренебрежимо малые значения неучтенных разностей  $\Delta T$ ,  $\Delta p$  и т. д. могут иметь место лишь при малых скоростях реакции, когда разности  $\Delta \mu$  химических потенциалов также малы. С ростом  $\Delta \mu$  увеличиваются разности  $\Delta T$ ,  $\Delta p$  и т. д. и полный поток массы перестает быть пропорциональным частным разностям  $\Delta \mu$ . В результате уравнения (790) и (793) оказываются непригодными для количественной оценки процесса.

В связи с изложенным интересно отметить, что совокупность уравнений (790) может быть получена как частный случай из общих уравнений (737) — (747), если пренебречь влиянием термической и механической внутренних степеней свободы (при этом остается совокупность уравнений (737) и (746)). Система уравнений (793) представляет собой частный случай приближенных уравнений (748), справедливый для тех же упрощающих предпосылок.

При составлении уравнений (790) и (793) учтено только взаимное влияние потоков между направлениями  $AB$ ,  $BC$  и  $CA$ . Если принять во внимание другие степени свободы, то придется учесть также взаимное влияние потоков в пределах каждого из направлений (§ 43).

Из всего сказанного ясно, что отмеченные недостатки известных линейных уравнений переноса (790) и (793) есть следствие формализма, присущего теории Онзагера. При подходе, который диктуется этой теорией, затрудняется возможность четко охарактеризовать и гибко учесть существенные специфические особенности изучаемого явления. В результате они легко могут не попасть в поле зрения исследователя. Именно так получилось при изучении методами Онзагера хи-

мических явлений. Аналогичная картина наблюдается также во многих других случаях (§ 45, 46 и т. д.).

Однако в заключение автор считает необходимым подчеркнуть, что недостатки термодинамики Онзагера, о которых говорится в § 12, а также в настоящей главе, являются скорее недостатками формы, чем недостатками содержания, они не затрагивают рационального зерна теории. Принципиальные идеи Онзагера (линейные уравнения переноса и соотношения взаимности Онзагера) представляют собой замечательный и весьма могущественный аппарат термодинамики необратимых процессов, который раскрывает перед теорией и практикой необычайно широкие перспективы. Именно поэтому усилия автора были направлены на то, чтобы распространить теорию Онзагера, развитую им для стационарных условий, близких к равновесным, на все возможные условия—стационарные и нестационарные, равновесные и неравновесные (§ 1—10).

Интенсивное развитие науки и техники в наше время вызвало повышенный интерес к основам термодинамики, которая длительное время обслуживала лишь равновесные состояния и процессы и от которой теперь потребовалась необходимость охватить также быстро протекающие необратимые процессы. Появилось большое количество работ (относящихся к феноменологическим и микрофизическим методам исследования), направленных на обобщение накопленного к настоящему времени опыта. Например, интересные феноменологические идеи содержатся в работах [66—68], заслуживают внимания микрофизические обобщения в работах [69], [70] и др.

Автор отдает должное различным направлениям и методам, но ему представляется, что наиболее универсальным и доступным для рядового инженера является феноменологический метод, опирающийся на дифференциальные уравнения состояния.

## ПРИЛОЖЕНИЕ I

Таблица перевода единиц измерений

Величины	Сокращенные обозначения единиц измерений		Кoeffициенты пересчета единиц измерений
	прежняя система	система СИ	
Длина	$\text{м}$	$\text{м}$	$1 \text{ м} = 1 \text{ м}$
Масса	$\text{кг} \cdot \text{сек}^2 / \text{м}$	$\text{кг}$	$1 \text{ кг} \cdot \text{сек}^2 / \text{м} = 9,80665 \text{ кг}$
Время	$\text{ч}$	$\text{сек}$	$1 \text{ ч} = 3600 \text{ сек}$
сутки	сутки	$\text{сек}$	$1 \text{ сутки} = 86400 \text{ сек}$
год	год	$\text{сек}$	$1 \text{ год} = 3,16 \cdot 10^7 \text{ сек}$
Сила тока	$\text{а}$	$\text{а}$	$1 \text{ а} = 1 \text{ атт/в} = 1 \text{ к/сек}$
Температура	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$	$T^{\circ}\text{K} = 273,16 + T^{\circ}\text{C}$
Плоский угол	$\dots$	$\text{рад}$	$1^{\circ} = 0,0174533 \text{ рад}$
Сила, вес	$\text{кг}$	$\text{н}$	$1 \text{ кг} = 9,80665 \text{ н}$
—	$\text{дин}$	$\text{н}$	$1 \text{ дин} = 10^{-5} \text{ н}$
Давление	$\text{кг} / \text{м}^2$	$\text{н} / \text{м}^2$	$1 \text{ кг} / \text{м}^2 = 9,80665 \text{ н} / \text{м}^2$
—	$\text{дин} / \text{см}^2$	$\text{н} / \text{м}^2$	$1 \text{ дин} / \text{см}^2 = 0,1 \text{ н} / \text{м}^2$
миллиметр водяного столба	$\text{мм вод. ст.}$	$\text{н} / \text{м}^2$	$1 \text{ мм вод. ст.} = 1 \text{ кг} / \text{м}^2 = 9,80665 \text{ н} / \text{м}^2$
миллиметр ртутного столба	$\text{мм рт. ст.}$	$\text{н} / \text{м}^2$	$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ н} / \text{м}^2$
атмосфера техническая	$\text{ат}$	$\text{н} / \text{м}^2$	$1 \text{ ат} = 1 \text{ кг} / \text{см}^2 = 0,980665 \cdot 10^5 \text{ н} / \text{м}^2$
бар	$\text{бар}$	$\text{н} / \text{м}^2$	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ н} / \text{м}^2$
атмосфера физическая	$\text{атм}$	$\text{н} / \text{м}^2$	$1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ н} / \text{м}^2$
Прочность, напряжение	$\text{кг} / \text{мм}^2$	$\text{н} / \text{мм}^2$	$1 \text{ кг} / \text{мм}^2 = 9,80665 \cdot 10^6 \text{ н} / \text{мм}^2$
Плотность	$\text{кг} \cdot \text{сек}^2 / \text{м}^4$	$\text{кг} / \text{м}^3$	$1 \text{ кг} \cdot \text{сек}^2 / \text{м}^4 = 9,80665 \text{ кг} / \text{м}^3$
—	$\text{г} / \text{см}^3$	$\text{кг} / \text{м}^3$	$1 \text{ г} / \text{см}^3 = 1000 \text{ кг} / \text{м}^3$
Удельный объем	$\text{м}^3 / \text{кг}$	$\text{м}^3 / \text{кг}$	$1 \text{ м}^3 / \text{кг} = 1 \text{ м}^3 / \text{кг}$
Удельный вес	$\text{кг} / \text{м}^3$	$\text{н} / \text{м}^3$	$1 \text{ кг} / \text{м}^3 = 9,80665 \text{ н} / \text{м}^3$

Вязкость динамическая	пз	н. сек/м <sup>2</sup>	1 пз = 1 г/(см.сек) = 0,1 н.сек/м <sup>2</sup>
—	кг.сек/м <sup>2</sup>	н.сек/м <sup>2</sup>	1 кг.сек/м = 9,80665 н.сек/м <sup>2</sup>
Вязкость кинематическая	ст	м <sup>2</sup> /сек	1 ст = 1 см <sup>2</sup> /сек = 10 <sup>-4</sup> м <sup>2</sup> /сек
—	м <sup>2</sup> /час	м <sup>2</sup> /сек	1 м <sup>2</sup> /час = 2,77778 · 10 <sup>-4</sup> м <sup>2</sup> /сек
Коэффициент температуропроводности	м <sup>2</sup> /час	м <sup>2</sup> /сек	1 м <sup>2</sup> /час = 2,77778 · 10 <sup>-4</sup> м <sup>2</sup> /сек
Работа, энергия	—	дж	1 дж = 1 н.м = 1 вт.сек = 1 в.а.сек
—	кг.м	дж	1 кг.м = 9,80665 дж
киловатт-час	квт.ч	дж	1 квт.ч = 3,6 · 10 <sup>6</sup> дж
эрг	эрг	дж	1 эрг = 10 <sup>-7</sup> дж
электрон-вольт	эв	дж	1 эв = 1,6 · 10 <sup>-19</sup> дж
Мощность	—	вт	1 вт = 1 дж/сек = 1 н.м/сек = 1 в.а
—	кг.м/сек	вт	1 кг.м/сек = 9,80665 вт
лошадиная сила	л.с.	вт	1 л.с. = 735,499 вт
Количество тепла	ккал	дж	1 ккал = 4186,8 дж
Удельная теплота, теплотворность топлива	ккал/кг	дж/кг	1 ккал/кг = 4186,8 дж/кг
Энтропия, теплосемкость	ккал/град	дж/град	1 ккал/град = 4186,8 дж/град
Удельная энтропия, удельная теплоемкость	ккал/(кг.град)	дж/(кг.град)	1 ккал/(кг.град) = 4186,8 дж/(кг.град)
Энтропиемкость (термсемкость)	ккал/град <sup>2</sup>	дж/град <sup>2</sup>	1 ккал/град <sup>2</sup> = 4186,8 дж/град <sup>2</sup>
Удельная энтропиемкость	ккал/(кг.град <sup>2</sup> )	дж/(кг.град <sup>2</sup> )	1 ккал/(кг.град <sup>2</sup> ) = 4186,8 дж/(кг.град <sup>2</sup> )
Удельный тепловой поток	ккал/(м <sup>2</sup> .ч)	вт/м <sup>2</sup>	1 ккал/(м <sup>2</sup> .ч) = 1,163 вт/м <sup>2</sup>
Коэффициент теплоотдачи	ккал/(м <sup>2</sup> .ч.град)	вт/(м <sup>2</sup> .град)	1 ккал/(м <sup>2</sup> .ч.град) = 1,163 вт/(м <sup>2</sup> .град)
Термическое сопротивление	м <sup>2</sup> .ч.град/ккал	м <sup>2</sup> .град/вт	1 м <sup>2</sup> .ч.град/ккал = 0,8599 м <sup>2</sup> .град/вт
Коэффициент теплопроводности	ккал/(м.ч.град)	вт/(м.град)	1 ккал/(м.ч.град) = 1,163 вт/(м.град)
Коэффициент энтропиепроводности (термопроводности)	ккал/(м.ч.град <sup>2</sup> )	вт/(м.град <sup>2</sup> )	1 ккал/(м.ч.град <sup>2</sup> ) = 1,163 вт/(м.град <sup>2</sup> )

## ПРИЛОЖЕНИЕ II

Таблица приставок для образования кратных и дольных единиц измерений

Образование кратных единиц			Образование дольных единиц		
кратность	приставка	обозначение	дольность	приставка	обозначение
10	дека	<i>да</i>	10 <sup>-1</sup>	деци	<i>д</i>
10 <sup>2</sup>	гекто	<i>г</i>	10 <sup>-2</sup>	санتي	<i>с</i>
10 <sup>3</sup>	кило	<i>к</i>	10 <sup>-3</sup>	милли	<i>м</i>
10 <sup>6</sup>	мега	<i>М</i>	10 <sup>-6</sup>	микро	<i>мк</i>
10 <sup>9</sup>	гига	<i>Г</i>	10 <sup>-9</sup>	нано	<i>н</i>
10 <sup>12</sup>	тера	<i>Т</i>	10 <sup>-12</sup>	пико	<i>п</i>
			10 <sup>-15</sup>	фемто	<i>ф</i>
			10 <sup>-18</sup>	атто	<i>а</i>

Примечания: 1. Примеры применения кратных и дольных единиц измерений:

$$x \text{ нанометров} = x \text{ нм} = x \cdot 10^{-9} \text{ м};$$

$$y \text{ мегаграммов} = y \text{ Мг} = y \cdot 10^6 \text{ г} = y \cdot 10^3 \text{ кг}.$$

2. Не допускается применение двух или более приставок одновременно. Например, нельзя присоединять приставку к наименованию *килограмм*. Надо добавлять приставку к наименованию *грамм* (*миллиграмм*, *мегаграмм*).

3. Расчеты выполняются в единицах СИ, применение кратных и дольных единиц допустимо лишь в окончательных результатах.

4. В знаменателе производных единиц измерений не допускается применение кратных и дольных единиц. Например, нельзя написать: *н/см<sup>2</sup>*; *г/см<sup>3</sup>*; надо писать: *н/м<sup>2</sup>*; *г/м<sup>3</sup>* (или *кг/м<sup>3</sup>*).

5. Примеры различных способов правильного сокращенного обозначения производных единиц измерений:

$$\frac{\text{дж}}{(\text{кг} \cdot \text{град})}; \quad \frac{\text{дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}; \quad \text{дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}.$$

---

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Вейник. Термодинамика, изд. 2-е. Минск, изд-во «Высшая школа», 1965.
2. А. И. Вейник. Техническая термодинамика и основы теплопередачи, изд. 2-е. М., изд-во «Металлургия», 1965.
3. А. И. Вейник. Об ошибочном понимании термодинамики. Известия высших учебных заведений, «Энергетика», № 3, 1965.
4. Д. В. Гиббс. Термодинамические работы. Перев. с англ. М.—Л., ГИТТЛ, 1950.
5. А. А. Гухман. Об основаниях термодинамики. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1947.
6. С. Р. де Гроот. Термодинамика необратимых процессов. Перев. с англ. М., ГИТТЛ, 1956.
7. А. И. Вейник. Новая система термодинамики обратимых и необратимых процессов. Минск, изд-во «Высшая школа», 1966.
8. L. Onsager. Reciprocal Relations in Irreversible Processes — I and II. Physical Review, vol. 37, 405; vol. 38, 2265, 1931.
9. К. Денбиг. Термодинамика стационарных необратимых процессов. Перев. с англ. М., ИЛ, 1954.
10. И. Пригожин. Введение в термодинамику необратимых процессов. Перев. с англ. М., ИЛ, 1960.
11. С. де Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика. Перев. с англ. М., изд-во «Мир», 1964.
12. D. Miller. Thermodynamic Theory of Irreversible Processes. Amer. J. Phys., 24, № 6, 1956.
13. А. И. Вейник. Тепловые основы теории литья. М., Машгиз, 1953.
14. А. И. Вейник. Теория затвердевания отливки. М., Машгиз, 1960.
15. А. И. Вейник. Расчет отливки. М., изд-во «Машиностроение», 1964.
16. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. М., Атомиздат, 1965.
17. Теплофизические свойства веществ. Справочник. М.—Л., Госэнергоиздат, 1956.
18. А. И. Вейник. Кинетическая теория газов со сложными молекулами. ДАН БССР, 2, № 2, 1958.
19. Справочник машиностроителя, т. II. М., ГНТИМЛ, 1951.

20. Дж. Кэи, Т. Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. Перев. с англ., изд. 2-е. М., ГИФМЛ, 1962.
21. И. М. Цидильковский. Терромагнитные явления в полупроводниках. М., ГИФМЛ, 1960.
22. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., ГИФМЛ, 1963.
23. Josef Kalčík. Technická termodynamika. Praha, Nakladatelství Československé Akademie Věd, 1963.
24. М. П. Вукалович. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара, изд. 7-е. М.—Л., изд-во «Энергия», 1965.
25. Д. Д. Калафати, Л. З. Румшинский. Термодинамические свойства углекислого газа. М., Изд-во МЭИ, 1957.
26. П. В. Бриджмен. Новейшие работы в области высоких давлений. Перев. с англ. М., ГИИЛ, 1948.
27. К. Свенсон. Физика высоких давлений. Перев. с англ. М., ИЛ, 1963.
28. П. М. Огибалов, И. А. Кийко. Поведение вещества под давлением. М., Изд-во Московского университета, 1962.
29. В. С. Чиркин. Теплофизические свойства материалов. М., ГИФМЛ, 1959.
30. Дж. Робертс. Теплота и термодинамика. Перев. с англ. М.—Л., ГИТТЛ, 1950.
31. А. Зоммерфельд. Термодинамика и статистическая физика. Перев. с немецк. М., ИЛ, 1955.
32. М. П. Вукалович, И. И. Новиков. Техническая термодинамика. М.—Л., Госэнергоиздат, 1955.
33. К. Э. Грю, Т. Л. Иббс. Термическая диффузия в газах. Перев. с англ. М., ГИТТЛ, 1956.
34. А. И. Вейник. Усадочные явления и питание отливок. Минск, изд-во «Высшая школа», 1964.
35. П. С. Эпштейн. Курс термодинамики. Перев. с англ. М.—Л., ОГИЗ ГИТТЛ, 1948.
36. D. G. Miller. Thermodynamics of Irreversible Processes. The Experimental Verification of the Onsager Reciprocal Relations. Chemical Reviews, vol. 60, № 1, 1960.
37. Б. Дерягин и Г. Сидоренков. Термоосмос при обычных температурах и его аналогия с термомеханическим эффектом в гелии II. ДАН СССР, новая серия, т. XXXII, 9, 622, 1941.
38. Б. В. Дерягин и С. П. Баканов. К теории скольжения газа вдоль твердой поверхности под действием перепада температуры. ДАН СССР, т. 141, № 2, 1961.
39. П. Л. Капица. Проблемы жидкого гелия. Советская наука, № 1, 1941.
40. П. Л. Капица. Исследование механизма теплопередачи в гелии II. ЖЭТФ, т. 11, вып. 1, 1941.
41. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред, изд. 2-е. М., ГИТТЛ, 1954.
42. З. Ф. Слезенко. Ламповый электрометр для измерения малых изменений фототока. Белорусский технологический институт. Научная информация, серия общетехническая. Минск, Изд-во МВССПО БССР, 1961.

43. З. Ф. Слезенко. Подавление помех в приборе для исследования пограничного слоя. Известия высших учебных заведений, «Приборостроение», т. VI, № 6, 1963.
44. Б. В. Дерягин. Упругие свойства тонких слоев воды. ЖФХ, т. 3, вып. I, 1932.
45. А. И. Вейник. Расчет структуры чугуна. Минск, изд-во «Высшая школа», 1964.
46. H. A. Kramér, J. Kistemaker. Physica, vol. X, 699, 1943.
47. K. P. Mc Carty, E. A. Mason. Phys. Fluids, vol. 6, 908, 1960.
48. L. Waldman, K. H. Schmidt. Naturforsch., vol. 16a, 1343, 1961.
49. П. Е. Суетин и П. В. Волобуев. Бароэффект при взаимной диффузии газов. ЖТФ, т. XXXIV, вып. 6, 1964.
50. П. В. Волобуев и П. Е. Суетин. Исследование диффузионного скопления методом бароэффекта. ЖТФ, т. XXXV, вып. 2, 1965.
51. К. А. Путилов. Курс физики, т. II. изд. 3-е. М., ГИТТЛ, 1957.
52. С. Э. Фриш и А. В. Тиморева. Курс общей физики, т. II., изд. 7-е. М., ГИФМЛ, 1958.
53. Е. Г. Коновалов, И. Н. Германович. К вопросу ультразвуковой пропитки пористокапиллярных тел. Сб. «Применение ультразвука в машиностроении». Минск, изд-во «Наука и техника», 1964.
54. В. А. Бондарев, А. И. Вейник, Л. М. Михайлова, А. Е. Процкий. Общая теплотехника. Лабораторный практикум. Минск, изд-во «Высшая школа», 1965.
55. П. А. Ребиндер. Физико-химическая механика. Серия IV, № 39/40, изд-во «Знание», 1958.
56. З. Ф. Слезенко. О температуре листьев растений в естественных условиях. ДАН БССР, т. VII, № 8, 1963.
57. З. Ф. Слезенко. Физическая природа и уравнения массообмена процессов фотосинтеза, дыхания и устьичной транспирации листьями растений. ДАН БССР, т. VII, № 10, 1963.
58. Н. Г. Гиршович. Чугунное литье. М.—Л., Металлургиздат, 1949.
59. Г. Ф. Баландин. Литье намораживанием. М., Машгиз, 1962.
60. Г. Ф. Баландин. Формирование кристаллического строения отливок. М., изд-во «Машиностроение», 1965.
61. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. М.—Л., Госхимиздат, 1953.
62. М. А. Леонтович. Введение в термодинамику, изд. 2-е. М.—Л., ГИТТЛ, 1952.
63. А. В. Иванов. Операционный метод в задачах теплопроводности и тепло- и массопереноса. Сб. «Теплофизика в литейном производстве». Минск, Изд-во АН БССР, 1963.
64. Л. А. Марневская. Решение задачи тепло- и массопереноса для двухслойной бесконечной среды при помощи клеточной матрицы Грина. Сб. «Теплофизика в литейном производстве». Минск, Изд-во АН БССР, 1963.
65. Г. Голдсמיד. Применения термоэлектричества. Перев. с англ. М., ГИФМЛ, 1963.
66. G. N. Hatsopoulos, J. H. Keenan. A Single Axiom for Classical Thermodynamics. Trans. of the ASME. Ser. E. J. of Appl. Mechanics, vol. 29, № 1, 193, 1962.



67. J a m e s C. M. L i. Thermodynamics for Nonisothermal Systems. The Classical Formulation. The Journal of Chemical Physics, vol. 29, № 4, 747, 1958.

68. M. T r i b u s. Thermostatistics and Thermodynamics. Toronto, New York, London, D. Van Nostrand Comp., Inc., 1961.

69. M. T r i b u s. Information Theory as the Basis for Thermostatistics and Thermodynamics, Trans. ASME. Ser. E. J. Appl. Mech., vol. 28, № 1, 1961.

70. M. T r i b u s and R. B. E v a n s. The Probability Foundations of Thermodynamics. Appl. Mechanics Reviews, vol. 16, № 10, 1963.

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аддитивности правило 29, 295, 296  
Азотизация 232, 249  
Аккумулятор электрический 266, 268  
Алитирование 232, 249
- Баканов** 220  
Био критерий 84
- Вант-Гофф** 146  
Вант-Гоффа закон 253, 255  
**Вебер** 225  
Взаимности закон 58, 59, 61, 62  
— правило 58  
— теорема 62  
Взаимодействие 11, 13  
Видемана—Франца закон 65, 133, 134, 137, 144  
Влажность абсолютная 157, 281  
— относительная 262  
**Волков** 233, 249, 280, 302
- Газ идеальный 31  
— — Клапейрона 118, 225  
— — обычный 32, 118, 119, 149, 225, 338  
— — особый 32, 63, 78, 79, 81, 104  
— реальный 149  
Газовая постоянная 225  
— — универсальная 225  
Гальванический элемент 266  
**Гей-Люссак** 149  
Геометрические свойства 73  
**Гиббс** 5, 21  
Гиббса парадокс 151  
— уравнение 21  
Граничные условия 73  
— — рода второго 73  
— — — первого 73  
— — — третьего 73  
*Гроот де* 330
- Гука закон 122  
*Гухман* 26
- Даниэля** элемент 267, 268, 269  
**Дарси** закон 129  
— коэффициент фильтрации 129  
Движения количественная мера 14  
**Денбиг** 93  
**Дерягин** 220  
Джоулева теплота 68  
**Джоуль** 146  
Джоуля опыт 70, 149, 231  
Джоуля—Томсона опыт 146  
— — эффект 70, 146, 149, 231  
Диаметр гидравлический 201  
Диссипации закон 115, 116, 144, 149  
— работа 67, 68  
— теплота 68, 71, 145  
— уравнение кинетики 82  
— — кинетодинамики 108  
— — статика 78  
— — статодинамики 102  
— энтропия 11, 68, 69, 71  
— эффект 67, 68, 70  
Диффузии дифференциальное уравнение 106  
*Донде де* 342  
**Дюфор** 167  
Дюфора эффект 167
- Емкость 30, 65  
— атома 139  
— при постоянном потенциале 61
- Закон взаимности** 58, 59, 61, 62  
— — для явлений переноса 59, 61  
— — — состояния 58  
— диссипации 115, 116, 144, 149  
— намагничивания 125  
— отношения проводимостей 61, 65, 133, 137, 139

— поляризации 125  
 — сохранения 11  
 — — заряда 11, 90, 95, 100, 103, 154, 186  
 — — энергии 11, 19, 186, 328  
 — — энтропии 11, 187, 188  
 — теплопроводности 110, 127, 128  
 — термоупругости 122, 123  
 — термоэлектроупругости 124  
 — энтропиепроводности 128  
 Заряд 14, 15, 20, 22  
 — обобщенный 14, 15, 20, 22  
 Затвердевание 312  
*Зеебек* 205  
 Зеебека коэффициент 206

### **Иванов** 233

Изоляция внешняя 14  
 — внутренняя 14  
 Информации перенос 276  
 Испарение 262, 275, 306, 307, 316, 319

### **Капилляр** 196

Капиллярность 259, 298  
 Капиллярный слой 196, 201, 338  
*Капица* 214  
*Карно* 5  
*Кельвин (Томсон)* 146, 205  
 Клапейрона уравнение 32, 338  
*Клаузиус* 6, 21, 334  
 Клузиуса и Диккеля колонки 168  
 Кнудсеновское течение 213, 223, 227, 257, 340

Количественная мера движения 15  
 — — изменения формы движения 19

— — — энергии 19  
 — — — переноса 15  
 — — — состояния 14, 15  
 Конденсация 262, 275, 307  
 Коэффициент массоотдачи 316  
 — основной 28, 37, 63, 64, 65  
 — перекрестный 28, 37, 63  
 — переноса 65  
 — разделения 169  
 — теплоотдачи 307  
 — фиктивный 91, 96, 100  
 — — суммарный 308  
 — теплопроводности 127, 145  
 — термовлагопроводности 288  
 — термоградиентный 288  
 — теплопроводности 128, 145  
 — увлечения 175  
 — упругости 122  
 — энтропиеотдачи 307

— — суммарный 316  
 — энтропиепроводности 128, 145  
 Критерий необратимости 70  
 — неоднородности поля потенциала 23  
 — неравновесности состояния 75  
 — стационарности 85  
 Кюри теорема 53, 55, 110, 111

### **Лапласа формула** 259, 262

Легирование отливок поверхностное 290, 299  
 Лекланше элемент 267  
 Ликват 300, 301  
 Ликвация 289, 298  
*Лоренц* 133  
*Людвиг* 167

### **Макродвижение** 13

*Мейкснер* 113  
 Метод аналогий квазидинамических 93, 314, 342, 343  
 — — квазикинетических 314, 341, 343  
 — — квазистатических 146, 149—151

### **Микродвижение** 13

*Миллер* 110

### **Напор потенциала** 20, 307, 314

Направляющая точка 87  
 Начальные условия 73  
 Необратимость процесса 70  
 — — относительная 83, 86  
 Нитроцементация 232, 238, 249, 276

### **Обмена субстрат** 15

Обобщенная проводимость 37  
 — работа 19, 20  
 — сила 19  
 Обобщенное дифференциальное уравнение переноса 38, 61  
 Обобщенный заряд 14, 15, 20, 22  
 — потенциал 19, 20, 21  
 Обратимость процесса 70, 167  
 Однозначности условия 72, 73  
 Окружающая среда 13  
 Ома закон 334  
*Онзагер* 6, 109  
 Онзагера соотношения взаимности 82, 109, 111  
 — теории недостатки 111, 112  
 — — формализм 112, 327, 333, 339, 341, 346  
 — теория 109, 111, 112, 338, 341, 347  
 — термодинамика 5, 6, 109—112, 338, 341, 343, 347

- Осмоз 253  
Осмотическое давление 253, 255
- Пара виброповерхностнофильтрационная** 274  
— диффузионнофильтрационная 251  
— обобщенная 189  
— поверхностнотермодиффузионнофильтрационная 299, 300  
— поверхностнофильтрационная 259  
— термодинамическая 175, 178, 179, 196  
— термодиффузионная 231  
— термофильтрационная 212, 288  
— термоэлектрическая 205, 228  
— термоэлектрофильтрационная 294  
— фильтрационная 197  
— химикоэлектрическая 266  
— электродиффузионная 248  
— электрофильтрационная 234
- Пары движущая сила** 178, 179  
— — контактная 180, 181, 182, 184  
— — — линейная 180, 182, 183, 184  
— — — полная 180, 183, 184  
— — — фиктивная 189, 190, 195  
— коэффициент полезного действия 186, 188  
— — — — полный 188  
— — — — термодинамический 188  
— — — — эффективный 188  
— спай 196
- Пельтье** 205  
**Пельтье коэффициент** 205, 206, 329, 331, 333, 338  
— теплота 205, 207, 228, 328
- Перенос информации** 276  
**Переноса количественная мера** 15  
— уравнение кинетики 81  
— — кинетодинамики 104, 106  
— — статодинамики 87, 88  
— уравнений вывод 38, 61
- Перепад потенциала** 20
- Периметр смоченный** 201, 202
- Плавка зонная** 301
- Плавление** 312, 316, 319
- Планк** 5
- Поверхностное натяжение** 259, 265
- Поверхность контрольная** 13, 303
- Подсистема** 303
- Полупроницаемая перегородка** 253, 258
- Потенциал** 19, 20, 21  
— изобарный 56  
— обобщенный 19, 20, 21  
— термодинамический 56  
— химический 66, 157
- Потенциала абсолютный нуль** 33  
— значение равновесное 90, 95, 155, 317, 318  
— — среднее калориметрическое 90, 95, 317, 318  
— — фиктивное 91, 100  
— напор 20, 307, 314  
— перепад 20
- Потенциалов разность контактная** 157
- Поток** 37, 40, 42, 45, 46, 48, 49, 51, 52, 110, 112, 113  
— кинетодинамический 106  
— статодинамический 318
- Пригожин** 113
- Принцип аддитивности** 29, 295, 296  
— взаимности 109  
— линейности 109  
— микроскопической обратимости 109, 111, 341
- Процесс необратимый** 70  
— обратимый 79, 86, 152, 172, 179, 207
- Процесса обращение** 166  
— интенсивность 20  
— — относительная 83, 84
- Работа гидродинамическая** 22  
— механическая 20  
— обобщенная 19, 20  
— термическая 21  
— фильтрационная 22  
— химическая 21  
— электрическая 21
- Растворение** 306
- Реакции скорость** 342
- Рейс** 234
- Сила** 37, 40, 42, 45, 46, 48, 49, 51, 52, 110, 112, 113  
— движущая 21  
— — фиктивная 338, 340  
— кинетодинамическая 106  
— фиктивная 91, 95, 317, 323
- Система** 13, 303  
— квазиравновесная 80, 85, 104  
— неравновесная 345  
— нестационарная неравновесная 75, 103, 314, 324  
— — равновесная 313, 314  
— равновесная 344, 345

- стационарная неравновесная 75, 80, 305
- — равновесная 75, 84, 304, 314
- термодинамическая 13
- термодинамически однородная 23
- фазовая 304, 305
- химическая 304, 305
- Системы сопротивление 71
- Скольжение жидкости 246
- — диффузионное 246, 251, 255, 256
- — термическое 246
- — химическое 246
- — электрическое 245, 246
- Слезенко* 218, 223
- Слой капиллярный 196, 201, 338
- осевой 196, 198, 213, 218, 243, 251, 260, 284, 338
- пристеночный 196, 198, 201, 213, 218, 222, 242, 243, 251, 260, 284, 338
- Соотношения взаимности кинетики 82, 111
- — кинетодинамики 108
- — Онзагера 82, 109, 111
- — статики 78
- — статодинамики 101
- Сопряженные величины 20
- Соре* 109, 167
- Соре эффект 288
- Состояние 11
- стационарное второе 330, 333, 337, 340
- — первое 330, 331, 337, 339
- Состояния количественная мера 14, 15
- координата 14
- параметр 15
- удельный 24, 25
- уравнение 25
- — дифференциальное 27
- — калорическое 18, 34, 62
- — идеального тела 31
- — калорическое 16, 63
- — статики 77
- — — калорическое 76, 80, 85
- — статодинамики 87, 88
- — калорическое 104
- функция 15, 25
- — удельная 24, 25
- Степени свободы число 200, 223, 232, 274, 276
- Степени свободы внешние 14
- — внутренние 13
- — связанные 16, 17
- Стефана формула 264
- Стокс* 109
- Сушка 290, 293
- Тела родственные 153, 175, 196
- Тел контакт 153
- Тело 13
- идеальное 31, 78, 79, 81, 104, 118, 119
- капиллярнопористое 213, 278
- — кристаллическое 298
- Температура ликвидуса 297
- солидуса 297
- фазового превращения 307
- Теория молекулярно-кинетическая 118, 119
- теплорода 5, 116, 118
- феноменологическая 113
- Теплоемкость 116
- Теплопроводности дифференциальное уравнение 106
- Теплород 5, 69
- Теплота контактная 224, 225, 228, 262, 269
- парообразования 309, 311
- переноса 338
- Теплоты поток 307
- Термоградиентный коэффициент 288
- Термодинамика 5
- классическая 6, 112
- необратимых процессов 11
- Онзагера 5, 6, 109—112, 338, 341, 343, 347
- Термодинамики начало второе 21
- — первое 21
- — четвертое 110
- Термоемкость 116, 117
- Термоосмос 213
- Термопара 205
- Термоупругость 120
- Термоэлектричество 327, 339
- Тождества дифференциальные 55, 56, 57
- Толмен* 110, 113
- Томсон (Кельвин)* 146, 205
- Томсона гипотеза 188, 329
- коэффициент 206, 208
- соотношение второе 206, 327—330, 333, 334
- — первое 206, 327, 328, 333
- теория 205, 207, 208, 327, 336
- — термоэлектричества 205, 327
- теплота 205, 207, 328
- Трутона постоянная 311
- правило 311, 313, 344

- Увлечения закон 172  
— коэффициент 175  
Условия однозначности 25
- Файн** 113  
Фактор интенсивности 19  
— экстенсивности 14  
Физические свойства 73  
Фика закон 129, 130  
— — второй 106  
— — первый 157  
Фильтрация 22  
Фойгт 109  
Форма движения материи 13  
— — термодинамическая 13, 14  
Фурье закон 110, 127, 128
- Характеристическая функция** 56  
Химическая кинетика 6, 112  
Химические явления 341  
Химическое сродство 342  
Хитторфа эффект 168  
Хроматография 204  
Хромирование 249
- Цементация** 232, 249  
Цепь систем 153, 154, 158  
Цианирование 249
- Эккарт** 113, 175  
Электродвижущая сила контакт-  
ная 334, 335  
— — линейная 334, 335  
— — полная 334  
Електроемкость 135, 137—139  
Электромагнитные волны 274  
Электрострикция 124, 125  
Электроэндосмос 234  
Энергия внутренняя 15  
— переноса 338  
— свободная 56  
Энскога 113  
Энтальпия 56  
— свободная 56  
Энтропиемкость 116, 137  
Энтропии возникновение 11, 68, 69,  
112, 187  
— дискретность 137, 139  
— культ 112  
— уничтожение 11, 187  
Энтропия 5, 334  
— диссипации 11, 68, 69, 71  
— смешения 151, 152  
Эффект дросселирования 147  
— контактной работы 178, 179  
— — разности потенциалов 178  
— — теплоты 178, 179  
— контактный 180, 226  
— концентрационный 161, 168, 173  
— — нестационарный 162, 164  
— — стационарный 162, 164  
— линейный 169, 172, 177, 178, 180,  
332  
— — нестационарный 172, 173  
— — стационарный 173  
— пирозлектрический 124, 125  
— пьезоэлектрический 124  
— разделения 168, 203, 204, 247, 298  
— смещения потенциала 155, 160,  
173  
— — — неразвитый 161, 166, 173  
— — — нестационарный 161, 164  
— — — стационарный 161, 164  
— увлечения 172—174, 249  
— фонтанный 213  
— циркуляции заряда 175, 177, 178  
Эффузия термическая 213, 223
- Юнга модуль** 121, 122
- Явление конкретное** 72  
Явлений класс 72  
Явления вибрационные 271  
— волновые 271  
— гидродинамические 129  
— диффузионные 130, 150  
— термические 119, 127, 144  
— термогидродинамические 142  
— термомагнитные 125, 126  
— термомеханические 126  
— термополяризационные 125  
— термофильтрационные 337  
— термоэлектрические 133  
— фильтрационные 128  
— химические и фазовые 130  
— электрогидродинамические 143  
— электромагнитные 114

**ВЕЙНИК АЛЬБЕРТ ИОЗЕФОВИЧ**  
**ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ**

Издательство «Наука и техника»  
Минск, Ленинский проспект, 68

Редактор издательства *Е. Волкин*  
Художник *Ф. Новиковский*  
Художественный редактор *Н. Евменова*  
Технический редактор *И. Волоханович*  
Корректоры *Д. Ясонова, А. Логинович*

АТ 04383. Сдано в набор 19/III-66 г. Подписано  
к печати 25/V-66 г. Тираж 3800 экз. Бум. тип.  
№ 1. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. листов 22,5. Уч.-изд.  
листов 21,3. Изд. заказ 67. Тип. заказ 344.  
Цена 1 р. 48 к.

Типография издательства «Наука и техника»  
АН БССР и Комитета по печати при Совете  
Министров БССР. Минск, Ленинский проспект, 68



1p. 48k.



